

**T.C.**  
**BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

***ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN MANYETİK AKTİF KARBON  
ÜRETİMİ VE KATYONİK BOYA ADSORPSİYONU  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ***

**YÜKSEK LİSANS**

**Ali YAMAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Prof. Dr. Mahmut TOPRAK**

**BİNGÖL 2023**

***ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN MANYETİK AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE  
KATYONİK BOYA ADSORPSİYONU PERFORMANSININ İNCELENMESİ***

Prof. Dr. Mahmut TOPRAK danışmanlığında, Ali YAMAN 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**

Bu çalışma BÜBAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: BAP-FEF.2021.012

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın bütün aşamalarında, teorik bilgiye ve laboratuvar çalışmalarında tıkanığım her noktada pratik bilgi ve birikimlerini, tecrübelerini aynı zamanda manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen, moral ve motivasyon kaynağı olan, büyük bir özveriyle tez çalışmam süresince beni her zaman doğru yönlendiren, tez çalışmalarımı bitirebilmem için gerekli desteği 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.

Tez çalışması Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından desteklenmi olup BÜBAP'a teşekkür ederim (BAP-FEF.2021.012).

Ayrıca bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen anne ve babama, tezin hazırlanması süresince Yüksek lisans serüveninde beraber yol aldığımız Abdulkadir BAŞBUĞ'a ve çalıştığım kurumda bana her konuda yardımcı olan ve beni sürekli teşvik eden iş arkadaşlarım Şenol ÇELİK ve Hibet DAVRAN'a özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

**Ali YAMAN**

**Bingöl, 2023**

# İÇİNDEKİLER

|  |     |
|--|-----|
| ÖNSÖZ.....   | i   |
| İÇİNDEKİLER .....  | ii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                        | v   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                       | vii |
| TABLolar LİSTESİ .....                                       | ix  |
| ÖZET.....  | x   |
| ABSTRACT.....  | xi  |
| 1. GİRİŞ .....   | 1   |
| 1.1. Boyar Maddeler .....                                    | 2   |
| 1.1.1. Pyronin Y .....                                       | 3   |
| 1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri ..... | 4   |
| 1.2.1. Fiziksel Arıtma Yöntemi .....                         | 4   |
| 1.2.2. Biyolojik Arıtma Yöntemi .....                        | 4   |
| 1.2.3. Kimyasal Arıtma Yöntemi.....                          | 5   |
| 1.3. Adsorpsiyon.....  | 6   |
| 1.4. Adsorpsiyon Çeşitleri .....                             | 7   |
| 1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....                            | 8   |
| 1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....                             | 8   |
| 1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....                  | 9   |
| 1.5.1. Adsorban Yüzey Alanı.....                             | 9   |
| 1.5.2. Adsorbantın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı .....       | 9   |
| 1.5.3. Sıcaklık .....  | 9   |
| 1.5.4. pH.....   | 9   |
| 1.5.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı.....           | 10  |
| 1.5.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı .....                 | 10  |
| 1.6. Adsorpsiyon İzotermi .....                              | 11  |
| 1.6.1. Langmuir izotermi .....                               | 11  |
| 1.6.2. Freundlich İzotermi .....                             | 11  |
| 1.6.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) Denklemi .....         | 12  |

|   |    |
|---|----|
| 1.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....  | 12 |
| 1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....                                   | 12 |
| 1.9. Aktif Karbon Nedir?.....   | 13 |
| 1.9.1. Aktif Karbonun Özellikleri.....                                | 13 |
| 1.9.2. Aktif Karbonun Üretimi.....                                    | 14 |
| 1.9.2.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....         | 14 |
| 1.9.3. Aktif Karbonun Aktivasyon Yöntemleri .....                     | 14 |
| 1.9.3.1. Fiziksel Aktivasyon .....                                    | 14 |
| 1.9.3.2. Kimyasal Aktivasyon .....                                    | 15 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ.....   | 17 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....   | 21 |
| 3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar.....                              | 21 |
| 3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar.....                                 | 21 |
| 3.2.1. Spektrofotometre .....   | 21 |
| 3.2.2. pH metre .....   | 21 |
| 3.2.3. Brunauer- Emmet -Teller (BET) Analizleri.....                  | 21 |
| 3.2.4. FTIR Analizi.....  | 22 |
| 3.2.5. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM).....                    | 22 |
| 3.2.6. Silindirik Fırın (STF 12/50/300 Model Protherm Furnaces) ..... | 22 |
| 3.2.7. Etüv (Binder GmbH Im Mittleren Ösch 5 78532 Tuttlingen) .....  | 22 |
| 3.2.8. Manyetik Karıştırıcı.....                                      | 22 |
| 3.3. Yöntem .....   | 23 |
| 3.3.1. Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması: .....                    | 23 |
| 3.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....                                       | 24 |
| 3.4.1. Başlangıç Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi .....       | 24 |
| 3.4.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi .....                                | 25 |
| 3.4.3. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi.....                            | 25 |
| 3.4.4. Desorpsiyon .....  | 25 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....  | 26 |
| 4.1. Çözelti Ortamındaki PY'nin Miktarının Belirlenmesi .....         | 26 |
| 4.2. Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar .....                           | 27 |
| 4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....                                       | 31 |
| 4.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....   | 38 |

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği..... | 45 |
| 4.6. Desorpsiyon .....              | 48 |
| 4.7. SİMAK Karekterizasyonu .....   | 49 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....          | 54 |
| KAYNAKLAR .....                     | 57 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                      | 62 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|              |  |
|--------------|--|
| $q_e$        | : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)                  |
| $A$          | : Absorbans dalga boyu (nm)  |
| $\epsilon$   | : Molar adsorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)                                   |
| $b$          | : Işık yolu (cm)   |
| $c$          | : Molarite (mol/L)   |
| $R^2$        | : Korelasyon katsayısı   |
| $C_e$        | : Denge derişimi (mg/L)  |
| $C_0$        | : Başlangıç madde derişimi (mg/L)  |
| $C_{ads}$    | : Adsorplanan boyar madden derişimi (mg/L)                                 |
| $q_e(hsp)$   | : Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                          |
| $q_e(dny)$   | : Adsorbanın deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                        |
| $q_m$        | : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                        |
| $KL$         | : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)                                       |
| $RL$         | : Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz dağılıma sabiti          |
| $Kf$         | : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)                                      |
| $n$          | : Adsorpsiyon yoğunluğu (g/L)  |
| $q_{eq}$     | : Denge anındaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)                                |
| $qt$         | : Katı faz konsantrasyonu  |
| $K_{pf}$     | : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika <sup>-1</sup> ) |
| $t$          | : Temas süresi (dakika)  |
| $K_{ps}$     | : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)            |
| $K_{id}$     | : Partikül içi difüzyon hız sabiti (g/mg.dakika <sup>1/2</sup> )           |
| $C$          | : Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığı               |
| $\Delta H_0$ | : Entalpi değişimi (J/mol)   |
| $\Delta S_0$ | : Entropi değişimi (J/mol.K)   |
| $\Delta G_0$ | : Gibbs serbest enerjisi (J/mol)   |
| $T$          | : Mutlak sıcaklık (K)  |
| $K_c$        | : Adsorpsiyon denge sabiti   |

|           |  |
|-----------|--|
| <i>R</i>  | : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)                     |
| <i>MW</i> | : Adsorbatın moleköl ağırlığı (g/mol)            |
| <i>S</i>  | : Adsorbanın yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)     |
| <i>NA</i> | : Avagadro sayısı                                |
| <i>a</i>  | : Adsorbat molekölünün alanı                     |
| <i>Di</i> | : Difüzyon katsayı (cm <sup>2</sup> /s)          |
| <i>Kd</i> | : Termodinamik denge sabiti                      |
| <i>M</i>  | : Manyetik alan kuvvetlerine karşı mıknatıslanma |
| <i>Ms</i> | : Doygunluk mıknatıslanması                      |
| <i>Mr</i> | : Kalan mıknatıslanma                            |
| <i>HC</i> | : Zorlama  |
| SİMAK     | : Sigara izmaritinden elde edilen aktif karbon   |
| PY        | : Pyronin Y                                      |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| Şekil 1.1.1. Pyronin y molekül formülü ( kapalı formülü $C_{17}H_{19}N_2O$ )  | Hata! Yer işareti tanımlanmamıştır |
| Şekil 3.3.1. Sigara izmaritinden elde edilmiş Manyetik Aktif karbon .....   | 24                                 |
| Şekil 3.4.1. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış Pyronin Y .....  | 25                                 |
| Şekil 4.1.1. Lambert- Beer grafiği .....  | 26                                 |
| Şekil 4.2.1. 800-1 SİMAK için farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş<br>qe değerlerinin zaman karşı grafiği..... | 27                                 |
| Şekil 4.2.2. 800-2 SİMAK için farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş<br>qe değerlerinin zaman karşı grafiği..... | 28                                 |
| Şekil 4.2.3. 800-1 ve 800-2 Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği .....  | 30                                 |
| Şekil 4.3.1. 800-1 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Langmuir<br>adsorpsiyon izotermi .....                          | 33                                 |
| Şekil 4.3.2. 800-2 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Langmuir<br>adsorpsiyon izotermi .....                          | 34                                 |
| Şekil 4.3.3. 800-1 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Freundlich<br>adsorpsiyon izotermi .....                        | 35                                 |
| Şekil 4.3.4. 800-2 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Freundlich<br>adsorpsiyon izotermi .....                        | 36                                 |
| Şekil 4.4.1. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden<br>kinetik model.....                             | 39                                 |
| Şekil 4.4.2. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden<br>kinetik model.....                             | 40                                 |
| Şekil 4.4.3. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden<br>kinetik model.....                             | 41                                 |
| Şekil 4.4.4. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden<br>kinetik model.....                             | 42                                 |
| Şekil 4.4.5. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik<br>model.....                                 | 43                                 |
| Şekil 4.4.6. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik<br>model.....                                 | 44                                 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.5.1. 800-1 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için $\ln Kd$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği..... | 46 |
| Şekil 4.5.2. 800-2 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için $\ln Kd$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.6.1. Tekrar sayısının $qe$ ' ye karşı grafiği .....  | 49 |
| Şekil 4.7.1. 801 ve 802 -SİMAK için elde edilmiş FT-IR spektrumları.....   | 50 |
| Şekil 4.7.2. 800-1 SİMAC için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM ) ölçülen spektrumlar .....                 | 52 |
| Şekil 4.7.3. 800-2 SİMAC için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM ) ölçülen spektrumlar .....                 | 53 |

## TABLolar LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Tablo 4.2.1. 800-1 SİMAK için zamana bağlı $q_e$ değerleri.....  | 29 |
| Tablo 4.2.2. 800-2 SİMAK için zamana bağlı $q_e$ değerleri.....  | 29 |
| Tablo 4.2.3. 800-1 SİMAK ve 800-2 SİMAK (24 mg/L konsantrasyon ve 30 mg simac )<br>için zamana bağlı $q_e$ değerleri.....  | 31 |
| Tablo 4.3.1. 800-1 için PY'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu<br>için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri...36 |    |
| Tablo 4.3.2. 800-2 için PY'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu<br>için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri...37 |    |
| Tablo 4.4.1. PY'nin 801-SİMAK ve 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için kinetik<br>veriler.....   | 44 |
| Tablo 4.5.1. 800-1 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için<br>termodinamik veriler.....   | 47 |
| Tablo 4.5.2. 800-2 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için<br>termodinamik veriler .....  | 48 |
| Tablo 4.7.1. Sentezlenen 801- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri .....   | 51 |
| Tablo 4.7.2. Sentezlenen 802- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri .....   | 51 |

# ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN MANYETİK AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KATYONİK BOYA ADSORPSİYONU PERFORMANSININ İNCELENMESİ

## ÖZET

Hızla artan insan nüfusu beraberinde birçok çevresel soruna da kapı aralamaktadır. Gelişen teknolojiyle beraber birçok alanda geri dönüşüm işlemleri yapılarak içme sularını ve çevresel atıkları tekrar kullanılabilir hale getirmekle ilgili birçok bilimsel araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalar arasında Aktif Karbon üretimi de önemli bir yer kaplamaktadır. Kolay temin edilebilmesi maliyetinin az olması ve hammadde kaynağı olarak çok çeşitli yollardan elde edilebilmesinden dolayı aktif karbona rağbet çok fazla olmuştur. Aktif Karbon elde etmek, manyetik özellik kazandırmak, yüzey alanını ve gözenek boyutunu büyütmek için birçok bilimsel çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışmamızda çevre kirleticilerinden sigara izmaritlerini kullanarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle Manyetik Aktif Karbon elde edildi. Elde edilen aktif karbona manyetik özellik kazandırıldı. Aktivasyon sırasında ajan olarak  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kullanıldı.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{N}_2$  atmosferi altında yakılarak elde edilen manyetik aktif karbon ile içme ve kullanma sularına karışan tehlikeli bir atık olan Pyronin-Y boyasını sulardan adsorplama yöntemiyle ayırma işleminde kullanıldı. Farklı sıcaklık ve pH ortamlarında adsorpsiyon ölçümleri alındı. Ortam sıcaklığı ve pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı tespit edildi. PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. Elde edilen aktif karbonların 800-1 SİMAK ve 800-2 SİMAK için Langmuir yüzey alanları sırasıyla  $499,92\text{ m}^2/\text{g}$  ve  $648,74\text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Adsorbanların morfolojik özellikleri FT-IR, BET ve VSM ile ölçülmüştür. Yapılan deneyler ile SİMAK'ın PY'nin sulu çözeltisi üzerine olan adsorpsiyonunu ölçerek manyetik özellik ile ayırmanın meydana geldiği tespit edildi.

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

# MAGNETIC ACTIVATED CARBON PRODUCTION AND CATIONIC DYE ADSORPTION FROM WASTE CIGARETTE LITTLE REVIEW OF PERFORMANCE

## ABSTRACT

The rapidly increasing human population also opens the door to many environmental problems. Along with the developing technology, many scientific researches are carried out to make drinking water and environmental wastes reusable by recycling processes in many areas. Among these researches, Activated Carbon production also occupies an important place. Activated carbon has become very popular because it is easily available, has low cost and can be obtained in a variety of ways as a raw material source. Many scientific studies are carried out to obtain Activated Carbon, to add magnetic properties, to increase the surface area and pore size.

In this study, Magnetic Activated Carbon was obtained by hydrothermal carbonization method using cigarette butts from environmental pollutants. The obtained activated carbon was given magnetic properties.  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  were used as agents during activation. It was used in the process of separating Pyronin-Y dye, which is a hazardous waste that mixes with drinking and utility waters, with magnetic activated carbon obtained by burning under  $\text{N}_2$  atmosphere at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Adsorption measurements were taken in different temperature and pH environments. It was determined that adsorption increased as the ambient temperature and pH increased. Adsorption of PY on adsorbents was investigated according to Langmuir and Freundlich isotherm models. Langmuir surface areas of the obtained activated carbons for 800-1 SIMAK and 800-2 SIMAK were measured as  $499.92\text{ m}^2/\text{g}$  and  $648.74\text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. Morphological properties of adsorbents were measured by FT-IR, BET and VSM. With the experiments carried out, it was determined that the magnetic separation occurred by measuring the adsorption of SIMAK on the aqueous solution of PY.

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

## 1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi ve insanların tüketiminin artmasından kaynaklı olarak birçok sorunla karşılaşmaktayız. Bu sorunların başında mevcut kaynakların çok hızlı bir şekilde tüketilmesi ve çevreye bilinçsizce atılan atıklar gelmektedir. Çevreyi kirleten önemli sorunlardan biride milyonlarca kişinin kullanıp attığı sigara izmaritleridir. Sigara izmaritleri 4000' den fazla zehirli kimyasal madde içerir. Dünyada 2016 yılında yaklaşık 5,7 trilyon sigara izmariti toksik çöp olarak çevreye bırakılmıştır (Şenses, 2017). Sadece bir sigara izmaritinin doğada çözülmesi yaklaşık 10 yıl sürmektedir. Çözünürkende doğaya ağır metaller ve toksik kimyasallar bırakmaktadır. Sigara izmaritleri insanlar, hayvanlar, bitkiler ve yer altı suları için yaşamsal olarak büyük tehlike arz etmektedir (Kurmus and Mohajerani, 2020).

Gelişen teknolojiyle beraber meydana gelen kimyasal atıklarda çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu atıklar hem çevreye hem de ekolojik dengeye büyük zararlar vermektedir. Bazı kimyasal atıkların doğada yok olması çok uzun yılları bulabilmektedir. Bu atıklar yeryüzündeki suları da kirletmektedir. Son yıllarda Pestisitler, antibiyotikler, organik boyalar, kozmetik, gıda, ilaç gibi su kirleticilerine olan ilgi artmıştır. Birçok sektörden çıkan atıklar su kirliliğine ve canlı yaşam döngüsüne zarar vermektedir. Bu kirleticiler sadece su için değil toprak içinde oldukça tehlikeli bir hal almıştır. Sentetik boyalar önemli kirleticiler arasındadır (Tkaczy et al., 2020).

Boyar maddeler, güneş ve çeşitli etkenlere karşı daha dayanıklı olarak üretilirler. Bu boyar maddeler çevre sularında bozulması zor olduğundan üretim ve kullanım yerlerinde yok edilmeleri gerekmektedir. Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmakta olup bu yöntemlerin avantaj ve dez avantajları vardır. Örneğin pıhtılaştırma yöntemi ile önemli miktarda atık bertaraf edilebilir ancak yeterli sonuç alınamamaktadır. Diğer yandan oksidasyon yönteminde, kimyasal oksijen ihtiyacı karşılanamamaktadır. Biyolojik yöntem ise oldukça etkili olmasına karşın toksik etki bırakmaktadır. Bu yöntemlerin olumsuzlukları göz önüne alındığında boyar madde

gideriminde adsorpsiyon yöntemi daha fazla avantajlı olarak karşımıza çıkmaktadır (Çınarlı, 2005).

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan birçok adsorban vardır. Bunların arasında en etkili olanlardan biriside aktif karbondur. Birçok farklı materyalden aktif karbon elde edilebilir. Selüloz ve selüloz içeren yapılardan aktif karbon elde edilmesiyle ilgili çalışmalar mevcuttur. Son zamanlarda selüloz asetattan oluşan sigara izmaritlerinin geri dönüşümünü hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle aktif karbona dönüştürülmesiyle ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Blankenship et al., 2017). Aynı zamanda bazı çalışmalarda sigara izmaritinden elde edilen aktif karbon enerji kaynağı olarakta kullanılmıştır (Qi Meng et al., 2019).

### **1.1. Boyar Maddeler**

Boyar maddeler hayatımızda kullandığımız bir çok maddeyi renklendirir. Günümüzde kullanılan boyalar doğal ve sentetik yollardan elde edilmektedir. Doğal boyalar artan nüfusun boya ihtiyacını karşılamakta yeterli olmadığından sentetik boya üretimi zamanla daha fazla artmaktadır (Kocaer, 2002).

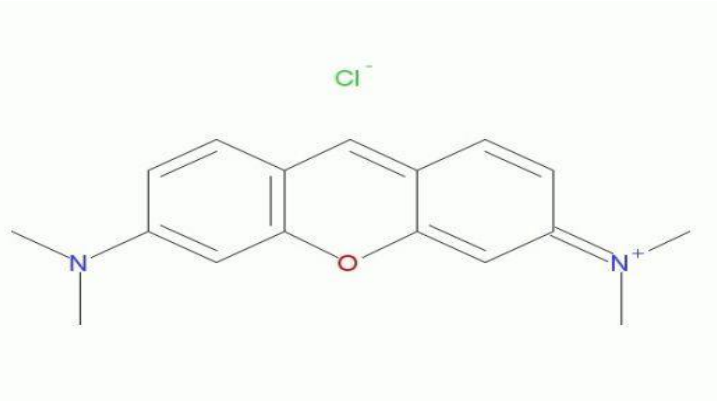
Sentetik boyalar plastik, deri, gıda, ilaç, otomotiv, makine, inşaat, cam ve porselen sanayi, matbaacılık ve güzel sanatlar gibi sektörlerde kullanılmasına karşın bu boyalara en fazla talep tekstil sanayisinden gelmektedir (Koçak, 2011).

Boyar maddeler, tekstil boyama işleminde kullanılabilmesi için renklilik ve elyaf üzerine bağlanabilme gibi iki özelliğe sahip olmalıdır. Boyalar, genellikle iki bileşikten oluşan kromofor ve fonksiyon gurubu içerirler. Kromofor bileşikleri boyanın rengini belirler ve bir ya da birden çok bağ içerir. Bu bağlar ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlar. En yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur, ancak indigo ve sülfür grupları da önemlidir. Fonksiyonel grup ise boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlar ve farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı fonksiyonel guruplar kullanılır (Kayıklioğlu, 2006).

Sentetik boyalar, genellikle organik bileşiklerden oluşan ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için üretilen boyalardır. Bu boyaların çoğunda, çift bağ içeren moleküller olarak aromatik halkalar bulunur. Bu aromatik çekirdekler, renksiz olarak görünürler ancak mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleşirler. Bu nedenle, boyar maddelere yardımcı maddeler eklenir ve bu yardımcı maddeler istenen renk koyuluğunu elde etmek için kullanılır. Örnek olarak, sodyum klorür, sodyum sülfat ve dekstrin gibi maddeler verilebilir. Bazı boyarmaddelerin dayanıklılıkları az olduğu için, piyasaya sürülmeden önce stabilizatörler ilave edilerek sağlamaştırılır. Ayrıca, bazı boyarmadeler elde edilirken meydana gelen yan ürünlerde bulunabilir (Gultekin, 2006).

### 1.1.1. Pyronin Y

Çevre kirliliğine sebep olan maddelerden biride katyonik ksanten türevi bir boya olan Pyronin Y bileşiğidir. Pyronin Y' nin kullanım alanları askorbik ve ürik asit tespit edilmesinde, glukoz tayininde, kan plazmasındaki formaldehitin izlenmesinde, protein ve hücre organellerinin işaretlenmesinde kullanılmaktadır (Bhatt, 2003; Feng, 2005; Feng and Liu, 2008; Wang, 2011). Ayrıca kağıt, deri, benzin, kozmetik, tekstil sanayilerinde de Pyronin Y bileşiği kullanılıyor (Essawy et al., 2013).



Şekil 1.1.1. Pyronin Y molekül formülü( kapalı formülü  $C_{17}H_{19}ClN_2O$  )

Biyolojik araştırmalarda kullanılan Pyronin -Y özellikli floresan boyalar; duyarlılıkları ve seçici özelliklerinin yüksek olması sebebiyle büyük avantaj sağlarlar. Ayrıca lazer teknolojisi ile araştırma yapılan laboratuvarlarda dalga boyunu ayarlama da kullanılırlar. Pyronin Y organik bir madde olup konjuge çift bağ içerir (Daintith, 2000).



Pyronin-Y, özellikle biyolojik sistemlerde de kullanım alanı vardır, protein ve hücre organellerinin işaretlenmesinde kullanılmaktadır. Bu bileşik protein ve hücre organellerinin belirli özelliklerini veya yerlerini açıkça göstermektedir. Proteinler Pyronin Y bileşği tarafından işaretlenir ve spektroskopik yöntemlerle yüksek floresans etkinliği sayesinde takip edilir. Ayrıca, teknolojik alanlarda, örneğin dye laser sistemlerinde ve uranyum zenginleştirme proseslerinde Pyronin-Y ve benzer ksanten türevleri kullanılmaktadır (Dare-doyen et al., 2003).

## **1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri**

Çevre kirliliğine neden olan renkli atık suları hala en önemli sorunlardan biridir. Bu atık suları arıtmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım modelleri kullanılmaktadır. Ön arıtma işlemleri olan eleme, yüzdürme, sedimantasyon yöntemlerinden sonra fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma tekniklerinden uygun olanı seçilir. Son olarakta su iyileştirmesi için çeşitli teknikler uygulanır (Shindal et al., 2021).

### **1.2.1. Fiziksel Arıtma Yöntemi**

Atık sularının arıtımında kullanılan metotlardan adsorpsiyon; pratik, ekonomik ve uygulanabilirlik yönünden oldukça avantajlıdır. Atık su arıtma işlemlerinde kaba maddeler ızgaralar yardımıyla biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinden önce sudan uzaklaştırılır. Ayrıca yüzdürme havuzları (flasyon) kullanılarak tüm tanecikler ve suda çözünmeyen maddeler atık sudan uzaklaştırılır. Bu şekilde endüstriyel atık suların çevreye zarar vermesi engellenmiş olur (Samsunlu, 2006).

### **1.2.2. Biyolojik Arıtma Yöntemi**

Biyolojik arıtma, atık suların organik bileşenlerini gidermeye yönelik en önemli yöntemlerden biridir. Tekstil endüstrisinde, yüksek maliyet gerektiren fiziksel ve kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yılların araştırmaları, biyoteknolojik yöntemlerin birçok boya türünü atık sudan giderebilecek yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini ortaya koymuştur. Bu nedenle, teorik olarak

biyolojik arıtma sistemlerinin daha az çamur üretmesi, düşük maliyetli olması, alıcılar ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özellikleri nedeniyle, tekstil endüstrisi atıksuları için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Demiral, 2008).

### **1.2.3. Kimyasal Arıtma Yöntemi**

Kimyasal arıtma, atık sudaki çözünmüş katı maddelerin koagülantların yardımıyla çökeltilerek sudan uzaklaştırılmasına dayanan bir arıtma yöntemidir. Bu işlem sayesinde, sudaki kirliliğin önemli bir kısmı önden elimine edilerek, daha sonraki biyolojik arıtma adımında bakterilere düşen yük azaltılmış olur ve bu da biyolojik arıtmanın daha verimli hale gelmesini sağlar (Akar, 2016).

Kimyasal arıtma yöntemi, atık sulardaki kimyasal atıkların yapısının değiştirilerek arıtılmasını sağlar. Diğer yöntemlere göre daha çok kullanılmasının sebebi kimyasalları ve ortam şartlarını değiştirerek daha verimli sonuçlar alınmasıdır. Bu yöntemler arasında aktif karbon adsorpsiyonu önemli bir yer tutar. Adsorpsiyon yöntemi fiziksel-kimyasal alanından yaygın ve uygun olan yöntemdir. Bu yöntem sayesinde özellikle atık sulardaki boyalar adsorbe edilerek ayırma sağlanır (Wang et al., 2011).

Son yıllarda özellikle biyolojik yöntemlerle birlikte uygulanmaya başlanılan kimyasal yöntemler atık sudan kirletici uzaklaştırılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Beraber kullanılan bu yöntemlerden biri ozonlama+aktif karbon arıtma tekniğidir. Atık su arıtma için oldukça etkili olan bu yöntem ozonlama ve aktif karbon arıtma tekniklerinin beraber kullanılmasını içerir ve atık sulardaki kirletici maddelerin yüksek konsantrasyonlarında iyi sonuçlar vermektedir (Gao et al., 2018).

Birarada kullanılan bir diğer yöntem koagülasyon ve mikrofiltrasyon yöntemidir. Bu yöntem atık su arıtma için etkili yöntemlerden biridir. Koagülasyon: suda bulunan katı maddelerin iyon değişimiyle veya çeşitli ajanların yardımı ile bir araya getirilmesini sağlar. Mikrofiltrasyon ise katı maddelerin filtre edilmesi işlemini sağlar. Bu iki yöntem bir arada kullanılarak atık su arıtma işleminde verimli sonuç alınmıştır. Özellikle farmasötik su arıtma işlemi için etkili bir şekilde kullanımı gösterilmiştir. Kimyasal bileşikler olan koagülanlar atık suda bulunan küçük partikülleri flok adı verilen daha

büyük partiküller oluşturur. Bu floklar daha sonra mikrofiltrasyon yöntemiyle atık sudan filtre yöntemiyle alınır (Jones, 2019).

Elektroliz+adsorpsiyon yöntemide beraber kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde organik kirleticilerin ve ağır metallerin sudan arıtılması sağlanır. Elektroliz yöntemi kullanılarak aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon özelliğinden yararlanarak sudaki organik kirleticilerin arıtılması sağlanır (Smith, 2020). Dikkat edilirse bütün yöntemlerde adsorpsiyon, işlemin temelini oluşturmaktadır.

### **1.3. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon yöntemi, renk gideriminde etkili bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban aktif karbon olmakla birlikte, bentonit, odun külü ve zeolit gibi bazı maddeler de adsorpsiyonla renk gideriminde kullanılabilir. Ancak yatırımın ilk kurulma maliyeti yüksek olduğu için adsorbanın periyodik olarak değiştirilmesi gerekebilir, bu da işletme maliyetini arttırır (Kapdan, 2000).

Adsorpsiyonu, bir maddenin yüzeyine başka bir maddenin tutunması olarak tanımlanır. Bu tutunma işleminde tutunmanın meydana geldiği yüzeye sahip maddeye adsorban, yüzeye tutunan maddeye adsorbat denir. Aktif karbon, bentonitler, zeolitler ve polimerler adsorban olarak kullanılır.

Bu konuda ilk sistematik çalışmalar 1814 yılında Nicolas Theodore de Saussure tarafından yapılmıştır. Bir adsorpsiyon sistemi adsorplanacak maddenin ara yüz ve katı yüzey tabakası arasındaki dengeye gelme olayı olarak tanımlanabilir (Sarıkaya, 1993). Adsorpsiyon sudaki kirletici konsantrasyonunu tamamen bitirmez. Bu nedenle genelde tek başına değil de diğer yöntemlerle beraber kullanıldığında daha verimli sonuçlar alınmaktadır.

Adsorpsiyon düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle yaşam döngüsünün çevresel etkilerini azaltmak için kullanılan yöntemdir. İzoterm adsorpsiyon işleminin karakterizasyonu yapar (Wang et al., 2020).

Adsorban olarak kullanılan maddenin seçimi, ayırmak istenilen maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önüne alınarak seçilir. Mesela aktif karbon suda bulunan organik maddeleri ve ağır metalleri ayırmak için iyi bir adsorbandır. Arıtmada kullanılan aktif karbon suda çözünen bu kirleticileri, adsorpsiyon işlemi ile konsantrasyonlarını azaltarak sudan ayırır (Mariana et al., 2021).

#### **1.4. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkları şu şekildedir;

- Fiziksel adsorpsiyonda moleküller etkileşimler, Wan Der Waals etkileşimleri ve fiziksel etkileşimlerle olurken kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağ meydana gelir.
- Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümü daha kolaydır.
- Sıcaklık ve basınç gibi faktörlerle kolayca değişebilir ama kimyasal adsorpsiyon geri dönüşümsüz ve kalıcıdır.
- Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bir değişim olmaz, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal bir değişim meydana gelebilir
- Fiziksel adsorpsiyon için genellikle karbon ve benzeri gözenekli yapılar kullanılır.
- Kimyasal adsorpsiyonda ise, metal katalizörler ve adsorbat polimerler gibi kimyasal olarak aktif maddeler kullanılır. (Demir ve Yalçın,2014).

### **1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonu bir maddenin başka bir maddenin yüzeyine tutunması olarak tanımlayabiliriz. Bu süreç genellikle fiziksel etkileşimlerle meydana gelir. Su arıtma ve hava temizleme işlemlerinde çevresel kirliliği önleme amaçlı olarak kullanılır. Bunun yanında, endüstriyel kimya, gaz arıtma, kimyasal üretim, farmasötik üretim gibi alanlarda kullanılır (Sarıcı, 2008). Genelde bu işlem için karbon gibi adsorbentler kullanılır. Hava temizlemede havadaki kirleticiler ve su arıtma sistemlerinde kirleticileri kendi yüzeyine yapıştıran karbon filtreler kullanılır. Adsorbent maddeler genellikle gözenekli, kristal yapılı, yüzey aktif veya polimerik yapıdadırlar. Karbon, alüminyum oksitler, polisakkarit ve poliepoksit, zeolit, polimerler ve kauçuk gibi maddeleri örnek olarak verilebilir

### **1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak adsorbanın adsorbata bağlanması kimyasal bağ ile olur. Bundan dolayı adsorbent maddenin yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik gösterir. Oluşan bu bağ fiziksel etkileşimlerden daha güçlüdür (Erkey, 2011).

Kimyasal adsorpsiyonlar su arıtma, gaz adsorpsiyonu, katalitik reaksiyonlar gibi kullanım alanlarının olmasının yanında endüstriyel olarakta hava kirliliğinin azaltılması, tuz çözücülerinin üretimi, petrol rafinerilerinde ve katı atık ayrıştırılması gibi uygulamalarda kullanılabilir. Kimyasal adsorpsiyonun uygulanması daha spesifik koşullar gerektirir ve adsorbant ile adsorban birbirine kimyasal bağ ile bağlandığı için oluşan komplekslerin geri dönüşümü fiziksel adsorpsiyona göre oldukça zor olabilir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre hem daha maliyetli hem de uygulanabilirliği sınırlıdır.

## **1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

### **1.5.1. Adsorban Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon prosesinde, adsorpsiyon miktarı ile adsorbanın yüzey alanı arasında doğru orantı vardır. Yüzey alanı arttıkça, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca yüzey alanı arttıkça, adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Yüzey alanı daha büyük olan adsorbanın adsorbantla olan etkileşimi daha fazla olur ve daha fazla madde tutunmasına olanak sağlar. Adsorban maddelerin yüzey alanlarını tespit etmek için BET analizi, Langmiur analizi ve BJH analizi gibi yöntemler en sık kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerle adsorban maddenin yüzey alanları, gözenekli hacmi ve gözenek boyutlarını ölçebilir. Ayrıca Adsorban maddelerin yüzey alanları büyütülebilir ve gözenek açma işlemi uygulanabilir. Böylece adsorpsiyon verimliliği artırılır (Aygün, 2002).

### **1.5.2. Adsorbantın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı**

Adsorbantın çözünürlüğü arttıkça daha küçük moleküllere dönüşeceği için hem adsorpsiyon hızı artar hem de adsorpsiyon verimliliği artar (Mhemmed, 2018).

### **1.5.3. Sıcaklık**

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı ve hızı artar. Sıcaklık arttıkça adsorbant moleküllerinin kinetik enerjisi artar ve daha hızlı hareket etmesi beklenir, normalde bu hızlı hareketin adsorpsiyonu zorlaştırması beklenir, ancak aktif karbonla yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir (Liu et al., 2013).

### **1.5.4. pH**

Adsorpsiyon prosesi, adsorbattaki iyonların adsorban yüzeyine bağlanmasına dayanır. Adsorpsiyon için önemli bir parametre olan pH arttıkça yüzeydeki negatif yükler,

azaldıkça yüzeydeki pozitif yükler artacaktır. Yüksek pH pozitif yüklü boyar maddelerin birikmesine, düşük pH ise negatif yüklü boyar maddelerin birikmesine sebep olacaktır. Çözeltideki hidronyum ve hidroksil iyonları işlevsel gurupları etkileyerek adsorpsiyon hızını değiştirir (Le-minh et al., 2018).

#### **1.5.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı**

Başlangıç adsorban ve adsorbat miktarı, adsorpsiyon işleminin verimini ve kinetiğini etkiler. Başlangıçtaki adsorban miktarı ne kadar fazla ise adsorpsiyon verimi o kadar yüksek olur (Bansal et al., 2020).

#### **1.5.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı**

Adsorban ile adsorbat etkileşim süresi, adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Adsorpsiyonun başladığı saniyeden itibaren adsorban yüzey alanının boş olmasından dolayı adsorpsiyon hızlı iken, temas süresi arttıkça adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler azalacağından, adsorpsiyon miktarı zamanla düşecek ve bir süre sonra dengeye ulaşılacaktır. Adsorban yüzeyindeki boşluklar dolduğu andan itibaren adsorbat adsorbanın yüzey kısmına değil de daha küçük pora sahip olan iç kısımdaki gözeneklere doğru hareket etmektedir. İç yüzey alanı küçük olduğundan adsorpsiyon işlemi daha yavaş gerçekleşecektir. Gözenekleri küçük olan adsorbanlarda adsorpsiyon daha hızlı denge konumuna gelmektedir. Fakat gözenekleri büyük olan adsorbanlarda adsorplanma oldukça geç denge konumuna ulaşmaktadır. Karıştırma ile adsorban ve adsorbat etkileşimi daha fazla gerçekleşeceği için adsorpsiyon hızı artacaktır. Adsorpsiyon işlemi sırasında temas süresi ve karıştırma işlemi hem verimi hem de adsorpsiyon hızını etkiler. Temas süresi adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim süresini ifade eder. Temas süresinin uzun olması etkileşimin daha fazla olmasına ve bunun sonucunda adsorpsiyon verimininde artmasını sağlar. Karıştırma hızı adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Bu işlem uygulanırken yüksek verim elde edilmek isteniyorsa temas süresi daha uzun tutulur, daha hızlı adsorpsiyon meydana gelmesi isteniliyorsa da karıştırma hızı artırılır (Fil, 2022).

## 1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işleminin nasıl meydana geldiğinin anlaşılması için adsorpsiyon izotermi kullanılması gerekir. Bu izoterm, denge reaksiyonlarına benzer şekilde, adsorplanan maddenin miktarını, sıcaklık ve derişimle olan ilişkiyle yorumlar. Freundlich, Langmuir ve Branuer-Emmet- Teller (BET) izotermi en yaygın olarak kullanılan izotermidir. Özellikle çözelti sistemleri için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak adsorplanan iyon veya molekülün derişimi hesaplanır (Burak, 2008).

### 1.6.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, Irving Langmuir tarafından 1916 yılında tanımlanan bir adsorpsiyon yöntemidir. Langmuir izotermi fiziksel adsorpsiyon prosesleri için kullanılan deneysel bir adsorpsiyon modeli olmakla beraber tüm adsorpsiyon sistemleri için uygun olduğu söylenemez. Adsorbatın adsorbanın yüzeyindeki boşlukları doldurma hızını ifade eden bir denklemdir. Bu denklemde adsorban ve adsorbat arasında meydana gelen etkileşimin sabit ve eş enerjili olduğunu varsayar. Bu nedenle yüzeydeki boşlukların doldurma hızlarının sabit olduğunu söyler. Bu adsorplama olayında doygunluk anında adsorplama miktarının maksimum ve bunun bir denge hali olduğunu, bu anda adsorplama hızının sıfır olduğunu belirtir. Yani denge anında adsorpsiyon hızı ve desorpsiyon hızı birbirine eşit olur. Langmuir izotermi biyolojik ve kimyasal, katalitik ve endüstriyel proseslerdeki adsorpsiyonların analizinde kullanılır (Langmuir, 1916).

### 1.6.2. Freundlich İzotermi

1906 yılında Freundlich tarafından tanımlanan modele göre adsorpsiyon tersinirdir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak değil birden fazla tabakada meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon proseslerinde Langmuir izotermi yanında en yaygın olarak kullanılan izotermi de Freundlich izotermi modelidir. Bu yöntemde Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından ortaya konmuş homojen olmayan çok tabakalı, katı yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir (Skopp, 2009).



### **1.6.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) Denklemi**

Kısa adı BET denklemi olan bu model 1938 yılında Amerikalı fizikçiler Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller tarafından katı yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışlarını inceleyen bir denklemdir. Bu denklem Langmuir teorisinin geliştirmesiyle ortaya çıkmış olmasına rağmen, her bir tabakaya ayrı ayrı uygulanabilmesinden dolayı daha çok önem kazanmıştır (Ebadi, 2009). Bet denklemi adsorban yüzeyindeki boşlukların; boyut ve sayısını tanımlayarak, adsorplanan madde miktarına ve adsorban yüzeyinin alanına bağlı olarak nasıl değiştiğini ortaya koyar. BET analizi katalitik ve endüstriyel proseslerinde adsorpsiyon analizlerinde kullanım alanı vardır.

### **1.7. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbat arasındaki tutunma hızını, tutunmanın hangi mekanizma üzerinden yürüdüğünü ortaya koyan bir prosestir. Bağlanma hızını ve miktarını tespit etmede uygulanan bir yöntem olmasının yanında serbest kalan miktarda tespit etmede bu yöntem kullanılır. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar adsorban yüzey alanı, adsorbatın konsantrasyonu, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim, pH gibi faktörlerdir. Adsorplanan maddenin konsantrasyonunun artması, adsorban yüzeyinin artması adsorplama hızını da artırır. Sıcaklık arttıkça genellikle adsorpsiyon hızı da artar (Elmorsi et al., 2014).

### **1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği**

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biride sıcaklıktır. Adsorpsiyon termodinamiği entalpideki değişimi, entropi değişimi ve denge sabiti gibi faktörlerin sıcaklıkla olan ilişkilerini inceler. Bu analiz sonucunda adsorpsiyon sırasında meydana gelen enerji tüketimi, entropi değişimi ve denge durumu hakkında sonuçları ortaya koyar (Altıntig, 2021).

## 1.9. Aktif Karbon Nedir?

Aktif karbon, temel bileşeni karbon olan ve karbon oranı % 70-90 olan maddelerden elde edilen son üründür. Belirli işlemlerden sonra elde edilmiş olan aktif karbon geniş yüzey alanı yüksek ölçülerde gözenekli yapısı sayesinde iyi bir adsorbandır (Danish et al., 2013). Aktif karbon günümüzde endüstride; gazların kokudan arındırılması ve depolanmasında, , atık suların arıtımında, savunma sanayisinde, gıda ve sağlık sektörü olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Aktif Karbonun karakteristik özellikleri kullanılan hammaddeye bağlıdır. Kullanılan hammaddeye göre yapısal özellikleri ve adsorplama kapasitesi farklılık gösterebilir. Kullanılacak hammaddenin elde edilme yöntemi, ucuz olması ve kolay erişebilir olması önemli etkenlerdendir (Saygılı, 2017).

Aktif karbonu; yüksek oranda karbon içeren amorf yapıda, gözenekli bir yapıya sahip yüzey alanı geliştirilmiş maddeler olarak tanımlayabiliriz.

Bu özellikler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin özel bir hal almasını sağlamıştır. Geçmiş çok eskiye dayanan aktif karbonun çeşitli endüstrilerde adsorban olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır (Uzun, 2008).

Aktif karbonlar genellikle iki aşamalı olan bir süreçten sonra elde edilirler. Bunlar karbonizasyon ve aktivasyon süreçleridir. İlk aşama olan karbonizasyon aşamasında karbon oranını arttırmak ve gözenekli bir yapıya sahip olması sağlanır. İkinci aşama ise aktivasyon süreci olup bu aşamada da gözenek yapısının güçlenmesi sağlanır (Gundoğdu, 2010).

### 1.9.1. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon yapısı % 6-7 O, % 0,5 N, % 0,5 H, % 88 C, ve % 1 S şeklindedir. Elde edilmiş yöntemine bağlı olarak oksijen oranı % 1-20 arasında değişkenlik gösterir (Akçakal, 2017). Aktif karbonun yüzey alanı en önemli olan özelliğidir ve bu özellik karakterizasyonda önemli bir parametredir. BET yöntemiyle aktif karbonun yüzey alanı ölçülür, bu ölçümde helyum veya azot gazlarının katı yüzeyine adsorbe olmasıyla ölçüm yapılır. Aktif karbonun önemli bir özelliği de elektriği iletmesidir (Güneysu, 2003).

## 1.9.2. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbonun üretimde kullanılacak madde çeşitli özellikler yönünden avantaj sağlamalıdır. Bunlar

- Üretim yapılacak maddeden oluşan karbon verimi yüksek olmalıdır
- Mineral içeriği az olmalıdır
- Maliyeti düşük olmalıdır
- Kolay elde edilebilmeli
- Depolanabilmelidir
- Aktivesi kolay olmalı, kendiliğinden aktive olmalıdır.

### 1.9.2.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler oldukça çeşitlidir. Karbon oranı yüksek olan her madde aktif karbon üretilmek için kullanılabilir. Aktif karbon en çok odun, kömür ve Hindistan cevizinden üretilir (Attia et al., 2008). Selüloz ve lifler barındıran hammaddeler oldukça verimli aktif karbon kaynağıdır. Genel olarak kömürde % 65-70, ağaçta % 35-40 hindistan cevizi kabuğunda % 40-45 civarı bir oranda aktif karbon bulunmaktadır. Bu kaynaklar içerdiği yüksek verimli aktif karbonlardan dolayı avantaj sağlarlar. Ayrıca aktif karbonların tanecik boyutu küçüldükçe daha iyi adsorplama yaparlar (Köseoğlu, 2005).

## 1.9.3. Aktif Karbonun Aktivasyon Yöntemleri

### 1.9.3.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki aşamadan meydana gelir. Birinci basamak olan karbonizasyon basamağında 600 °C-800 °C arasındaki sıcaklıklarda inert gaz atmosferi altında karbonize edilir. Aktivasyon aşamasında ise karbonize edilen madde karbon dioksit, su buharı veya azot gazı kullanılarak aktifleşmesi sağlanır. Karbonizasyon ve aktifleşme basamakları genelde birbirlerinden ayrı olarak meydana gelir ancak nadiren de olsa bazı durumlarda bu aynı periyotta meydana gelebilir (Danış et al., 2018).

Karbonizasyon sürecinde karbon oranı yükseltilerek gözenekler oluşur, aktivasyon işleminde ise karbonizasyon sürecinde oluşan bu gözeneklerin hacimleri arttırılır (Ilgar, 2001).

Fiziksel aktivasyon tepkimeleri endotermik olup, aktivasyon hızını etkileyen faktörler aktivasyonu meydana getiren maddelere ve aktivasyon sıcaklığına bağlıdır (Song et al., 2020).

### **1.9.3.2. Kimyasal Aktivasyon**

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre, düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi önemli bir avantaj olarak öne çıkar (Sahu et al., 2010).

Kullanılan kimyasal maddeler ve bu maddelerin kullanılma oranı, hammaddenin türü, seçilen karbonizasyon sıcaklığı gibi etmenler kimyasal aktivite yöntemine etki eden faktörlerdir. Kimyasal aktivasyon hem karbonizasyon öncesinde hemde karbonizasyondan sonra uygulanabilir (Küçük, 2019).

Aktif karbon üretilirken kimyasal aktivasyon işleminde en çok kullanılan kimyasal  $H_3PO_4$ 'dür. Kimyasal aktivasyon işlemi uygulanırken kullanılacak aktif karbon çözelti halindeki kimyasalla karıştırılır. Buharlaştırma işlemi yapıldıktan sonra 400 °C -900 °C arasında bir sıcaklıkta bırakılır. Bu işlemin uygulamasından sonra kimyasal aktivasyon yoluyla elde edilmiş aktif karbon meydana gelir. Meydana gelen aktif karbon daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olup gözenek yapısında daha hacimli olur (Bandosz, 2006).

Aktif karbonu optimum hale getirebilmek için önemli faktörler; karbon kaynağı, aktivasyon yöntemi, aktivasyon ajanları gibi faktörlerdir. Alkali, asit, nötr ve kendiliğinden oluşan aktivasyon ajanları aktif karbonun gözenek oluşumunu büyütebilir (Gao et al., 2020).

Bu tez çalışmada kullanılmış sigara izmaritlerinden  $FeSO_4$  ve  $Na_2S_2O_3$  ajanları kullanılarak fiziksel ve kimyasal yöntemlerle manyaktif aktif karbon (SİMAK) elde

edilecektir. Sigara izmaritinden elde edilen bu aktif karbona (SİMAK) manyetik özellik kazandırılacaktır. Elde edilen SİMAK ile katyonik bir boya olan Pyronin -Y'nin sulu çözeltisinden adsorpsiyonu incelenecektir. BET, FTIR ve titreşimli manyotemetre yardımıyla SİMAK'ın bazı fotofiziksel özellikleri belirlenecektir. Ayrıca pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon süresi gibi faktörler incelenerek adsorpsiyon için en uygun optimum şartlar belirlenecektir. Adsorpsiyon mekanizması, termodinamik parametreler belirlenecektir. Ayrıca SİMAK'ın kullanım tekrarlığı desorpsiyon deneyleriyle belirlenecektir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sarı alıç çekirdeğinden manyetik özellik kazandırılarak hidrotermal yöntemle aktif karbon sentezlenmiştir. Sarı alıç çekirdeği toz haline getirildikten sonra üzerine  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklenerek karıştırılmış ve bu moleküllerin homojen olarak dağılması sağlanmış. Daha sonra bu karışım  $800^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CO}_2$  atmosferi altında silindirik fırında yakılmıştır. Oluşan manyetik aktif karbon (MAK) ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyde metilen mavisi olan katyonik boyanın adsorpsiyonu incelenmiş sıcaklık ve pH değişiminden adsorpsiyonun nasıl değiştiği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesi  $121,65\text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermeleriyle uyumlu olduğu adsorbanın gözenek boyutunun büyük olduğu tespit edilmiş (Özer, 2020).

Demlenenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonlar ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan metilen mavisi çözeltisinin adsorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Demlenenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon  $2,5\text{ M}$ 'lık  $\text{ZnCl}_2$  ile aktifleştirilerek kullanılmıştır. Başlangıçta  $100\text{ mg/L}$ ,  $200\text{ mg/L}$ ,  $300\text{ mg/L}$ ,  $400\text{ mg/L}$  ve  $500\text{ mg/L}$  konsantrasyonlarda boya çözeltileri ile ölçümler yapılmıştır. Çalkalama, sıcaklık ve pH gibi faktörler sabit tutularak boya konsantrasyonu arttıkça dengeye gelme süresinin uzadığı ve uzaklaştırılan boya yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sırasıyla  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ , ve  $45^\circ\text{C}$  adsorpsiyon ölçümleri alınmış ve artan sıcaklıkla beraber metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon ölçümleri yapılmış ve sonuç olarak  $2,32-10,50$  arasındaki pH larda verimin yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminden adsorpsiyon kapasitesi ölçülmüş ve bulunan değerler grafikte gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich İzotermelerinin adsorpsiyon mekanizmalarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Ustabaş, 2016).

Bu çalışmada sigara izmaritleri öğütülerek hidrotermal karbonizasyon yoluyla aktif karbon elde edilmiştir. Ana bileşeni selüloz asetat olan sigara izmaritlerin kullanılmadan önceki C ve H oranları sırasıyla %  $63,6$  ve %  $4,2$  iken, içildikten sonra bu oranların

sırasıyla % 68,5 ve % 5,7 olarak analiz edilmiştir. Önce öğütülen sigara izmaritleri 250 °C de 2 saat bekletildi. Aktivasyon için KOH/hidroçar oranı 4 olarak kullanılmış. Daha sonra elde edilen KOH/hidroçar karışımı N<sub>2</sub> atmosferi altında 800 °C de yakıldı ve meydana gelen ürün 2 M HCl ile karıştırılarak saf su ile saflaştırılmıştır. Elde edilen bu aktif karbonların ultra yüksek yüzey alanına ( 4300 m<sup>2</sup>/g ) ve gözenek büyüklüğüne(2,09 cm<sup>3</sup>/g) sahip olduğu tespit edilmiş.Yüksek yüzey alanı ve yüksek mikro gözenekler ve oksijen zenginliği nedeniyle eşsiz bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptirler.Bu bilinen en yüksek hidrojen depolama kapasitesidir. Aktif karbonların gözenekli yapısı ve diğer özellikleri termogravimetrik analiz ile tespit edilmiştir. Elementel analizi; Elementel analizörü ile yapılmış, Yüzey alanı BET ile hesaplanmış. Sıcaklık programlı desorpsiyon ölçümü He taşıyıcı gaz kullanılarak yapılmış. 600 °C ve 800 °C derecelerdeki aktive edilen aktif karbonlar karşılaştırılmış ve 800 °C de aktive edilen aktif karbonun gözeneklerinin daha büyük olduğu ve yüzey alanının daha geniş olduğu ölçülmüştür (Blankenship et al., 2017).

Sevilla 2009 yılında yaptığı çalışma ile selülozdan aktif karbon elde etmiş ve aynı zamanda elde edilen aktif karbonun kimyasal özelliklerini de incelemiştir. Yaptığı uzun araştırmalar sonucunda kolay bulunabilmesi ve verimin yüksek olmasından dolayı selüloz kullanmıştır. 2-16 gr arasında çeşitli miktarlarda selüloz alıp 50 ml su ekleyerek otoklavda 200-250 °C de 2-4 saat bekletmiştir. Daha sonra elde edilen aktif karbonun SEM görüntülerini incelemiş ve 210-220 °C derece aralığında selülozda ani bir morfolojik değişim olduğunu ortaya koymuştur.Ayrıca daha düşük konsantrasyon ve daha uzun reaksiyon sonucunda C oranının daha yüksek olduğunu yaptığı ölçümlerle doğrulamıştır. 220 °C den önceki sıcaklıklarda selülozun FTIR spektrumlarının benzer olduğunu ve küçük aromatik halkalar içerdiğini, raman spektroskopisi ile hidroçar numunelerinin alifatik bileşikler olduğunu yaptığı ölçümlerle ortaya koymuştur. Dış katmanda bulunan oksijen fonksiyonel gruplarını ve hidroçar parçacıklarını X-ışını fotoelektron spektroskopisi(XPS) ile incelemiş ve sırasıyla 4 adet sinyal alındığını; bunların sırasıyla alifatik/aromatik karbon gurubu, hidroksil guruplar, karbonil guruplar ve karboksilli guruplar esterler veya laktonlar olduğunu ortaya koymuştur. Daha iç katmanlarda ise Oksijen/Karbon oranının dış kabuğunkine benzer olduğunu, dış kabuk ve çekirdekdeki oksijen oranının birbirine yakın olmasına rağmen hidroçarın dış kabuğundaki oksijenin daha reaktif ve hidrofilli guruplardan oluştuğunu çekirdekdeki

oksijenin ise daha kararlı gruplardan oluştuğunu ortaya koymuştur. Selülozun hidrotermal karbonizasyonu glikoz ve nişastaya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan BET ölçümlerinde yüzey alanı  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , as-plot tekniğiyle de dış yüzey alanı  $26 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Alınan selülozdaki karbon oranı % 54-84 arasında olup geri kalanı ağırlıklı olarak organik bileşiklerdir. Ayrıca bu çalışmada selülozun aktif karbona dönüşüm mekanizmasını ve tepkimeleri detaylı olarak irdelemiş ve bu sürecin hangi mekanizmalar üzerinden yürüdüğünü göstermek adına öğretici bilgiler sunmuştur. Elde edilen hidrokar; selüloz zincirlerinin hidrolizi, dehidrasyonu ve çözünebilir ürünlere parçalanma, hidrolizden gelen monomerler, çözünen ürünlerin polimerizasyonu, bu polimerlerin aromatisasyonu, kısa bir çekirdeklenme patlamasının ortaya çıkması olarak sıralayabiliriz (Sevilla, 2009).

Feiqiang Guo ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada selüloz kaynağı olarak fıstık kabukları kullanmışlardır. Fıstık kabuklarının doğada bol bulunması ve ulaştırılmasının kolay olması ve verimin yüksek olmasından dolayı tercih etmiştir. Fıstık kabukları parçaladıktan sonra 4 farklı çözelti hazırlanarak manyetik karıştırıcıda 12 saat karıştırılmış, sonra filtrelenmiş ve  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  de 12 saat kurutularak nemden arındırılmıştır. Elde edilen karışımın manyetik özellik kazandırılması için  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklemiş daha sonra  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de 90 dakika  $\text{CO}_2$  atmosferi altında bekletmiştir ve daha sonra  $\text{N}_2$  gazı akışında soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen manyetik aktif karbonu; tekstil sanayisinde boyamada kullanılan zehirli ve kanserojen etkisi olan malahit yeşilinin farklı konsantrasyonlarını hazırlayarak elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon değerleri incelenmiştir. XRF tarafından belirlenen demir miktarları arttıkça adsorplanan miktarın arttığını tespit etmiştir.  $\text{FeCl}_3$  işlem sırasında aktive edici ajan olarak kullanılmıştır. Sudan malahit yeşili atıklarını ayırmak için kullanmış ve başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. BET görüntüleri karşılaştırılınca  $\text{CO}_2$  atmosferi altında piroliz edilen MAC'ın  $\text{N}_2$  atmosferi altında piroliz edilen MAC 'tan yüzey alanının ve gözenekli yapısının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleriyle MAC'ın morfolojik, kimyasal ve kristal yapıları gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı grafiklerle açıklanmıştır. pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Detaylı bir çalışma olarak öne çıkan bu çalışmada entalpi, entropi, Gibbs enerjisi ve adsorpsiyon izotermide sunulmuştur. Bu yöntemde de görüldüğü gibi Aktif Karbon geniş yüzey alanı ve büyük gözenekleri sayesinde sudaki çeşitli bileşikleri ayırmak için adsorban



olarak kullanılabilir. Aktif karbon filtresi tutunma yüksekliği sayesinde gelecek vaat eden bir atık arıtma teknolojisi olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmanın diğer bir avantajı ise tek aşamada gerçekleşmiş ve verimin yüksek olmasıdır. Ayrıca deney sırasında manyetik özellik kazanılması için emdirilen demirin oranının arttığında adsorpsiyon değerlerinin arttığı ama belli bir noktadan sonra azaldığı tespit edilmiştir (Guo et al., 2018).

Diğer çalışma ise Fana ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı ve manyetit elde ettiği çalışmadır. Manyetit bir madde elde etmek için: 1,39 g (0,005 mol) demir sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) ve 1,24 g sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (0.005 mol), 14 ml distile suda çözündürülüp otoklava konulmuş ve 1,0 mol / L NaOH çözeltisi eklenmiştir. Otoklavda 140 °C de 12 saat bekletilmiş. Daha sonra süzölmüş. Damıtılmış su ve saf etanol ile yıkanmıştır. Sonra 70 °C'de 4 saat kurutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda oluşan ürünün % 90 oranında manyetit özelliği göstermiş olduğu tespit edilmiştir. X-ışını fotoelektron spektrumu ile gerçekleştirilen ölçümde Fe (II) / Fe (III) oranı 1/2,04 olarak hesaplanmıştır. TEM görüntüleri, manyetit parçacıklarının yarı küre şeklinde ve homojen olduğunu, ortalama boyutunun yaklaşık 50 nm olduğunu göstermiştir (Fana et al., 2001).

Sun ve arkadaşlarının 2016 yılında yapmış olduğu çalışmada, gözenekli karbonların iyi bir adsorban, ayırma, depolama, arıtma, kararlılık ve çevre dostu bir teknoloji olmak gibi avantajlarına değinilmiştir. Bu sayılan özelliklere sahip olabilecek karbonların daha büyük yüzey alanları ve daha büyük gözeneklerinin nasıl elde edileceği hakkında bilgi verilmiştir. Deney sırasında izmaritler kullanılmış ve büyük gözenekli geniş tutunma yüzeyi olan aktif karbonlar başarıyla elde edilmiştir. Önce farklı bölgelerden alınan izmaritler AC1-AC2-AC3 olarak numaralandırılmış izmaritleri ayrı ayrı 600 °C de yakmıştır. Daha sonra 1 gr numune alınıp 5 gr KOH 800 °C de argon gazı altında 2 saat tutulmuştur. Elde edilen karışım HCl ve sudan olan karışımla yıkanıp kurutulmuştur. Daha sonra bu örneklerin adsorpsiyon izotermeleri çıkarılmıştır. Önceden var olan mikro gözeneklerin KOH ile daha büyük gözeneklere dönüştüğü tespit edilmiştir (Hanxue et al., 2016).

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar**

Deneyde kullanılan kimyasallar çeşitli firmalardan temin edilmiştir. Pyronin Y boyar madde Alfa Aeser firmasından,  $\text{FeSO}_4$  (Demir süfat) ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (sodyum tiyosülfat) BALMUMCU KİMYA firmasından,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol) maddesi SIGMA-ALRICH firmasından,  $\text{CHCl}_3$  (kloroform) maddesi SIGMA-ALRICH firmasından, derişik HCl (hidroklorik asit) ve  $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol) maddeleri ISO LAB firmasından, NaOH (Sodyum hidroksit) maddesi ise CARLO ERBA firmasından,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (aseton) maddesi ise HONEY WELL firmasından temin edilmiştir. Labaratuvar ortamında LISTON A 1204 marka saf su cihazı kullanılarak saf su elde edilmiştir.

#### **3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar**

##### **3.2.1. Spektrofotometre**

Çözelti içerisinde bulunan boyar madde miktarını belirlemek için kullanıldı. Pyronin Y boyar maddesinin 547 nm dalga boyundaki absorbans değerler belirlendi (SHIMADZU UV-Visible spektrofotometre UV-1800 240V model).

##### **3.2.2. pH metre**

Adsorpsiyon prosesine pH'ın etkisin belirlemek için farklı pH değerleri kullanıldı. (ORION 3 STAR model pH metre, Thermo Scientific Orion marka)

##### **3.2.3. Brunauer- Emmet -Teller (BET) Analizleri**

Numunelerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve partikül büyüklüğü Micromeritics 3flex marka BET cihazı ile belirlendi.

### 3.2.4. FTIR Analizi

Elde edilen numunelerdeki fonksiyonel gruplarını değerlendirmek için FTIR analizi yapıldı. Yaklaşık 1 mg numune analizden önce 100 mg KBr ile karıştırıldı. FTIR spektrumları, 4 cm<sup>-1</sup>lik bir çözünürlükle 400 ila 4000 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi. (Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrofotometre)

### 3.2.5. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)

Numunelerin manyetik ölçümleri titreşimli bir numune manyetometresi ile oda sıcaklığında ölçümleri yapıldı. (Lake Shore, Model: 7407)

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

Manyetik aktif karbon hazırlanma aşamasında sigara izmariti ve çeşitli kimyasallardan oluşan karışım 800 °C'de N<sub>2</sub> ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı.

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

Sigara izmaritlerinden ve çeşitli kimyasallar kullanarak oluşturulan karışımlar etüvde 250 °C 'de 2 saat bekletildi, ayrıca elde edilen manyetik aktif karbon yıkama işleminden sonra 100 °C Etüvde kurutuldu.

### 3.2.8. Manyetik Karıştırıcı

Saf suya eklenen FeSO<sub>4</sub> (Demir süfat), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sodyum tiyosülfat), NaOH (Sodyum Hidroksit) maddelerinin homojen olarak dağılması için manyetik karıştırıcı kullanıldı (VWR ADVANCED VMS-10 manyetik karıştırıcı). Karışımın homejen bir şekilde dağılması için kullanıldı.

### 3.3. Yöntem

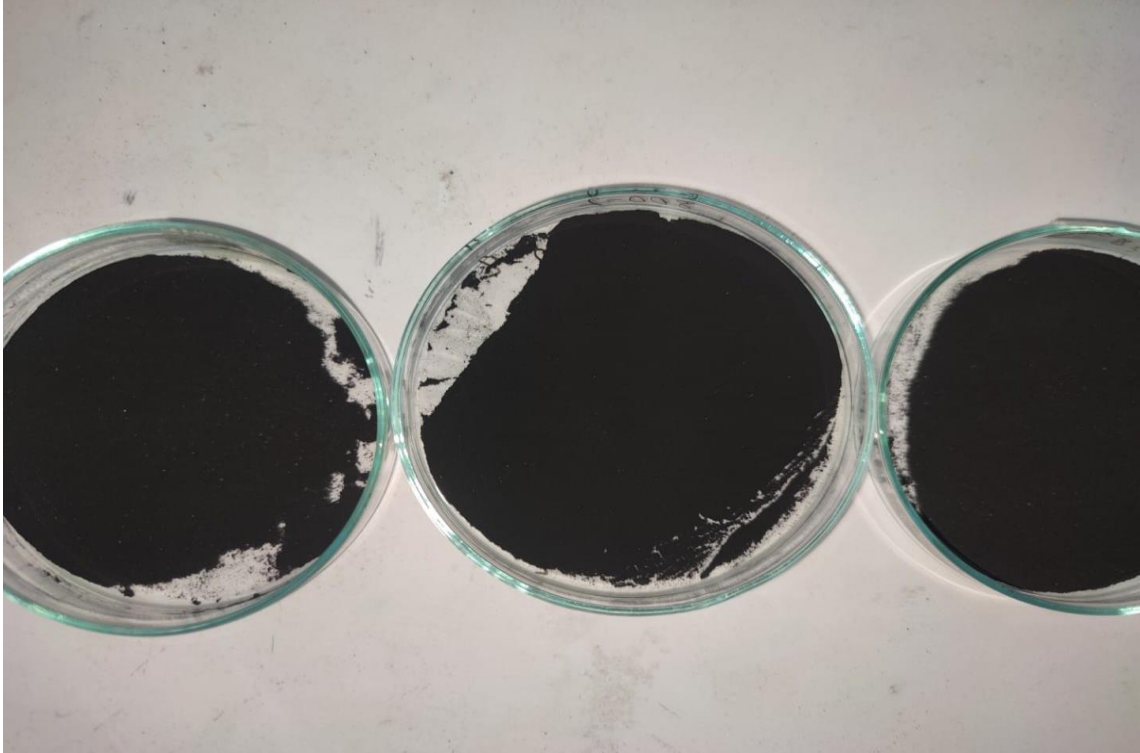
#### 3.3.1. Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması:

Kullanılmış sigara izmaritlerinin filtre kısmı yani selülozdan oluşan kısım filtreyi saran kâğıttan ayrılarak sadece filtrenin üzerine  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ve  $\text{NaOH}$  bileşiklerinden 2 farklı oranda karışımlar hazırlanarak 2 farklı MAC elde edildi.

1. Çevreden kullanılmış sigara izmaritlerinden 1 gr alınarak çelik otaklava konuldu, bir beherde 0,4632 gr  $\text{FeSO}_4$  + 0,1033 gr  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eklenerek üzerine 10 ml saf su ilave edildi ve karışım manyetik karıştırıcıda 40 °C de 30 rpm de 10 dk karıştırıldı, daha sonra bu karışıma 1 M 2 ml  $\text{NaOH}$  eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40 °C 'de 5 dk daha karıştırıldı. Karışım siyah bir kolloide dönünce çelik otaklavdaki sigara izmaritlerinin üstüne eklenildi ve 250 °C' de 2 saat boyunca etüvde bekletildi. Bu işlem 20 defa tekrarlandı. Otoklavdan çıkarılan bu madde biriktirilerek 800 °C de  $\text{N}_2$  ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı. Elde edilen bu ürün saf su ile yıkanıp safsızlıklar uzaklaştırıldı ve daha sonra 100 °C etüvde kurutuldu. Elde edilen bu manyetik aktif karbona 800-1 SİMAK adı verildi ve adsorpsiyon deneylerinde ve karakterizasyon deneyleri için kullanıldı.

2. Çevreden kullanılmış sigara izmaritlerinden 1 gr alınarak çelik otaklava konuldu, bir beherde 0,2316 gr  $\text{FeSO}_4$  + 0,2066 gr  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eklenerek üzerine 10 ml saf su ilave edildi ve karışım manyetik karıştırıcıda 40 °C de 30 rpm de 10 dk karıştırıldı, daha sonra bu karışıma 1 M 2 ml  $\text{NaOH}$  eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40 °C 'de 5 dk daha karıştırıldı. Karışım siyah bir kolloide dönünce çelik otaklavdaki sigara izmaritlerinin üstüne eklenildi ve 250 °C' de 2 saat boyunca etüvde bekletildi. Bu işlem 20 defa tekrarlandı. Otoklavdan çıkarılan bu madde biriktirilerek 800 °C de  $\text{N}_2$  ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı. Elde edilen bu ürün saf su ile yıkanıp safsızlıklar uzaklaştırıldı ve daha sonra 100 °C etüvde kurutuldu. Elde edilen bu manyetik aktif karbona 800-2 SİMAK adı verildi ve adsorpsiyon deneylerinde ve karakterizasyon deneyleri için kullanıldı.

Sigara izmaritinden elde edilen aktif karbon (SİMAK) Şekil 3.3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3.1 Sigara izmaritinden elde edilmiş Manyetik Aktif karbon

### 3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

#### 3.4.1. Başlangıç Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Elde ettiğimiz 2 farklı manyetik aktif karbonu değişik konsantrasyonlarda hazırlanan boyar maddeye karşı adsorpsiyon değerleri incelendi. İlk olarak su fazında kalan boyar madde miktarını belirlemek için Lambert-Beer kanunu kullanıldı. Bunun için standart çözeltiler (32, 64, 96, 128 ve 160 mikrogram/L) hazırlandı. Başlangıç boyar madde miktarının etkisini incelemek için 30 mg adsorbanın üzerine 20 ml hacimde 24, 32, 40, 64 ve 80 mg/L derişime sahip boyar madde eklendi. Daha sonra izoterm çalışmaları ve desorpsiyon ölçümleride alınmıştır. Şekil 3.4.1. de farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış Pyronin Y çözeltileri gösterilmiştir.



Şekil 3.4.1. Farklı konsntrasyonlarda hazırlanmış Pyronin Y

### 3.4.2. pH'in Adsorpsiyona Etkisi

pH'in adsorpsiyona olan etkisini incelemek için belirli bir konsantrasyonda 5 farklı pH değeri kullanıldı. Bunun için 8 mg/L boyar madde çözeltisi ile 30 mg adsorban kullanıldı. Çözeltinin pH'sını 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlandı.

### 3.4.3. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık çalışmalarında 24 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile 30 mg adsorban kullanılmıştır. 5 farklı sıcaklık için 5 farklı numune hazırlanmış ve 25, 35, 40, 45, 50 °C ortamlarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

### 3.4.4. Desorpsiyon

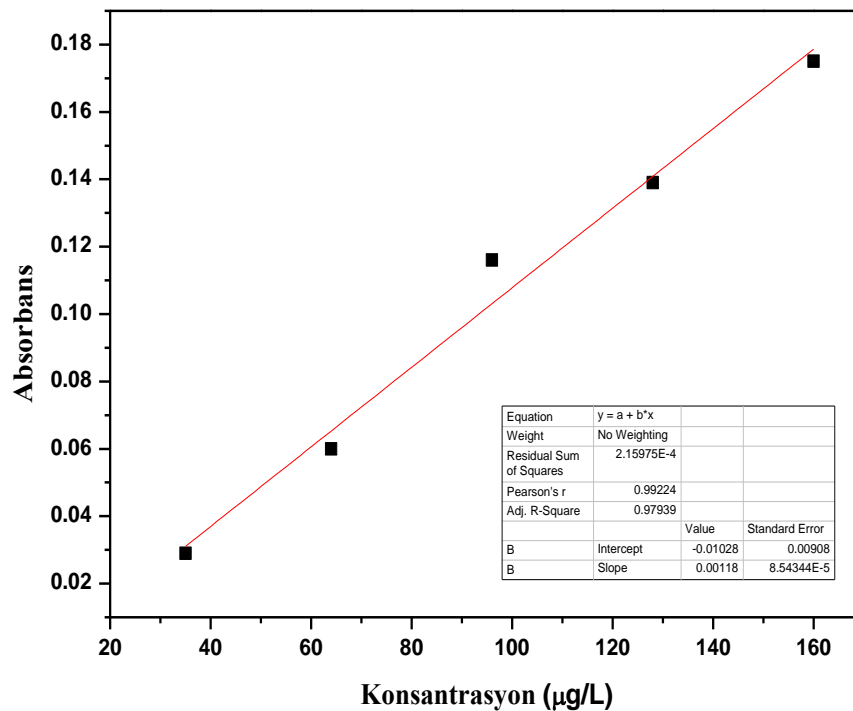
Desorpsiyon deneylerinde 150 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip boyar madde ile 200 mg adsorban kullanılmıştır. 24 saat ara ile elde edilen veriler incelenerek aktif karbonun tekrar kullanılabilirliği ölçülmüştür.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Çözelti Ortamındaki PY'nin Miktarının Belirlenmesi

Çözeltiden katı yüzeye adsorplanan madde miktarının belirleyebilmek için çözeltide kalan boyar maddenin miktarını belirlemede Lambert-Beer kanunu kullanıldı. Bunun için 32, 64, 96, 128 ve 160 µg/L konsantrasyonlarda Pyronin Y (PY) standart çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin absorbens değerleri ölçülerek Denklem 4.1 kullanılarak Şekil 4.1 çizildi. Elde edilen grafikten  $\epsilon \cdot b$  değeri 0.00118 olarak hesaplandı.

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

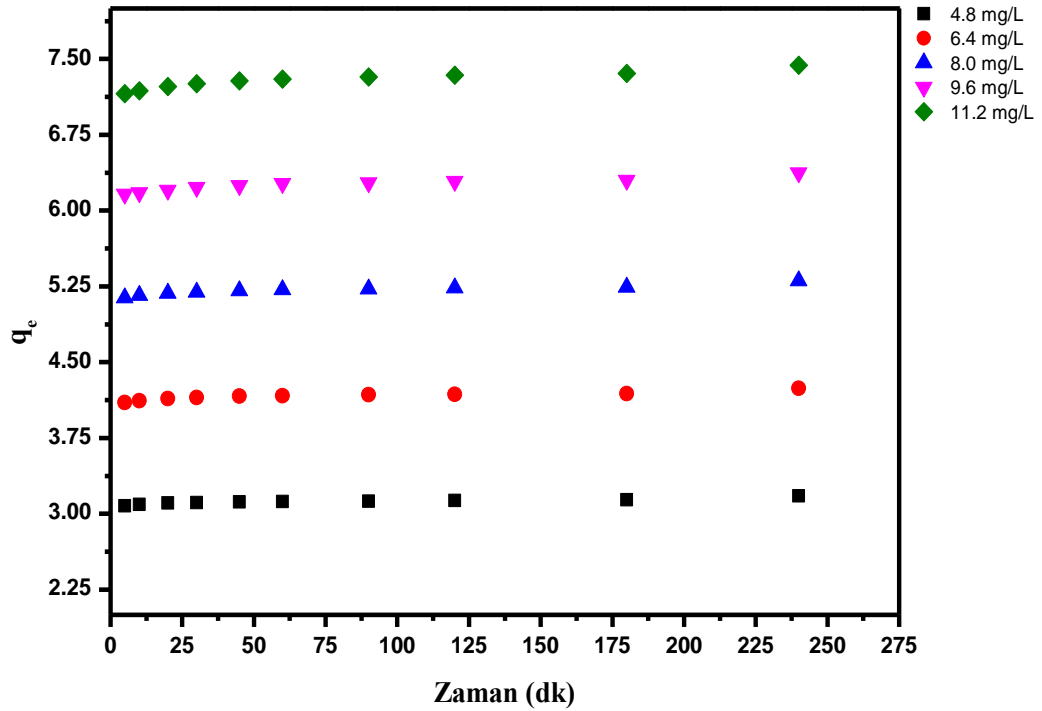


Şekil 4.1.1. Lambert- Beer grafiği

## 4.2. Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar

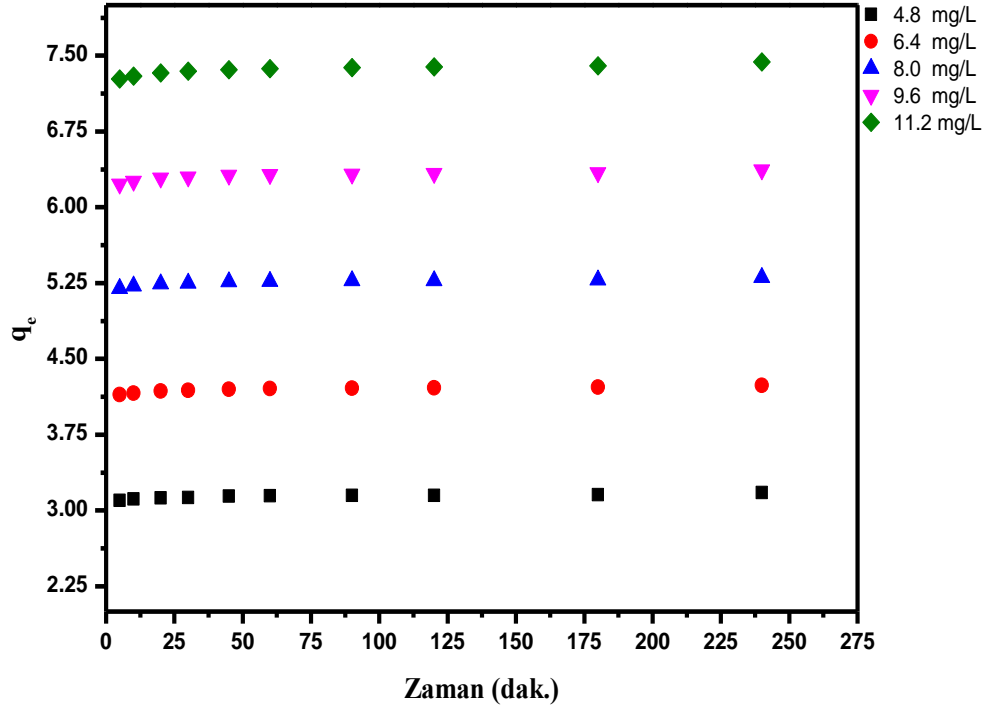
Adsorpsiyon süresini belirleye bilmek için 20 ml hacim alınarak 4,8mg/L- 11,2 mg/L aralığında 5 farklı miktarda PY çözeltisi hazırlanıp herbirine 30 mg adsorban eklendi ve zamana bağlı olarak çözeltinin adsorpsiyon değerler ölçüldü. Elde edilen verilerden denklem 4.2 kullanılarak  $q_e$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $q_e$  değerlerinin zamana karşı grafiği 801-SİMAK ve 802-SİMAK için sırasıyla Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2'de verilmiştir.

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



Şekil 4.2.1. 800-1 SİMAK için farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş  $q_e$  değerlerinin zamana karşı grafiği





Şekil 4.2.2. 800-2 SİMAK için farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş  $q_e$  değerlerinin zamana karşı grafiği

Şekil 4.2.1’de görüldüğü gibi düşük adsorban miktarlarından yüksek adsorban miktarına gidildikçe denge süresinin fazla değişmediği veyaklaşık 15 dakikada olduğu görülmüştür. Buda adsorpsiyonun kısa bir sürede dengeye geldiğini göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşmesi bu adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olabileceğini gösterebilir. Benzer durum Şekil 4.2.2’de görüldüğü gibi 802-SİMAK içinde aynı olup kısa sürede dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun hızlı ve etkili olması yüzünden adsorban miktarı artırılmıştır. Bunun için 20 ml numunede 24, 32, 48, 64 ve 80 mg/L boyar madde içine 30 mg adsorban eklenip 801 ve 802-SİMAK için ölçümler alınmış bu ölçümlerden elde edilen  $q_e$  değerleri Tablo 4.2.1 ve 4.2.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2.1. 800-1 SİMAK için zamana bağlı *qe* değerleri

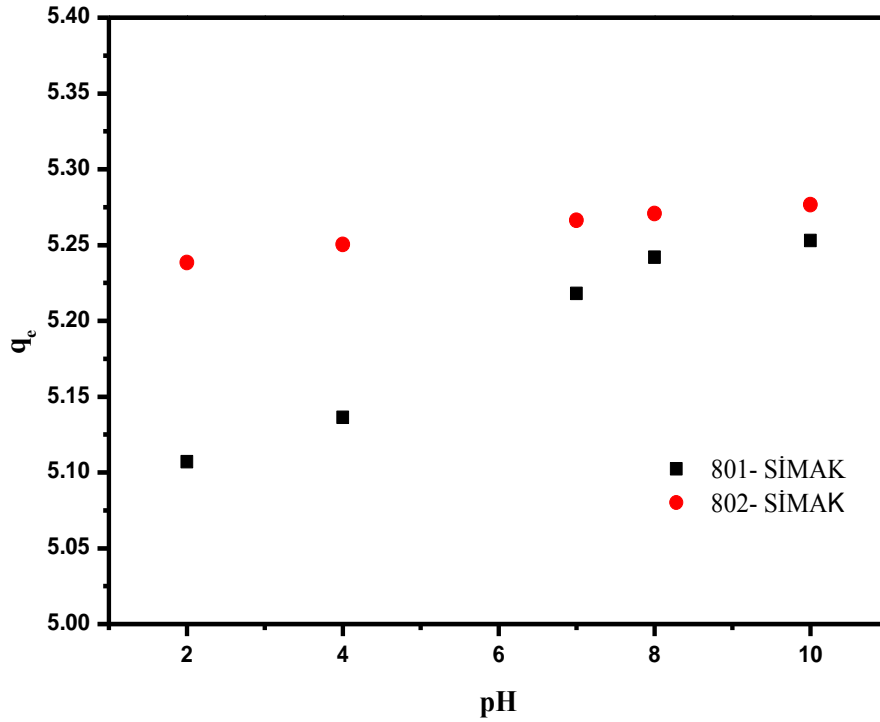
| Süre           | 24<br>mg/L | 32<br>mg/L | 48<br>mg/L | 64<br>mg/L | 80<br>mg/L |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>24 saat</b> | 15,90      | 21,20      | 31,80      | 42,11      | 52,64      |
| <b>48 Saat</b> | 15,92      | 21,21      | 31,86      | 42,32      | 52,82      |
| <b>72 Saat</b> | 15,93      | 21,25      | 31,89      | 42,48      | 53,01      |

Tablo 4.2.2. 800-2 SİMAK için zamana bağlı *qe* değerleri

| Süre           | 24<br>mg/L | 32<br>mg/L | 48<br>mg/L | 64<br>mg/L | 80<br>mg/L |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>24 saat</b> | 15,91      | 21,21      | 31,86      | 42,28      | 52,71      |
| <b>48 Saat</b> | 15,93      | 21,24      | 31,89      | 42,37      | 52,87      |
| <b>72 Saat</b> | 15,94      | 21,27      | 31,91      | 42,52      | 53,08      |

Tabloyu bakıldığı zaman madde miktarı arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir. Madde miktarı arttıkça ortamda her birime düşecek PY molekülleri artacağından adsorbanın yüzeyiyle PY molekülleri arasında daha çok etkileşim olacak ve tutunma sayısı da artacaktır. Tutunacak molekül sayısı artacağından aktif karbonun yüzeyine daha çok PY molekülleri tutulur. 800-1 SİMAK ile 800-2 SİMAK karşılaştırıldığında adsorpsiyon değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. İki adsorban aynı şekilde hazırlanmış fakat  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  miktarları farklı alınarak manyetik özelliği değiştirilmiştir. Adsorplanan madde miktarlarına bakıldığında iki adsorbanında yüzey alanları bir birbirine eşit olabilir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde sistem 20-30 dakikalar arasında dengeye geldiğinden ve daha sonraki zaman diliminde adsorpsiyon çok az olduğu için 24-72 saat aralığındaki ölçümler birbirine çok yakın çıkmıştır.

Adsorpsiyon üzerine pH etkisini incelemek için pH'sı 2, 4, 6, 8 ve 10 olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH deneyleri için 8 mg/L başlangıç boyar madde miktarı kullanılmış elde edilen  $q_e$  değerlerinin pH değerlerine karşı grafiği Şekil 4.2.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2.3. 800-1 ve 800-2 Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği

Elde edilen grafikte görüldüğü gibi 800-2 SİMAK için pH değerleri arttıkça adsorpsiyon değerindeki artışı çok az miktarda olmuştur, 800-1 SİMAK için ise bu artış daha belirgin bir halde olduğu görülmektedir. Bu yüzden pH'nın adsorpsiyon miktarını 800-1 SİMAK için fazla etkilemediği, ama 800-2 SİMAK için bu etkinin daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlar için yapılan pH deneylerinde pH=2 ve pH=10 arasında daha belirgin adsorpsiyon farkları meydana çıkmıştır. pH 'da meydana gelen bu adsorpsiyon değişimi pH ortamında OH<sup>-</sup> iyonlarının miktarlarının fazla olmasıyla açıklanabilir. PY katyonik bir bileşiktir. Ortamda bulunan OH<sup>-</sup> iyonları adsorban yüzeyinde negatif yük tabakası oluşturmuş olup ortamdaki katyonik PY moleküllerinin bu oluşan yüzeye yaklaşmasını arttırmıştır. Yine şekildende görüleceği gibi adsorpsiyon miktarı aşırı derecede değişmemiştir. Buda olayın fiziksel olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak PY'nin her iki SİMAK üzerine adsorpsiyonu için bazik ortamın daha uygun olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelemek için 25, 35, 40, 45 ve 50 °C'de 24 mg/L başlangıç boya madde miktarı kullanılmıştır. Adsorpsiyon miktarı ve sıcaklık arasındaki sonuçlar incelendiğinde bu ikisi arasında doğru bir orantı olduğunu yani sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığını görülür. Sıcaklığın artması PY moleküllerinin hareket enerjisi ve buna bağlı olarak hareket hızını artırır. Hareket hızı artan moleküllerin adsorban yüzeyine yaptığı çarpışma sayısı artar. Çarpışma sayısının artmasıyla adsorban adsorbant arasındaki etkileşim sayısı artar ve tutunan molekül sayısını ve doğal olarak adsorpsiyon miktarını artırır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla artması PY'nin SİMAK üzerine adsorpsiyonun endotermik olabileceğinin gösterir.

Tablo 4.2.3 800-1 SİMAK ve 800-2 SİMAK (24 mg/L konsantrasyon ve 30 mg SİMAK ) için zamana bağlı  $q_e$  değerleri

| $T$ (K) | $q_e$ (800-1) | $q_e$ (800-2) |
|---------|---------------|---------------|
| 298     | 15,517        | 15,752        |
| 308     | 15,572        | 15,764        |
| 313     | 15,598        | 15,778        |
| 318     | 15,639        | 15794         |
| 323     | 15,665        | 15,810        |

### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon olayının nasıl meydana geldiği hakkında bilgi verir.

PY moleküllerinin manyetik adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu farklı başlangıç konsantrasyonlarında (24, 32, 48, 64 ve 80 mg/L) incelendi. Adsorpsiyon izotermi belirlemek için en çok kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri tercih

edilmiştir. Hangi denklemin adsorpsiyon sürecini daha iyi tanımladığını bulabilmek için korelasyon değerlerinden faydalanıldı.

Deneylede adsorban miktarı 30 mg ve çözelti hacmi 20 ml olarak seçildi. Grafik çizimlerinde 24 saat sonra elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılmıştır. Eşitlik 4,3'te verilen Langmuir izoterm denklemini kullanılmıştır.

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

Langmuir izotermi, adsorbatın denge konsantrasyonu ( $C_e$ ) ve adsorbanın birim kütlesi ( $q_e$ ) başına adsorbe edilen adsorbat miktarını (mg/g) tanımlar. Langmuir izoterminin temel özellikleri, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) ve adsorpsiyon oranı ( $K_L$ ) ile ilgili Langmuir sabitleri kullanılarak boyutsuz denge parametresi olan  $R_L$  ile ifade edilebilir.  $R_L$  parametresi denklem 4.4 verilmiştir.

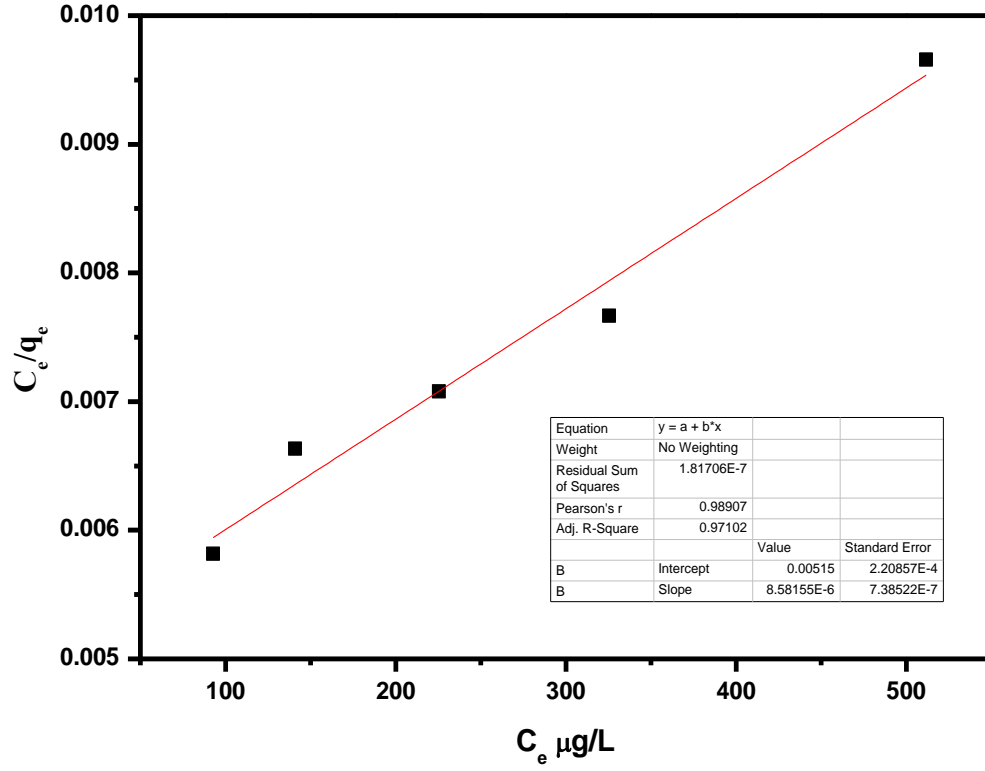
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.4)$$

Burada,  $C_0$  adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonudur (mg/L). Çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlayan Freundlich izoterm denklemini Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

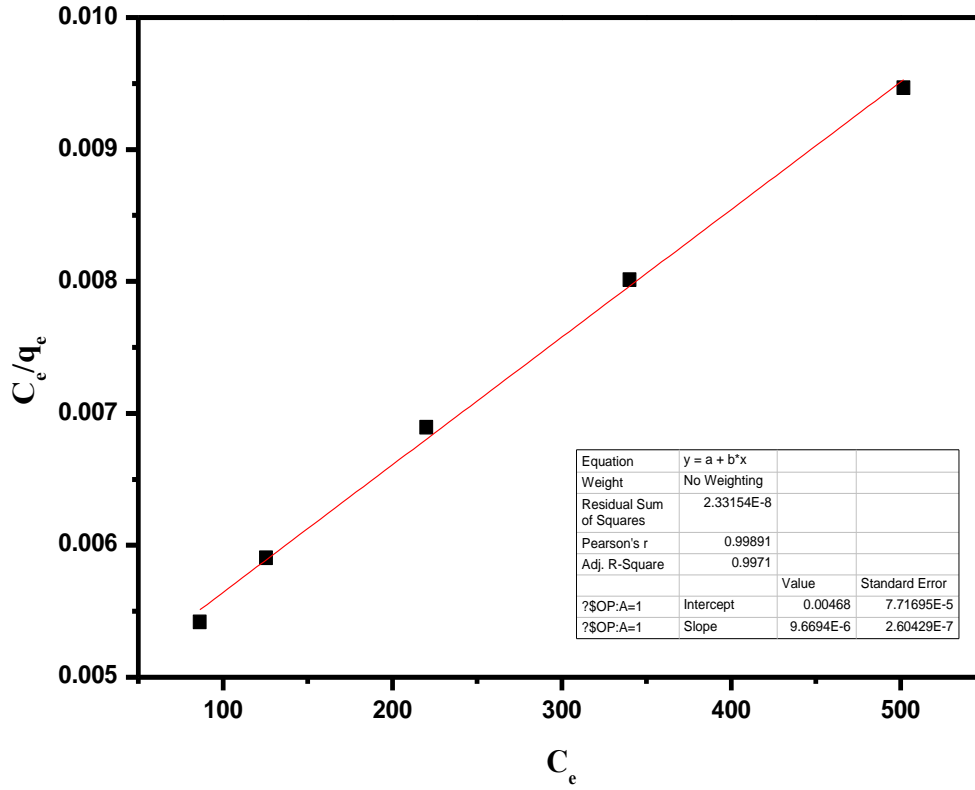
$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4.5)$$

Eşitlikteki  $K_F$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir.  $K_F$  adsorpsiyon kapasitesini gösterirken  $n$  ise adsorpsiyon işleminin uygunluğunu gösterir.

PY boyar maddesinin 801 ve 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için Denklem 4.3 kullanılarak çizilen Langmuir izotermi grafikleri sırasıyla Şekil 4.3.1 ve 4.3.2'de verilmiştir.

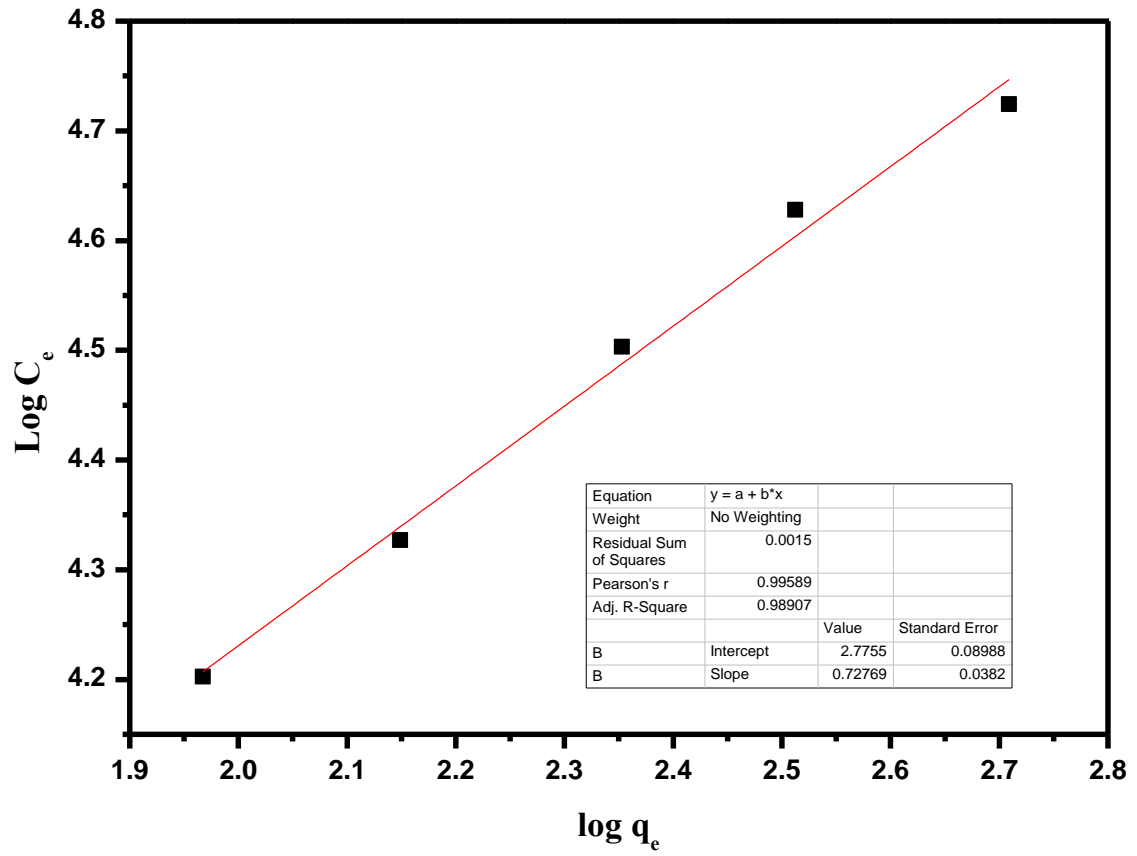


Şekil 4.3.1. 800-1 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi



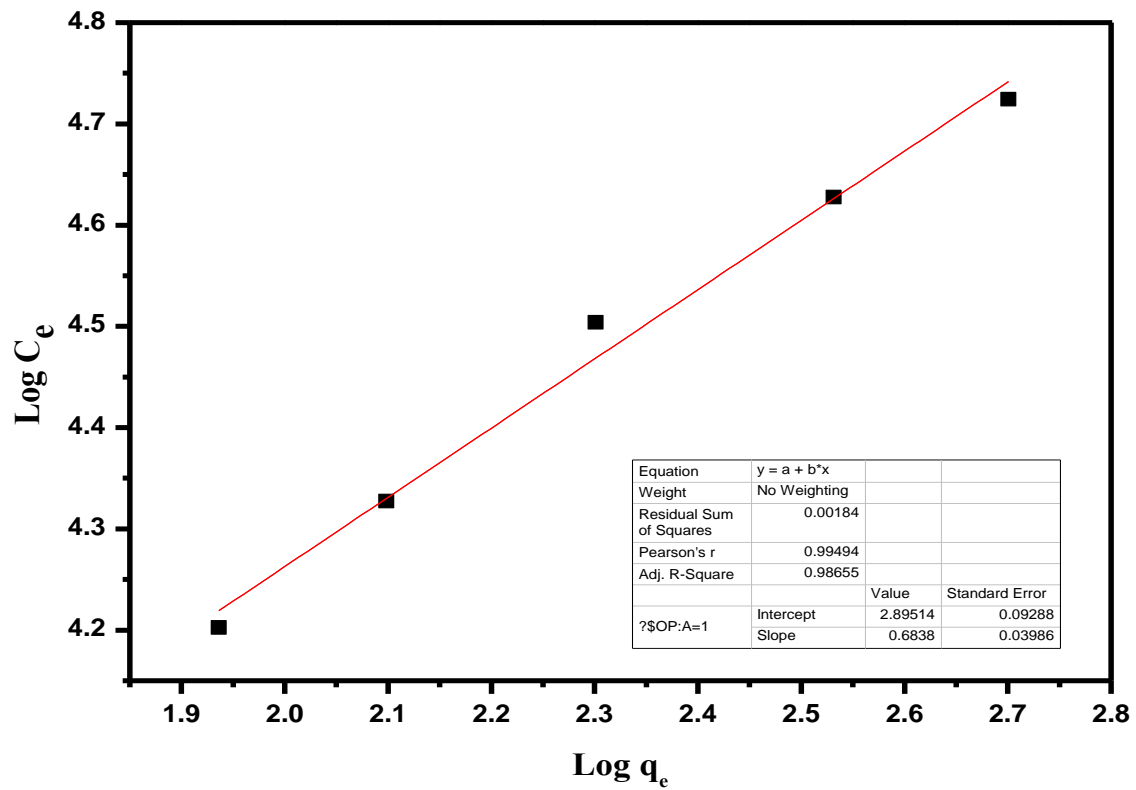
Şekil 4.3.2. 800-2 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi

Her iki adsorban içinde korelasyon ( $R^2$ ) katsayısı değerleri bir birine yakın ve yüksektir. (801-SİMAK için 0,9780 ve 802-SİMAK için 0,9978) olarak hesaplanan, Grafiklerden elde edilen izoterm sabitleri ve adsorban miktarlarında hesaplanmış  $R_L$  değerleri Tablo 4.3.1 ve 4.3.2 'de verilmiştir. PY boyar maddesinin 801 ve 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için Denklem 4.5 kullanılarak çizilen, Freundlich izotermi grafikleri sırasıyla Şekil 4.3.3 ve 4.3.4 'de verilmiştir.



Şekil 4.3.3. 800-1 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini





Şekil 4.3.4. 800-2 Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine PY'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Grafiklerden elde edilen Freundlich izoterm sabitleri Tablo 4.3.1 ve 4.3.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.3.1. 800-1 için PY'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri

| Langmuir İzotermi |       |       |                       |                 | Freundlich İzotermi |   |                         |
|-------------------|-------|-------|-----------------------|-----------------|---------------------|---|-------------------------|
| $C_0$<br>(mg/L)   | $R_L$ | $R^2$ | $K_L$<br>(L/ $\mu$ g) | $q_m$<br>(mg/g) | $R^2$               | $K_F$<br>$\mu$ g/g<br>(l/ $\mu$ g) <sup>1/n</sup> | $n$<br>( $\mu$ g/<br>L) |
| 24                | 0,024 |       |                       |                 |                     |   |                         |
| 32                | 0,018 |       |                       |                 |                     |   |                         |
| 48                | 0,012 | 0,978 | $1,67 \times 10^{-3}$ | 116,55          | 0,982               | 595,66  | 1,375                   |
| 64                | 0,009 |       |                       |                 |                     |   |                         |
| 80                | 0,007 |       |                       |                 |                     |   |                         |

Tablo 4.3.2. 800-2 için PY'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri

|                 |                | Langmuir İzotermi |                       |                 | Freundlich İzotermi |   |                                   |
|-----------------|----------------|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|---|-----------------------------------|
| $C_0$<br>(mg/L) | $R_L$          | $R^2$             | $K_L$<br>(L/ $\mu$ g) | $q_m$<br>(mg/g) | $R^2$               | $K_F$<br>$\frac{\mu\text{g/g}}{(\text{l}/\mu\text{g})^{1/n}}$ | $n$<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) |
| 24              | 0,020          |                   |                       |                 |                     |   |                                   |
| 32              |                |                   |                       |                 |                     |   |                                   |
| 48              | 0,015<br>0,010 | 0,997             | $2,07 \times 10^{-3}$ | 103,42          | 0,986               | 784,4   | 1,46                              |
| 64              | 0,007          |                   |                       |                 |                     |   |                                   |
| 80              | 0,006          |                   |                       |                 |                     |   |                                   |

Tablolar incelendiği zaman 801-SİMAK için korelasyon değerleri her iki izoterm için 1'e yakın çıkmıştır. Korelasyon değerlerini bir birine göre kıyasladığımız zaman Freundlich izoterm modelinin korelasyon değeri Langmuir izotermine göre büyüktür. Adsorpsiyonun çok tabaklı olabilceğini gösterir. Ancak  $R_L$  değeri 0 il 1 arasında olması Langmuir izotermine favori olduğunu gösterir. Bu yüzden iki modelinde adsorpsiyon için uygun olduğu söylenebilir. 802-SİMAK için korelasyon değerleri 1'e yakın olup Langmuir izoterm modelindeki Freundlich izoterm modelinden yüksek olduğu gözükmektedir. Yine  $R_L$  değeri 0 il 1 arasındadır. Korelasyon değerleri bir birine yakın olması göz önüne alındığında PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda iki modelinde uygun olduğu fakat Langmuir izoterm modelinin daha baskın olduğu söylenebilir.  $K_F$  değeri bir birim denge konsantrasyonunda adsorbanın üzerine adsorbe olmuş madde miktarıdır. Her iki adsorban için de bu değerler mikrogram cinsindedir. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitlerinden oldukça küçüktür.  $K_F$  değerinin küçük olması adsorbanların gözenek boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir.  $n$  değeri, adsorpsiyon yoğunluğunu yada yüzey heterojenliğini gösterir. Her iki adsorban içinde değeri birden büyüktür. Bu değer 1-10 arasında olması adsorpsiyonun fiziksel, 1'den küçük olması kimyasal olduğunu göstermektedir. Buyüzden PY'nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonun fiziksel ve adsorpsiyonunun kooperatif olduğunu gösterir.

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinde önemli bir husus adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine nasıl taşındığını belirlemektir. Bu olayları belirlemek için değişik modeller önerilmiştir. Bu amaçla ortamdaki katı faz miktarının ( $q_t$ ) adsorpsiyon süresi ile nasıl değiştiğini gösteren kinetik modeller öne sürülmüştür. En çok kullanılan kinetik modeller arasında yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelidir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden modeller, denge konsantrasyonu ( $q_e$ ) ile ortalama katı faz konsantrasyonu ( $q_t$ ) arasındaki farkın adsorpsiyonu medana getiren itici güç olduğunu varsayar. Adsorpsiyon miktarının oranını da bu itici kuvvet belirler. Parçacık içi difüzyon modelinde çözeltide mevcut olan toplam adsorbat miktarının adsorban miktarına göre düşük olmasından dolayı adsorbanın yüzeyine adsorbat tutunmaktadır. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin matematiksel ifadeleri sırasıyla Denklem 4.6, Denklem 4.7 ve Denklem 4.8'de verilmiştir.

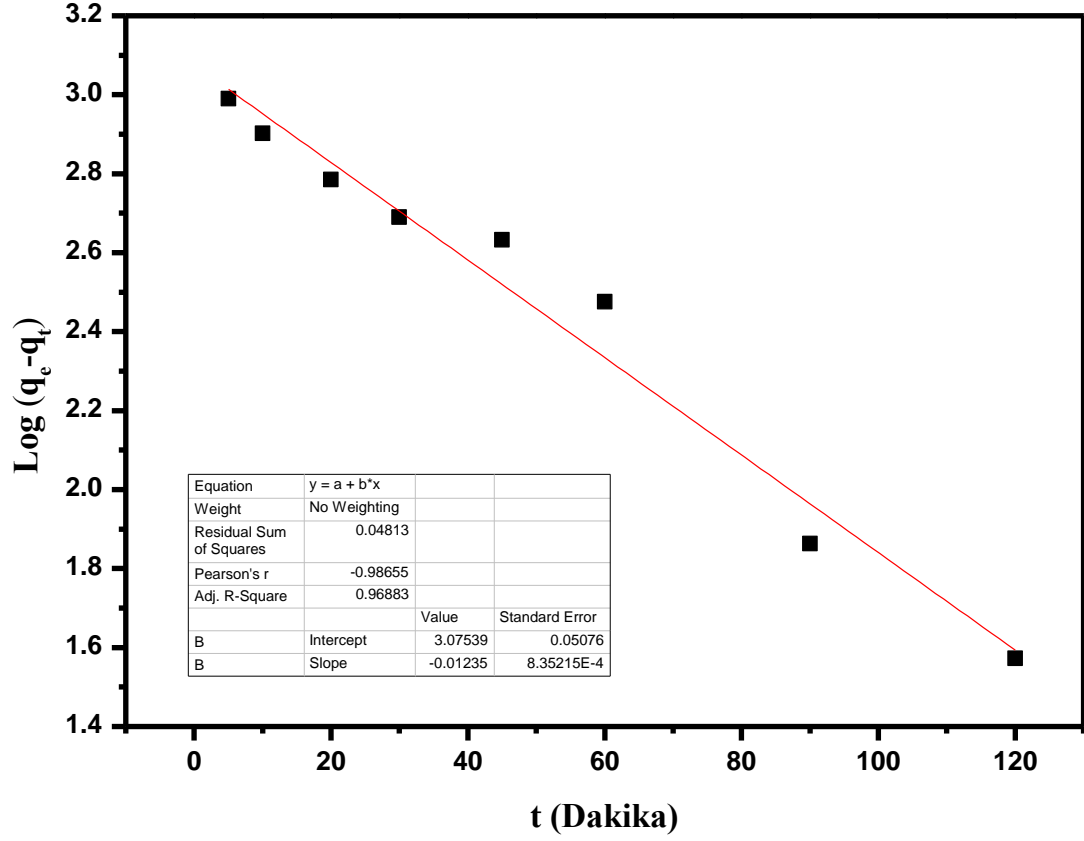
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_{pf}}{2,303}\right)t \quad 4.6$$

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

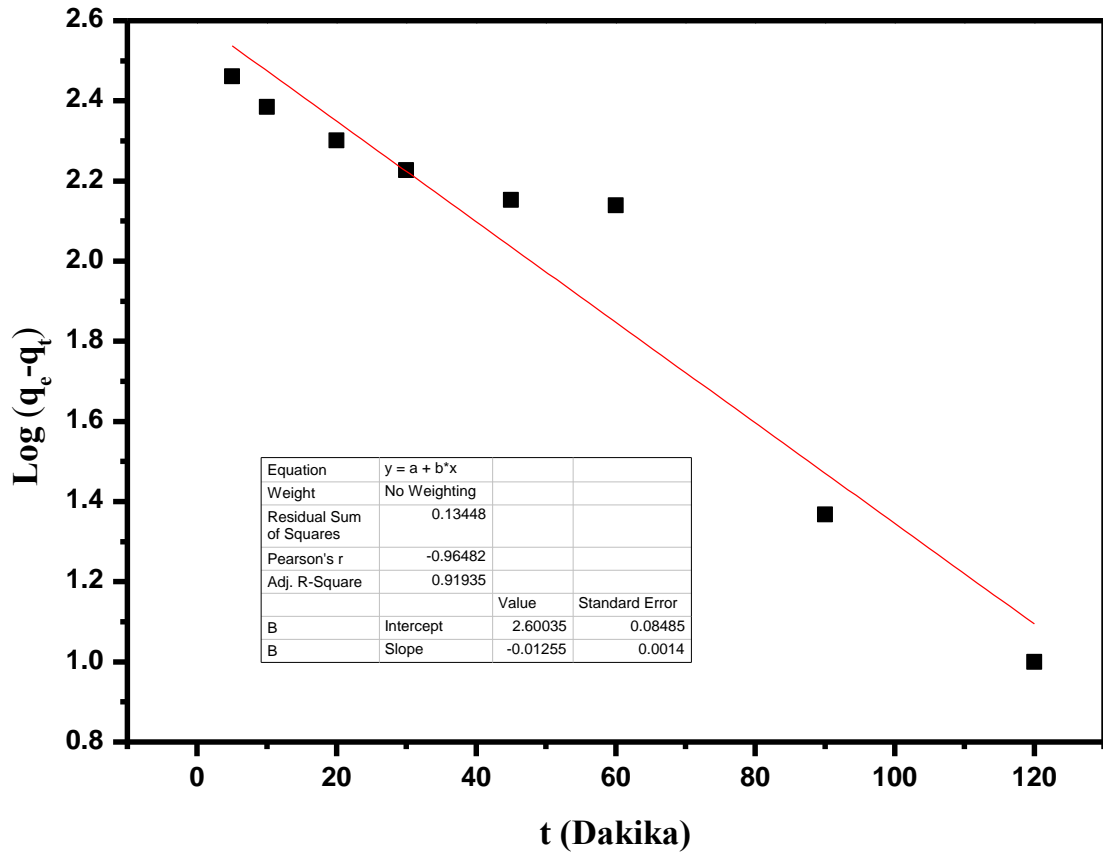
$$q_t = K_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad 4.8$$

Bu denklemlerde,  $q_t$  herhangi bir  $t$  zamanındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $K_{pf}$  ve  $K_{ps}$  ise sırasıyla yalancı birinci (dakika<sup>-1</sup>) ve ikinci (g/mg.dakika) dereceden adsorpsiyon hız sabitlerini ifade etmektedir.  $K_{id}$  partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dakika<sup>1/2</sup>) olarak adlandırılır.  $C$  partikül içi difüzyon hızı sabiti olup adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığını boyutuyla ilişkilidir. Kinetik denklemleri uygulamak için başlangıç boyar madde miktarı 24 mg/L olarak seçilmiştir. 20 ml çözeltiliye 30 mg adsorban eklenerek 0-180 dakika aralığında ölçümle alınmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen veriler Denklem 4.6, 4.7 ve 4.8'de yerine koyularak 801-

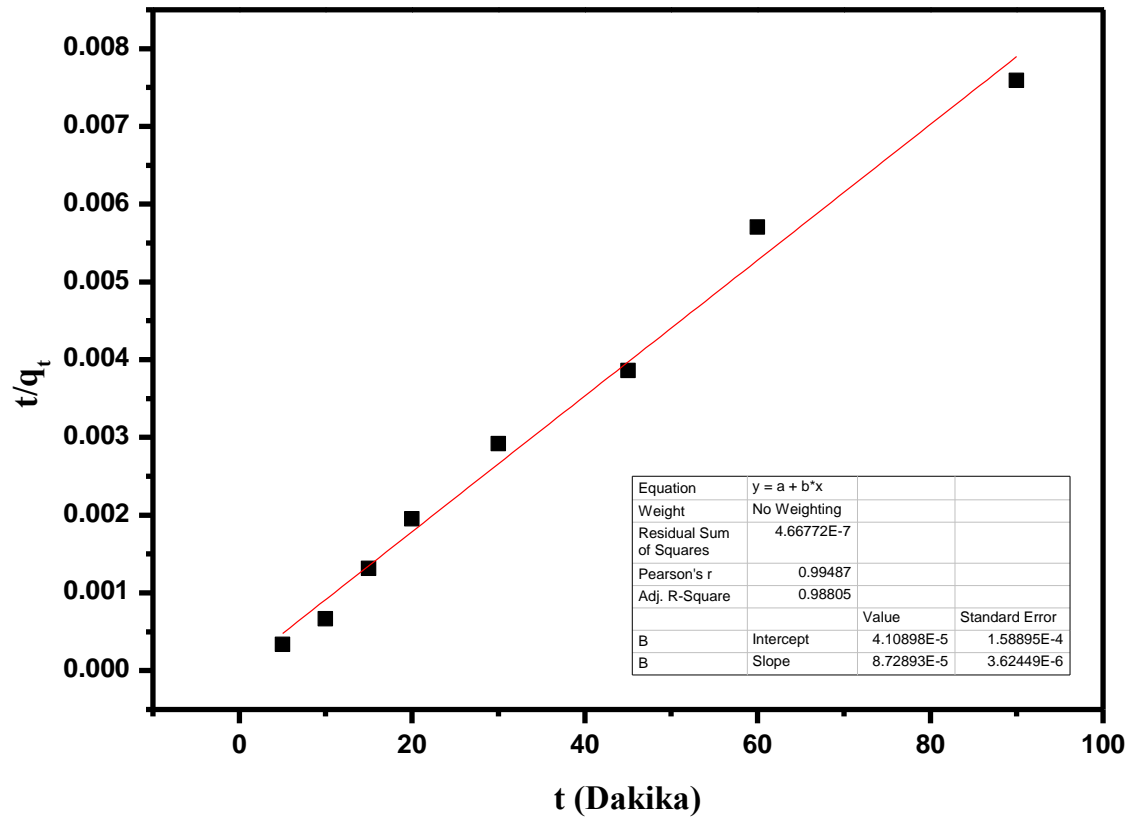
SİMAK için sırasıyla Şekil 4.4.1 Şekil 4.4.3 Şekil 4.4.5 ve 802-SİMAK için ise sırasıyla Şekil 4.4.2 , Şekil 4.4.4 ve Şekil 4.4.6 çizilmiştir.



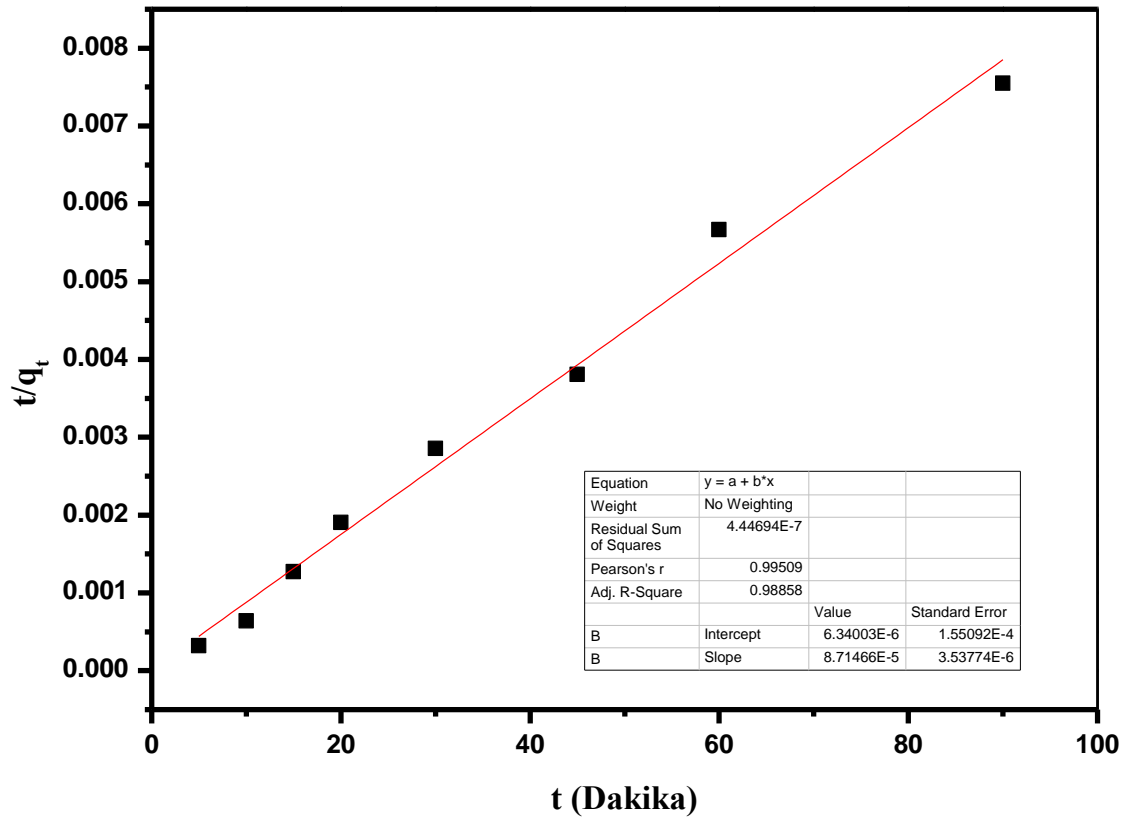
Şekil 4.4.1. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



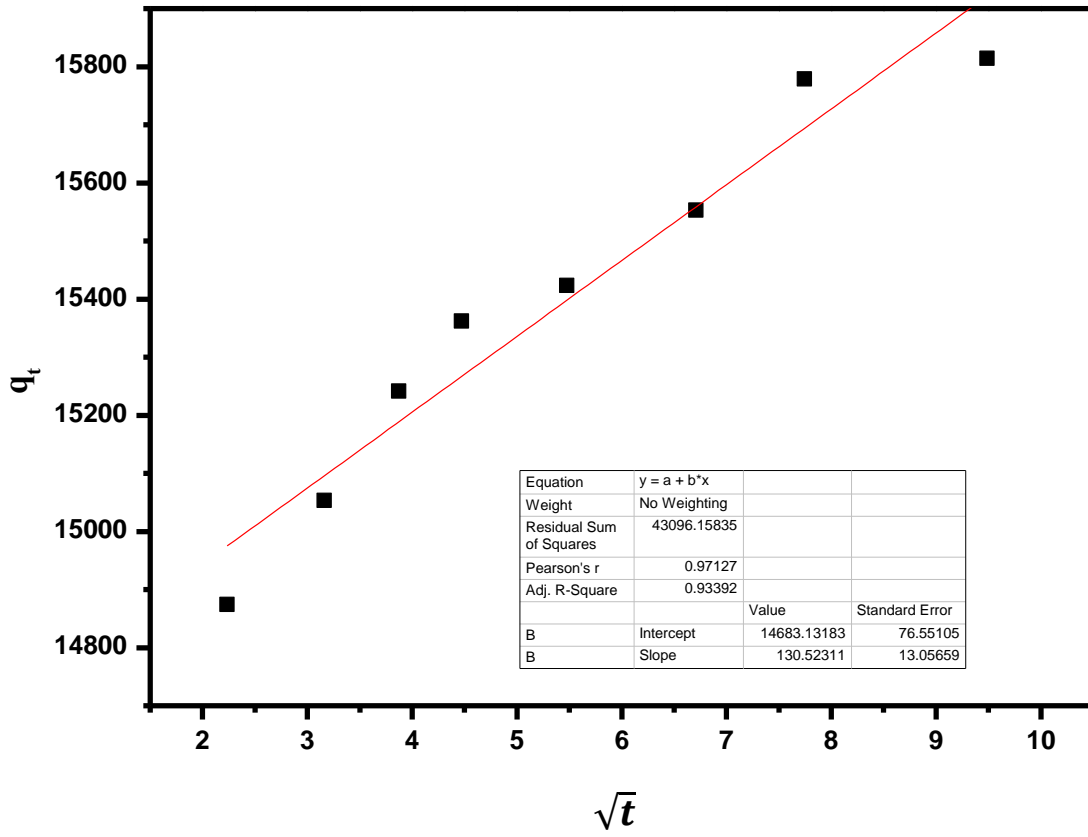
Şekil 4.4.2. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.4.3. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

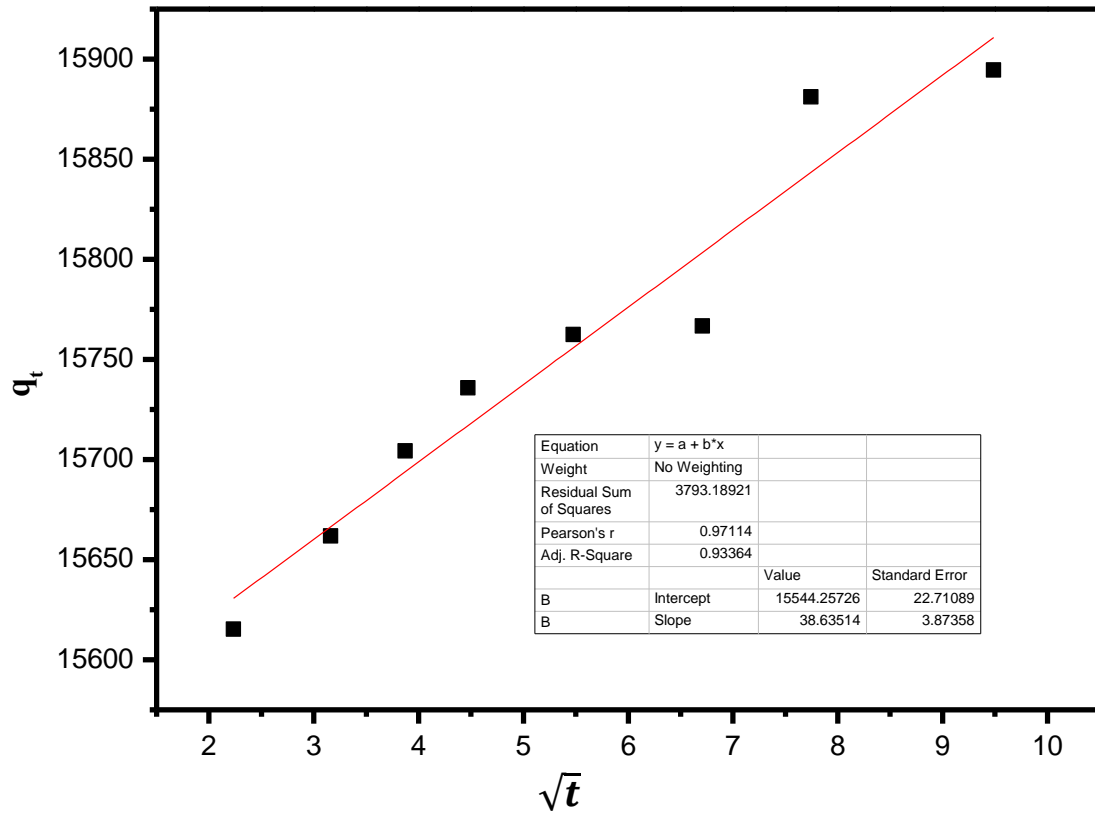


Şekil 4.4.4. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.4.5. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model





Şekil 4.4.6. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

Bu grafiklerden elde edilen kinetik veriler Tablo 4.4.1'te verilmiştir.

Tablo 4.4.1. PY'nin 801-SİMAK ve 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için kinetik veriler

| Adsorban  | 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) | $K_{id}$                             | $C$   | $R^2$ |
| 801-SİMAK | 0,968                                 | 0,0283   | 1188        | 15851       | 0,988                                | $1,85 \times 10^{-4}$ | 11500       | 130,52                               | 14683 | 0,933 |
| 802-SİMAK | 0,919                                 | 0,0028   | 398         | 15904       | 0,988                                | $1,2 \times 10^{-3}$  | 11500       | 38,63                                | 15544 | 0,933 |

Tablo incelendiği zaman PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda  $K_{pf}$  değeri 0.0283 ve  $K_{ps}$  değeri ise  $1,85 \times 10^{-4}$  olarak hesaplanmıştır. Korelasyon değerleri bire yakın olup yalancı ikinci derece kinetik modelinki birinci dereceden büyüktür. Ayrıca deneysel ve teorik hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine ( $q_e$ ) bakıldığında yalancı ikinci derecenin deneysel verilerle uyduğu, yalancı birinci derecenin ise uyuşmadığı görülmüştür. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda  $K_{pf}$  değeri 0,0028 ve  $K_{ps}$  değeri ise  $1,2 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Korelasyon değerleri bire yakın olup yalancı ikinci derece kinetik modelinki birinci dereceden büyüktür. Ayrıca deneysel ve teorik hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine ( $q_e$ ) bakıldığında yalancı ikinci derecenin deneysel verilerle uyduğu, yalancı birinci derecenin ise uyuşmadığı görülmüştür. Tablo 4.4.1'deki korelasyon değerleri ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik teoriye uyduğu söylenebilir. Buda çözeltide çözünen boyar maddenin alımının zamanla değişimi, adsorban yüzeyinde adsorbe edilen çözünen madde miktarı ve dengedeki boya miktarı ile doğru orantılı olduğunu gösterir. PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeline göre incelendiğinde Şeki 4.4.5 ve 4.4.6'da eğrinin başlangıç noktasından geçtiği gözükmemektedir. Bu durumda partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon hızına katkısı olduğu söylenebilir. Her iki adsorban içinde korelasyon değerleri bire yakındır. Buda partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon hızında daha etkili olduğunu gösterir.

#### 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

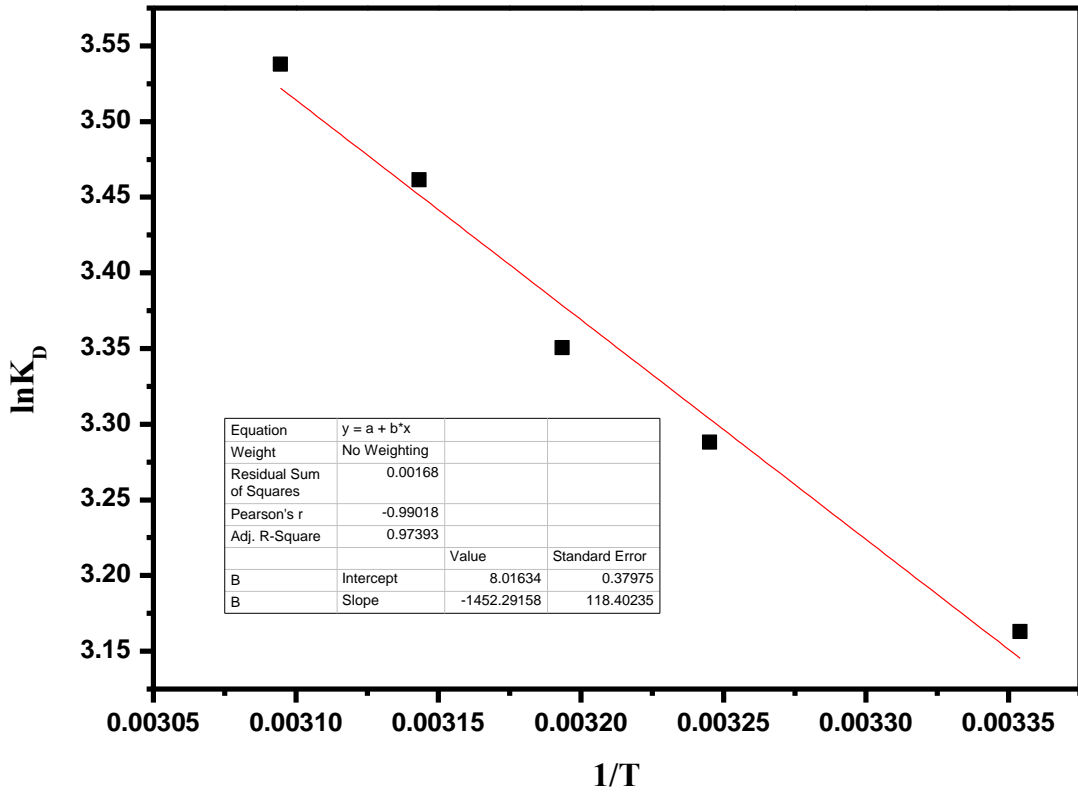
Sıcaklık adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli faktördür. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimleri ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik parametreleri belirlemek gereklidir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad 4.11$$

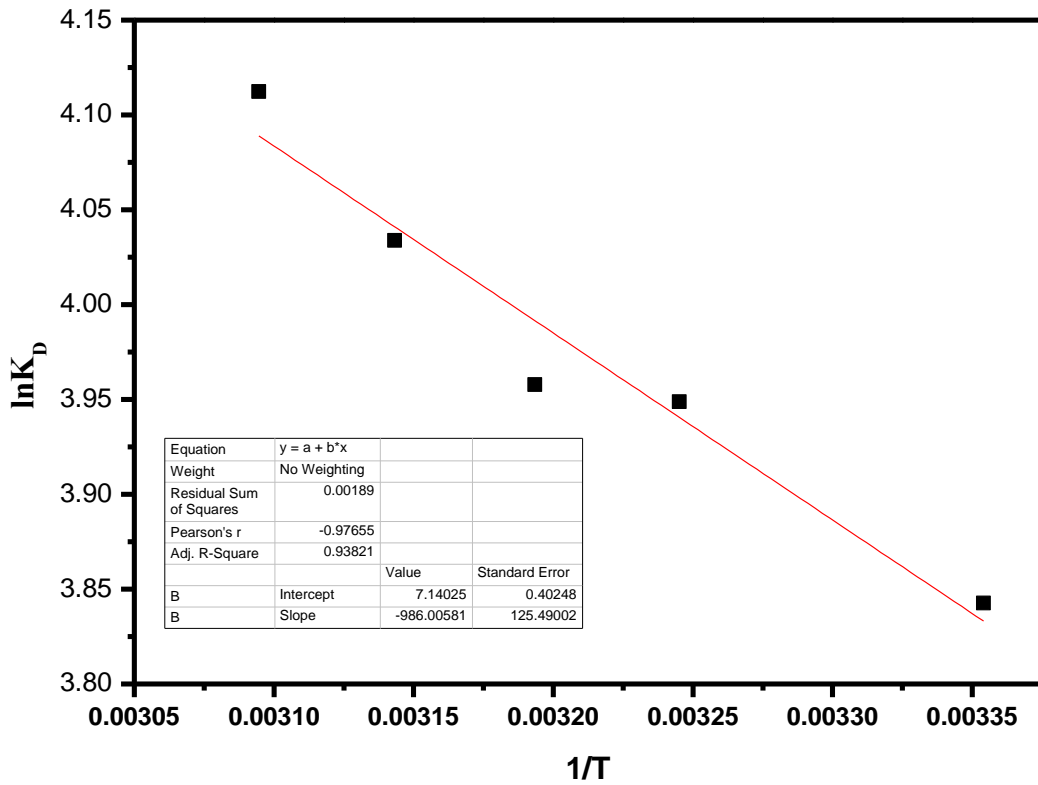
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad 4.12$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 4.13$$

Bu denklemde  $K_d$  termodinamik denge sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $R$  ideal gaz sabitidir. Pyronin- Y'nin adsorban üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için beş farklı sıcaklık kullanılmıştır (25-50 °C). Deneyler 20 ml 5 farklı 24 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 30 mg adsorban ortamında yapılmıştır. 5 farklı sıcaklıkta 45 dakika sonra hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak denklem 4.11 ve 4.12'den Şekil 4.5.1 ve Şekil 4.5.2 çizilmiştir.



Şekil 4.5.1. 800-1 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için  $\ln K_d$  'ye karşılık  $1/T$  grafiği



Şekil 4.5.2. 800-2 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için  $\ln K_d$  'ye karşılık  $1/T$  grafiği

Şekillerden ve Denklem 4.13 kullanılarak hesaplanan termodinamik veriler 801-SİMAK için Tablo 4.5.1 ve 802-SİMAK için ise Tablo 4.5.2 verilmiştir.

Tablo 4.5.1. 800-1 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler

| $T$ (K) | $\Delta G^o$ (J mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^o$ (J.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^o$ (J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 298     | -7796,54                            | 12074,42                            | 66,64  |
| 308     | -8463,01                            |                                     |  |
| 313     | -8796,25                            |                                     |  |
| 318     | -9129,49                            |                                     |  |
| 323     | -9462,72                            |                                     |  |

Tablo 4.5.2. 800-2 PY'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler

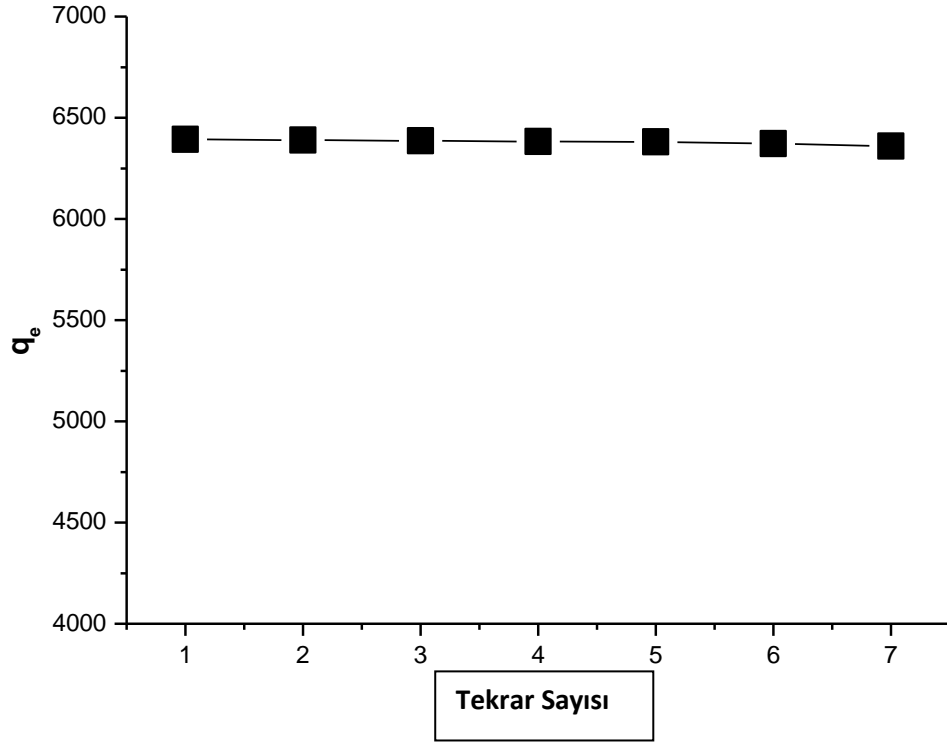
| $T$ (K) | $\Delta G^o$ (J mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^o$ (J.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^o$ ( J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 298     | -9501,58                            | 8197,687                            | 59,36   |
| 308     | -10095,2                            |                                     |   |
| 313     | -10392,0                            |                                     |   |
| 318     | -10688,8                            |                                     |   |
| 323     | -10985,7                            |                                     |   |

Tablo 4.5.1 ve 4.5.2 incelendiğinde  $\Delta G^o$  değerleri negatiftir. Bu da adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinden gerçekleştiği bir indüksiyon periyodu olmadığı anlamına gelmektedir.

Entropinin pozitif olması çözelti ortamında serbest olan boya moleküllerinin entropileri azalarak sıvı fazdan düzenli katı faza geçmesi ve katı yüzeyde birikmektedirler. Yani adsorpsiyon esansında katı / çözelti arayüzeyi arasındaki düzensizlik artmaktadır. Entalpinin pozitif olması ise adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir. Fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon prosesleri ayırt etmede entalpide kullanılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda Entalpi değerleri 40 ile 120 kJ / mol arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonda ise bu değerlerin aşağısındadır. PY'nin adsorbanlar üzerine üzerine adsorpsiyonu için entalpi değerleri 12,074 ve 8,197 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler fiziksel adsorpsiyon sınırları içinde kabul edilebilir.

#### 4.6. Desorpsiyon

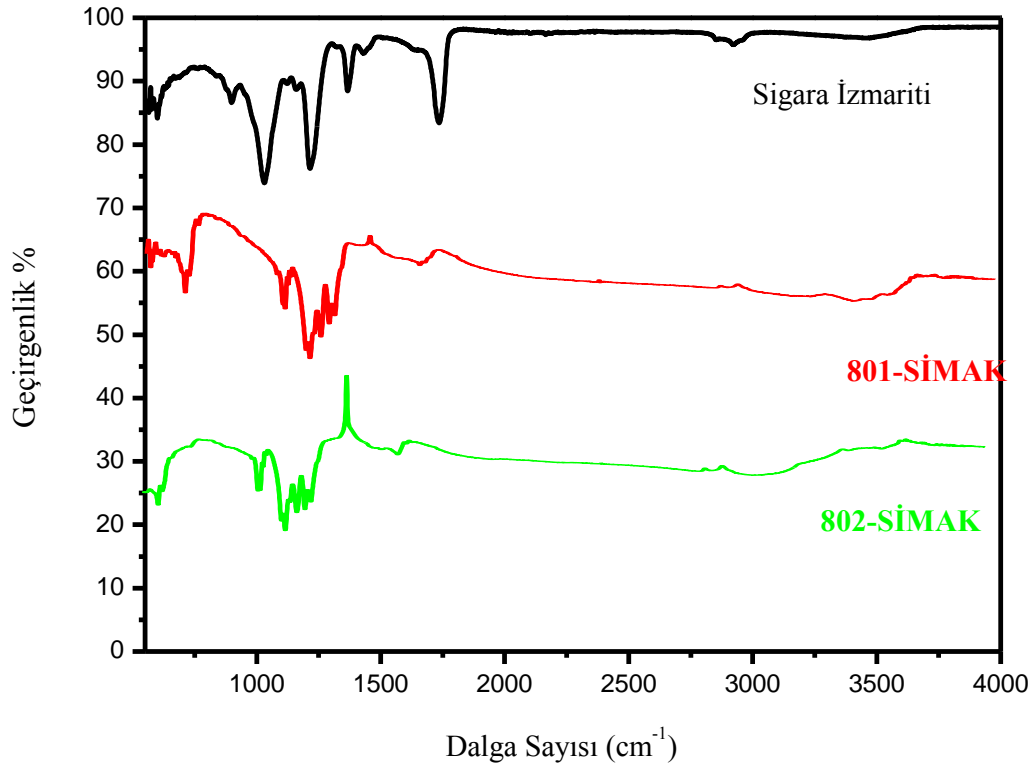
Desorpsiyon deneylerinde 150 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip boyar madde ile 200 mg adsorban kullanılmıştır. 24 saat sonunda adsorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Adsorpsiyon ölçümleri yapıldıktan sonra boyar maddeyi adsorbandan uzaklaştırmak için C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (etanol) + CHCl<sub>3</sub> (kloroform) karışımı kullanılmıştır. Bu işlem birçok kez yapılmış olup şekil 4.6.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.6.1. Tekrar sayısının  $q_e$  'ye karşı grafiği

#### 4.7. SİMAK Karakterizasyonu

Adsorbanların morfolojik özellikleri FT-IR, BET ve VSM (titreşimli Numune Manyetometresi) ölçümleri alınarak incelenmiştir. Sigara izmaritini yakma sonucu meydana gelen değişimler ve Fe atomları ile etkileşip etkileşmediğine FT-IR spektrumları analiz edilerek belirlenmiştir. 801 ve 802 -SİMAK için elde edilmiş FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7.1. 801 ve 802 -SİMAK için elde edilmiş FT-IR spektrumları

Spektrumunda görüleceği gibi kullanılmış sigara izmeritindeki  $1732\text{ cm}^{-1}$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$ ,  $1214\text{ cm}^{-1}$  ve  $1029\text{ cm}^{-1}$  pikler sırasıyla C=O, C-H, C-O-C ve C-O bağ gerilimlerinden gelmektedir. Sigara izmaritnin yakılmasından sonra bu piklerin kaybolduğu gözükmemektedir.  $610\text{ cm}^{-1}$  yeni pik ortaya çıkmıştır. Bu pik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'dün molekülünün Fe-O bağı germe titreşim bant aralığına tekabül etmektedir. Bu pik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'dün molekülünün Fe-O bağı germe titreşim bant aralığına tekabül etmektedir (Aval et. al.2016).

801 ve 802-SİMAK'ın adsorpsiyon kapasitesine etkileyen en önemli faktörlerden biri adsorban yüzeyinin alanıdır. Yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesi genellikle doğru orantılıdır. Yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorbanın adsorplama kapasitesi o kadar büyük olur. Yine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen diğer bir önemli faktörde por çapıdır. 801 ve 802-SİMAK'ın yüzey alanı, por büyüklüğü ve diğer bazı yüzey özellikleri 77 K'de Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analiziyle yapılmıştır.. Analiz sonucu 801-SİMAK ve 802-SİMAK için elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.7.1 ve Tablo 4.7.2' de verilmiştir.

Tablo 4.7.1. Sentezlenen 801- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri

| <b>Parametre</b>                        | <b>Değer</b>                |
|---|-----------------------------|
| Tek nokta yüzey alanı                   | 25,75 m <sup>2</sup> /g     |
| BET yüzey alanı                         | 31,83 m <sup>2</sup> /g     |
| Langmuir yüzey alanı                    | 499,92m <sup>2</sup> /g     |
| Tek nokta adsorpsiyon por hacmi         | 0,056256 cm <sup>3</sup> /g |
| Desorpsiyon ortalama gözenek çapı       | 7,8185 nm                   |
| Adsorpsiyon ortalama por (gözenek) çapı | 7,0688 nm                   |

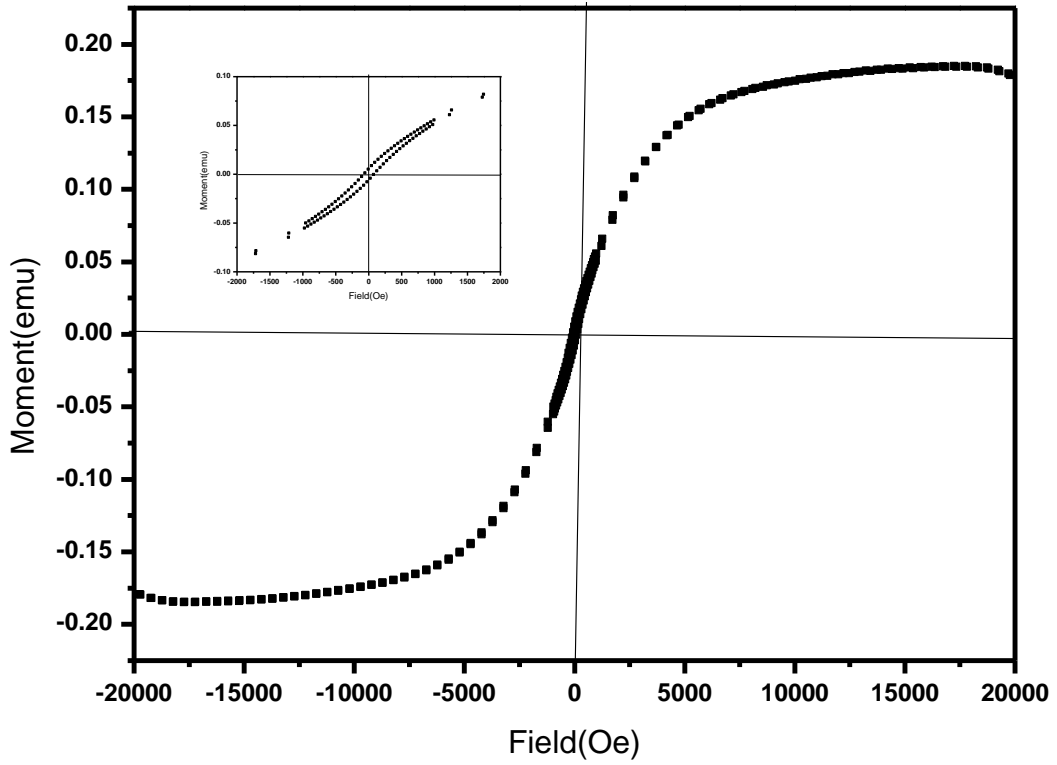
Tablo 4.7.2. Sentezlenen 802- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri

| <b>Parametre</b>                        | <b>Değer</b>                |
|---|-----------------------------|
| Tek nokta yüzey alanı                   | 20,57 m <sup>2</sup> /g     |
| BET yüzey alanı                         | 31,55 m <sup>2</sup> /g     |
| Langmuir yüzey alanı                    | 648,74 m <sup>2</sup> /g    |
| Tek nokta adsorpsiyon por hacmi         | 0,040993 cm <sup>3</sup> /g |
| Desorpsiyon ortalama gözenek çapı       | 5,4966 nm                   |
| Adsorpsiyon ortalama por (gözenek) çapı | 5,1970 nm                   |

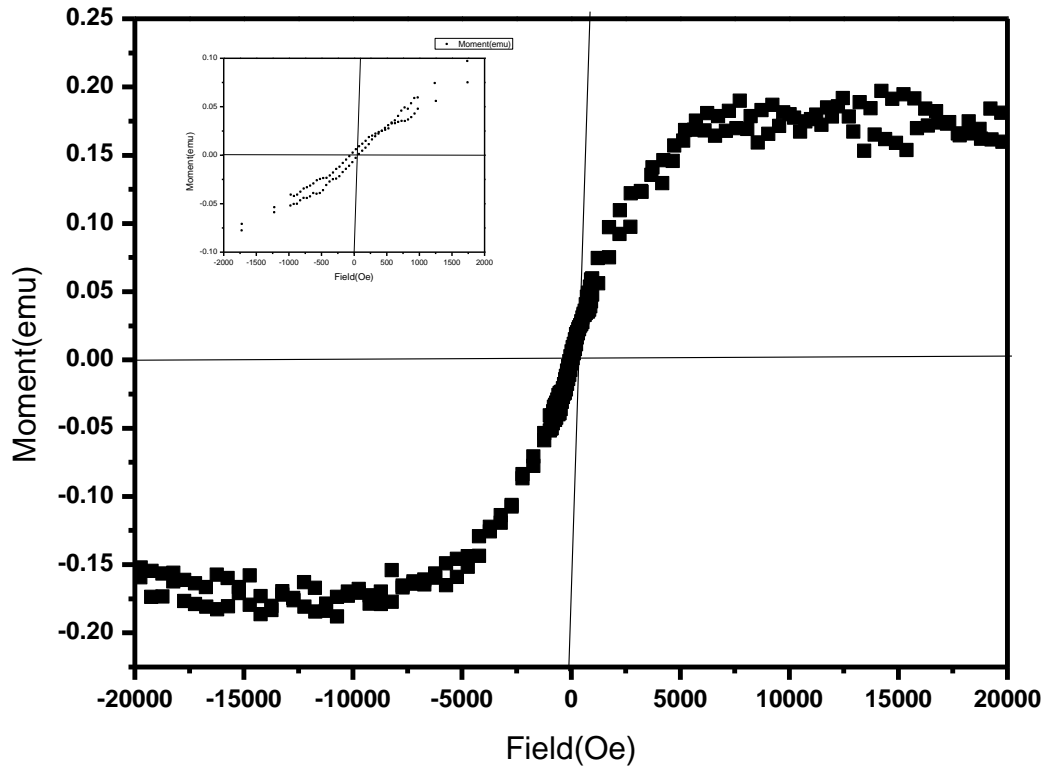
Tablolardan da görüleceği gibi 801 ve 802- SİMAKın BET yüzey alanları sırasıyla 31.83 ve 31.55 m<sup>2</sup>/g'dır . Langmuir yüzey alanları ise yine sırasıyla 499,92 ve 648,74 m<sup>2</sup>/g'dır. Bir adsorbanın aktif karbon olarak değerlendirilebilmesi BET yüzey alanının 500 m<sup>2</sup>/g'dan yüksek olması gerekir (Sricharoenchaikul *et al.* 2008). İki adsorbanın yüzey Langmuir yüzey alanları bu değerden küçük büyük iken BET yüzey alanları küçüktür. Adsorbanların yüzey alanını artırmak için sıcaklığı (800°C ) artırmak veya ortama asit veya baz ajanları koymak gereklidir. Bu durum maliyeti artıracaktır. Yine ikinci olarak adsorbanın içerisinde bulunan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarını azaltılmalıdır. Tablodanda görüldüğü gibi 802-SİMAK'ın langmuir yüzey alanı 801-SİMAK'tan büyüktür. Bu durumda 802-SİMAK'ın manyetik özelliği 801-SİMAK'tan küçük olacaktır. Ancak bir adsorbanın yüzey alanı 200 m<sup>2</sup>/g'dan yüksek ise endüstride kullanılabilir (Doğan *et al.* 2007).



Elde edilen adsorbanların manyetik özelliklerini incelemek için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM) ölçümler alınmıştır. Ölçümlerde kullanılan 801 ve 802-SİMAK'ın miktarları sırasıyla 0.0395 ve 0.069 gram olarak alınmıştır. 801 ve 802-SİMAK için alınan VSM spektrumları sırasıyla Şekil 4.7.2 ve Şekil 4.7.3'de verilmiştir.



Şekil 4.7.2. 800-1 SİMAC için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM ) ölçülen spektrumlar



Şekil 4.7.3. 800-2 SİMAC için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM) ölçülen spektrumlar

Adsorbanların manyetik özellikleri, Şekil 4.7.2 ve Şekil 4.7.3’de gösterildiği gibi manyetik histerezis döngüsü ile değerlendirildi. Bunun için uygulanan manyetik alan kuvvetlerine karşı mıknatıslanma (M) grafiği kullanıldı. Doğunluk mıknatıslanması ( $M_s$ ), kalan ( $M_r$ ), zorlama ( $H_C$ ) değerleri grafiklerden ve kullanılan madde miktarlarından hesaplandı. Kalan ve doğunluk mıknatıslanma oranı ( $M_r/ M_s$ ) parametrelerde yorumlandı. Sonuç olarak 801-SİMAK için doğunluk mıknatıslanması 4,68 emu/g, kalan mıknatıslanma 0,146 emu/g,  $M_r/ M_s$  değeri %3,11 ve zorlanma değeri 76,655 Oe olarak hesaplanmıştır. 802-SİMAK için doğunluk mıknatıslanması 4,87 emu/g, kalan mıknatıslanma 0,0694 emu/g,  $M_r/ M_s$  değeri %1,42 ve zorlanma değeri 58,706 Oe olarak hesaplanmıştır. Doğunluk mıknatıslanması adsorbanların manyetik özelliğe sahip olduğunu gösterdiği gibi adsorbanlar manyetit parçacıklar tarafından sağlanan ferromanyetik özellik göstermiştir. Yine adsorbanlar için  $M_r/ M_s$  oranı % 25'ten azdır. Bu durum adsorbanların süperparamanyetik davranış sergilediği anlamına gelmiş olup adsorban partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrılabilceği ve sonra yeniden kullanılabilceğini gösterir (Bastami et al. 2012).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sigara izmaritinden manyetik aktif karbon sentezlenmiştir. Çevresel kirliliğe yol açan sigara izmaritlerinin filtreleri ayrıştırılarak üzerine değişen oranlarda  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  eklenerek manyetik karıştırıcıda  $40\text{ }^\circ\text{C}$  de 30 rpm de 10 dk karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 1 M 2 ml NaOH eklendi ve manyetik karıştırıcıda  $40\text{ }^\circ\text{C}$  'de 5 dk daha karıştırıldı. Karışım siyah bir kolloide dönünce çelik otoklavdaki sigara izmaritlerinin üstüne eklenildi ve  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ' de 2 saat boyunca etüvde bekletildi. Otoklavdan çıkarılan bu madde biriktirilerek  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{N}_2$  ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı. Elde edilen bu ürün saf su ile yıkanıp saflaştırıldı ve daha sonra  $100\text{ }^\circ\text{C}$  etüvde kurutuldu. Elde edilen 2 farklı ürüne 800-1 SİMAK VE 800-2 SİMAK adı verildi. Bu ürünler adsorpsiyon deneylerinde kullanıldı ve adsorbanların yapısı karakterize edildi.

Pyronin-Y boyar maddesinin SİMAK'lar üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Konsantrasyon sabit tutularak farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon miktarı ölçüldü ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendi. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmak için farklı pH ortamlarında aynı konsantrasyona sahip çözeltiler hazırlanılarak adsorpsiyon ölçümleri yapıldı. Yapılan ölçümlerde yüksek pH ta adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendi. pH adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelerken PY'nin sulu çözeltisinin asidik özellik göstermesi ve SİMAK'ın çözeltilere eklenmesinden sonra çözeltinin pH'ın 7 üzerine çıktığında belirtmek gerekir. Bu değişimden yola çıkarak yüksek pH adsorpsiyon kapasitesini arttırmasını PY'nin asidik ve SİMAK 'ın bazik özellikte olmasıyla açıklayabiliriz. Adsorpsiyonun çok kısa sürede ve hızlı bir şekilde dengeye geldiği gözlemlenmiştir.

800-1 SİMAK ve 800-2 SİMAK karşılaştırıldığında genel olarak adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir fark olmadığı ve birbirlerine yakın adsorpsiyon kapasiteleri olduğu ölçülmüştür. 800-1 SİMAK'ın 800-2 SİMAK' a göre adsorpsiyon kapasitesinin çok belirgin olmasada biraz daha düşük olduğu, bunun yanında 800-1 SİMAK'ın da 800-2 SİMAK' a göre manyetik özelliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aradaki bu

farkın temel kaynağı SİMAK oluşturulurken aktif karbona manyetik özellik kazandırması için eklenen ve manyetik özelliği olan  $Fe_2SO_4$  bileşiğinin 800-1 SİMAK'ta oransal olarak daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonu için korelasyon değerleri her iki izoterm için 1'e yakın çıkmıştır. Freundlich izoterm modelinin korelasyon değeri Langmuir izotermine göre büyüktür. Budurumda adsorpsiyonun çok tabaklı olabileceği önerilmiştir. Ancak  $R_L$  değeri 0 il 1 arasında olması Langmuir izotermi desteklemekte olduğu için iki modelinde adsorpsiyon için uygun olduğu önerilmiştir. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonu incelenen izoterm modellerinde korelasyon değerleri 1'e yakın çıkmıştır. Langmuir izoterm modelinin korelasyon değeri Freundlich izoterm modelinden yüksek bulunmuştur. Yine  $R_L$  değeri 0 il 1 arasındadır. Korelasyon değerleri bir birine yakın olması göz önüne alındığında PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda iki modelinde uygun olduğu fakat Langmuir izoterm modelinin baskın olduğu önerilmiştir.

PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu 3 kinetik modele göre incelenmiştir. PY'nin 801-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modellerin korelasyon değerleri bire yakın olup yalancı ikinci derece kinetik modelinki birinci dereceden büyük çıkmıştır. Ayrıca deneysel ve teorik hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine ( $q_e$ ) bakıldığında yalancı ikinci derecenin deneysel verilerle uyduğu, yalancı birinci derecenin ise uyumadığı görülmüştür. PY'nin 802-SİMAK üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon değeri birinci dereceden büyüktür. Ayrıca deneysel ve teorik hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine ( $q_e$ ) bakıldığında yalancı ikinci derecenin deneysel verilerle uyduğu, yalancı birinci derecenin ise uyumadığı görülmüştür. Korelasyon değerleri ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik teoriye dah fazla uyduğu önerilmiştir. Partikül içi difüzyon modeline göre grafil eğrisi çizgisinin başlangıç noktasından geçtiği için partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon hızına katkısı olduğu görülmektedir. Her iki adsorban içinde korelasyon değerleri bire yakın çıkmıştır. Bu yüzden partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon hızında daha etkili olduğu söylenmiştir.

PY'nin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametreler incelenmiştir. Serbest Gibbs enerjisi pozitif çıkmasından dolayı adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinden olduğu önerilmiştir. Entalpi ve entropinin pozitif çıkmasından dolayı adsorpsiyon olayının endotermik olduğu moleküllerin ise entropileri azalarak sıvı fazdan düzenli katı faza geçtiği önerilmiştir. Desorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyonun tekrarlanabilirlik sayısı oldukça fazla çıkmıştır.

Adsorbanların morfolojik özellikleri FT-IR, BET ve VSM ile ölçülmüştür. 801 ve 802-SİMAK için BET yüzey alanları sırasıyla 31,83 ve 31,55 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Langmuir yüzey alanları 801 ve 802-SİMAK için sırasıyla 499,92 ve 648,74 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanları göz önüne alınarak adsorbanların PY'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına alternatif bir adsorban olarak kullanılabilceği önerilmektedir. Yine manyetik özellikler incelendiğinde  $M_r / M_s$  oranı % 25'ten az olarak bulunmuştur. Adsorbanların süperparamanyetik davranış sergilediği ve adsorban partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrılabilceği önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

Akar, M. (2016). Tekstilde Atık Su Arıtma Yöntemleri. *Denge Akedom Dergisi*, Sayı 1, Tekirdağ.

Akçakal, Ö. (2017). Badem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Lignoselülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 463072 s. 4-16.

Altıntığ, E., Balta, S., Balta, M., ve Aydemir, Z. (2022). Methylene blue removal with ZnO coated montmorillonite: thermodynamic, kinetic, isotherm and artificial intelligence studies. *International Journal of Phytoremediation*, 24(8), 867-880.

Arslan, I., Balcioğlu, I. A., ve Bahnemann, D. W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes and pigments*, 47(3), 207-218.

Attia, A. A., Girgis, B. S., ve Fathy, N. A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies. *Dyes and pigments*, 76(1), 282-289.

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.

Aygün, A. (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Bansal, M., Patnala, P. K., and Dugmore, T. (2020). Adsorption of Eriochrome Black-T (EBT) using tea waste as a low cost adsorbent by batch studies: A green approach for dye effluent treatments. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3, 100036.

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.

Buckley, C. A. (1992). Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. *Water Science and Technology*, 25(10), 203.

Burak, B. (2008). Teknesyum elementinin aktif karbon yardımıyla adsorpsiyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72.

Çınarlı, A., Kızılcıklı, İ., Çalışkan, E., ve Mahramanlıoğlu, M. (2005). Kirletilmiş Toprakta Elde Edilen Adsorbent İle Boyarmadde Uzaklaştırılması. II. *Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*. İstanbul.

Daintith, J. (Ed.). (2008). *A dictionary of chemistry*. OUP Oxford.

Danish, M., and Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.

Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. M., and Sulaiman, O. (2013). Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 418-425.

Dare-Doyen, S., Doizi, D., Guilbaud, P., Djedaini-Pilard, F., Perly, B., and Millié, P. (2003). Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(50), 13803-13812.

Demir, E., ve Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.

Demiral, N. (2008). *Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularının membran teknolojisi ile geri kazanımı* (Master's thesis, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

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

Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., and Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. *Adsorption*, 15, 65-73.

Elmorsi, T. M., Mohamed, Z. H., Shopak, W., and Ismaiel, A. M. (2014). Kinetic and equilibrium isotherms studies of adsorption of Pb (II) from water onto natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5(17), 1667.

Erkey, C. (2011). Thermodynamics and dynamics of adsorption of metal complexes on surfaces from supercritical solutions. In *Supercritical fluid science and technology*, Vol. 1, pp. 41-77.

Erkut, E. (2015). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).

Erkut, E. (2008). *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 39-71.

Essawy, A. A., and Attia, M. S. (2013). Novel application of pyronin Y fluorophore as high sensitive optical sensor of glucose in human serum. *Talanta*, 107, 18-24.

Fil, B. A. (2022). Montmorillonit kili ile basic orange 2 boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(2), 555-566.

Gao, B., Li, Y., Li, Y., and Chen, G. (2018). Treatment of textile dye effluents by - ozonation and activated carbon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 340, 39-48.

Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., and Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*, 746, 141094.

Gultekin, B.C. (2006). Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Temel Terbiye Ders Notu.

Feiqiang, G., Xiaolei, L., Xiaochen, J., Xingmin, Z., Chenglong, G., and Zhonghao, R. (2018). Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 43-54.

Gündoğdu, A. (2010). *Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 217.

Güneysu, S. (2003). *Prina'nın aktif karbon olarak değerlendirilmesi*. İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Türkiye, 69.

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 CO<sub>2</sub> and volatile iodine. *Journal of hazardous materials*, 321, 210-217.

Ilgar, G. (2001). *Kömür Esaslı Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*

Jones, M., and Brown, D. (2019). Treatment of pharmaceutical wastewater by coagulation-microfiltration process. *Water Research*, 156, 1232-1256.

Kapdan, İ. K., ve Kargı, F. (2000). Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24, 161-169

Karıklı, H. (1994). Atık su Arıtma Sistemleri, Uygulamaları ve İşletmeleri Bildiriler Kitabı. TMMOB Makine Mühendisleri Odası yayın no:173 Adana s. 1-13.

Kaykıoğlu, G., Debik, E. (2006). Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi, *Sigma Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006(4), 59-68.



Kocaer, O. F., ve Alkan, U. (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.

Koçak, G. (2011). *Bacillus subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü). Adana, Türkiye, 7.

Köseoğlu, E. (2005). *Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu Ve Sulu Çözülden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Kurmus, H., and Mohajerani, A. (2020). The toxicity and valorization options of cigarette butts. *Waste Management*, 104, 104-118.

Küçük, İ. (2019). *Farklı biyokütlelerden karbondioksit kullanılarak karbon moleküler elek özelliğinde aktif karbon üretimi ve uygulamaları*, İnönü Üniversitesi Doktora tezi, 45-78.

Le-Minh, N., Sivret, E. C., Shammay, A., and Stuetz, R. M. (2018). Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(4), 341-375.

Liu, X., Liu, Y., Wang, D., and Gao, B. (2013). Influence of temperature on the adsorption of reactive dyes by modified rice straw. *Chemical Engineering Journal*, 221, 897-904.

Sevilla, M., and Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289.

Mariana, M., HPS, A. K., Mistar, E. M., Yahya, E. B., Alfatah, T., Danish, M., and Amayreh, M. (2021). Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102221.

Meng, Q., Chen, W., Wu, L., Lei, J., Liu, X., Zhu, W., and Duan, T. (2019). A strategy of making waste profitable: nitrogen doped cigarette butt derived carbon for high performance supercapacitors. *Energy*, 189, 116241.

Mhemeed, A. H. (2018). A General Overview on the Adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, 9(51), 16127-16131.

Özer, A. (2020). *Sarı Alıç Tohumlarından Manyetik Aktif Karbon Üretimi Ve Katyonik Boya Adsorpsiyonu Performansının İncelenmesi* (Yüksek lisans Tezi). Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.

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

Samsunlu, A. (2006). *Atıksuların arıtılması*. Birsen Kitabevi, 2.Baskı, Ankara

Sarıkaya Y. (1993). *Fizikokimya*, A.Ü. Fen Fak., Gazi Kitabevi, Ankara.

Saygılı, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 8(1), 245-252.

Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., ... and Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1), 70-87.

Skopp, J. (2009). Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of Chemical Education*, 86(11), 1341. 1-14.

Smith, J., and Johnson, B. (2020). Removal of organic pollutants from wastewater using electro-activated carbon through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 1211-1220.

Socha, K. (1991). Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-5.

Song, G., Deng, R., Yao, Z., Chen, H., Romero, C., Lowe, T., ... and Baltrusaitis, J. (2020). Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation. *Fuel*, 275, 117921. 1-10.

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.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., and Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.

Ustabaş, E. (2016). *İşlenmiş ve demlenen atık çaydan elde edilen aktif karbonu tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri* (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Uzun, I. (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Wang, J., and Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.

Wang, Z., Xue, M., Huang, K., and Liu, Z. (2011). Textile dyeing wastewater treatment. *Advances in treating textile effluent*, 5, 91-116.

