

T.C.

İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

**YASAL VE BANDROLSÜZ SİGARALARIN VE SİGARA
FİLTRELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE TERMAL
KARAKTERİZASYONLARI VE UYGULAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

YASEMİN AYTAÇ

TEMMUZ 2022

T.C.

İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

**YASAL VE BANDROLSÜZ SİGARALARIN VE SİGARA
FİLTRELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE TERMAL
KARAKTERİZASYONLARI VE UYGULAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

YASEMİN AYTAÇ

DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ DİLA KAYA

İKİNCİ DANIŞMAN

ARŞ. GÖR. DR. ÜMİT NAZLI TÜRK TEN

TEMMUZ 2022

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

Öğrencinin adı soyadı
YASEMİN AYTAÇ

Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı taahhüt ederim.

Danışmanın Ünvanı Adı Soyadı
Dr. Öğr. Üyesi DİLA KAYA

İkinci Danışmanın Ünvanı Adı Soyadı
Arş. Gör. Dr. ÜMİT NAZLI TÜRK TEN

İMZA SAYFASI

Yasemin AYTAÇ tarafından hazırlanan ‘Yasal ve Bandrolsüz Sigaraların ve Sigara Filtrelerinin Yapısal, Morfolojik ve Termal Karakterizasyonları ve Uygulamaları’ başlıklı bu yüksek lisans tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Dila KAYA

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr. Nuriye AKBAY

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Prof. Dr. Nevim SAN

.....

Kurumu: Yıldız Teknik Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 27 / 07 / 2022

ÖNSÖZ

Çalışma süresince her konuda yol gösterici olan, olumlu tavırlarıyla beni cesaretlendiren, bilgi ve tecrübeleriyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan birlikte çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyacağım değerli danışman hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Dila KAYA ve Arş. Gör. Dr. Ümit Nazlı TÜRKTEN'e

Bilgileri ve tecrübeleri ile tez savunmamda bulunun kıymetli jüri üyelerim Prof. Dr. Nevin SAN ve Prof. Dr. Nuriye AKBAY'a

Eğitim öğretim hayatım boyunca bilgisini ve tecrübelerini örnek aldığım tüm hocalarıma

Hayatımın ve tez çalışmamın her aşamasında bana benden fazla inanan, umutsuzluğa kapıldığım zamanlarda bana güven veren, arkamda olduğunu her zaman hissettirerek ilgi ve desteği ile yanımda olan eşim Ferdi AYTAÇ'a

Mekândan ve koşullardan bağımsız olarak varlıklarını daima yanımda hissettiğim, hayata bakış açımı değiştiren ve aidiyet duygusunu en üst seviyede yaşatan küçük kardeşim Ayşe Sare YILDIRIM ve yeğenlerim Zeynep Nisa TEKŞEN ve Uras YILDIRIM'a

Daima benimle gururlanan ve her kararımda arkamda duran, gönülden sundukları manevi desteklerini her daim yaşadığım ve hissettiğim kıymetli aileme

Şükran ve minnetimi sunarım...

ÖZET

YASAL VE BANDROLSÜZ SİGARALARIN VE SİGARA FİLTRELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE TERMAL KARAKTERİZASYONLARI VE UYGULAMALARI

Yasemin AYTAÇ

Yüksek Lisans Tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Dila KAYA

İkinci Danışman: Arş. Gör. Dr. Ümit Nazlı TÜRKTEN

Temmuz, 2022. 123 Sayfa.

Ülkemizde sigara kullanım oranlarının çok yüksek olduğu bilinmektedir. Kullanılmakta olan sigaraların büyük bir kısmı yasal satışı olan ve ülkemiz kurumlarınca denetimden geçen sigaralarken bir kısmı da yurtdışı menşeli, bandrolsüz yani kaçak sigaralardır. Son yıllarda hudutlarımızda ya da şehirlerimizde İl Emniyet Müdürlükleri, Kaçakçılık ve Organize Suçlarla Mücadele şubeleri binlerce paket kaçak sigara ele geçirmektedir. Bu kaçak sigaralar sadece ülkenin gelir kaybına neden olmayıp aynı zamanda halk sağlığı için de tehdit oluşturmaktadır.

Tez çalışmamız kapsamında öncelikle seçilmiş olan yasal ve kaçak sigaraların fiziksel karakterizasyonları yapılmış, daha sonra bunların filtreleri ayrılarak morfolojik ve termal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tezin bir diğer amacı ise ülkemizde her yıl adli işlemlerde ele geçirilen ve imha edilmekte olan binlerce paket sigaranın, kirletici madde uzaklaştırılmasında kullanılabilen işlevsel bir hale getirilmesidir.

Bu tez çalışmasında, yasal ve kaçak sigaraların fiziksel ölçümleri (boy, çap, kütle) yapılmıştır. Daha sonra sigaraların filtreleri ayrılarak iki yöntem ile (öğütülerek ve öğütülmeden) filtre-ZnO kompozitleri oluşturulmuştur. Tüm bu sigara filtreleri ve filtre-ZnO kompozitlerinin FTIR, TGA, Raman, XRD, fotoluminesans, SEM ve BET gibi tekniklerle detaylı karakterizasyonları yapılarak aralarındaki yapısal, morfolojik

ve termal farklar belirlenmiştir. Bu sayede adli vakalarda karşılaşılan sigara numunelerinin farklılıklarının ortaya koyulmasına yardımcı olunması hedeflenmiştir.

Tezin diğer kısmında, farklı oranlarda öğütülmüş ve öğütülmemiş kaçak sigara filtreleri kullanılarak hazırlanan ZnO'lu kompozitler, model kirletici olarak seçilen metilen mavisinin sudan uzaklaştırılması için iki farklı yöntem olan heterojen fotokatalitik degradasyon ve adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Kompozitlerin heterojen fotokatalizör olarak kullanımları degradasyon yüzdeleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Yönteme göre, kullanılan sigara filtresi miktarının dekolorizasyon üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Sigara filtreleri bir karbon kaynağı olarak davrandığından oluşan karbon katkılı ZnO'nun fotokatalitik degradasyon üzerine olan etkisi bu şekilde görülmüştür. Kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin düşük olduğu görüldüğünden adsorpsiyon işlemine sadece öğütülmüş ve öğütülmemiş kaçak sigara filtreleri kullanılarak devam edilmiştir. Hem öğütülmüş hem öğütülmemiş filtrelerin metilen mavisi için yaklaşık %30-40 adsorpsiyon yapabildiği görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi kinetik açıdan değerlendirilmiş ve adsorpsiyon izotermi elde edilerek işlemin mekanizması hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Bu tez çalışması ile ülkemizde ve dünyada kaçakçılıkla mücadele birimlerince el konulan ve imha edilmekte olan sigaraların ekonomik açıdan değerlendirilmesinin de mümkün olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sigara filtresi, kaçak sigara, karakterizasyon, fotokataliz, adsorpsiyon

ABSTRACT

STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND THERMAL CHARACTERIZATIONS AND APPLICATIONS OF LEGAL AND UNBRANDED CIGARETTES AND CIGARETTE FILTERS

Yasemin AYTAÇ

Master Thesis, Department of Forensic Sciences

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Dila KAYA

Second Supervisor: Res. Asst. Dr. Ümit Nazlı TÜRKTEN

July, 2022. 123 Pages.

It is known that smoking rates are very high in our country. While most of the cigarettes in use are legally sold and inspected by our country's institutions, some of them are cigarettes of foreign origin, without banderol, that is, smuggled (illegal) cigarettes. In recent years, Provincial Police Departments, Anti-Smuggling and Organized Crime branches have seized thousands of smuggled cigarettes on our borders or in our cities. These smuggled cigarettes not only cause the country's income loss, but also pose a threat to public health.

Within the scope of our thesis study, physical characterizations of legal and illegal cigarettes were made, and then their morphological and thermal characterizations were carried out by separating their filters. Another aim of the thesis is to make thousands of packs of cigarettes seized and destroyed every year in judicial proceedings in our country, functional for the removal of pollutants.

In this thesis, physical measurements (height, diameter, mass) of legal and illegal cigarettes were made. Then, the filters of the cigarettes were separated and filter-ZnO composites were formed by two methods (with and without grinding). The structural, morphological and thermal differences between all these cigarette filters and filter-ZnO composites were determined by detailed characterization with techniques such as FTIR, TGA, Raman, XRD, photoluminescence, SEM and BET. In this way, it is

aimed to help reveal the differences of cigarette samples encountered in forensic cases.

In the other part of the thesis, ZnO composites prepared using different ratios of ground and unground illegal cigarette filters were used in heterogeneous photocatalytic degradation and adsorption processes, which are two different methods for the removal of methylene blue, which was chosen as a model pollutant, from water. The use of composites as heterogeneous photocatalysts was compared by calculating their degradation percentage. According to the method, it was determined that the amount of cigarette filter used had an effect on decolorization. Since cigarette filters act as a carbon source, the effect of carbon-doping ZnO on photocatalytic degradation was established this way. Since the adsorption properties of the composites were low, the adsorption process was continued using only ground and unground smuggled cigarette filters. It has been observed that both ground and unground filters can do about 30-40% adsorption for methylene blue. The adsorption process was evaluated in terms of kinetics and by obtaining adsorption isotherms, information about the mechanism of the process was obtained. With this thesis, it has been shown that it is possible to evaluate the cigarettes, which are confiscated and destroyed by the anti-smuggling units in our country and in the world, from an economic point of view.

Keywords: Cigarette filter, smuggled cigarette, characterization, photocatalysis, adsorption

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM I.....	1
1. GİRİŞ.....	1
2. SİGARA KAÇAKÇILIĞI.....	10
2.1 Kaçak Sigaraların İmha Yöntemleri.....	13
3. SU ARITMA TEKNİKLERİ.....	15
3.1 Fiziksel Teknikler.....	20
3.2 Kimyasal Teknikler.....	22
3.3 Biyolojik Teknikler.....	23
4. ADSORPSİYON.....	25
4.1 Adsorpsiyon Türleri.....	27
4.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	27
4.1.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	27
4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	28
4.3 Adsorpsiyon Hesaplamaları.....	30
4.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	31
4.4.1 Langmuir izotermi.....	31
4.4.2 Freundlich izotermi.....	32
4.5 Adsorpsiyon Kinetiği.....	33
4.5.1 Yalancı birinci mertebe modeli.....	33
4.5.2 Yalancı ikinci mertebe modeli.....	34
5. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON.....	35
5.1 ZnO.....	38
6. YAPI KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	40
6.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR).....	40
6.2 Raman Spektroskopisi.....	41
6.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....	42
6.4 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	43
6.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü.....	44

6.6 Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi.....	45
6.7 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	45
BÖLÜM II.....	46
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	46
7.1 Materyaller	46
7.1.1 Sigara filtresi (CF)	46
7.1.2 Metilen mavisi (MM)	47
7.1.3 Kullanılan cihazlar	47
7.2 Metotlar	48
7.2.1 Kompozitlerin sentezi	48
7.2.2 Adsorpsiyon	50
7.2.3 Heterojen fotokatalitik degradasyon	51
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	53
8.1 Fiziksel Karşılaştırılma.....	53
8.2 Karakterizasyonlar.....	54
8.2.1 FTIR.....	54
8.2.2 Raman spektroskopisi	58
8.2.3 XRD	60
8.2.4 TGA	63
8.2.5 BET	65
8.2.6 Fotolüminesans (PL) spektroskopisi.....	66
8.2.7 SEM	67
8.3 Adsorpsiyon.....	74
8.3.1 Temas süresi	74
8.3.2 Adsorban miktarı	75
8.3.3 MM başlangıç konsantrasyonu	76
8.3.4 Adsorpsiyon kinetiği.....	78
8.3.5 Adsorpsiyon izotermi	79
8.4 Heterojen Fotokatalitik Degradasyon.....	81
8.4.1 Fotokatalitik aktivite deneyleri	81
8.4.2 MM konsantrasyonu etkisi	87
9. SONUÇ	89
10. KAYNAKÇA.....	92
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Kaçak sigaraların saklama yöntemleri	12
Şekil 2. Tipik bir TGA cihazı bileşenleri (Oğuz, 2007).....	44
Şekil 3. Çalışmamızda kullandığımız filtreler a) yasal sigara filtreleri, b) kaçak sigara filtreleri.....	46
Şekil 4. MM' nin kimyasal yapısı	47
Şekil 5. Sentez düzeneği	49
Şekil 6. Adsorpsiyon uygulamasında kullanılan deneysel düzenek.....	50
Şekil 7. Örnek bir a) UV- Vis Spektrumu ve b) kalibrasyon grafiği	51
Şekil 8. Fotokatalitik degradasyon reaksiyon sistemi	52
Şekil 9. Sigaraların kumpas ile ölçüm gösterimi	53
Şekil 10. Kaçak, yasal sigara filtreleri ve öğütülen kaçak, yasal sigara filtrelerinin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 11. ZnO nanotaniciklerinin ve CF-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumları..	57
Şekil 12. ZnO nanotaniciklerinin ve CFS-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumları	58
Şekil 13. (a) ZnO nanotanicikleri ve CF-ZnO kompozitlerinin, (b) ZnO nanotanicikleri ve CFS-ZnO kompozitlerinin Raman spektrumları	59
Şekil 14. Yasal, kaçak ve öğütülmüş sigara filtrelerinin XRD difraktogramları	60
Şekil 15. ZnO nanotanicikleri ve CF-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları .	61
Şekil 16. ZnO nanotanicikleri ve CFS-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları	62
Şekil 17. TGA cihazı.....	64
Şekil 18. TGA bozunma eğrileri (a) CFS-LCFS, (b) ZnO, 0.6-CFS ve 0.6 CF.....	65
Şekil 19. ZnO, CF-ZnO ve CFS-ZnO kompozitlerinin fotoluminesans spektrumları	67
Şekil 20. Değişik büyütme oranlarında kaçak ve yasal CF'lerin SEM görüntüleri (a) 250x, (b) 1000x, (c) 2000x, (d) 5000x, (e) 20000x.....	68
Şekil 21. Değişik büyütme oranlarında öğütülmüş kaçak ve yasal CF'lerin SEM görüntüleri (a) 250x, (b) 1000x, (c) 2000x, (d) 5000x, (e) 20000x	70
Şekil 22. Değişik büyütme oranlarında ZnO SEM görüntüleri (a) 10000x, (b) 20000x, (c) 50000x, (d) 100000x.....	71
Şekil 23. Değişik büyütme oranlarında öğütülmemiş kaçak 0,06 CF, 0,3 CF, 0,6 CF + ZnO SEM görüntüleri (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 50000x, (e) 100000x	72
Şekil 24. Değişik büyütme oranlarında öğütülmüş kaçak 0,06 CFS, 0,3 CFS, 0,6 CFS + ZnO SEM görüntüleri (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 50000x, (e) 100000x	73
Şekil 25. MM adsorpsiyonunda q ve %adsorpsiyon değerlerinin zamana göre değişimi	75
Şekil 26. CF ve CFS için adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri .	77
Şekil 27. Yalancı birinci mertebe kinetiği.....	78
Şekil 28. Yalancı ikinci mertebe kinetiği.....	78
Şekil 29. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi	80
Şekil 30. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi.....	80
Şekil 31. MM ve CF-ZnO fotokatalizörlerinin UV-vis spektrumları	83
Şekil 32. MM ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin UV-vis spektrumları	86

Şekil 33. CF-ZnO ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin dekolorizasyon yüzdelерinin karşılaştırılması	87
Şekil 34. MM konsantrasyonunun dekolorizasyon yüzdesine olan etkisi	88



TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Sigaraların ölçüm sonucu ortalama ve standart sapma değerleri.....	54
Tablo 2. ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin kristal tanecik boyutu ve (1 0 1) düzlemine ait 2θ değerleri	63
Tablo 3. CF, CFS, 0.06-CF ve 0.06-CFS'ye ait BET parametreleri.....	66
Tablo 4. Tüm adsorbanlar ile 24 saat sonunda MM %Adsorpsiyon değerleri.....	74
Tablo 5. Farklı miktarda CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyon yüzdeleri ve kapasiteleri	75
Tablo 6. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik parametreleri....	79
Tablo 7. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich parametreleri	81
Tablo 8. CF-ZnO ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin dekolorizasyon% değerleri	87

DENKLEMLER

Denklem 1. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplama denklemi	30
Denklem 2. Adsorpsiyon yüzdesi hesaplama denklemi.....	30
Denklem 3. Lineer Langmuir izotermi denklemi.....	32
Denklem 4. Lineer Freundlich izotermi denklemi	32
Denklem 5. Yalancı birinci mertebe hız eşitliği denklemi.....	33
Denklem 6. Yalancı ikinci mertebe hız eşitliği denklemi	34
Denklem 7. Kristal boyut hesaplama denklemi (Scherrer)	43
Denklem 8. MM dekolorizasyon yüzdesi hesaplama denklemi	52



KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif Karbon
CA	Selüloz Asetat
MM	Metilen Mavisi
MO	Metil Oranj
NP	Nanoparçacık
LCF	Yasal Sigara Filtresi
LCFS	Yasal Öğütülmüş Sigara Filtresi
CF	Kaçak Sigara Filtresi
CFS	Öğütülmüş Kaçak Sigara Filtresi
hCF	Kademeli Selüloz Filtresi
CB	Sigara İzmaritleri
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TOİ	Toplam Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
BAT	British American Tobacco
3B	3 Boyutlu
DTA	Diferansiyel Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
FE-SEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer, Emmett, Teller
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared
XRD	X- Işınları Kırınımı
UV-Vis	UV Visible
PL	Fotoluminesans
XPS	X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi

SİMGE LİSTESİ

C_0	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
C_t	Adsorpsiyon işlemi sonucu kalan adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
m	Adsorban kütlesi (g)
V	Adsorbat hacmi (L)
q_e	Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})
q_m	Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg.g^{-1})
q_t	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})
C_e	Denge adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
K_L	Langmuir sabiti (L.mg^{-1})
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich parametresi (mg.g^{-1})
n	Freundlich sabiti
t	Zaman(dk)
k_1	Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)
D	Kristal boyutu
λ	X-ışını dalga boyu ($1.5418 \text{ \AA}$)
λ_{max}	X-ışını maksimum dalga boyu
θ	Bragg açısı
B	θ değerindeki pikin maksimumunun yarısının genişliği (FWHM, radyans)
$A_{664,0}$	MM'nin başlangıç absorbansı,
A_{664}	MM'nin t süresindeki absorbansıdır
ΔH	Entalpi değişimi
R^2	Regresyon katsayısı

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Tütünün ana vatanı olarak da bilinen Amerika’da ilk tütün alışkanlığı dini törenlerinde kokulu bitkilerle birlikte tütün yapraklarını tütsü olarak kullanılmasıyla başlamıştır (Özcan ve Çetin, 2013). İlk tütün bitkisinin keşfi 1519 yılında Amerika’ya giden İspanyollar tarafından gerçekleştirilmiş ve daha sonra yetiştirilmeye başlanmıştır. Tütün öncelikle mısır yapraklarına sararak içilmiştir. Kâğıda sarılmış tütünün ilk hali ise 16.Yüzyıl’da üretilmeye başlanmıştır. Tütün içeren ilk maddelerin Türkiye’ye getirilmesi ise İngilizler tarafından 1594 ve 1603 yıllarında olmuştur (Yerlikaya, 2016). Türkiye’de tütün kullanımı tütün üreten bir ülke olmasının da etkisiyle yüksek orandadır. Dünyada en çok tütün kullanan ülkeler içerisinde onuncu sıradadır. Bu nedenle, ülkemizde sigara kullanımı önemli bir halk sağlığı tehditi olarak değerlendirilmektedir (Türkiye Halk Sağlığı ve Kronik Hastalıklar Enstitüsü (TÜSEB-TÜHKE), 2021).

Küresel Yetişkin Tütün Araştırması 2016 verilerine göre; Türkiye’de 19,2 milyon kişi (%31,6) halen tütün ürünü kullanmaktadır. Bunun %44,1’ini erkekler, %19,2’sini kadınlar oluşturmaktadır. Ülkemizde tütün kullanan 19,2 milyon kişinin 18 milyonu her gün tütün kullanmaktadır (erkeklerin %41,8’i ve kadınların %17,5’i). Bu verilere göre günlük içilen ortalama sigara sayısı 18’dir. 15-34 yaş arasında tütün kullananların %15’i her gün tütün ürünü kullanmaya 15 yaş altında başlamışlardır. Kullanıma 18 yaş ve altında başlayanların oranı %57,5 iken sigaraya ortalama başlama yaşı 17’dir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)’in açıkladığı “Türkiye’de Sağlık Araştırması” verilerine göre her gün tütün kullanan 15 yaş ve üzeri bireylerin oranı 2016 yılında %26,5 iken 2019 yılında artarak %28 olarak kayıtlara geçmiştir. Bu oranın erkeklerde %41,3, kadınlarda ise %14,9 olduğu tespit edilmiştir (Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK, 2020 akt. TÜSEB-TÜHKE, 2021).

Sigarada yaklaşık olarak 7000 adet çeşitli kimyasal bulunmaktadır. Bunun 250'den fazlası zararlı madde ve 69'u kanserojen madde olarak nitelendirilmektedir. Günümüzde ölüm nedenleri arasında tütün ürünleri kullanımı ilk sırada yer almaktadır. En büyük halk sağlığı sorunlarından biri olan tütün salgını, yılda 8 milyondan fazla insanın ölümüne sebep olmaktadır. Bunun 7 milyondan fazlası doğrudan tütün ürünü kullanımından kaynaklanırken, 1,2 milyonu pasif içicilikten kaynaklanmaktadır (TÜSEB-TÜHKE, 2021). Pasif içicilik, ikinci el tütün dumanına maruz kalma, özellikle sigara ve nargile gibi tütün ürünlerin kullanımı esnasında çıkan dumana maruz kalmadır (WEB1). İkinci el duman maruziyetinin de olumsuz sağlık sonuçlarıyla ilişkilendirildiği hatta ölümcül olabileceği görülmektedir. Dünya üzerindeki çocukların her yıl 65 000'i pasif içiciliğe bağlı hastalıklar nedeniyle ölmektedir (WEB2).

Dünyanın her yerinde tütün; çiğneme, pipo, enfiye, puro, sigara nargile ve elektronik sigara olarak kullanılmaktadır. Ancak sigara olarak kullanımı en yaygın şeklidir. Tütün ve tütün ürünleri içeriğindeki nikotinden dolayı kişilerde bağımlılık yapma özelliğine sahip olduğu için kullanımının önlenmesi ve farkındalığın artırılması son derece önemlidir. Farkındalığı artırmak için Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), toplumda tütünün zararları konusunda çeşitli bilgilendirici ve yönlendirici çalışmalar ve aktiviteler yapmaktadır (TÜSEB-TÜHKE, 2021). Ülkemizde de tütün ve tütün ürünlerinin kullanımının önlenmesi amacıyla birçok devlet politikası uygulanmaktadır. Bunların başında vatandaşı caydırmak için sigaraya yüksek vergi uygulanması sayılabilir. Tütün endüstrisi ve diğerleri, genellikle yüksek tütün ürünleri vergilerinin vergi kaçakçılığına yol açtığını söylemektedir (WEB3).

Vergilerin yüksek olması sebebiyle, sigaranın daha ucuz olan ülkelere daha pahalı ülkelere sigara kaçakçılığı yapılmaktadır. Tütün kaçakçılığı, tütünü ucuza mal etmek, sigarayı daha uyguna satmak, dolayısıyla tüketime teşvik ederek hastalık yükünün artmasıyla ciddi bir sağlık sorunu haline gelmektedir. Kaçakçılık büyük ve karmaşık bir yasadışı ticarettir. Dünya çapında uluslararası sigara ihracatının üçte birini kapsamaktadır (Joossens ve Raw, 2000). Kaçakçılık, beraberinde devlet gelirinde de büyük kayıp, sağlık harcamalarında artış ve azalan verimlilik oluşturmaktadır. Kaçakçılık sorununu çözmek üzere uluslararası düzeyde sigara geçişini kontrol

etmeye yönelik eylemler gerçekleştirilmektedir (Saraçoğlu ve Öztürk, 2020; Joossens ve Raw, 2000).

Sigara dumanı, değişkenlik gösteren karmaşık bir kimyasal yapıya sahiptir. İçeriğinde birçok kimyasalın devamlı değişim gösterdiği zehirli bir karışımdır (Mola, Harrum ve Branton, 2008). Sigara dumanı, parçacık ve gaz olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Hem buhar hem de partikül fazlarında bulunan aerosol bir karışımdır (Branton, Lu ve Schüth, 2009). Tütün kullanımında yanma tepkimeleri sonucunda açığa çıkan, zehirli ve kansere sebep olan farklı tür maddeleri içinde barındırmaktadır. Tütün kullanımı kardiyovasküler ve solunum yolu hastalıkları, 20'den fazla farklı kanser türü veya alt türü ve diğer birçok zayıflatıcı sağlık durumu için önemli bir risk faktörüdür (WEB2). Sigara şirketlerinin 1950'lerin başındaki "akciğer kanseri korkusuna", filtre uçlu sigaraların tasarımına ve pazarlanmasına büyük önem verdikleri görülmektedir. Sigara yakılması sırasında çıkan zararlı maddelere istinaden sigara tüketicileri söz konusu olduğunda, sigaranın ucunda yer alan endüstrinin 'filtre' dediği şey, sigara içen kişinin vücuduna giren zararlı duman bileşenlerini azaltması anlamına gelmektedir (Harris, 2011). Sigara içenlerin arzuladıkları gibi katran, nikotin ve gazların sağladığı temel tadını kaybetmeden hem memnuniyeti korumak amacıyla hem de insan sağlığı için istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak için sigara filtresi tasarımları da değişiklik göstermiştir. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri de sigara filtrelerine uygun adsorbanların eklenmesidir (Sasaki, Matsumoto ve Yamashita, 2008; Harris, 2011). Genel itibarıyla kullanılan filtreler selüloz asetat yapısında olup günümüzde dünyanın her yerinde satılan sigaraların %95'inden fazlası bir selüloz asetat (CA) filtresi içermektedir. Duman partikül fazı bu filtre ile mekanik olarak filtrelenmektedir (Branton ve Bradley, 2010). Bunun dışında buhar fazının adsorbanı olarak etki gösteren aktif karbon (AC) gibi uygun bir adsorban kullanılarak seçici olarak da filtrelenme sağlanabilmektedir (Branton, Lu ve Schüth, 2009). Selüloz ve türevleri, kapsamlı kaynaklar, mükemmel biyolojik bozunabilirlik ve etkili yenilenebilirlik nedeniyle birçok alanda kullanılagelmiştir. CA en önemli selüloz esterlerinden biridir ve mükemmel kapsamlı özellikleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. CA ayrıca membran, plastik, sanat eserleri ve kıyafet endüstrisinde kullanılmaktadır (Zhang ve diğerleri., 2020).

Dünyada tüketimi bu denli yüksek olan sigaraların selüloz asetat yapısındaki filtreleri farklı amaçlar için de kullanılabilir. Bunlardan en dikkat çekici olan uygulamalardan bazıları atık sigara filtreleri ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon teknikleri (Das, Barui ve Adak, 2020) ve adsorpsiyon (Zamel ve Khan, 2021) gibi çalışmalardır. Bu çalışmalarda filtreler genellikle farklı bir malzeme ile kompozit oluşturmaya dayanır ve kullanım alanları solar enerji için fototermal malzeme üretimi (Sun ve diğerleri, 2019), Fenton Prosesi ile boya degradasyonu (Glugoski, Cubas ve Fujiwara, 2016), yağ-su ayrımı (Liu ve diğerleri, 2015), CO₂ adsorpsiyonu (Roy ve diğerleri, 2022) gibi çok farklı alanda uygulamaları bulunmaktadır. Bu gibi çalışmaların önem kazanmasının başlıca sebebi ucuz ve bol bulunan bir malzeme ile yeşil uygulamalar yapılması ve özellikle temiz su kaynaklarına olan ihtiyaçtır.

Dünya üzerindeki en değerli ve en çok talep edilen doğal kaynaklardan biri olan su kaynakları temiz ve güvenli olmalıdır. Aksi takdirde su kıtlığı meydana gelebilir. Son birkaç yılda, hızlı nüfus artışı ve endüstriyel büyümenin artması nedeniyle içme suyuna olan talep gittikçe artmaktadır. Bu endüstriler ve ürünleri; toprağı, havayı ve su kaynaklarını insan hayatını etkileyecek ölçüde kirletmiştir. Bununla birlikte, tarımsal faaliyetlerde özellikle gübre ve pestisit, endüstriyel faaliyetlerde ise antibiyotik, boya ve ağır metal kullanımı nedeniyle yeraltı ve yüzey sularının kalitesi bozulmaktadır (Ahmad ve Danish, 2017; Tan, 2006).

Özellikle tekstil endüstrisi su kirliliğine en fazla sebep olan sektör olup, bunu boya, kağıt, deri ve baskı endüstrileri izlemektedir. Tekstil endüstrisi aynı zamanda yüksek su, yakıt ve kimyasal tüketimi ile karakterizedir ve tekstil atık sularıyla ilişkili birçok çevre sorunu meydana gelmektedir (Rosa ve diğerleri, 2015). Su kirliliğine neden olan birincil ajanlar genel olarak tekstil ve kozmetik endüstrilerinden gelen boyalar gibi endüstriyel atıklar ve otomobil imalatından ve elektrik endüstrilerinden gelen ağır metal iyonları olmuştur (Gopinath ve diğerleri, 2020).

Boya, atık suda görülen ilk kirleticidir ve çok az miktarda suda bulunması bile görünür kılmaktadır (Crini ve Badot, 2008). Asidik, bazik, dispers, reaktif, azo, antrakinin ve diazo boyalar olmak üzere boyalar kromofor yapılarına göre sınıflandırılmaktadır (Pavithra ve diğerleri, 2019). Boyalar sadece sudaki ekolojiyi değil, insanlar ve diğer hayvanların da hayatını tehdit etmektedir. Suların kirlenmesi

uzun süreli ve ölümcül etkiye neden olabilmektedir (Mashkoor ve Nasar, 2020a). Günümüzde sayıları 100000'i aşan boyar maddelerin yılda 7.105 ton kadar üretildiği bilinmektedir. Farklı endüstrilerin atığı olarak sulara bırakılan boyar maddelerin miktarı tam olarak bilinmese de sadece tekstil sanayiinde yıllık 100 ton kadar boyar madde atığının olduğu bilinmektedir (Kaya, 2016). Küresel su kıtlığı ile ilgili olarak, tekstil endüstrisindeki atık suların arıtılması ve geri dönüştürülmesi, yükün bir kısmının hafifletilmesine yardımcı olabilir; bu nedenle, tekstil suyunun yeniden kullanım süreçlerinde sürekli iyileştirme arayışı esastır (Rosa ve diğerleri, 2015).

Boyalar genel olarak; kumaş, kağıt, deri ve diğer nesnelerin bir alt tabakaya renk geçişi için kullanılan organik bileşik veya karışım olarak kabul edilmektedir. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreleri etkilemektedir (Tan, 2006). UV spektrumundan, kromofor ve konjuge sisteme sahip, elektron rezonansı sergileyen, oksokrom içeren, substrata kendini bağlama özelliği bulunan ve suda çözünen özellikleri bulunmaktadır. Renklendiriciler esas olarak ürünü çekici kılmak için ve yiyeceklerde iştah açıcı olarak kullanılmaktadır (Pavithra ve diğerleri, 2019). Metilen mavisi (MM) de çeşitli endüstrilerde kullanılmakta olan boyalardan bir tanesidir.

Katyonik bir tiyazin boyası olarak MM kimyasal indikatör, kimyasal analizler (sülfid analizi), suda yüzey aktif madde analizi ve biyolojik boyalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Baskı ve boyama endüstrilerinin süreçlerinde büyük miktarda organik boya atıksu üretilir. Boya atıksuları, büyük deşarj, yüksek kromatiklik, yüksek organik madde konsantrasyonu ve zayıf biyobozunurluk gibi özelliklere sahiptir (Kuang, Zhang ve Zhou, 2020).

Atık suda boya bulunması, suyun geleneksel yöntemlerle arıtılmasını etkili olmamaktadır. Kirleticilerin sulardan temizlenmesi biyolojik, kimyasal, biyolojik ve hibrid yöntemler uygulanarak gerçekleşmektedir. Boya giderimi için atık su arıtmada adsorpsiyon, oksidasyon ozonlama, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve flokülasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılır. Ancak, boya gibi kompleks bileşikler uzaklaştırmak için tek bir arıtma yöntemi yeterli olmadığına hibrit proses uygulamaları da denenmektedir (Geed ve diğerleri, 2019).

Fiziksel yöntemler organik kirleticileri başka bir faza taşıyarak ikinci bir renk kirliliği oluştururlar. Biyolojik yöntemlerse dayanıklı yapıya sahip boyarmaddeleri dekolorize ve degrade etmeye karşı aktif değildir. Kimyasal yöntemlerde ise klorlama ve ozonlama, uygulama maliyetlerinin yüksek olması ve yalnızca bazı organik kirleticileri bozunmaya uğratmasından dolayı organik kirleticileri gidermede fazlaca kullanılmamaktadır (Özel, 2019). Arıtma yöntemleri, flokülasyon, membran filtrasyonu, ileri oksidasyon, ozonlama, fotokataliz, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyolojik bozunma, ters osmoz, biyosorpsiyon ve enzimatik bozunma gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemleri içermektedir. Ayırma işlemi, güç bir işlem olduğu için uygun malzeme ile yöntemin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Özellikle endüstriyel ölçüde bakıldığında pahalı bir işlemdir. Geleneksel yöntemlerin (mekanik ayırma, filtrasyon, flokülasyon, pıhtılaşma ve kimyasal arıtma veya dezenfeksiyon) bazıları hala önemini korusa da karmaşık ve ekonomik olmamasından dolayı daha verimli ve basit boya atık su arıtma yöntemleri aramak gerekmektedir (Jadhav ve diğerleri, 2019; Kuang ve diğerleri, 2020).

Adsorpsiyon yöntemi, diğer arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, yüksek verim, düşük maliyet, basit çalışma ve toksik maddelere karşı duyarsız olması gibi avantajları nedeniyle diğer boya atık su arıtma teknolojilerine göre daha üstün kabul edilmektedir (Kuang ve diğerleri, 2020). Adsorpsiyon, ayrılmak istenen maddenin adsorban üzerinde tutunmasıyla gerçekleştirilmektedir. Yüzeylerindeki aktif bölgelerde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorbanlar; adsorpsiyon kapasitelerine, yapılacak işlemin türüne, ortam özelliklerine, uygulanabilirliğine, modifiye edilebilirliğine, tekrar kullanılabilirliğine ve maliyetine göre farklı şekillerde tercih edilebilirler. En çok tercih edilen adsorban pek çok doğal malzemenin yakılmasıyla elde edilebilen aktif karbondur. Fakat aktif karbon eldesi yüksek sıcaklık ve süre gerektirdiğinden ekonomik açıdan uygun olmadığı için buna alternatif olarak zeolitler, kompozit malzemeler, biyosorbentler ve polimerik malzemeler, adsorban olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon etkinliğinin artması için hem mevcut kullanılan adsorbanlar geliştirilmelidir hem de yeni adsorbanlar sentezlenmelidir (Kaya, 2016).

Dünya çapında oldukça ilgi gören bir çevre sorunu olması sebebiyle atık sular üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Zhang ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları

çalışmada atık sigara filtreleri ferrik nitrat çözeltisinde bekletilmiş ve karbonizasyon yöntemi ile gözenekli karbon/ Fe_3O_4 kompozitleri oluşturularak boyaları adsorbe etmek için kullanmışlardır (Zhang ve diğerleri, 2020). Atık sigara filtreleri, Fe_3O_4 üretimi için karbon kaynağı olarak kullanılarak karbonizasyondan sonra kalan gözenekli karbon, hazırlanan numunelerin iyi bir adsorpsiyon özelliğine sahip olmasını sağlamıştır. Farklı sıcaklıkların Fe_3O_4 oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda, karbonizasyon sıcaklığının gözenekli karbon/ Fe_3O_4 kompozitlerinin morfolojisi ve gözenek yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. (Zhang ve diğerleri, 2020). Burada, gözenekli karbon/ Fe_3O_4 sentezinin, atık sigara izmaritlerini karbon kaynağı olarak kullanarak düşük maliyetli bir yol ve çevrenin korunması için faydalı bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozitin, organik boyaları adsorbe etmek için de oldukça uygun bir aday olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada, denge adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve adsorpsiyon hızının, başlangıç metil oranj konsantrasyonunun artmasıyla arttığı da görülmüştür (Zhang ve diğerleri, 2020).

Xie ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları çalışmada ise atık sigara filtrelerinden yüksek katma değerli ürünler geliştirerek çevreyi koruma ve geri kazanım sağlanması amaçlanmıştır (Xie, Asoh ve Uyama, 2020). Geri dönüştürülmüş CF deasetilasyon ile selüloz filtreye çevrilmiştir. Bunun sebebi olarak selüloz asetatın biyolojik olarak parçalanabilirliği olmaması ve bazı çözücülerde çözünmemesini göstermişlerdir. Elde edilen filtre üzerinde altın nanoparçacıkları sabitlenmiş ve hem 4-nitrofenol (4-NP)'nin hem de sudaki boyaların (metilen mavisi MM ve metil oranj MO) bozunması akışlı katalitik reaktörde incelenmiştir. Bu çalışma, atık CF'ye dayalı akışlı katalitik reaktör hazırlamak için temiz ve kolay bir yöntem sağlamış ve su arıtımı için büyük bir potansiyel sunmuştur (Xie, Asoh ve Uyama, 2020).

De Fenzo ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada yine çok sayıda sigara izmaritlerini geri kazanmak için analiz etmişlerdir (De Fenzo, Giordano ve Sansone, 2020). Bu çalışmada atılan sigara izmaritlerinden selüloz asetat (CA) liflerinin yeni, düşük maliyetli, basit ve verimli bir ekstraksiyon yöntemi değerlendirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi, suda yıkama ve ardından etanolde bazı yıkamalardan oluşan iki aşamalı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen CA örnekleri fırında kurutulmuştur. Çıkarılan ve saflaştırılan selüloz asetatın kalitesi ve

özellikleri, sigara izmaritleri için kullanılan saf selüloz asetat lifi ile karşılaştırılmıştır (De Fenzo, Giordano ve Sansone, 2020). Rapor edilen verilere dayanarak, geri kazanılan CA'da metallerin ve ağır metallerin varlığını veya yokluğu da araştırılmıştır. Sonuçlar, yüksek konsantrasyonlarda ağır metal ve metal bulunmadığını (cihazın tespit limiti, 0,01 mg/L'den düşük) kaydetmiştir, sadece 0,04 ppm titanyum tespit edilmiştir. Bunun da filtreye beyaz rengi veren TiO_2 'den kaynaklandığı bilinmektedir. Geri kazanılan CA'nın, kullanılmayan CA ile aynı kimyasal, termal özelliklere sahip olduğunu, saflaştırma yönteminin malzeme özelliklerini değiştirmedğini göstermişlerdir (De Fenzo, Giordano ve Sansone, 2020).

Lima ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada ise inert gaz kullanmadan düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon yoluyla sigara izmaritlerinden hidrokömür (hidrokarbon) sentezi analiz edilmiştir (Lima ve diğerleri, 2018). Selüloz asetat ve kağıttan oluşan filtreler öğütülmüş ve yüksek sıcaklığa tabi tutulmuştur. Bu çalışmada, inert gaz olmadan düşük sıcaklıklarda hidrokömürlerin sentezine odaklanılmıştır. Çözelti pH, kinetik ve adsorpsiyon dengesi değerlendirilirken, işleme süresi (48 ve 72 saat) ve numuneler MM'nin sulu ortamlardan adsorpsiyon işlemlerinde etkin kullanımı da değerlendirilmiştir. MM'nin uzaklaştırılması için malzemenin işlem süresi ve uygulanabilirliği de incelenmiştir. Aktifleştirilmiş numunelerde adsorbe edilen MM miktarı, aktif olmayan kömürlere göre yaklaşık üç kat daha fazla bulunmuştur. Elde edilen kinetik veriler ise işlemin yalancı ikinci dereceden ve Elovich modellerine uygun olduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler ise ($\Delta G^\circ < 0$) MM adsorpsiyon işleminin kendiliğindenliğini ve endotermik yapısını ($\Delta H^\circ > 0$) göstermiştir. Pozitif entropi değerleri ($\Delta S^\circ > 0$), adsorban-adsorbat çekim kuvvetlerinin etkinliğine bağlı olarak yüksek adsorpsiyon afinitesini göstererek, çözelti-katı arayüzlerinde artan düzensizlik görülmüştür (Lima ve diğerleri, 2018).

Glugoski ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada toksik atıkların oluşumu ve katı atık bertaraf edilmesi için ciddi çevresel iki sorunun çözümüne katkı sağlamak amaçlanmıştır (Glugoski, De Jesus ve Fuijwara, 2017). Çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyaları parçalamak amacıyla kaçak sigara filtrelerinin geri dönüşümü değerlendirilmiştir. Kaçak sigaraların filtreleri

yüzeylerinde Fe^{3+} immobilizasyonu ile geri dönüştürülmüştür. Elde edilen malzeme karakterize edilmiş ve Fenton reaksiyonu ile Reaktif Siyah 5 boyasının bozunması için en uygun koşulların, 100 mg/L^{-1} hidrojen peroksit çözeltisi içinde pH 3.0'da 1 g malzeme kullanılarak elde edildiği görülmüştür. Malzeme, Reaktif Siyah 5 boya bozunma işleminde çok iyi derecede performans göstererek 60 dakikada %99,09 boya parçalanmıştır. Boya bozunması pH 7.0'da %72,67 olmuştur, bu da hazırlanan materyalin 3.0'dan daha büyük pH değerlerinde hidratlı Fe^{3+} oksit çökmesi meydana gelmeden kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, malzeme bozunma çalışmasından sonra katalitik aktivite kaybı göstermemiştir (Glugoski, De Jesus ve Fuijwara, 2017).

Bu tezde başlıca iki amacımız bulunmaktadır. Bunlardan ilki ülkemizde çeşitli yollarla satılmakta olan yasal ve bandrolsüz sigara ve bunların filtrelerinin karşılaştırmalı fiziksel, morfolojik ve termal karakterizasyonları ve uygulamalarının yapılmasıdır. Buradan elde edilecek farklılıklarla yurtdışı menşeli sigaraların zararlı olabilecek yönleri hakkında bilgi sahibi olunması ve mümkünse iki tür sigaranın (yasal ve bandrolsüz) birbirinden ayrımının yapılabilmesine katkıda bulunması amaçlanmaktadır. İkinci amaç ise, kullanılmamış sigaralardan elde edilen filtrelere uygulanacak çeşitli işlemler sonucunda metal oksit kompozit malzemelerin hazırlanmasıdır. Bunun için bandrolsüz sigaraların filtreleri ayrılarak, filtrenin öğütülmüş ve öğütülmemiş halleri kararlı yapıya sahip metal oksit (ZnO) ile muamele edilmiştir. Bu kompozit malzemeler adsorpsiyon ve fotokataliz işlemleri ile boyar maddenin sudan uzaklaştırılması için uygulamalarda kullanılmıştır.

Filtrenin selüloz asetat yapısıyla atık sudan boyayı adsorbe etmek amaçlanmıştır. ZnO ile kompozit haline getirilerek fotokatalitik uygulamalar için de kullanılabilir hale getirilmiştir. Tez çalışmamız kapsamında ülkemizde her yıl adli işlemlerde ele geçirilen ve imha edilmekte olan binlerce paket sigaranın, kirletici madde uzaklaştırılmasında kullanılabilen işlevsel bir hale getirilmesi amaçlanmaktadır.

2. SİĞARA KAÇAKÇILIĞI

Sınır dışına yapılan sigara kaçakçılığı çok eskiden beri devam eden yasadışı bir ticarettir. Sigaraların genellikle Güney Avrupadaki gibi ucuz olduğu ülkelerden Kuzey Avrupa gibi pahalı ülkelere kaçırıldığı ve bunun tütün endüstrisinin iddia ettiği gibi bu ülkeler arasındaki fiyat farklılıklarından kaynaklandığı öne sürülür. Kaçakçılıktaki asıl amaç malların normal fiyatından daha ucuz olarak erişimini kolay hale getirerek bağımlı tüketiciler için alım gücünü artırmaktır. Ancak tütünün bağımlılık yapıcı etkisi ve ikinci el sigara kullanımı ekonomik refahı arttırması, bunun yanı sıra sağlığı olumsuz etkileyeceğinden dolayı ekonomik kazanımı azaltmaktadır (Yürekli ve Saygınsoy, 2014; Joossens ve Raw, 2000). Böylelikle sigara kaçakçılığı, pazara sunulan bir halk sağlığı sorunu halini de almaktadır. Sigara kaçaklığının sürekli ucuz fiyat ve kolay erişilebilirlik açısından artan ve dünya çapında yayılım gösteren bir durum olması halk sağlığı sorunun ek olarak devlet hazinelerinde vergi gelirine de ciddi tehdit oluşturmaktadır (Joossens ve Raw, 1998). Vergi politikası, tütün tüketimini ve yaygınlığını azaltmak için en etkili yöntem olarak kabul edilmektedir. Vergiden kaçınma veya vergi kaçakçılığı, vergi politikalarının etkinliğini engelleyerek hükümet için daha düşük gelir, sigara tüketenler için daha ucuz fiyat ve aynı zamanda artan tütün kullanımı ile sonuçlanmaktadır (Joossens ve Raw, 2012).

Dünya çapında kaçakçılık yolları çok fazla ve karmaşıktır. İlk olarak, Amerika Birleşik Devletleri'nden gelen kaçak sigaralar Belçika'ya gönderilir ve oradan da kamyonlarla genellikle İsviçre üzerinden Avrupa'daki belli bölgelere taşınıp ardından Doğu, Orta Asya ve Kuzey Afrika'ya kadar ulaşmaktadır (Yürekli ve Saygınsoy, 2014). İkinci olarak, sigaralar liman depolarından Belçika veya Hollanda'daki bölgesel havalimanlarına götürülüp, buradan çeşitli yollarla Doğu Avrupa'daki varış noktalarına gönderilmektedir. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri'nden gelen sigaraların İspanya'ya gittiği ve ardından Kuzey Afrika ülkelerine sevk edildiği de söylenmektedir.

Latin Amerika'da üç ana yol vardır. İlk rota Aruba'dan Venezuela ve Panama'ya, Panama'dan Ekvador ve Peru'ya ve Peru'dan Şili'ye gitmektedir. İkinci rota St.

Maarten'den Guyana'yadır. Üçüncü rota Paraguay'dan Arjantin ve Brezilya'ya gitmektedir. Latin Amerika'dan Avrupa'ya kaçakçılık Panama'da başlar ve Hollanda üzerinden geçmektedir, Fransa'dan Andorra'ya, İtalya ve Doğu Avrupa'ya geçmektedir. Bilinen başka bir rota Arnavutluk'ta başlar ve Yunanistan, Türkiye, Kazakistan, Çin ve Butan üzerinden Bangladeş'e gitmektedir. Polonya'dan gelen sigaralar Rusya, Moğolistan, Çin ve Butan üzerinden Bangladeş'e gitmektedir. Ortadoğu'da bilinen en az üç büyük kaçakçılık yolu vardır. Sigaralar Kıbrıs'tan Lübnan ve Türkiye'ye kaçırılıp Türkiye'den İran, Pakistan ve Afganistan gitmektedir. Türkmenistan. İkinci bir rota Mısır'dan başlar ve Kuzey Afrika ülkelerine özellikle Libya ve Tunus'a gider, Sudan, Etiyopya ve Somali'den geçer ve Hint Okyanusu'nu geçerek Güney Asya'ya ulaşmaktadır. Kaçak sigaralar için üçüncü bir rota Dubai'den geçmektedir. Birleşik Arap Emirlikleri'nden Hindistan ve Pakistan'a, Cibuti üzerinden Sudan ve Somali'ye ulaşmaktadır. Doğu Asya ve Pasifik'te ise iki büyük kaçakçılık güzergahı bulunur. Sigaralar Singapur'dan Malezya, Tayland, Kamboçya, Laos, Vietnam ve Çin'e kaçırılmaktadır. İkinci bir rota Hong Kong üzerinden Çin'e gitmektedir (Yürekli ve Saygınsoy, 2014). Avrupa'nın en büyük uluslararası tütün şirketi olan British American Tobacco (BAT), dünyanın her yerine 5300 milyarlık sigara satışının 318 milyarının (yaklaşık %6'sının) kaçak sigaralar olduğunu tahmin etmektedir. Doğu Avrupa ve Asya-Pasifik bölgesi, yaklaşık 85 milyar ile bunun büyük bir kısmını oluşturmakta, ancak Batı Avrupa da yaklaşık 50 milyar ile ciddi bir oranı kapsamaktadır (Joossens ve Raw, 2000).

Sigara kaçakçılığı, milyarlarca dolarlık vergi geliri kaybıyla bütçe açıklarının giderek artmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple hükümetleri de bu sorun ile başa çıkmanın yollarını aramaya zorlamaktadır. Örneğin Kanada hükümeti üreticilerin baskısına tepki olarak sigara vergisini düşürdüğünde sonucun daha kötü olduğu görülmüştür. Tütün kaçakçılığının temel özelliği, sınır ötesi alışveriş ve kaçakçılık değil, milyonlarca sigaranın vergiden kaçtığı ve kaçak mal pazarında görüldüğü büyük çaplı dolandırıcılıktır (Joossens ve Raw, 2000). Genel olarak tütün ürünleri, özel olarak sigara kaçakçılığı, ikili sorun oluşturmaktadır. Bir yanda kaçak sigaralardan sınır ötesi alışveriş veya organize kaçakçılıktan dolayı vergi gelirleri kaybı; diğer yandan, sigaraların yasal olarak sigara satın alamayan yani reşit olmayan bireylere satılabileceği yeraltı pazarlarında pazarlanması. Ayrıca, düzenlemenin olmadığı

yerlerde yeraltında satılan sigaralar muhtemelen daha sağlıksızdır (filtreleri veya uyarı etiketleri olmayabilir). Bu nedenle, devletin vergileri artırarak sigara içmeyi engelleme girişimlerinin, artan kaçakçılık gibi ikincil sonuçları olabilir (Goel ve Saunoris, 2019). Fakat kaçakçılıkla mücadelenin çözümünün vergileri azaltmak olmadığı, çünkü bunun tüketimi artıracak ve dolaylı olarak geliri azaltacağı bilinmektedir (Joossens ve Raw, 2000). Sigara kaçakçılığı, sadece vergilerin veya sigara satış fiyatlarının yüksek olduğu bölgelerde değil dünyanın her yerinde gerçekleşmektedir.

Kaçakçılık büyük hacimlerde deniz, kara ve havayollarından gerçekleştirilirken, küçük hacimlerde yolculuk eden kişilerin üzerinde de sigara kaçırılabilir. Ülkemize yasadışı yollarla sokulmakta olan sigaraların bu şekilde giysilere saklanarak getirilmesine örnek Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Kaçak sigaraların saklama yöntemleri

2.1 Kaçak Sigaraların İmha Yöntemleri

Gümrük ve Ticaret Bakanlığı tarafından Resmi Gazete 'de açıklanan 5607 sayılı Kaçakçılıkla Mücadele Kanununa göre Tütün ve Tütün Mamulleri ile Alkollü İçkilere İlişkin İşlemler yönetmeliğinde (T.C. Resmi Gazete, 14 Kasım 2013, sayı: 28821);

Muhafaza, teslim ve numune alınması, aşağıdaki maddeler halinde verilmektedir.

“MADDE 7 – (1) 5607 sayılı Kaçakçılıkla Mücadele Kanununa göre elkonulan ve ambalajlarında kamu kurumlarınca uygulanan bandrol, etiket, hologram, pul, damga veya benzeri işaret bulunan tütün ve tütün mamulleriyle alkollü içkilerin teslimine ilişkin işlemler, elkoyan idarece 5 inci madde hükümlerine göre yapılır.

(2) 5607 sayılı Kanun uyarınca elkonulan ve ambalajlarında kamu kurumlarınca uygulanan bandrol, etiket, hologram, pul, damga veya benzeri işaret bulunmayan tütün ve tütün mamulleri ile alkollü içkilerden elkoyan idarece; cinsi, nevi, markası ve ebatı itibariyle tahlil, inceleme veya keşif yapılabilmesi için yeteri kadar numune alınır.

(3) Numune miktarı her bir cins, nevi, marka ve ebat itibariyle paketlenmiş sigara, puro ve sigarillo, nargilelik, pipoluk ve sarmalık kıyılmış tütün ve tütün mamullerinden yirmi paket, alkollü içkilerden üç şişeden az olmamalıdır. Numune; kutu, paket veya koli olarak alınabilir. Tütün veya tütün mamulü cinsi eşyanın dökme olması halinde eşya karıştırılarak üç kilogramdan az olmamak üzere numune alınır. El konulan tütün ve tütün mamulleri ile alkollü içkilerin yukarıda belirtilen numune miktarından daha az miktarda olması durumunda, tamamı muhafaza edilir. Alınan numuneler, Numune Alma Tutanağına bağlanarak mühürlenmiş uygun kap içerisine konulur.

(4) Alınan numuneler, davaya müdahil gümrük müdürlüğüne teslim edilir. Ayrıca söz konusu işlemlere ait belgeler adli makamlara yapılan bildirimlere veya fezlekelere eklenir. Kovuşturma sonrasında verilen esasa ilişkin kararın kesinleşmesini müteakip, numuneler muhafaza eden birim tarafından imha edilerek tutanağa bağlanır.

(5) Tütün ve tütün mamulü kabul edilmeyen makaron ve yaprak sigara kâğıtları ile yabancı bandrollü sigaralar veya bu sigaralarda kullanılacak bandroller için de birinci fıkra uyarınca işlem yapılır.”

Tütün ve tütün mamulleri ile alkollü içkilerin imhası ise aynı yönetmelikteki Madde 8 ile düzenlenmiştir:

“MADDE 8 – (1) 5607 sayılı Kanun uyarınca el konulan ve ambalajlarında kamu kurumlarınca uygulanan bandrol, etiket, hologram, pul, damga veya benzeri işaret bulunmayan tütün ve tütün mamulleri öğütülerek, sanayi tesislerinde yakılarak, parçalanarak, silindir ile ezilerek, toprağa gömülerek; alkollü içkiler dökülerek, kırılarak ve benzeri uygun yöntemlerle tamamen değersiz veya kullanılamaz hale getirilerek el koyan idarece komisyon marifetiyle imha veya bertaraf edilir (T.C. Resmi Gazete, 14 Kasım 2013, sayı: 28821).

Bu Kanun uyarınca el konulan ve ambalajlarında kamu kurumlarınca uygulanan bandrol, etiket, hologram, pul, damga veya benzeri işaret bulunmayan tütün mamulleri, etil alkol, metanol, alkollü içkiler, makaron ve yaprak sigara kâğıdı ile ilaç, ilaç hammaddeleri, ilaç hammaddesi içeren ürünler, tıbbi cihaz ve malzemeler, ısıtılarak ya da yakılarak tüketilen ve nikotin içersin içermesin tütün mamulünü taklit eder tarzda kullanılan elektronik sigara ve elektronik nargile dahil her türlü mamul ve bu mamullerin tüketiminde kullanılan elektronik cihaz, aksam, yedek parça ve solüsyonlar el koyan idarelerce numune alınmak veya numune alınması mümkün olmaması halinde ayırt edici bilgilerin tespiti yapılmak suretiyle tutanağa bağlanarak imha edilir (T.C. Resmi Gazete, 14 Kasım 2013, sayı: 28821).”

3. SU ARITMA TEKNİKLERİ

Dünyada birçok doğal kaynak vardır, bunlardan biri de su kaynaklarıdır. Son birkaç yılda, hızlı nüfus artışı ve endüstriyel büyümenin artması nedeniyle içme suyuna olan talep gittikçe artmaktadır. Endüstriyel, evsel ve tarımsal olarak pestisitler, boyalar, gübreler, ağır metaller gibi çeşitli sentetik bileşikler su kaynaklarının üçte birinden fazlasını kirletmektedir (Sülkü, 2012; Marrakchi ve diğerleri, 2017). Bu gibi durumlardan dolayı kullanılabilir su kaynaklarına toksik madde karışmak olasılığı da artmaktadır. Suyu karışan istenmeyen maddeler 3 farklı şekilde suda kalmaktadır. Bunlar çözünme, askıda kalma veya yüzeyde adsorplanma şeklindedir (Sülkü, 2012).

Çeşitli endüstriler ve bunların ürünleri; toprağı, havayı ve su kaynaklarını insan hayatını etkileyecek ölçüde kirletmiştir. Bununla birlikte, tarımsal faaliyetlerde özellikle gübre ve pestisit, endüstriyel faaliyetlerde ise antibiyotik, boya ve ağır metal kullanımı nedeniyle yeraltı ve yüzey sularının kalitesi bozulmaktadır (Ahmad ve Danish, 2017; Tan, 2006). Su kirliliğı fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç çeşittir. Su rengi, berraklığı, kokusu ve sıcaklığının bozulması fiziksel kirliliğı, suyun deterjan, protein, yağ, gıda maddeleri ve karbonhidrat gibi organik ve klor, flor, sülfat ve fosfat gibi iyonlar gibi inorganik maddeleri içermesi kimyasal kirliliğı, suyun mikrop, bakteri, mantar ve algleri içermesi ise biyolojik kirliliğı ifade etmektedir (Sülkü, 2012; Tan, 2006).

Atık sularda çok fazla rastlanan boyaların atık sulardan ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması tekstil endüstrileri için büyük bir sorun olmaya devam etmektedir (Subramaniam ve Ponnusamy, 2015). Tekstil endüstrisi büyük miktarda su gerektirir ve farklı boya türleri içeren yüksek derecede kirli atık su üretmektedir. Tekstil atık sularının dekontamine edilmesiyle ilgili temel sorun, şu anda tek bir proses etkili uzaklaştırma kabiliyetine sahip olmadığı için rengin giderilememesidir. Çoğu boya, toksik olarak kabul edildiğinden ve ayrıca suya karışarak sudaki yaşamı engelleyen ve kanserojen özelliklere sahip olduğundan çevre üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir (Berrios, Martí'n ve Martí'n, 2012). Boyar madde olarak çeşitli endüstrilerde

yaygın olarak kullanılan sentetik boyalar genellikle tasarım amacıyla veya ürünün çekiciliğini artırmak için, rengi olmayan maddelere renk vermek için kullanılan maddelerdir. Endüstriler tarafından su kaynaklarına renkli ve toksik boyarmaddelerin bırakılması, giderek artan bir durum haline gelmektedir. Çevresel kirleticilerin aşırı kullanımı nedeniyle endüstriyel ve aynı zamanda zararlı bir atık olarak su kaynaklarına kontrolsüz olarak bırakılmaması gerekmektedir (Gopinath ve diğerleri, 2020; Khan ve diğerleri, 2020). Özellikle su kıtlığı, çağdaş dünyanın en büyük endişesidir.

Tekstil endüstrileri su kirliliğine en fazla sebep olan sektörler olup, bunu boya, kağıt, deri ve baskı endüstrileri izlemektedir. Tekstil endüstrisi aynı zamanda yüksek su, yakıt ve kimyasal tüketimi ile ilişkilendirilir ve tekstil atık sularıyla ilgili birçok çevre sorunu vardır. Küresel su kıtlığı ile ilgili olarak, tekstil endüstrisindeki atık suların arıtılması ve geri dönüştürülmesi, yükün bir kısmının hafifletilmesine yardımcı olabilir; bu nedenle, tekstil suyunun yeniden kullanım süreçlerinde sürekli iyileştirmek istenmesi esastır (Rosa ve diğerleri, 2015).

Tekstil atık suyundaki önemli kirleticiler, esas olarak inatçı organikler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, yüzey aktif maddeler, klorlu bileşikler, tuzlar, en az 40°C’lerde yüksek sıcaklık ve büyük miktardaki yüksek pH’lıdır. Diğer yandan, tekstil boya atık sularının kirleticileri çok güçlü renklerdir yani 2 ila 14 arasında geniş bir pH aralığı, büyük miktarda askıda katı madde, 50 mg/L ila yaklaşık 18.000 mg/L KOİ içerdiği iyi bilinmektedir. (Bazrafshan ve diğerleri, 2015). Bu boyalar, tekstil, boya, kâğıt hamuru, kâğıt, gıda, plastik, kozmetik, kauçuk, tabakhane gibi çeşitli endüstriler tarafından renklendirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu endüstriler çok miktarda boya kullanmakta ve sonuçta doğrudan suya bırakılan boya yüklü atıklar ortaya çıkmaktadır (Mashkoor ve Nasar, 2020b; Marrakchi ve diğerleri, 2017). Boya rengi 1-2 ppm konsantrasyonunda tolere edilebilir sınırlardır, ancak oksitleyici türlere, fotokimyasal bozunmaya ve biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir. Tekstil endüstrisi atık su arıtma tesislerinin çoğu için boya atıklarının renksizleştirilmesi en zor iştir (Gosavi ve Sharma, 2014). Bu anlamda yeni boyalar bulmak amacıyla araştırmalar yapılarak çevre dostu boyalarla mevcut boyalar değiştirilmek istenmektedir. Yakın gelecekte, araştırmacıların özverili dikkatleri, bu

evre dostu ürünlerin modern tekstil endüstrisine çevresel ve sosyo-ekonomik açıdan nasıl uygulanabilir hale getirilebileceğini göstermektedir (Rosa ve diğerkleri, 2015).

Su kaynaklarının kirlenmesi, canlı organizmalar üzerinde uzun süreli ve hatta ölümcül etkiye neden olduğu için küresel açıdan son derece önemli olaylardan biri haline gelmektedir. Bazı durumlar sonucu oluşan kirlilikler sudaki canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Oluşan bu kirlilikler zamanla yeraltı sularına karışarak içme sularına kadar bulaşmaktadır. Böylelikle içmeye elverişli olmayan kirlenmiş su, sadece sudaki ekolojiyi değil insanlar ve diğerk hayvanların da hayatını tehdit etmektedir (Sabah ve elik, 2006; Mashkoo ve Nasar, 2020b). Bu boyalar çoğunlukla biyolojik olarak paralanamadığından organizmaların vücutlarında birikerek sorunlar meydana getirmektedir (Gopinath ve diğerkleri, 2020). Hava ve toprak kirliliği gibi su kirliliği de ekosistemdeki insanları, hayvanları, bitkileri ve cansız diğerk varlıkları etkilemektedir. Boya atık suları karmaşıktır, oldukça görünürdür ve düşük konsantrasyonda renkleri nedeniyle istenmeyen bir durumdur (Marrakchi ve diğerkleri, 2017). Bu yüzden boyalar güneş ışığının emilimini engelleyerek su bitkilerinin fotosentetik aktiviteleri azaltmaktadır. Ayrıca, çoğu zaman boyalar ve bunların bozunma ürünleri zararlı ve hatta kanserojen olabilmektedir (Mashkoo ve Nasar, 2020b; Marrakchi ve diğerkleri, 2017; Li ve diğerkleri, 2017). Suların boya maddeler ile kirlenmesi güneş ışığının emilimini azaltarak fotosentetik aktiviteyi geciktirir ve sudaki oksijen seviyesinin azalması/ tükenmesi nedeniyle renk değişikliği, kötü kokulu su ve yaşamının bozulması gibi fiziksel parametrelerde olumsuzluklar oluşturur (Santoso ve diğerkleri, 2020; Garg ve diğerkleri, 2004). Sudaki boya kirliliğinin insan sağlığı açısından riski, kirli su ile temas sonucu cilt hastalıklarının ortaya çıkması ve su tüketiminden dolayı potansiyel kanser riskine yol açabilecek sindirim bozukluklarını içermektedir. (Santoso ve diğerkleri, 2020). Kanser, böbrek yetmezliği, karaciğer bozukluğu gibi ciddi sağlık sorunları, kimyasal kirleticilerin yüksek konsantrasyonu nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Ahmad ve Danish, 2017). Boya maddeleri biyolojik olarak parçalanabilirliğe karşı yüksek dirence sahiptir ve farklı hava koşullarında stabildir. Stabil boya maddeleri, üreyen hayvanların genetik mutasyonunu etkiler; ayrıca, bu stabil boyalar, kanser hastalıklarının başlıca kaynaklarıdır. Kalp atışlarını etkilemekte ve sarılığa, cilt tahrişine, böbrek, karaciğer ve merkezi sinir sistemi işlev

bozukluğuna ve diğer sayısız sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Marrakchi ve diğerleri, 2017). Kanserojen azo boyalar sulu ortama bırakıldıklarında ekosistemde istenmeyen yapısal değişiklikler meydana getirirler. Bu boyaların neden olduğu hipertrofikasyon, deniz yaşamı için oksijenlenme kapasitesini azaltır ve su florası ve faunasına ciddi şekilde zarar vermektedir. İnsanlar suda yaşayan gıdaları kullandığından, bu toksik boyaların su ortamındaki biyolojik birikimleri ve biyolojik büyötmeleri dolaylı olarak insanları da etkilemektedir (Geed ve diğerleri, 2019).

Renk, atık suda tanınan ilk kirleticidir ve suda çok az miktarda boya varlığı olduğu görünür ve istenmeyen bir durumdur. Son otuz yılda, tekstil, kağıt hamuru ve kağıt fabrikası atıklarından kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli atık su arıtma yöntemleri rapor edilmiş ve denenmiştir. Renk giderme işlemi organik boya molekkülerinin degradasyonu sırasında değil, kromofor bağı kırıldığında gerçekleşmektedir (İnce, 2021).

Boyaların sudan uzaklaştırılması, aynı zamanda ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasının sağlanacağı düşünölebilir, çünkü pek çok endüstrinin atık sularında birlikte bulunabilmektedir. Tek seferde yalnızca birini ortadan kaldırmanın pratik olmaması nedeniyle, mümkün olduğu kadar etkili ve ucuz bir şekilde aynı anda ortadan kaldırılmasını sağlayan yöntemler tercih edilmelidir (Gopinath ve diğerleri, 2020).

Tüm boyalar arasında azo boyalar, kararlı olmaları ve düşük fiyatları nedeniyle tekstil endüstrisinde kullanılan en yaygın boya kategorisi haline gelmektedir. Çoğu boya, hedeflenen materyallere bağlanmayan pigmentler olarak kaldıkları için ve oksitleyici ajanların varlığında bile, ışık veya ısı altında kararlı ve bozunmayan karmaşık aromatik yapılara sahip oldukları için boyama sürecinde verimli olmamaktadır ve bu da daha sonra atık olarak boyanın yüzde 10-50'sinin atık su yoluna girmesine neden olur (Zamel ve Khan, 2021). Ayrıca, yine özellikle azo boyalar aerobik çürümeye dirençli ve oksitleyici ajanlara karşı stabil olan inatçı molekküller oldukları için atık suların arıtılması çok zor bir işlemdir. Bu durumda, boyaların çıkarılması için yaygın yöntemler ya ekonomik olarak elverişsizdir ya da teknik olarak karmaşıktır. Tek bir uygulama yeterli arıtma sağlayamayacağı için istenen su kalitesini en ekonomik şekilde elde etmek için genellikle farklı işlemlerin

bir kombinasyonu kullanılmaktadır (Crini ve Badot, 2008). Başlangıçta, kimyasal yük daha az olduğunda, toprak, toksik maddeleri sudan ayırmak için bir adsorban olarak işlev görür ve temiz su, bir yeraltı akiferine geçer, ancak popülasyonun artması ve toksik maddelerin konsantrasyonu ile, toprağın adsorpsiyon kapasitesi düşürerek toksik maddeler yeraltı suyuna sızmaya başlamaktadır (Ahmad ve Danish, 2017). Artık, düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyonun, su dekontaminasyonu için etkili ve ekonomik bir yöntem olduğu kabul edilmektedir. Çok çeşitli geleneksel olmayan adsorban malzemeler önerilmiş ve boyaları uzaklaştırma yetenekleri üzerinde çalışılmıştır. Bununla birlikte, adsorban dozunu azaltmak ve problemleri en aza indirmek için yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip düşük maliyetli adsorbanlar hala geliştirmek istenmektedir. Son zamanlarda, büyük miktarlarda elde edilebilen ve doğaya zararsız olan mantar veya bakteriyel biyokütle ve biyopolimerler gibi çeşitli biyosorbent materyallere büyük ilgi duyulmaktadır. Doğal bir aminopolimer olan kitosan gibi polisakkaritlere özel önem verilmiştir (Crini ve Badot, 2008).

Arıtma yöntemleri, daha az verimlilik, daha yüksek sermaye veya işletme maliyeti ve yüksek bakım maliyeti açısından ekonomik kullanımları için uygun olmayan birçok zorlu soruna sahiptir (Mashkoor ve Nasar, 2020a). Atık sulardan renk giderme amacıyla kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik geleneksel arıtma yöntemlerinin belli bir maliyet, fizibilite, pratiklik, güvenilirlik, stabilite, çevresel etki, işletme zorlukları, ön arıtma ihtiyaçları ve potansiyel toksik yan ürün oluşma ihtimali gibi çeşitli avantaj veya dezavantajları bulunmaktadır (Pavithra ve diğerleri, 2019).

Atık sulardan boyar madde uzaklaştırmak veya atık suları arıtmak için ters ozmoz, solvent ekstraksiyonu, membran filtrasyon, pıhtılaştırma, flokülasyon, filtrasyon teknolojileri, kimyasal çöktürme, ileri oksidasyon, iyon değişimi, sedimentasyon, elektroliz, fotokatalitik bozunma, anaerobik ve aerobik arıtma, mikrobiyal azaltma, bakteriyel tedavi, elektrodializ, manyetik ayırma ve adsorpsiyon gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır (Sharma ve diğerleri, 2021; Pavithra ve diğerleri, 2019; Santoso ve diğerleri, 2020). Ancak yüksek verim, kolaylık ve uygun maliyet olması açısından öne çıkan adsorpsiyon teknolojisi, boya atık sularının arıtılmasında çok sık kullanılan bir tekniktir (Marrakchi ve diğerleri, 2017; Sharma ve diğerleri, 2021). Bahsedilen bu tekniklerden bazıları yüksek işletme maliyetine sahiptir, yüksek vasıflı

işgücü gerektirir ve işlem sonunda çamur oluşturmaktadır. Adsorpsiyon yöntemlerinin diğerk tekniklere göre avantajı vardır. Uygun maliyetli adsorbanlar aracılığıyla adsorpsiyon teknikleri, kullanımı kolay, bu nedenle yüksek vasıflı işgücü gerektirmeyen, çevre açısından güvenli, herhangi bir sağılık riski olmayan ve kirleticilerin ayrılabilmesi ve geri dönüştürülebilmesi için prosesin sorunsuz gerçekteşmesi gibi bazı faydaları bulunan işlemlerdir (Ahmad ve Danish, 2017). Ek olarak, adsorpsiyon işlemi, adsorbat ve fonksiyonel gruplarının doğıasından ve morfolojisinden de etkilenir. Yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı ve konsantrasyonu, adsorbatların adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma mekanizmasında önemli bir rol oynamaktadır (Wang ve diğerkleri, 2005).

şu anda, boya atık sularının geri kazanılıp buna göre yeniden kullanılabilmesi için ideal boya giderme yöntemini bulmak için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Mevcut boya giderme yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemler olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Son 30 yılda birçok boya giderme yöntemi araştırılmış olsa da, yöntemlerin çoğunun getirdiğı sınırlamalar nedeniyle bugünlerde ilgili endüstriler tarafından sadece birkaçı gerçekten uygulanmaktadır (Katheresan, Kansedo ve Lau, 2018). Son yıllarda yapılan çalışmalarda atık sulardan renk gideriminde tek başına bir yöntemin atık sudan boyanın uzaklaştırılmasında yeterli olmadığı analiz edilmektedir (Pathania, Sharma ve Singh, 2017). Kombine edilen yöntemlerin daha olumlu sonuç verdiğı görölmektedir. Akışkan yataklı biyofilm prosesleri, kimyasal koagölasyon ve elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon/elektrokimyasal oksidasyon, ardışık anaerobik/aerobik prosesler, kimyasal oksidasyon/kimyasal çöktürme, UV/H₂O₂ kombinasyonları ile ileri oksidasyon prosesleri bu yöntemlere örnek olarak verilebilmektedir (Tekerek, 2013).

3.1 Fiziksel Teknikler

Fiziksel boya giderim yöntemleri, genellikle kütle transfer mekanizması ile yaygın olarak gerçekteştirilen basit yöntemlerdir. Geleneksel fiziksel boya giderim yöntemleri, adsorpsiyon, pıhtılaşma veya flokülasyon, iyon değışimi, membran filtrasyonu, nano filtrasyon veya ultra filtrasyon ve ters ozmozdur. Üç yöntem (biyolojik, kimyasal ve fiziksel) arasında, fiziksel boya giderme işlemleri en sık

kullanılan yöntemlerdir. Bu teknikler genellikle basitliği ve verimliliği nedeniyle seçilmektedir. Açık farkla, bu yöntem biyolojik veya kimyasal boya giderme tekniklerine kıyasla en az miktarda kimyasal gerektirir ve canlı organizmalarla ilgilenmez, bu nedenle diğer iki boya çıkarma yönteminden daha çok tercih edilebilmektedir (Katheresan ve diğerleri, 2018). Ancak her tekniğin olduğu gibi bu tekniklerinde kendi içinde avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Genellikle arıtma tesislerinin kullandığı mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz, sedimentasyon gibi fiziksel teknikler arasında en çok tercih edilen ön arıtma işlemi olan sedimentasyon, asılı parçacıkların yerçekimi etkisiyle çöktürülmesi işlemidir. Ancak boyar maddelerin arıtımı için etkili görülmemektedir. Filtrasyon teknolojileri tercih edilen bir başka yöntemdir. Mikrofiltrasyon, yüksek gözenek genişliğinden dolayı boyar maddeler için uygun değildir. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon ise yüksek basınç gerektirdiği ve kullanılan membranların sıklıkla tıkanması sebebiyle ekonomik bir seçenek değildir. Ters ozmoz ise yine basınç altında pek çok kirleticiyi geçirmeyen bir membrandan atık suyun geçirilmesi işlemidir (Sülkü, 2012).

Çözücü ekstraksiyonu, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha karmaşık yöntemler, pahalı ve yüksek derişimlerdeki kirlilikler için yetersiz kalmaktadır. Bütün bu yöntemlerin, yüksek enerji gereksinimi, iyon uzaklaştırmadaki yetersizliği ve toksik yağ veya sonradan uzaklaştırılması gereken atık ürünlerin oluşumu gibi önemli dezavantajları mevcuttur (Sülkü, 2012). Tekstil atıklarında boyanın bozunması için geniş bir aralıkta, ancak çok yüksek çözünmüş oksijen ile düşük hacimde renk giderme gereklidir. İyon değişimi, tekstil atıklarındaki boyaların uzaklaştırılması için büyük sınırlamalara sahiptir. İyon değişimi, proseslerin kapasitesini azaltmaktan sorumlu olan atık sularda bulunan boyalar ve diğer safsızlıklar için doğada çok spesifiktir (Gosavi ve Sharma, 2014).

Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi düşük maliyeti, işletme kolaylığı ve düşük enerji tüketimi nedeniyle en çok tercih edilenlerden biridir (Mashkoor ve Nasar, 2020a). Adsorpsiyonun düşük maliyeti, kolay bulunabilirliği, tasarım basitliği, yüksek verimliliği, kolay kullanımı, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve boyaları daha konsantre şekillerde işleme gibi avantajları vardır. Adsorpsiyon tekniğinin atık

suları arıtmak için iyi bir yol olduğu kanıtlanmıştır ve özellikle çevresel açıdan geleneksel proseslere göre avantajlar sunmaktadır (Subramaniam ve Ponnusamy, 2015).

3.2 Kimyasal Teknikler

Atık sulardan boyanın tamamen uzaklaştırılması için fiziksel yöntemler uygun görülmediği zaman özellikle katı atıkların tekstil atıklarından uzaklaştırılması için yani arıtmaya ekstra maliyet katan daha fazla arıtma gerektiği durumlarda kimyasal teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerin kendi içinde dezavantajları bulunsada kolaylıkları ve maliyet avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Organik kirleticileri uzaklaştırmak için flokülasyon ve pıhtılaşma tekniği gibi kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Pıhtılaşma tekniği çok iyi çözünmeyen boyaları parçalamak için etkilidir, ancak tekstil atık suyundaki çözünür boyalar için çok etkili değildir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajı, atık oluşumu ve bu işlem sonunda oluşan atığı uzaklaştırmak için ekstra maliyet gerektirmesidir. Sürecin toplam işletme maliyetinin artmasına neden olmaktadır (Gosavi ve Sharma, 2014).

Anaerobik, ozonlama, kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, kimyasal koagülasyon, dezenfeksiyon, Fenton oksidasyonu, fotokataliz, ultrason, solar- ikincil arıtma ile ayrıştırılamayan atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal teknikler kullanılmaktadır (Pathania, Sharma ve Singh, 2017).

Renk giderme için kullanılan en yaygın yöntemler biyolojik ve kimyasal çöktürmedir. Bununla birlikte, bu işlemler yalnızca çözünen konsantrasyonlarının nispeten yüksek olduğu durumlarda etkili ve ekonomiktir (Subramaniam ve Ponnusamy, 2015). Kimyasal ayırma teknikleri, atık sulardaki kirleticilerin çöktürülmesini sağlayan kimyasalların sulara salınarak boya giderme gerçekleşmektedir. Bu teknikler ekonomik olsa da yöntemin pH'a bağlı olması ve yüksek çözünürlüğe sahip boyalar için etkili olmaması olumsuz yanlarıdır (Kaya, 2016). Verimli olmasının yanı sıra ikincil kirlilik oluşturması, pH modifikasyonu ve kalıntı oluşumu gibi dezavantajları bulunmaktadır (Katheresan ve diğerleri, 2018; Bhatia ve diğerleri, 2017).

Konvansiyonel kimyasal boya giderme teknikleri, ileri oksidasyon prosesi, oksidasyon, ozonlama, fotokimyasal ve ultraviyole ışınlama, elektrokimyasal ve Fenton reaksiyonu ile boya gidermedir. Kimyasal boya giderme tekniklerinin çoğu, elektrokimyasal bozunma ile boya giderme tekniği dışında biyolojik ve fiziksel boya giderme tekniklerine kıyasla maliyetlidir. Kimyasal boya çıkarma teknikleri ticari olarak çekici değildir çünkü çoğunlukla özel ekipman ve yüksek elektrik enerjisi gerektirmektedir (Katheresan ve diğerleri, 2018). İleri oksidasyon tekniklerinden bir diğeri ise heterojen fotokatalitik degradasyondur. Adsorplanmış fazda gerçekleşen heterojen fotokataliz işlemi, bir yarıiletken fotokatalizörün UV-A ışığı ile etkileşmesine dayanır ve sudaki organik kirleticilerin küçük ve zararsız moleküllere parçalanabilmesine olanak verir. Kirleticilerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılması diğer yöntemlere göre yenilenebilir kaynağın kullanımı (güneş ışığı), basit operasyon şeması, verimli uzaklaştırma dahil ve boyanın tam mineralizasyonu gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Din ve diğerleri, 2021).

3.3 Biyolojik Teknikler

Bir başka arıtma yöntemi de biyolojik arıtmadır. Biyolojik arıtma, boyayı atıksulardan minimum maliyet ve optimum çalışma süresi ile uzaklaştırmak için etkili bir tekniktir. Bazı çalışmalar alg, bakteri, mantar ve maya gibi parçalanma ve ayrıca sentetik boya çeşitlerini giderme yeteneğine sahip biyolojik materyallerin uygulamalarını önermektedir (Bhatia ve diğerleri, 2017). Biyolojik proseslerin kimyasal oksijen ihtiyacının azaltılmasında etkili olduğu, ancak atık sudan rengin giderilmesinde büyük ölçüde etkisiz olduğu bildirilmektedir (Berrios, M. Martı'n ve A. Martı'n, 2012). Boyaların çoğu inorganik ve doğada kullanılan mikroorganizmalar için toksik olduğundan biyolojik yöntemler boyaların renk giderimi için uygun görülmemektedir (Gosavi ve Sharma, 2014).

Çoğu ülkede, biyolojik bozunma (biyoremediasyon) ekonomik olarak uygulanabilir ve çevre dostu olduğu için yaygın olarak kullanılsa da boyaların biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olması nedeniyle, geleneksel biyolojik atık su arıtma işlemleri boyama atıklarının arıtılması için çok verimli değildir (Rahman, Amin ve Alam, 2012; Bhatia ve diğerleri, 2017). Sentetik boyaların bağın parçalanması (yani

kromoforik grup) nedeniyle nispeten daha az toksik bir inorganik bileşige bozunmasına neden olur ve sonunda rengin çıkarılmasına yardımcı olur (Bhatia ve diğerleri, 2017). Lewinsky ve arkadaşları, biyolojik sürecin KOİ ve bulanıklığı azaltmada etkili olduğu, ancak rengi gidermede yetersiz olduğunu söylemektedirler (Bhatia ve diğerleri, 2017).

Geleneksel biyolojik boya giderme yöntemleri, biyolojik nitrifikasyon, biyolojik denitrifikasyon, biyolojik fosfor giderme, aktif çamur (Tan, 2006), mikrobiyal biyokütle, alg bozunması, enzim bozunması, mantar kültürleri, mikrobiyal kültürlerin yanı sıra saf ve karışık kültür ile adsorpsiyondur. Biyolojik boya giderme yöntemleri, işleme bir tür canlı organizmayı dahil etmektedir. Biyolojik arıtma, atık suda bulunan organik kirleticilerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan uzaklaştırılmaları esasına dayanan konvensiyonel bir yöntemdir. Bu yöntem dikkatli kullanılmalıdır. Biyolojik boya uzaklaştırma yöntemleri daha büyük su kütlelerine hitap ettiği durumlarda ucuz ve aynı zamanda güvenli boya uzaklaştırma yöntemleri olduğuna inanılmaktadır. Boyayı uzaklaştırmak için enzim kullanımı bugünlerde oldukça yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu yöntem canlılarla ilgili olduğu için en büyük dezavantajı büyüme hızıdır. Büyüme hızını ve reaksiyonlarını tahmin etmek zaman zaman yanıltıcı olabileceğinden, biyolojik boya giderme yöntemlerinde de sistem yanıltıcılığı mevcuttur (Katheresan ve diğerleri 2018). Biyolojik yöntemler, tekstil atıklarından boyayı minimum maliyet ve optimum çalışma süresi ile uzaklaştırmak için kullanılan daha çevreci bir tekniktir. Biyolojik yöntem, KOİ ve bulanıklığı etkili bir şekilde giderebilir, ancak tekstil atıklarının renk giderimi için çok etkili değildir. Tekstil atıklarının renksizleştirilmesi için, biyolojik arıtmada renk giderme için en uygun düzenleme anaerobik ve ardından aerobik arıtmadır (Gosavi ve Sharma, 2014).

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon ile boya giderme yöntemi, hemen hemen her boyayı veya boya karışımını kolayca uzaklaştırabilen etkin bir boya çıkarma yöntemidir. Bu yöntem, endüstriyel atık suları arıtmak veya içme suyunu temizlemek için kullanılabilir (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Adsorpsiyon, etkileşim halindeki katı bir fazın yüzeyinde veya ara kesitlerinde maddenin yoğunlaşması ve derişiminin artması işlemidir. Adsorbsiyon işlemi, sıvı-katı, sıvı-sıvı, gaz-katı ve gaz-sıvı gibi herhangi iki faz arasındaki yüzeyde gerçekleşmektedir. Bu işlem maddenin temas ettiği yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyonun yüzeyinde gerçekleştiği madde adsorban, adsorbanın yüzeyine tutunan yani yüzeyde derişimi artan madde ise adsorbat olarak tanımlanmaktadır (Mashkoo ve Nasar, 2020; Katheresan ve diğerleri, 2018). Adsorban yüzeyinde molekül veya atomların denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler, adsorban yüzeyine çekilir ve böylelikle yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmaktadır. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Sülkü, 2012). Adsorpsiyon işlemi en basit haliyle yüzeyde tutunma olayıdır.

Katı bir adsorban yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi, sıvı çözeltideki ya da gaz fazındaki kirleticilerin yüzeye absorbe edilerek giderilmesi, istenmeyen koku ve tatların, zararlı pestisitlerin temizlenmesi, toksik maddelerin ve endüstriyel atıkların sudan uzaklaştırılarak tekrar kullanımının sağlanması gibi amaçlarla çevre kirliliğini önlemede oldukça önemli bir yere sahiptir ve literatürde

çok kez kullanılmaktadır. Bu işlem, bir atık sudaki çözünmüş parçacıkların konsantrasyonunu düşürür.

Adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli ve basit bir prosedür olması sebebiyle tercih edilmektedir. Ayrıca boyar maddelerin oksidasyonu veya bozunması yoluyla meydana gelebilecek ikincil kirleticilerin oluşumunu da önlemektedir (Santoso ve diğerleri, 2020). Ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve genellikle doğal adsorbanların kullanılması gibi avantajlarından dolayı, son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile atık su arıtımı üzerine yapılan çalışmalar gittikçe ilgi görmektedir (Sülkü, 2012). Ayrıca, farklı türdeki organik ve inorganik kirleticileri ortadan kaldırabilir veya en aza indirebilir ve bu nedenle kirlilik kontrolünde daha geniş bir uygulanabilirliğe sahiptir. Adsorpsiyon bu nedenle gelişmekte olan ülkelerde sıklıkla kullanılan çok yönlü bir süreç olarak kabul edilmektedir (Mohammed, Shitu ve Ibrahim, 2014).

Adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan boya atık suları, diğer boya çıkarma yöntemlerine kıyasla daha yüksek arıtılmış su kalitesi üretimi ile sonuçlanmıştır. Bu yöntemin sahip olduğu tek dezavantaj olan yüksek adsorban maliyeti, ucuz ama eşit derecede verimli adsorbanların keşfiyle ortadan kalkmış ve dünya çapında ekonomik bir boya giderim yöntemi haline gelmiştir (Katheresan ve diğerleri, 2018). Umut verici bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi, tekstil atıklarından boyanın uzaklaştırılması için yüksek verimli ve etkili adsorbanların tercih edilmesi ile işlemin verimini artıracığı için daha çok ilgi görmeye de devam edecektir (Rahman, Amin ve Alam, 2012).

Adsorpsiyon iki yaklaşımla gerçekleştirilebilir, kimyasal sorpsiyon (kimyasal sorpsiyon) ve fiziksel sorpsiyon (fizisorpsiyon). Çoğunlukla, adsorpsiyon, küçük istisnalar dışında fizisorpsiyon yoluyla gerçekleştirilir. Fiziksel adsorpsiyonda, dipol-dipol, hidrojen gibi diğer kuvvetler bağlar ve polar bağlar da adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlayabilir. Çoğu katı-sıvı sistemlerde (katı adsorban ve boya atıklarının bir karışımı), nihai sonuç renksiz işlenmiş bir çözelti olacaktır. Adsorban, boya partiküllerini yani çözünenleri boya çözeltisinden ayırarak yüzeyinde biriktirmektedir. Tüm boya molekülleri adsorban üzerine adsorbe edildiğinde, sistemin dinamik dengede olduğu söylenir. (Katheresan ve diğerleri, 2018).

4.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak iki çeşit adsorpsiyon bulunmaktadır. Adsorplanan türlerin adsorbanla etkileşiminin enerjisine bağlı olarak, fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon ayırt edilebilir.

4.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat arasında van der Waals, dipol-dipol ve hidrojen bağı gibi zayıf bağlar oluştuğunda fizisorpsiyon ortaya çıkmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersine çevrilebilirdir, seçici değildir ve genel olarak 5-40 kJ/mol olmak üzere daha küçük entalpi değişimi göstermektedir. Oluşan küçük entalpi değişimi adsorbanın kimyasal özelliklerini değiştirmedikinden adsorban kendi özelliğini korur ve adsorpsiyon sonrasında belirli durumlarda tersine çevrilebilir olduğundan, adsorbanlar desorpsiyon yoluyla geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir. Bu da ne kadar esnek ve basit bir işlem olduğunu göstermektedir (Mashkoor ve Nasar, 2020b; Roy ve Saha, 2021).

Fiziksel adsorpsiyonun düşük enerji miktarı düşük sıcaklıklarda da fizisorpsiyonun gerçekleşmesine olanak tanır. Yüzey örtünmesi açısından bakıldığında fizisorpsiyon tek veya çok katlı tutunarak çok hızlı gerçekleşebilir (Kaya, 2016; Sülkü, 2012). Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işleminin gerçekleşmesi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile gerçekleşmektedir. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturmaktadır (Ustabaş, 2016). Ayrıca fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle tersine çevrilebilir bir olgudur. (Rahimian ve Zarinabadi, 2020).

4.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile adsorbanın yüzeyi arasında elektron değişimini içeren, esas olarak iyonik veya kovalent bağlar olmak üzere güçlü bir kimyasal bağ ile gerçekleşmektedir. Kimyasal olarak adsorplanmış molekül (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Kimyasal bağlar oluşturan

kemisorpsiyon, fizisorpsiyona göre daha güçlüdür (Mashkoo ve Nasar, 2020b; Bansal ve Goyal, 2005). Kimyasal reaksiyonlar gibi, kemisorpsiyonun da genellikle geri döndürülemez ve genellikle 40-125 kJ/mol aralığında daha yüksek ısı değişiminde oluşmaktadır (Mashkoo ve Nasar, 2020b). Kemisorpsiyon tersinmez olduğundan desorpsiyon genellikle gerçekleşmez yani kimyasal adsorpsiyon sonunda adsorban yeniden kullanılmaz (Aytekin, 2015). Kimyasal adsorpsiyon maddeye spesifiktir. Fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi herhangi bir adsorbat ve adsorban arasında meydana gelmez (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorpsiyon işlemi tek tabakalıdır ve yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durmaktadır. Aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir bu yüzden reaksiyon hızını sıcaklık belirlemektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kemisorpsiyon sıcaklık ile doğru orantılıdır (Aytekin, 2015; Rahimian ve Zarinabadi, 2020). Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir (Ustabaş, 2016).

4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Bu alanda yapılan çalışmalarda adsorban seçimi ve seçilen adsorbanın çalışma koşulları adsorpsiyon işleyişini ve adsorbanın etkinliğini farklı oranlarda etkilemektedir. Bu tür uygulamalarda bu parametreler oldukça önem taşımaktadır. Adsorpsiyona etki eden bu parametreler genel olarak; adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın gözenek boyutu, temas süresi, boya konsantrasyonu, adsorbanın çözünürlüğü, ortam sıcaklığı, adsorpsiyon ortamının pH değeri ve temas süresidir (Aytekin, 2015; Katheresan ve diğerleri, 2018). Adsorbanlardaki makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler moleküler elek görevi görebilmektedir. Bu nedenle, büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip çözünür ve çözünmeyen kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılabilir (Ahmad ve Danish, 2017).

Atık su arıtma işleminde aktif karbon ve kömür, uçucu kül, silika, odun, kil malzeme, tarım atıkları ve pamuk atıkları gibi pek çok farklı malzeme adsorban olarak kullanılmaktadır (Gosavi ve Sharma, 2014). Düşük maliyetli adsorbanlar

kategorisinde hem doğal adsorbanlar hem de biyoadsorbanlar kullanılmaktadır. Doğal malzemelerde adsorban olarak zeolitler, kil, kitosan ve kırmızı çamur kullanılmaktadır. Biyo-adsorbanların ana kaynakları tarımsal ve hayvansal atık maddelerdir (Chakraborty ve diğerleri, 2020). Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biri aktif karbon kullanımına dayanır (Kocaer ve Alkan, 2002). Yapılan bir araştırmada, pirinç kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile MM'nin çıkarılmasını araştırmak için girişimlerde bulunulmuştur (Rahman, Amin ve Alam, 2012). Bir başka çalışmada ise kaju fıstığı kabuğundan hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon yoluyla boyanın uzaklaştırılması ve çözelti pH'ı, adsorban dozu, ilk boya konsantrasyonu gibi proses değişkenlerinin optimizasyonu ile ilgili çalışılmıştır (Subramaniam ve Ponnusamy, 2015).

Bir adsorban, adsorpsiyon işleminin en önemli unsurudur. Adsorpsiyon tekniği ile sıklıkla ilgili olan bir konu, kullanılan adsorbanın maliyetidir. Doğal malzemeler ve hatta atık malzemeler atıksu boyasının çıkarılması için bir adsorban haline getirilebilir. Bir adsorbanın en önemli faktörü, adsorpsiyon kapasitesi yani yüzeyine adsorbe edebileceği adsorbat miktarıdır. İyi bir adsorbanın bir diğer önemli temel özelliği de yüzey alanıdır. Bir adsorban ne kadar gözenekli olursa, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan adsorbanın yüzey alanı o kadar yüksek olur. Üçüncüsü, kısa bir adsorpsiyon periyodu da iyi bir adsorbanın istenen bir özelliğidir. Boya giderme işleminin kısa sürede yapılabilmesi için sistemin dengeye ulaşması için geçen sürenin kısa olması gerekir. Bir adsorban için en önemli özelliklerden biri, tersinir olarak kısa sürede çok miktarda boyayı absorbe etmesidir (Ghaedi ve diğerleri, 2013). Dördüncüsü, çok çeşitli kirleticilerin giderilmesinde çeşitliliğine dayalı olarak bir adsorban seçilmelidir. Bunlara ek olarak bir adsorban, değişen boya konsantrasyonlarında, geniş bir pH aralığında ve sıcaklıkta işlev görebilmelidir (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Çoğu adsorban, yüksek dış yüzey alanına ve optimum gözenek çapına sahip gözenekli malzemelerdir. Düzgün tasarlanmış ve adsorpsiyona etki eden parametreler göz önünde bulundurulmuş sistemli bir işlem, atık su sisteminde bulunan boyaları etkili bir şekilde uzaklaştırabilmektedir (Roy ve Saha, 2021).

Çözeltilerden adsorpsiyonu belirleyen diğer bir faktör de adsorbat molekülünün kimyasal yapısı, yüzey alanı, mikro gözenekliliğidir (Bansal ve Goyal, 2005). Adsorbat ve adsorban arasındaki afinite, fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyonun etkinliğini değiştireceğinden önem taşımaktadır.

4.3 Adsorpsiyon Hesaplamaları

Kullanılan terimlerin belirlenmesi adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir.

Bir adsorbanın etkinliği adsorpsiyon kapasitesi, q_t (mg.g^{-1}), ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını verir ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır (Denklem 1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V$$

Denklem 1. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplama denklemi

burada; C_0 adsorban ile temasta olan başlangıç adsorbat konsantrasyonunu (mg.L^{-1}), C_t adsorpsiyon işlemi sonucu kalan adsorbat konsantrasyonunu (mg.L^{-1}), V adsorban ile temastaki kirletici madde hacmini (L) ve m adsorban kütlesini (g) ifade etmektedir.

Bir başka önemli parametre de adsorpsiyon etkinliğini gösteren adsorpsiyon yüzdesidir. % Ads. olarak ifade edilen bu değer aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır (Denklem 2):

$$\% \text{Ads.} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Denklem 2. Adsorpsiyon yüzdesi hesaplama denklemi

C_0 ve C_t 'nin anlamı yukarıdaki ile aynıdır.

q_t ve %Ads. değerleri adsorpsiyon izotermi, kinetik hesaplamalar ve termodinamik hesaplamalarda kullanılmaktadır.

4.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla adsorpsiyon dengesi ifade edilmektedir. Çözünenin, çözeltiden adsorbana dinamik adsorpsiyon ayrımının başarılı bir şekilde gösterimi için iki faz arasında denge ayrımının uygun biçimde belirlenmesi gerekir. Adsorbana adsorplanan çözünmüş miktarın desorplanan miktara eşit olması adsorpsiyon dengesi olarak kabul edilir ve denge çözeltisinin konsantrasyonu bu noktada sabit kalır.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Adsorpsiyon mekanizması, adsorbanın afinitesi ve yüzey özelliklerine göre farklı varsayımlar ve parametreler ile geliştirilen pek çok izoterm modeli kullanılmaktadır. Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada Langmuir ve Freundlich izotermi en sık kullanılan iki modeldir.

4.4.1 Langmuir izotermi

Langmuir tarafından 1918 yılında adsorbatların katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonun açıklanması için basit bir model olarak bulunmuştur. Bu model bazı genelleme ve kabuller yapmaktadır:

- Adsorpsiyon izotermidir.
- Sadece tek bir tabakada adsorpsiyon gözlenebilir.
- Katının yüzeyi her yerde aynıdır. Yani homojendir.
- Adsorbe olan moleküller birbirleri ile etkileşimde bulunmazlar.
- Adsorplanmış moleküller bölgelerde lokalizedirler, hareket edemezler.
- Yüzeyde adsorbat molekülleri tarafından kapatılmamış aktif bölgeler bulunabilir.
- Adsorplanan moleküller ve serbest moleküller arasında dinamik bir denge vardır. Yani sürekli gerçekleşen adsorpsiyon-desorpsiyon olayı mevcuttur.

Langmuir izoterminin lineer hali aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Denklem 3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Denklem 3. Lineer Langmuir izotermi denklemi

q_e : Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

q_m : Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg.g^{-1})

C_e : Denge konsantrasyonu (mg.L^{-1})

K_L : Adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili Langmuir Sabiti (L.mg^{-1})

4.4.2 Freundlich izotermi

Freundlich tarafından 1909'da geliştirilmiştir. Freundlich izotermi katıdaki birçok adsorpsiyon bölgesi için farklı adsorpsiyon ısılarının incelenebilmesi için türetilmiştir. Katı yüzeyi Langmuir'den farklı olarak heterojen kabul edilir. Lineer Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Denklem 4):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Denklem 4. Lineer Freundlich izotermi denklemi

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili karakteristik Freundlich parametresi (mg.g^{-1})

n : Freundlich sabiti

Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha yüksektir.

4.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasından elde edilen deneysel verilerden faydalanarak adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması da önemli bir aşamadır. Kinetik modelin belirlenmesinde etki eden mekanizmalar kütle transferi veya difüzyon kontrolü olabilir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, sistem tasarlanması sırasında koşullara karar verilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır.

İncelenenler arasında en uygun modele karar verilirken regresyon katsayısı, R^2 , değerleri kullanılmaktadır. En sık kullanılan modeller yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebedir. Boyar maddelerin adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde çoğunlukla yalancı ikinci mertebe modeli daha iyi sonuç vermektedir (Kaya, 2016).

4.5.1 Yalancı birinci mertebe modeli

Özellikle hızlı gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin ifade edilmesinde yalancı birinci mertebe kinetiği tercih edilir. Lineer yalancı birinci mertebe modelini olarak da bilinen Lagergren hız eşitliği aşağıda gösterilmiştir (Denklem 5):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Denklem 5. Yalancı birinci mertebe hız eşitliği denklemi

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1}),

t : Zaman(dk),

q_t : t anında adsorplanmış adsorbat miktarı (mg.g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$\ln(q_e - q_t) - t$ arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından faydalanılarak sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanabilir (Kaya, 2016).

4.5.2 Yalancı ikinci mertebe modeli

Yalancı ikinci mertebe modeli hız belirleyici aşamanın adsorban ve adsorbat arasındaki kimyasal adsorpsiyon olduğu kabulüne dayanır. Özellikle asit boyar maddelerin bu modeli izlediği görülmüştür (Kaya, 2016).

Yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliğinin lineer hali ise aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir (Denklem 6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Denklem 6. Yalancı ikinci mertebe hız eşitliği denklemi

k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$).

t/q_t ile t arasında çizilen doğru lineer ise reaksiyonun yalancı ikinci mertebe modelini izlediği ifade edilir ve doğrunun eğiminden q_e , kesim noktasından ise k_2 hesaplanabilir.

5. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

Temiz ve yenilenebilir bir kaynak olarak güneş enerjisi kullanılabilmekte ve birçok enerji ve çevre sistemine dönüştürülebilmektedir. Fotokataliz, güneş enerjisini katma değerli işlemlerde kullanabilmenin ve çevresel kirleticileri bertaraf etmenin ileriye dönük bir yoludur. İlk kez 1921'de kullanılan "fotokataliz" teriminden sonra 1938'de TiO_2 'nin oksijen varlığında boyaları ağartmak için bir ışığa duyarlılaştırıcı görevi görebileceğini keşfedilmiştir (Wu, Zheng ve Chen, 2021). Heterojen fotokataliz ise Fujishima ve Honda 1972'de suyun fotokimyasal olarak parçalanmasını keşfettiklerinde başlamıştır (Al-Rasheed, 2005). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) tanımına göre: "Fotokataliz, bir maddenin varlığında ultraviyole, görünür veya kızılötesi radyasyon etkisi altında bir kimyasal reaksiyonun hızındaki veya başlama hızındaki bir değişiklik olarak hareket ederek ışığı absorbe eden ve reaksiyon ortaklarının kimyasal dönüşümünde yer alan işlemidir." (Wu, Zheng ve Chen, 2021). Fotokatalitik reaksiyon; bir katalizör aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüşmesidir. Fotokatalizör, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarıiletkenidir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır (Çakıroğlu, 2011; Ameta ve diğerleri, 2018).

Fotokataliz reaksiyonları gerçekleşme ortamı göz önünde bulundurularak homojen ve heterojen fotokataliz olarak sınıflandırılırlar. Homojen fotokataliz tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokatalizde reaksiyon katalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Yarıiletken metal oksitler heterojen fotokatalizörlere örnek teşkil etmektedirler. Geçiş metalleri oksitleri birçok uygulama alanına sahip önemli materyallerdir. Bu uygulamalar içerisinde teknolojik ve ekonomik anlamda en önemli kullanım alanları katalitik reaksiyonlardır (Gedik, 2020; Ameta ve diğerleri, 2018).

Heterojen fotokataliz, birçok çeşit reaksiyonu içeren bir araştırma dalıdır. Yarıiletken kullanılarak gerçekleştirilen heterojen fotokatalitik degradasyon çevresel iyileştirmeye yönelik özellikle havadaki ve sudaki kirleticileri uzaklaştırılmasında yıllardır ilgi gören alternatif bir yöntemdir. Bu yöntem ile sularda bulunan organik kirleticiler H_2O , CO_2 , HCl gibi küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu nedenle, diğer su arıtma tekniklerinden farklı olarak, heterojen fotokataliz kirleticileri bir fazdan diğerine dönüştürmek yerine tamamen ortadan kaldırmaktadır. En yaygın su ve hava kirleticilerinin, oksidan olarak moleküler oksijen kullanılarak ortam sıcaklığında tamamen mineralize edilebileceğinin geniş bir şekilde gösterilmesini sağlar (Ollis, 2000; Ahmet ve Haider, 2018).

Yeni oksidasyon yöntemleri veya gelişmiş oksidasyon süreçleri (AOP) arasında, heterojen fotokataliz, genellikle önerilen mekanizmayı takip ederek organik kirleticilerin çoğunun toplam mineralizasyonuna yol açan yıkıcı bir teknoloji olarak görülmektedir (Houas ve diğerleri, 2001). Heterojen fotokataliz, foton enerjisini kullanır ve onu kimyasal enerjiye dönüştürerek birçok uygulama için büyük potansiyel oluşturmaktadır. (Ahmet ve Haider, 2018).

Heterojen fotokataliz, fotoreaksiyonun bir katalizör varlığında hızlandırılmasıdır yani ışık ile katalize edilmesi değildir (Mills ve Le Hunte, 1997). Fotokatalitik reaksiyonda iki veya daha fazla faz kullanılır. Katalizörler, aynı anda substrat oksidasyonlarını ve indirgemelerini gerçekleştirebilir. Işık kaynağı olarak uzun dalga boylu UV ışığı ve hatta güneş ışığı bile kullanılabilir. Bu yöntem, kirletici maddeyi kademeli olarak parçaladığından orijinal materyalin hiçbir kalıntısı kalmaz ve bu nedenle istenmeyen bir atık oluşmamaktadır (Al-Rasheed, 2005). Pirkanniemi,

2002'de heterojen fotokataliz reaksiyonunun beş adımı takip ettiğini öne sürmüştür. Bunlar: “(i) difüzyon, (ii) yüzeyde reaktanların adsorpsiyonu, (iii) yüzeyde reaksiyon, (iv) ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu ve (v) yüzeyden ürünlerin difüzyonu” şeklindedir (Bhatkhande, Pangarkar ve Beenackers, 2001).

Fotokatalizde yarıiletkenlerin temel görevi, ışıktan gelen enerjiyi yük taşıyıcıya aktarmaktır. TiO_2 ve ZnO , UV'de güçlü adsorpsiyona sahip geniş bant aralıklı yarıiletkenlerdir, bu da birçok organik bileşiklerin safsızlığı ve toksik metal iyonlarını verimli bir şekilde degrade edilmesi için ideal hale getirmektedir (Ahmet ve Haider, 2018). TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 ve CdS gibi çeşitli yarıiletkenler, yüksek fotokatalitik verimleri, elektronik yapılarının uygun bir kombinasyonu, ışık adsorpsiyon özellikleri, yük taşıma özellikleri ve kolay hazırlanma nedeniyle atık su arıtmasında fotokatalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fotokatalizörlerden kolay ayırma, fotokatalitik süreçte önemli ve gerekli bir adımdır. Bu sorunu çözmek için günümüzde hidrojel, süngerler, köpük, buruşuk toprak, özellikle aerogel gibi üç boyutlu (3B) çapraz bağlı yapılar, bir fotokatalist malzeme desteği olarak kullanılabilir.

Fotokatalizin avantajları; Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile karşılaştırıldığında, düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım olanağı gibi avantajlara sahiptir (Üstün ve Tırpancı, 2015). Kirleticiler tamamen CO_2 ve diğer inorganik maddelere ayrışır, işlem ortam koşullarında gerçekleşir, reaksiyonun başlaması için gerekli olan oksijen ve yarıiletkenin bant aralığına uygun enerjinin varlığıdır. Katalizörü, camlar, polimerler, karbon nanotüpler ve grafen oksitleri içeren çeşitli eylemsiz matris türleri üzerinde desteklemek mümkündür, ucuzdur, toksik değildir ve tekrar kullanılabilir. Ayrıca, heterojen fotokataliz, su ve hava arıtma için en ucuz ve çevre dostu yöntemlerden biridir (Ahmet ve Haider, 2018). Organik ve inorganik bileşiklerin parçalanması ve eser metallerin uzaklaştırılmasının yanı sıra virüs ve bakterilerin yok edilmesi için kullanılabilir.

Atık su sorunuyla başa çıkabilmek için araştırmacıların suda mevcut olan kirleticilerin doğal bozundurulması için yarıiletken fotokatalizörler, araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Kullanılan yarıiletkenler düşük toksisite, yüksek fotokatalitik

aktivite ve stabiliteye sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. İdeal fotokatalizör aşağıdaki özelliklerde olmalıdır (Bhatkhande, Pangarkar ve Beenackers, 2001):

- fotoaktivite,
- biyolojik ve kimyasal inertlik,
- fotokorozyona karşı kararlılık,
- görünür veya yakın UV ışığına uygunluk,
- düşük maliyet,
- düşük toksisite.

Bu özelliklere rağmen, geniş bir bant boşluğu bulunan metal oksitlerin aktiviteleri sadece UV bölgesinde incelenmektedir (İzgi ve diğerleri, 2020). Ancak günümüzde temiz enerji teknolojileri uygulamaları giderek artan bir öneme sahip olmuştur. Temiz enerji; karbon kaynaklı olmayan ve uygun fiyatlı bir hammadde anlamına gelmektedir. Endüstri ve yerel faaliyetlerin atıklarının zararsızlaştırılması ve azaltılması önemli bir sorumluluk getirmektedir. Bilinen yöntemler arasında yarıiletken aracılığında fotokataliz işlemi son 30 yıldır birçok akademik araştırmanın konusu olmuştur (Sakkas, Lambropoulou ve Albanis, 2002).

Organik kirleticilerin atık sudan fotokatalitik bozunmasında pH çözeltisi, fotokatalizör içeriği, başlangıç boya konsantrasyonu, ışık şiddeti, elektron tutucu ve kalsinasyon sıcaklığı gibi ana parametreler bozunma sürecini etkilemektedir (Hasanpour ve Hatami, 2020).

5.1 ZnO

Çinko oksit (ZnO), geniş bir bant aralığına (Örn ≈ 3.27 eV), 60 meV'lik büyük bir bağlama enerjisine, yüksek kimyasal stabiliteye sahip, toksik olmayan ve biyoyumumluluğa sahip oldukça iyi bir elektronik malzemedir. Bu nedenle ZnO, gaz sensörleri, fotodedektörler, ışık yayan diyotlar, varistörler, piezoelektrik cihazlar ve spin elektronığı gibi potansiyel uygulamalar için önemli adaylardan biri olarak büyük ilgi görmektedir (Labuayai, Promarak ve Maensiri, 2009). Bant aralığı bu yarıiletkeni çeşitli çevresel, optik ve elektronik uygulamalar için uygun hale getirebilmektedir.

Yarıiletken ZnO nanoparçacıkları, organik kirleticilere karşı iyi bir fotokatalitik etkinlik gösterir. Ayrıca, araştırmacıların ZnO'nun geniş çapta çalışılan TiO₂'den daha etkileyici fotokatalitik özellikler gösterdiği bildirilmiştir. ZnO'nun elektron hareketliliği ($\sim 100 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), TiO₂ bazlı nanomalzemelerden yaklaşık iki kat daha yüksektir. Ek olarak, sıralı ZnO nanodüvar dizileri ve tek kristalli ZnO, doğal anizotropik büyüme eğilimi nedeniyle yüksek en boy oranları ile sentezlenmesi çok daha kolaydır (Ahmet ve Haider, 2018).

Şimdiye kadar, farklı partikül morfolojileri ve boyutlarına sahip nanokristal ZnO'nun hazırlanması için çeşitli teknikler uygulanmıştır; bunlar arasında sol-jel yöntemi, termal hidroliz tekniği, sprey piroliz, kimyasal buhar biriktirme, ZnO'nun termal buharlaşması, hidrotermal sentezler, solüsyonsuz mekanokimyasal reaksiyon, düşük sıcaklıkta ıslak kimyasal yöntemler sayılabilir (Labuayai, Promarak ve Maensiri, 2009).

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında ZnO yarıiletkeni TiO₂'den sonra en çok kullanılan fotokatalizördür (Chen ve diğerleri, 2013). Sonuç olarak, ZnO, mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi, çözeltinin buharlaşarak parçalanması, hidrotermal, ıslak kimyasal sentez ve şablon destekli büyüme gibi ZnO nanoparçacıklarını (NP'ler) sentezlemek için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler çok pahalıdır ve genellikle istenen şekil, kristallik ve yüksek saflıkta ZnO üretmek için kullanılmaktadır (Ali, Idris ve Quayum, 2013).

6. YAPI KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

6.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)

Kızıl ötesi (IR) bölge elektromanyetik spektrumun 0,78 – 1000 μm dalga boyuna sahip bölgesini kapsar. Kızıl ötesi ışınlarının enerjisi, UV, görünür bölge ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin oluşturacak kadar yüksek değildir. Bu nedenle, kızıl ötesi ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji değişimlerine sebep olur.

Bir molekülün IR spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu yöntem ile bileşiklerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemek mümkündür. Bileşiğin IR spektrumu ile yapıda hangi bağların bulunduğu ve bunların bağlanma yerleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Elde edilen spektrumlar kütüphaneler ile karşılaştırılarak maddelerin kimliği hakkında bilgi alınması da mümkündür. IR spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyalin zayıf olması sorununu ortadan kaldırmak amacıyla Fourier Transform Infrared spektrometreleri (FTIR) kullanılır. Bu cihazlar aynı anda çok sayıda ölçüm yaparak detektörde oluşan sinyalleri bir bilgisayar belleğinde biriktirip ortalamasını

aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksek olup, çok hızlı ve daha doğru, duyarlı spektrumlar alınabilmektedir (Kaya, 2011).

Yüzey ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için son zamanlarda çeşitli uygulama alanlarında, ATR-FTIR spektroskopisi tercih edilmektedir. Bunun sebebi, örneğe zarar vermeden kolay ve hızlı analize imkan vermesidir. Teorik olarak, numune doğrudan spektrometrenin ATR kristali üzerine uygulanır ve ATR-FTIR spektrumu, numunelerin ince tabaka yüzeylerine nüfuz eden IR ışığı ile numunelerin kimyasal bileşimi arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Numuneye zarar vermemesi ATR-FTIR'ın adli örneklerin bütünlüğünü koruma konusunda da bir avantajdır. ATR-FTIR spektrumu, hem bilgilendirici (yani ilgilenilen analitin sinyalleri) hem de bilgi vermeyen (yani ilgilenilmeyen analitin sinyalleri) bölgelerden oluştuğu için mükemmel değildir. Gürültü ve ilişkili dalga sayıları, keşif ve sınıflandırma amaçlarıyla uyumlu birkaç çok değişkenli tekniğin performansını azaltabilir (Yu ve diğerleri,2015).

6.2 Raman Spektroskopisi

FTIR'a benzer bir diğer teknik de Raman spektroskopisidir. Bu teknikte ışık-madde arasındaki ilişki, ışığın saçılmasına dayanır ve molekül içi ya da moleküllerarası titreşim bilgileri verir. Böylece maddenin yapısı veya özellikleriyle ilgili yorum yapmak mümkün olur. Raman'da da FTIR'a benzer şekilde maddeye özgü bir parmak izi bölgesinden bahsedilebilir. Böylece analitin elde edilen spektrumu, bilinmeyen numuneler veya bileşenlerin bir karışımı için kalitatif analiz amacıyla kullanılabilir.

Işık, herhangi bir fazdaki moleküller ile etkileşime girdiğinde fotonların bir kısmı gelen fotonlarla aynı enerjide dağılır/ saçılır. Buna Rayleigh Saçılması adı verilir. Daha az sayıda foton ise farklı bir frekansta saçılır ve bunlara Raman saçılması adı verilir. Bu saçılmalara dayanan Raman spektroskopisi, moleküle özgü titreşim bilgilerini toplayarak molekül yapısı hakkında bilgi sağlar. Saçılan ışığın dalga boyundaki kayma, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal bileşimine bağlıdır.

Raman saçılmasının yoğunluğu, moleküler polarizasyondaki değişimin büyüklüğü ile orantılıdır.

Uzun yıllar boyunca Raman spektroskopisi, Raman saçılımının çok düşük verimliliği nedeniyle sınırlı bir uygulamaya sahipti ve spektrometre parçaları pahalıydı. Bu sebeplerle yerinde analiz için uygun değildi. Raman spektroskopisi yapısındaki önemli gelişmeler ve yapılan iyileştirmeler, bu sınırlamaların üstesinden gelmesini sağlamıştır. Taşınabilir ve nispeten ucuz parçaların mevcut olduğu bir spektroskopisi geliştirilmiştir (Rostron, Gaber ve Gabe, 2016).

6.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

XRD (X-Ray Diffraction), X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir.

XRD kırınım çalışmaları genellikle yapıların kristal ve amorf formunu tanımlamak için kullanılır. Bu teknik, doğrudan kompleksleşmiş yapılar için sonuç vermez ancak ana kristal form içerisinde bulunan farklı kristal formları ya da amorf yapıların etkileşimi nedeniyle kristal formdaki değişiklikleri tespit etmek için yararlı bir araçtır (Chen, Xie ve Shi, 2013).

X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarında; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalurji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışınları kırınım deseninden; bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir (Kaya, 2011).

Kristal boyutu hesaplamaları, Scherrer denklemi kullanılarak gerçekleştirilir (Denklem 7):

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

Denklem 7. Kristal boyut hesaplama denklemi (Scherrer)

D: Kristal boyutu

$K = 0.9$,

λ : X-ışını dalga boyu (1.5418 Å),

θ : Bragg açısı,

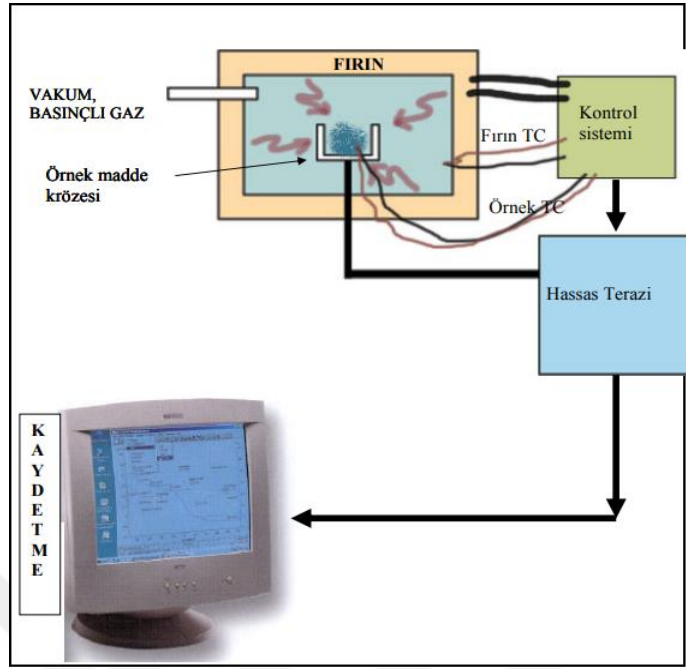
B: θ değerindeki pikin maksimumunun yarısının genişliğidir (FWHM, radyans) (Scherrer, 1918).

6.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, bir malzemenin ağırlık kaybına uğradığı veya ağırlık kaybının olmadığı sıcaklığı saptamaktadır. Burada maddede oluşabilecek ağırlık değişimi zaman veya sıcaklık ile oranlamaktadır. (Meireles ve diğerleri, 2007). Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde gösterilir. TG eğrisi izobarik yoldan kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını verir. Bu eğrinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTA şeklinde simgelenir (Kaya, 2011).

TGA, örnek maddeye kontrollü biçimde sıcaklık programı uygulanırken; örnek maddenin kütlesinin (m) ya da başlangıçtaki değerine (m_0) göre değişiminin ($\Delta m = m - m_0$), sıcaklığın (T) ya da zamanın (t) fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir.

TGA'da gözlenen genellikle; örnek maddenin sıcaklıkla bozunmasına (dekompozisyon), süblimleşmesine, yapısından uçucu bileşiklerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak kütle kaybı şeklinde olmaktadır, ancak örnek maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir. Termogram bazen % Kütle Kaybını ($\Delta m/m_0$) $\times 100$ sıcaklığa karşı gösterecek şekilde de verilebilir (Oğuz, 2007).



Şekil 2. Tipik bir TGA cihazı bileşenleri (Oğuz, 2007)

6.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü

BET, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu açıklamada ve materyallerin spesifik yüzey alanlarının ölçülmesinde kullanılan oldukça önemli bir analiz tekniğidir. Yüzey alanının ölçülebilmesi için belirli basınç altında adsorplanan gaz molekülleri miktarı bulunur. Araştırmacılar Brunauer, Emmet ve Teller'ın baş harfleri ile isimlendirilmiş olan bu yöntem, oldukça ucuz, hızlı ve güvenilir olmasının yanında pek çok alanda kullanılmaya da elverişlidir.

BET yöntemi, çoklu tabaka moleküler adsorpsiyona dayanır. Bu sebeple tek tabaka adsorpsiyonu yöntemine göre gerçek adsorpsiyon olayını tanımlamak için daha uygundur ve doğruluğu daha fazladır. Yüzeyde adsorplanan gaz olarak genellikle azot gazı kullanılır.

Birçok farklı endüstride yüzey alanının belirlenmesinde BET yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bilimsel araştırmalar için de oldukça önemli olan yüksek doğruluk ve güvenilirliğe sahip olması da BET'in sıklıkla kullanılmasının sebeplerindendir. Özellikle yeni sentezlerde yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi açısından büyük önem taşıyan bir yöntemdir (Kaya, 2011).

6.6 Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi

PL, fotokatalitik sistemde yarıiletkenlerin yüzeyinde oluşan pürüzlü yüzeyler (defects) ve elektron/boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesi hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Yarıiletkenin band boşluğu enerjisine eşit olan veya daha yüksek bir enerjide ışın ile uyarılma gerçekleştirildiğinde, yarıiletkenin değerlik bandından bir elektron iletkenlik bandına geçer. Bunun sonucunda, band boşluğuna eşit olan bir enerji yayımlanır. Ancak, oksijen boşlukları veya safsızlıklar sonucunda yarıiletken yüzeyinde pürüzler oluşuma yol açabilmektedir. Yüzeyde oluşan pürüzler, elektronları yakalayan tuzak halleri (trap states) olarak davranmaktadırlar. Bu durum, band boşluğunda oluşabilecek ara enerji seviyelerine yol açabilmekte ve daha düşük enerji yayılımına sebep olabilmektedir (Ramakrishnan ve diğerleri, 2018).

6.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyültmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü; yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucu meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir (Kaya, 2011).

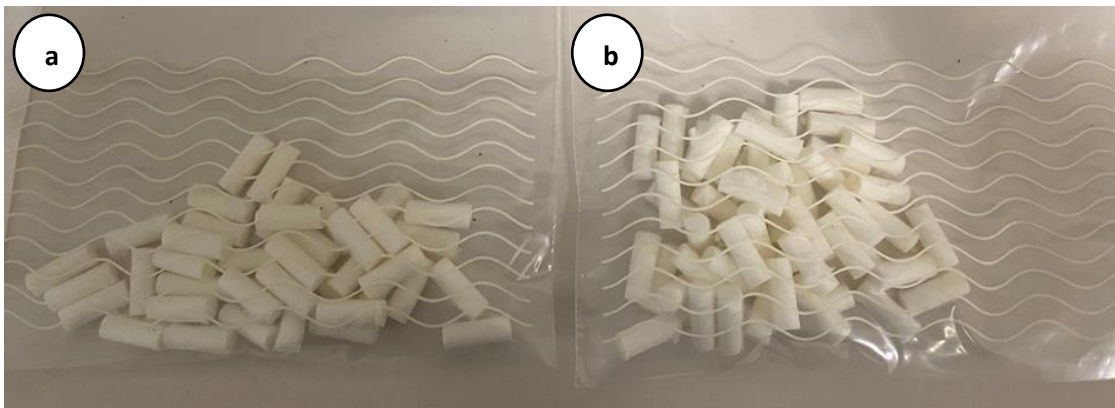
BÖLÜM II

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1 Materyaller

7.1.1 Sigara filtresi (CF)

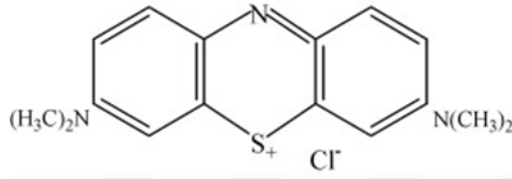
Yapılan deneylerde yasal ve bandrolsüz (kaçak) olmak üzere 2 sigara çeşidi kullanılmıştır. Bunlardan yasal olan sigara marketten satın alınmış olup bandrolsüz sigaralar ise ilgili bakanlığın kaçakçılık büro biriminden temin edilmiştir. Sigaraların fiziksel karakterizasyonu yapıldıktan sonra filtre kısımları ayrılmıştır. Bu iki çeşit sigaranın filtrelerinin bir kısmı öğütülüp 1 mm elekten eleyerek, bir kısmı ise doğrudan yaklaşık 1 cm kesip analiz edilmiştir. Karakterizasyonda her iki tür sigara da öğütülmüş ve öğütülmemiş olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon ve fotokataliz uygulamalarında ise sadece kaçak (bandrolsüz) sigaraların filtreleri öğütülmüş (CFS) ve öğütülmemiş (CF) olarak kullanılmıştır.



Şekil 3. Çalışmamızda kullandığımız filtreler a) yasal sigara filterleri, b) kaçak sigara filterleri

7.1.2 Metilen mavisi (MM)

Kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (3,7-bis (dimetilamino)- fenazotiyonyum klorür) olan metilen mavisi (MM) heterosiklik bir bileşiktir ve çeşitli endüstrilerde sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ve fotokataliz uygulamalarında kirletici olarak Merck markalı Metilen Mavisi kullanılmıştır. MM'nin kimyasal yapısı Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. MM' nin kimyasal yapısı

Uygulamaların tümünde UV-vis ölçümlerinde hesaplamaların yapılması amacıyla MM'nin maksimum dalga boyu olan $\lambda=664$ nm'deki absorbans değerleri kullanılmıştır.

7.1.3 Kullanılan cihazlar

CF öğütülmesinde Foss marka Cyclotec TM (CT293) cihazı, 1 mm elek aparatı ile birlikte kullanılmıştır. Tüm çözeltiler Elga Purelab QUEST UV saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlanmıştır. Bütün tartımlar hassas terazi (Shimadzu ATX 224) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sigara filtreleri ve hazırlanan kompozitlerin arasındaki yapısal farklılıklar çeşitli karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Bunlardan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) analizi için, Perkin Elmer markalı FTIR Spectrometer Spectrum Two cihazı kullanılmıştır. FTIR spektrumları, $4000-400$ cm⁻¹ aralığında alınmıştır. Dispersif Raman spektroskopisi ölçümleri, Thermo Scientific Marka, DXR Raman Mikroskop modülü kullanılarak (Ar⁺ lazeri uyarılması $\lambda=532$ nm) yapılmıştır. Ölçümlerde, lazer gücü ve spektral çözünürlük sırası ile 10 mW ve 2 cm⁻¹ olarak alınmıştır. Numunelerin kristal yapısını ve kristal tanecik boyutunu belirleyebilmek amacı ile

kullanılan X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri Bruker D8 Discover marka cihazda, X-ışını kaynağı olarak Cu K α ışıması ($\lambda=1.54$ Å) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın voltajı 40 kV ve uygulanan akım 40 mA'dır.

Sigara filtreleri ve kompozitlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler FEI-Philips XL30 SEM-EDAX marka cihazda 10 kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir. Fotolüminesans ölçümleri için floresans spektrometre (Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5) kullanılarak kompozitlerin optiksel özellikleri belirlenmiştir. Sigara filtreleri ve kompozitlerin termal dayanıklılığının belirlenmesi için termogravimetrik analiz (TGA)- PerkinElmer markalı STA 600 model cihazında yapılmıştır. Ölçümler 30-800 °C sıcaklık aralığında ve azot ortamı altında (akış hızı 20 mL/dak) gerçekleştirilmiştir. CF ve CF-ZnO kompozitlerinin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılım ölçümleri 77 K de N₂ adsorpsiyonu ile Quantachrome Quadrosorb SI cihazında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon ve fotokataliz işlemleri sırasında derişim belirlenmesi için, Ultraviyole ve Görünür Işık Spektrofotometresi (UV-Vis) analizlerinde Shimadzu markalı UV-VIS Spectrophotometer UV-2600 cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri, Lauda VS 150 model orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, alınan örnekler UV-Vis'da kullanılmadan önce adsorban ve çözeltiyi ayırma amacıyla Hettich marka EBA 200 santrifüj kullanılmıştır. UV-A ışığı altındaki fotokatalitik oksidasyon deneyleri, özel olarak tasarlanan fotokatalik sistemde yapılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri, manyetik bir karıştırıcı üzerinde yer alan silindirik pyreks cam bir reaktör kabında gerçekleştirilmiştir.

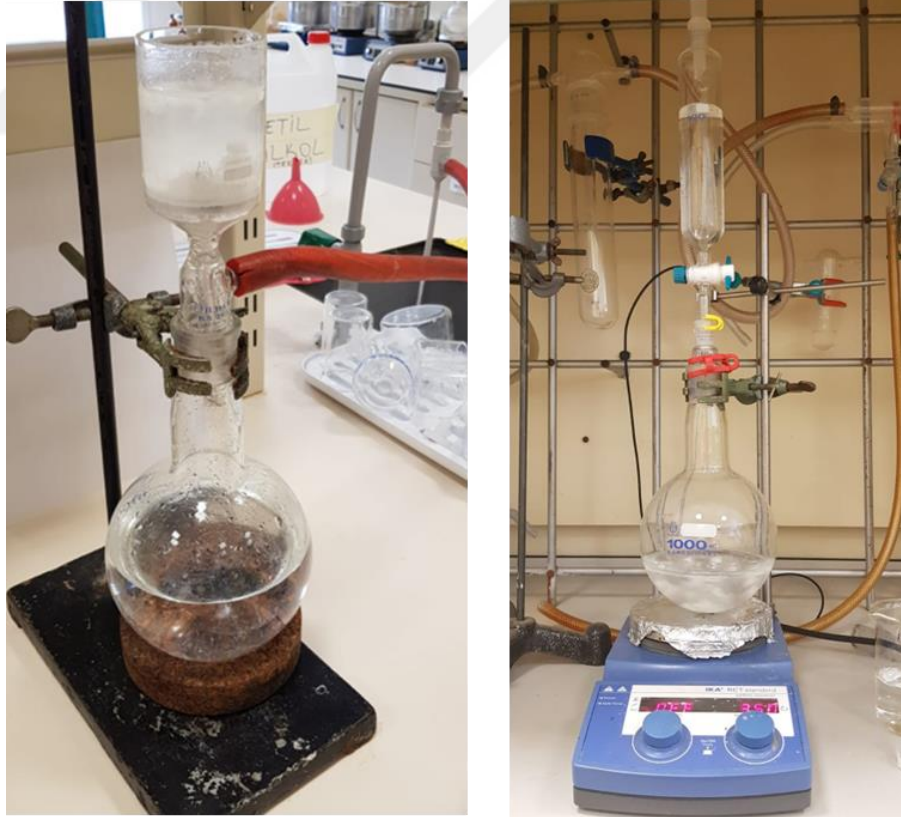
7.2 Metotlar

7.2.1 Kompozitlerin sentezi

ZnO nanotaneçiklerinin ve ZnO-CF kompozitlerinin sentezi çöktürme yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Onkani ve diğerleri, 2020). Öğütülmemiş bütün filtre sigara filtreleri yaklaşık 1 cm olarak makasla kesilerek kullanılmış, öğütülmüş filtreler ise

tartılarak kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan sigara filtre miktarları 0,06 g, 0,3 g, 0,6 g olup, elenmemiş filtrelerden ve öğütülerek elenmiş filtrelerden hazırlanan ZnO-CF kompozitleri sırası ile 0.06-CF, 0.3-CF, 0.6-CF, 0.06-CFS, 0.3-CFS, 0.6-CFS olarak adlandırılmıştır.

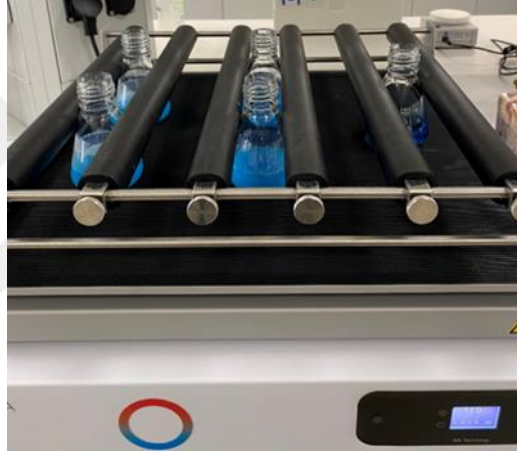
Metotta, 200 mL 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltiden 200 mL alınarak, 1000 mL'lik şilifli balon içerisine konur (A çözeltisi). Manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen A çözeltisinin içerisine belirlenen miktarda sigara filtresi eklenir ve karışım şiddetlice 5 dakika karıştırılır. 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltiden 400 mL damlatma hunisine yerleştirilir (B çözeltisi). Damlatma hunisindeki B çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırılan A çözeltisine yavaşça (1 damla/saniye olacak şekilde) eklenir. Ardından oda sıcaklığında iki saat daha karıştırma işlemine devam edilir ve çökme işleminin iyice gerçekleşmesi için karışım 24 saat bekletilir. Oluşan beyaz çökelti süzülür, distile su ve etanol ile yıkanır. 80°C etüvde 24 saat kurutma işleminin ardından 500°C kül fırınında 5 saat kalsine edilir.



Şekil 5. Sentez düzeneği

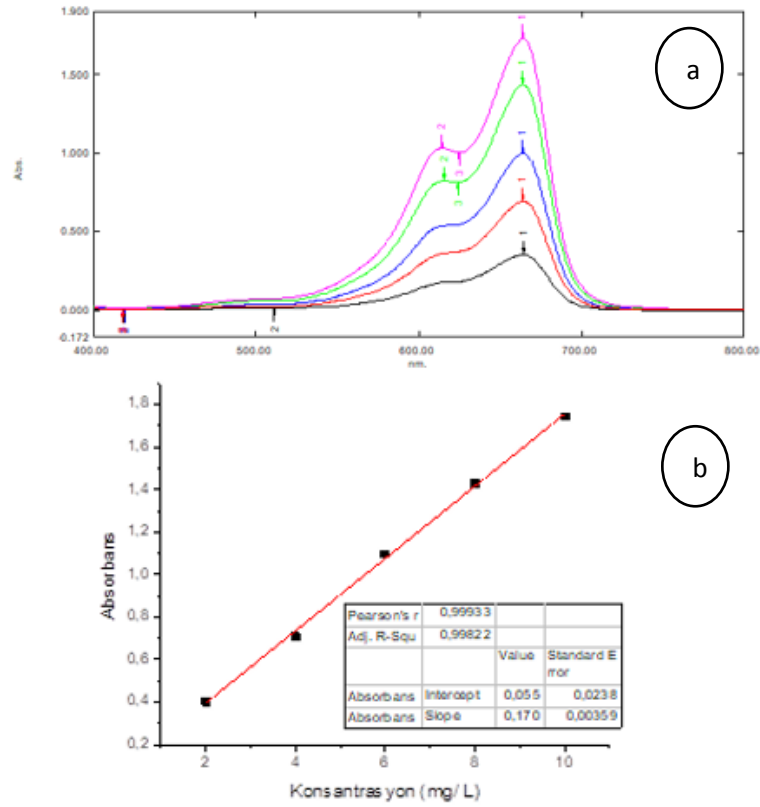
7.2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon denemelerinde ve kalibrasyon çözeltisi hazırlamada öncelikle 1 gr/L stok MM çözeltisi hazırlanmıştır ve diğer tüm derişimlerdeki MM çözeltileri bu stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Adsorpsiyon denemelerinde istenen derişimdeki çözeltiden (2,5 – 15 mg/L) 50 mL alınarak 100 mL'lik erlene konmuş ve üzerine belirlenmiş miktarlarda (0,0125 – 0,125 g/ 50 mL) öğütölmüş ve normal CF ile kompozitlerden konularak orbital çalkalayıcıda 175 rpm'de oda sıcaklığında çalkalanmıştır (Şekil 6). Belirli zamanlarda alınan örnekler 5000 rpm'de 60 sn santrifüjlenerek adsorban ve çözeltinin ayrımı sağlanmıştır.



Şekil 6. Adsorpsiyon uygulamasında kullanılan deneysel düzenek

Adsorpsiyon işlemi süresince MM derişimi UV-Vis cihazı ile $\lambda_{\max}$ değeri olan 664 nm'deki absorbans değerleri ölçölerek hesaplanmıştır. Burada derişim hesaplanabilmesi için kalibrasyon çözeltisi olarak 2, 4, 6, 8, 10 mg/ L MM çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Örnek bir kalibrasyon grafiğı ve UV- Vis Spektrumu Şekil 7'de verilmiştir.

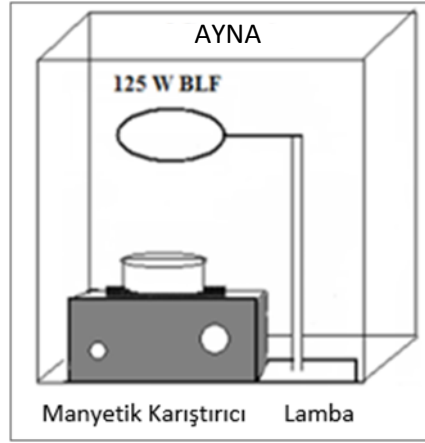


Şekil 7. Örnek bir a) UV- Vis Spektrumu ve b) kalibrasyon grafiği

Adsorpsiyon uygulamasında, temas süresi, adsorban miktarı ve boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Bunun yanısıra adsorpsiyona ait kinetik parametreler hesaplanmış, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunlukları belirlenmiş ve ilişkili katsayılar hesaplanarak yorumlanmıştır.

7.2.3 Heterojen fotokatalitik degradasyon

Fotokatalitik degradasyon reaksiyon sistemi Şekil 8’de şematize edilmiştir. Burada, reaksiyon kabı ışık kaynağı olarak üstten 125 W siyah floresans lambası ile ışıklandırılmıştır (BLF). BLF ışık kaynağı 300 ve 420 nm aralığında olup, 350 nm’de maksimum emisyon vermektedir.



Şekil 8. Fotokatalitik degradasyon reaksiyon sistemi

Fotokatalitik degradasyon denemelerinde, fotokatalizör miktarı olarak 0,25 mg/mL alınmıştır. Boya konsantrasyonu olarak 5 mg/L konsantrasyonda MM ile çalışılmıştır. Denemeler 50 mL çözelti hacmindeki pyreks reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) ve herhangi bir pH ayarı yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında (0, 30, 60, 90, 120, 150, 210 ve 270 dakika) alınan örneklerin tamamı 0,45 μm Millipore asetat membran filtreden süzölmüştür. Bu sayede, fotokatalizörün ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Süzölen MM boya çözeltilerinin absorbansı $\lambda_{\text{max}}=664$ nm’de UV-vis spektrofotometresi ile ölçölmüştür. Boya konsantrasyonu etkisini gözlemlemek için 2,5 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L ve 15 mg/L olmak üzere dört farklı MM konsantrasyonda çalışılmıştır.

Tüm fotokatalitik degradasyon deneyleri yukarıda belirtildiği şekilde ve aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. MM dekolorizasyon yüzdesinin hesaplanması aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır (Denklem 8):

$$\text{Dekolorizasyon, \%} = ((A_{664,0} - A_{664}) / A_{664,0}) \times 100$$

Denklem 8. MM dekolorizasyon yüzdesi hesaplama denklemi

Eşitlikte,

$A_{664,0}$: MM’nin başlangıç absorbansı,

A_{664} : MM'nin t süresindeki absorbansdır.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

8.1 Fiziksel Karşılaştırılma

Yasal ve bandrolsüz (kaçak) sigaraların fiziksel karşılaştırılmasında ağırlık, uzunluk ve çap ölçümleri yapılmıştır (Şekil 9). Ağırlık hassas terazi ile diğer ölçümler ise kumpas ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır (Tablo 1).



Şekil 9. Sigaraların kumpas ile ölçüm gösterimi

Tablo 1. Sigaraların ölçüm sonucu ortalama ve standart sapma değerleri

YASAL SİGARA	KÜTLE (g)	BOY (mm)	ÇAP (mm)	BANDROLSÜZ SİGARA	KÜTLE (g)	BOY (mm)	ÇAP (mm)
1. DAL	0,8818	82,60	7,90	1. DAL	0,8689	83,90	7,35
2. DAL	0,9538	83,00	7,80	2. DAL	0,8917	83,55	7,65
3. DAL	0,8784	82,80	8,05	3. DAL	0,8658	84,25	7,40
4. DAL	0,8674	83,90	7,70	4. DAL	0,8635	84,20	7,50
5. DAL	0,8719	82,80	8,00	5. DAL	0,8863	84,00	7,50
6. DAL	0,904	82,40	7,65	6. DAL	0,8807	84,10	7,55
7. DAL	0,8939	83,00	8,00	7. DAL	0,9208	83,60	7,40
8. DAL	0,9033	83,55	7,75	8. DAL	0,8818	83,40	7,50
9. DAL	0,8484	82,35	7,80	9. DAL	0,9274	84,30	7,30
10. DAL	0,8442	82,95	8,20	10. DAL	0,8916	84,10	7,35
11. DAL	0,8866	82,50	8,00	11. DAL	0,8816	83,75	7,65
12. DAL	0,8852	83,10	7,70	12. DAL	0,9035	83,60	7,45
13. DAL	0,8979	83,00	7,65	13. DAL	0,8944	83,70	7,55
14. DAL	0,8907	83,40	8,10	14. DAL	0,8896	84,00	7,45
15. DAL	0,858	83,10	7,60	15. DAL	0,8952	83,75	7,80
16. DAL	0,8646	83,10	7,85	16. DAL	0,8948	84,00	7,70
17. DAL	0,9482	83,05	8,00	17. DAL	0,9188	83,70	7,60
18. DAL	0,9192	83,20	7,90	18. DAL	0,8951	83,75	7,60
19. DAL	0,9076	83,10	7,80	19. DAL	0,8623	83,75	7,50
20. DAL	0,8573	83,00	8,00	20. DAL	0,8921	83,70	7,50
Ort.	0,88812	83,00	7,87	Ort.	0,8903	83,86	7,52
Std.				Std.			
Sapma	0,029595	0,3720144	0,168175	Std. Sapma	0,01807	0,251783	0,126803

Bu sonuçlara göre iki sigara çeşidinin de ağırlıklarında, uzunluklarında ve çapında anlamlı farklar görülmemiştir. İki tür sigara arasındaki esas farklılığın tütün özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmekte olup, bu farklı bir çalışma konusu olarak ele alınacaktır.

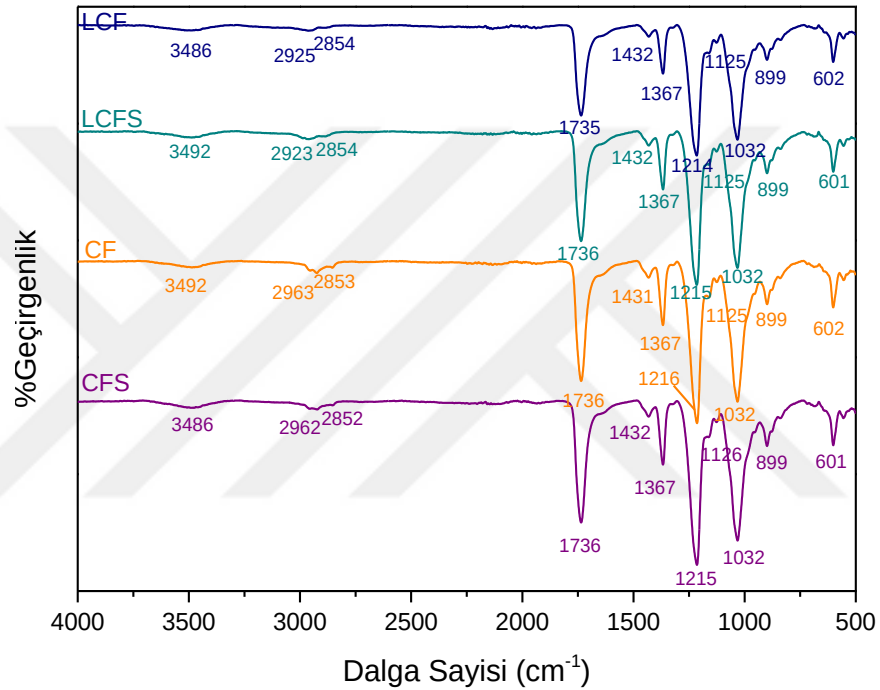
8.2 Karakterizasyonlar

8.2.1 FTIR

FTIR analizinde, yasal ve kaçak sigaraların filtrelerinin hem öğütülmüş hem de öğütülmemiş halleri ile kaçak sigaraların filtrelerinden hazırlanan kompozitlerin hem öğütülmüş hem de öğütülmemiş halleri ve ZnO analiz edilmiştir. Cihazın ATR

kristali üzerine çok az miktarlarda örnek yerleştirilerek 2 cm^{-1} çözünürlük ve $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçüm alınmıştır. Her ölçümden önce kristal, etanol ile temizlenerek olası safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Kaçak (CF) ve yasal sigara filtreleri (LCF) ile bu filtrelerin öğütme işlemi uygulandıktan sonraki örneklerine (CFS – LCFS) ait FTIR spektrumları Şekil 10’da gösterilmiştir.

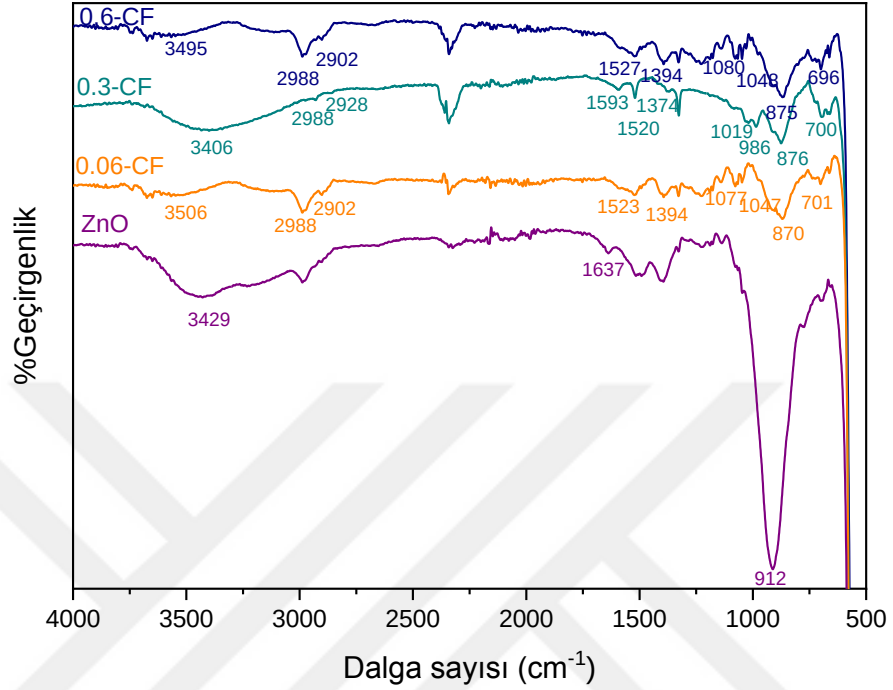


Şekil 10. Kaçak, yasal sigara filtreleri ve öğütülen kaçak, yasal sigara filtrelerinin FTIR spektrumları

LCF örneğinin FTIR spektrumunda $3700-3300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde geniş bir pik bulunmaktadır ve bu pik $\sim 3486\text{ cm}^{-1}$ ’de bir maksimuma sahiptir. Gözlenen bu pik, adsorplanan su moleküllerinden oluşan -OH gerilmesine aittir. 2925 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} ’de bulunan iki pik ise metil grubunda bulunan sırasıyla simetrik ve asimetrik C-H gerilmeleridir. 1735 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pik asetat gruplarına ait C=O gerilme titreşimine karşılık gelir. 1432 cm^{-1} ’deki pik -CH₂ bükülmesine aittir. 1367 cm^{-1} ’deki orta şiddetli pik CH grubu bükülmesine ait olup, düzlem içi metil veya hidroksil grupları ile ilişkilidir. 1214 cm^{-1} ’de yer alan şiddetli pik ise asetil

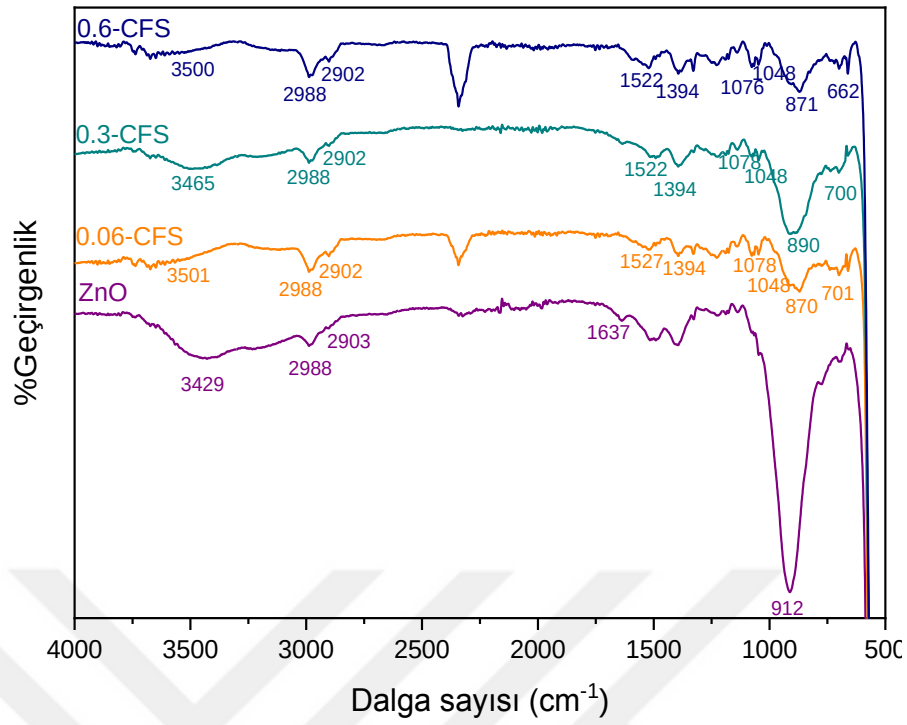
gruplarındaki C-O bağı gerilmesine aittir. 1125 cm^{-1} ve 1032 cm^{-1} 'deki pikler sırası ile ester grubundaki asimetrik C-O-C gerilmesi ve selüloz moleküllerindeki C-O bağı titreşim moduna karşılık gelmektedir (De Fenzo ve diğerleri, 2020). 899 cm^{-1} 'de yer alan pik selüloz asetatın glikozidik birimidir (Li ve diğerleri, 2021). 602 cm^{-1} 'deki pik asetil gruptaki C-H gerilmesine aittir (Glugoski ve diğerleri, 2017). Kaçak sigara filtresinin FTIR spektrumunda piklerde çok az bir kayma gözlenmiştir. Yapılan öğütme işlemi sonrasında ise örneklerin FTIR spektrumlarında pik şiddetleri ve pozisyonlarında belirgin bir farkın olmaması öğütülen sigara filtresinin beklendiği gibi kimyasal yapısında ve yüzey fonksiyonel gruplarında bir değişimin olmadığını göstermektedir.

Şekil 11'de ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumları yer almaktadır. ZnO'nun FTIR spektrumunda $\sim 3429\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan geniş pik su moleküllerinin OH gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1} 'deki pik ise H-O-H bükülmesidir. $920\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler Zn-O-Zn ve Zn-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Gilja ve diğerleri, 2018; Turkten ve diğerleri, 2021). CF-ZnO kompozitlerinde $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ yer alan pikler sırası ile OH gerilmesine karşılık gelmektedir. $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pikler metil grubunda bulunan sırasıyla simetrik ve asimetrik C-H gerilmeleridir. (De Fenzo ve diğerleri, 2020; Tripathy ve diğerleri, 2020). $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 'deki bulunan pikleri ortorombik yapıdaki oksijen köprüsüne ait olan Zn-O-Zn asimetrik gerilme titreşimleridir. Bu pikler, yapıda karbon katkısının olmasına bağlı olarak ZnO spektrumuna göre daha yüksek dalga sayısına kaymıştır. $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik nitrat iyonu varlığını göstermektedir. $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik OH bükülmesidir (Top and Çetinkaya, 2015). $880\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler ise Zn-O gerilme titreşimine aittir (Lanje ve diğerleri, 2013). Kompozitlerde sigara filtresinde bulunan C=O gerilmesine ve C-H gerilmesine ait pikler kaybolmuştur. Kompozitlerde sigara filtresi miktarına bağlı olarak piklerin pozisyonlarında çok az bir kayma olmuştur.



Şekil 11. ZnO nanotaniciklerinin ve CF-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumları

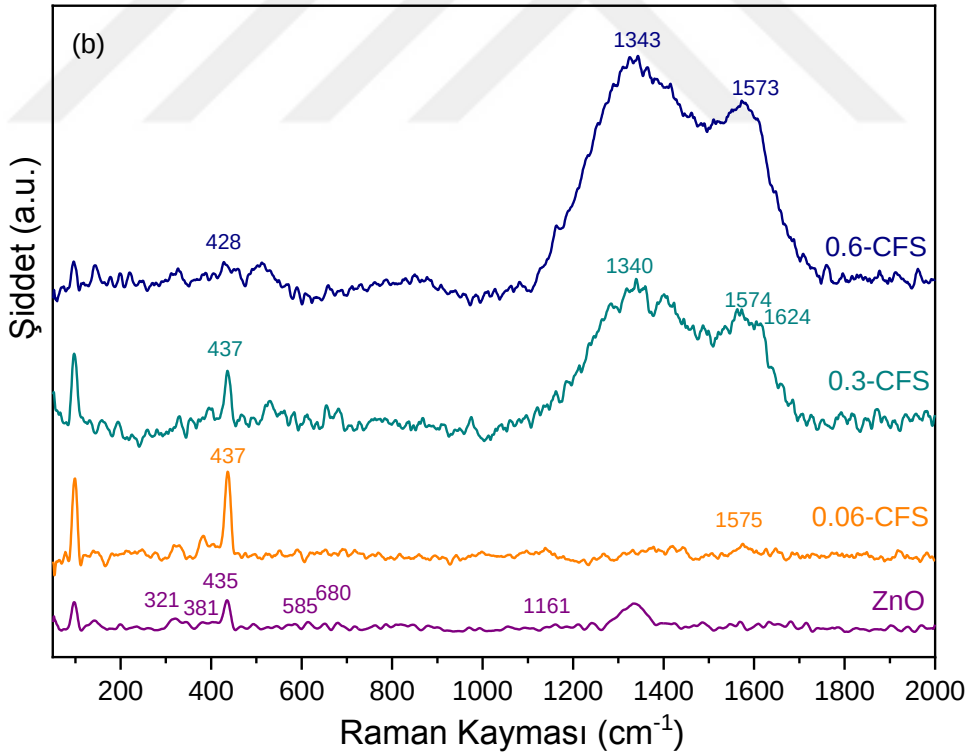
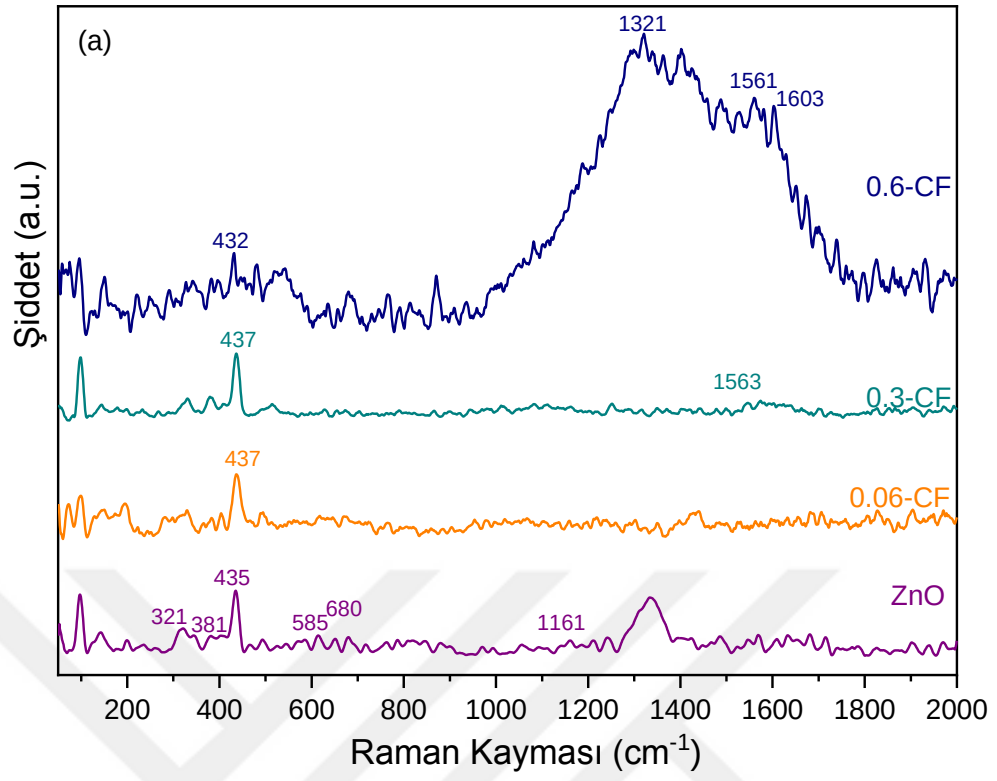
Şekil 12’de ZnO nanotaniciklerinin ve CFS-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumlarına yer verilmiştir. Öğütülen sigara filtrelerinin ZnO sentezinde kullanılması ile hazırlanan kompozitlerde CF-ZnO kompozitlerindeki tüm pikler görülmüştür. Ancak, piklerin yerlerinde belirgin bir kaymanın gözlenmesi sonucunda kimyasal yapısının CF-ZnO kompozitlerine göre farklı olduğu sonucuna varılabilir. 0.6-CFS kompozitinde özellikle parmak izi bölgesinde bulunan piklerde daha düşük bir frekansa kayma gözlenmiştir. Bunun nedeni, karbon miktarının ZnO yapısında meydana getirdiği daha fazla bir deformasyon olarak açıklanabilir.



Şekil 12. ZnO nanotaniciklerinin ve CFS-ZnO kompozitlerinin FTIR spektrumları

8.2.2 Raman spektroskopisi

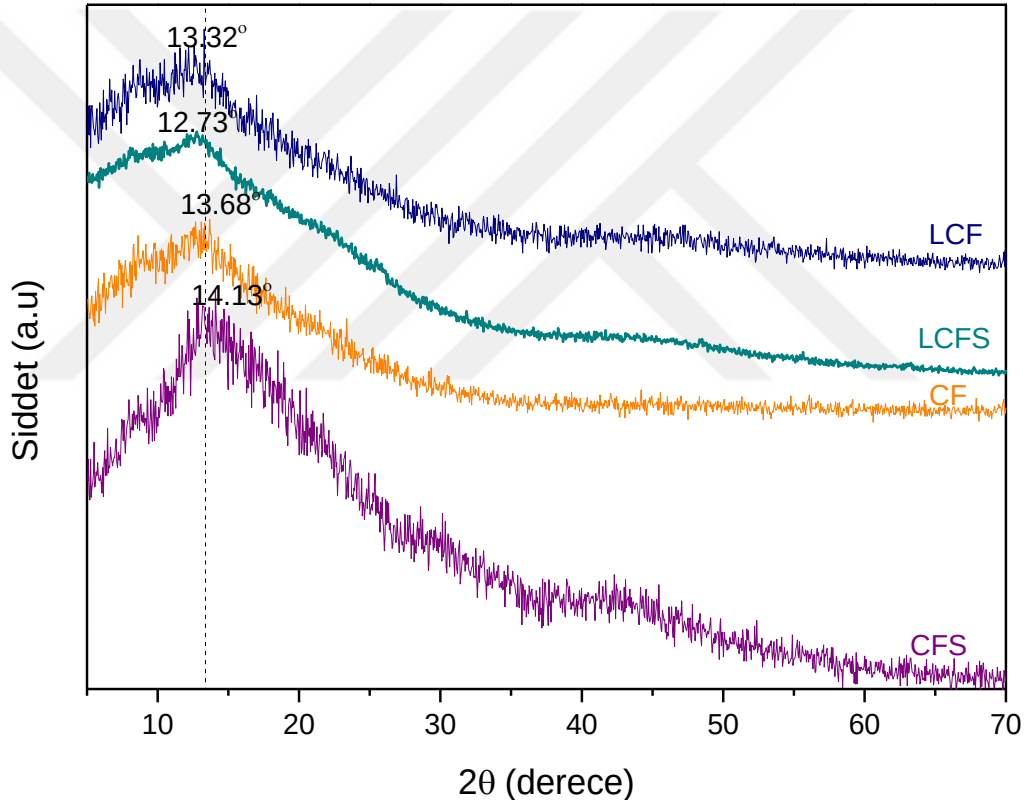
ZnO nanotanicikleri, CF-ZnO ve CFS-ZnO kompozitlerinin Raman spektrumları Şekil 13'te yer almaktadır. ZnO'un Raman spektrumu 435 cm^{-1} 'de şiddetli band E_2 (yüksek) moduna karşılık gelmektedir. Spektrumda yer alan diğer bandlar ise 321 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 680 cm^{-1} ve 1161 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Bu bandlar sırası ile $2E_2$ mod, A_1 (TO) mod, A_1 (LO) mod, TA+LO, $2A_1$ (LO) katkıları ve $2E_1$ (LO) modlarına karşılık gelmektedir (Turkten ve diğerleri, 2021). Kompozitlerde sigara filtresi miktarı arttıkça ZnO bandlarının şiddetlerinde ve pozisyonlarında belirgin bir kayma gözlenmiştir. Kompozitlerde $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesi grafit bölgesi olarak adlandırılmaktadır ve serbest grafitik karbon olduğunu göstermektedir. 0.6-CF kompozitinde 1321 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} 'de yer alan bandlar D, G ve D' bandlarıdır (Beltrán ve diğerleri, 2019). Bu grafitik karbon bandları öğütülmüş sigara filtrelerinin kullanıldığı kompozitlerde özellikle 0.6-CFS ve 0.3-CFS kompozitlerinde belirgin olarak görülmektedir. Kompozitlerde ZnO band şiddetlerinin azalması ve grafitik karbona ait bandların olması kompozitlerde karbon katkılanırılmasının olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. (a) ZnO nanotanicikleri ve CF-ZnO kompozitlerinin, (b) ZnO nanotanicikleri ve CFS-ZnO kompozitlerinin Raman spektrumları

8.2.3 XRD

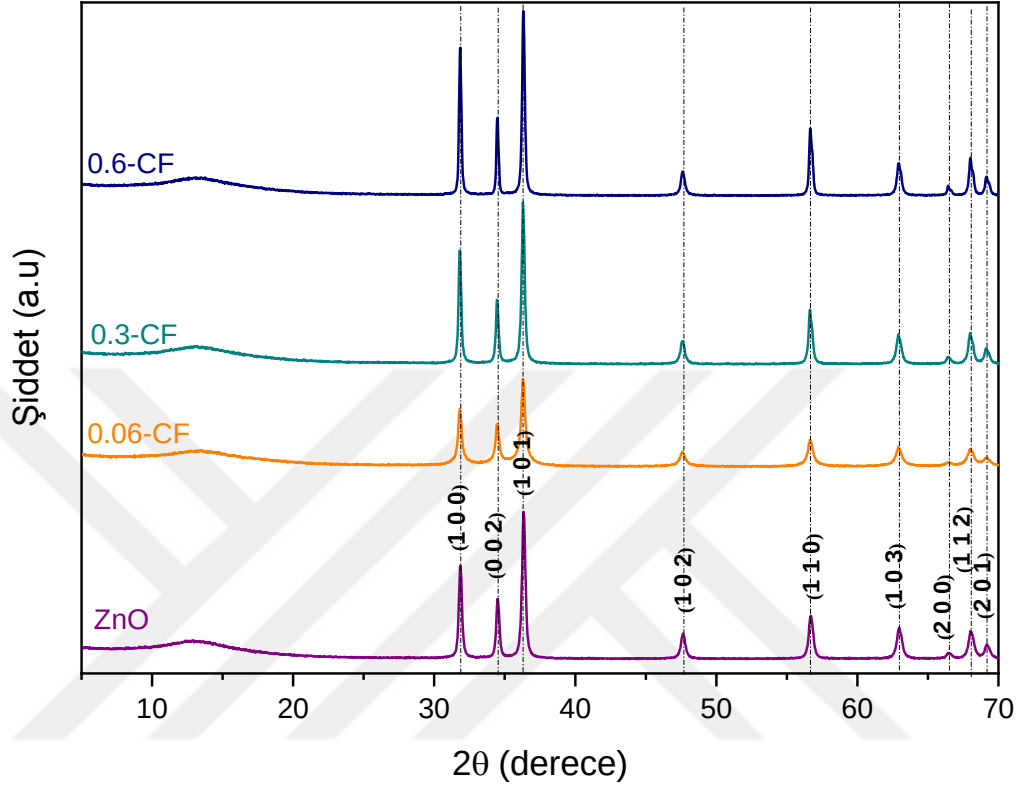
Sigara filtrelerinin, sentezlenen ZnO nanotaniciklerinin ve CF-ZnO kompozitlerinin kristal fazlarını, kristal yapılarını ve kristal boyutlarını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Öncelikle yasal ve kaçak sigara filtrelerinin ve öğütme işleminin kristal yapıya olan etkisi incelenmiş ve Şekil 14'te gösterilmiştir. CF örneklerine ait XRD difraktogramları incelendiğinde, 10-30° aralığında yer alan tek geniş bir band gözlenmektedir. Sigara filtrelerinin karakteristik bandı olan ve ~13° de bulunan bu band amorf yapının varlığını göstermektedir (Li ve diğerleri, 2022).



Şekil 14. Yasal, kaçak ve öğütülmüş sigara filtrelerinin XRD difraktogramları

ZnO nanotanicikleri ve CF-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları Şekil 15'te gösterilmiştir. ZnO nanotaniciklerinin XRD piklerinin 2θ değerleri 31,86°, 34,50°, 36,34°, 47,64°, 56,70°, 62,95°, 66,43°, 68,04°, 69,19° sırası ile (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

CF-ZnO kompozitlerinde ZnO nanotaneceklerinin XRD piklerinin hepsi bulunmaktadır. Bu piklerin yerlerinde CF içeriğine bağlı olarak çok az kayma görülmüştür.

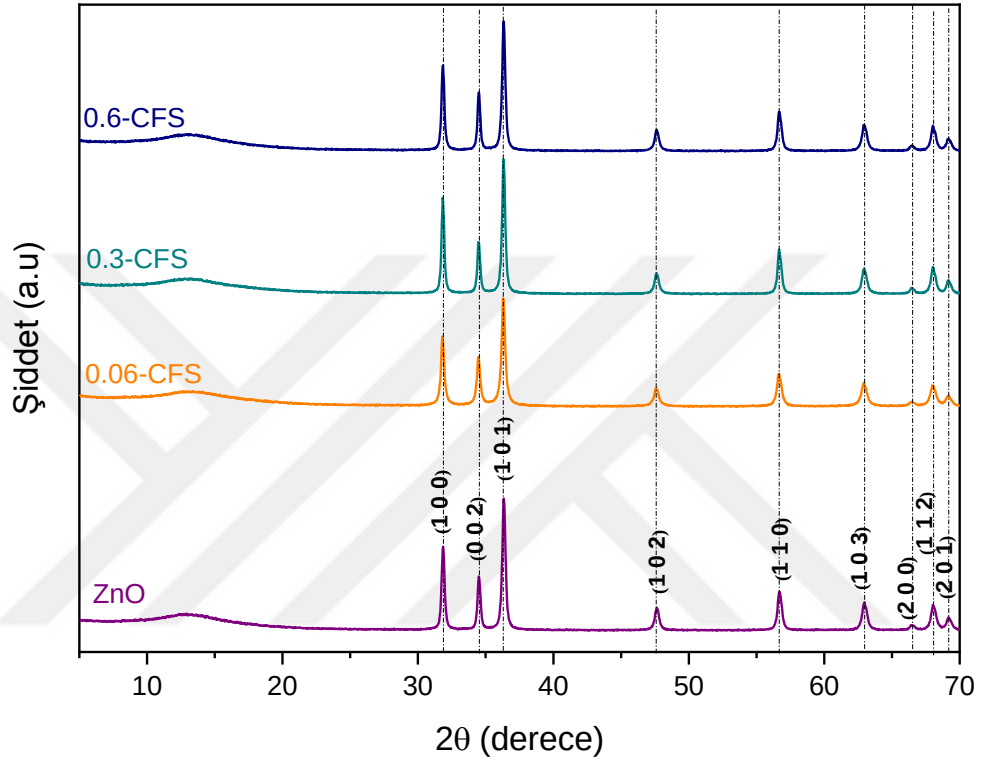


Şekil 15. ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları

Öğütme işleminin etkisini belirlemek adına ZnO nanotanecekleri ve CFS-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları Şekil 16’da yer almaktadır. Öğütme işlemi sonrasında da ZnO nanotaneceklerine ait tüm pikler görülmüştür. Her iki kompozit serisinde yapıda sigara filtresinin artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinde bir artış gözlenmiştir.

Sentezlenen ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin kristal tanecik boyutu, Bölüm 1’de açıklanan Scherrer denklemi (Denklem 7) kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte ZnO’nin zinsit (zincite) fazına ait olan (1 0 1) difraktogram düzlemine göre hesaplama yapılmıştır. Tablo 2’de ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin kristal tanecik boyutu ve (1 0 1) düzlemine ait 2θ değerleri yer almaktadır. Her iki kompozit serisinde 0.06 CF miktarı içeren kompozitlerin tanecik boyutu en düşük

tanecik boyutuna sahiptir. Ancak, CF miktarı artmasına bağılı olarak tanecik boyutlarında artış gözlenmiştir. Ayrıca, ZnO nanotaneceklerine ait 2θ değeri kompozitlerde daha düşük bir değere kaymıştır. En belirgin kayma değeri 0.6-CF kompozitine aittir. Bu durum, CF miktarı ile kristal yapıda bir deformasyonun olduğunu gösterebilir.



Şekil 16. ZnO nanotanecekleri ve CFS-ZnO kompozitlerinin XRD difraktogramları

Tablo 2. ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin kristal tanecik boyutu ve (1 0 1) düzlemine ait 2 θ değerleri

Fotokatalizör	2 θ	Kristal Tanecik Boyutu (nm)
ZnO	36,34	28,46
0.06-CF	36,3	22,8
0.3-CF	36,3	32,12
0.6-CF	36,23	35,91
0.06-CFS	36,3	25,43
0.3-CFS	36,32	30,1
0.6-CFS	36,33	29,57

8.2.4 TGA

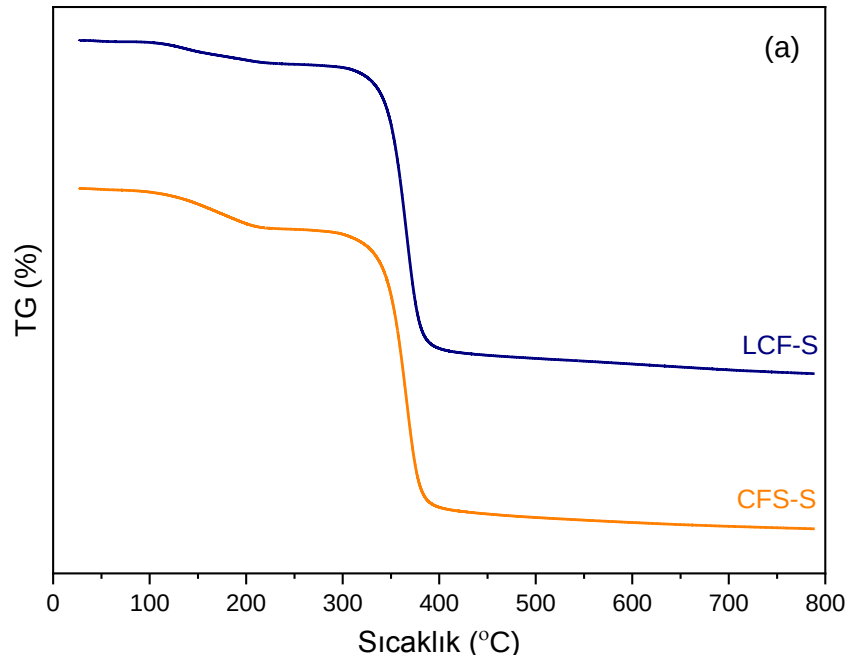
TGA analizlerinde yaklaşık 10 mg örnek tartılarak cihaza yerleştirilmiş ve 2 bar N₂ akışı altında 30-800°C arası dakikada 10°C ısıtarak analiz gerçekleştirilmiştir. Burada öğütülmüş yasal ve kaçak sigara filtreleri, 0,6 CFS, 0,6 CF kompozitleri ve ZnO analiz edilmiştir. TGA analiz sonuçları Şekil 18’de verilmiştir.

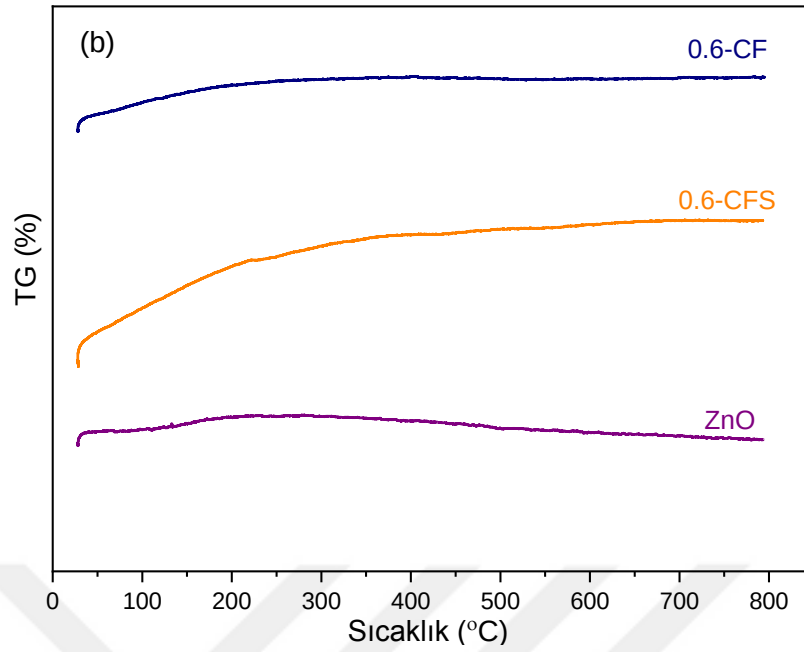


Şekil 17. TGA cihazı

Örneklerde $\sim 210^\circ$ sıcaklığa kadar kısımda LCFS örneğinde %6, CFS örneğinde ise %10 bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu anlamda kaçak ve yasal sigarada termal dayanıklılık açısından bir fark olduğu söylenebilir. Kütle kaybı başlıca iki kısımdan oluşmaktadır. İlk aşama örneklerin dehidrasyonu, ikinci aşama ise filtre yapımında kullanılan plastikleştirici madde kaynaklıdır. 400°C sıcaklığa ulaşıldığında ise sigara filtrelerinde $>80\%$ oranında bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu bozunma aşaması sigara filtrelerinin deasetilasyon işlemidir (De Fenzo ve diğerleri, 2020). Kaçak sigara filtresinde termal bozunmanın yasal sigara filtresine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Şekil 18(b)'de ise ZnO nanotaneceklerinin ve 0.6-CF ve 0.6-CFS kompozitlerinin TGA grafikleri yer almaktadır. Grafiklerden de görüldüğü üzere bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Kompozitlerde yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda şablon olarak kullanılan sigara filtresinin tamamen yanıp, ortamdan uzaklaştığı görülmektedir.





Şekil 18. TGA bozunma eğrileri (a) CFS-LCFS, (b) ZnO, 0.6-CFS ve 0.6 CF

8.2.5 BET

BET yöntemi ile kompozit ve öğütülmüş/ öğütülmemiş sigara filtrelerinin yüzey alanları ölçülmüştür. Yüksek doğruluk ve güvenilirliğe sahip olan bu teknik ile yüzey morfolojisinin hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Sigara filtrelerinin (CF ve CFS) ve ZnO kompozitlerinin (0.06-CF ve 0.06-CFS) BET analizine ait parametreleri Tablo 3'te gösterilmiştir. CF ve CFS yüzey alanları karşılaştırıldığında öğütme işlemi sonrasında yüzey alanı yaklaşık iki kat artmıştır. IUPAC sınıflandırmasına göre gözenek boyutu 2 nm ile 50 nm arasında olduğunda mezogözenekli yapıda olduğu belirtilmektedir (Sing ve diğerleri, 1985). ZnO kompozitlerinin yüzey alanları karşılaştırıldığında ise 0,06-CFS kompozitinin yüzey alanı 0,06-CF kompozitinin yüzey alanına kıyasla daha büyüktür. Bu durum, sigara filtrelerinin yüzey alanları ile uyushmaktadır. 0,06-CFS kompozitinin yüzey alanının daha büyük olması fotokatalitik degradasyon sonucu ile de uyumludur. İki kompozit arasında ise gözenek çaplarında bir fark olmamasına karşın gözenek hacmi farklılık göstermektedir. CF ve CFS arasında da gözlenen bu hacim farkının adsorpsiyon işleminde de yüzey alanı daha fazla olmasına rağmen öğütülmüş sigara filtresi (CFS)

ile gerçekleşen denemelerin öğütülmemiş haline göre etkinliğinin yüksek olmamasını da açıklamaktadır.

Tablo 3. CF, CFS, 0.06-CF ve 0.06-CFS'ye ait BET parametreleri

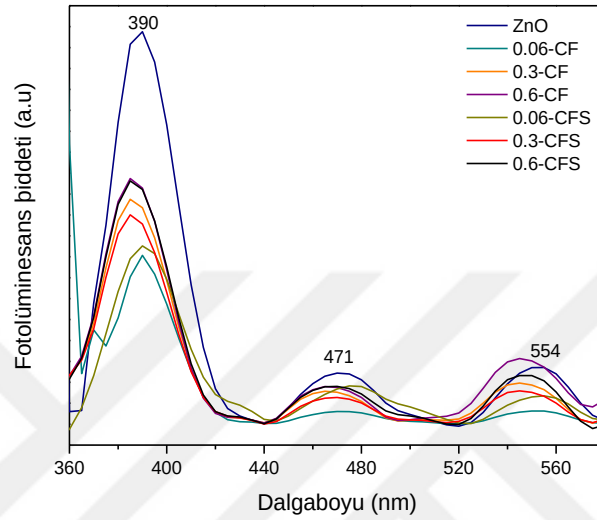
	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (mL/g)	Gözenek Çapı (nm)
CF	25,9	9,473x10 ⁻²	3,132
CFS	50,28	2,409x10 ⁻²	1,995
0.06-CF	10,37	6,916x10 ⁻²	1,996
0.06-CFS	23,4	2,522x10 ⁻¹	1.993

8.2.6 Fotolüminesans (PL) spektroskopisi

Fotolüminesans çalışması için hazırlanan kompozitler ve ZnO'dan 0,0025 g alınarak 10 mL etanol eklenmiştir. Karışım yaklaşık 60 sn ultrasonik banyoda bekletilmiştir ve 325 nm'de uyarılarak emisyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 19'da ZnO, CF-ZnO ve CFS-ZnO kompozitlerinin oda sıcaklığındaki fotolüminesans spektrumları yer almaktadır. ZnO spektrumunda başlıca üç emisyon bandı mevcuttur. Bu bandlardan şiddetli olan UV emisyon bandı $\lambda=390$ nm'de, orta şiddetli mavi-yeşil emisyon bandı $\lambda=471$ nm'de ve orta şiddetli yeşil emisyon bandı ise $\lambda=554$ nm'de yer almaktadır (Labuayai ve diğerleri, 2009; Türkten ve Bekbolet, 2020). CF-ZnO ve CFS-ZnO kompozitlerinin PL spektrumlarında ZnO'ya ait olan üç karakteristik emisyon bandı mevcuttur.

Yarıiletken yüzeyindeki elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşimi ise PL yönteminde pik şiddetine bağlı olarak incelenmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşiminin fotokatalitik aktivite üzerine olan etkisi bilinmektedir (Bechambi ve diğerleri, 2015; Yang ve diğerleri, 2016). Sigara filtrelerinin kalsinasyon sonrasında ortamdan uzaklaşarak kendiliğinden karbon katkılı ZnO fotokatalizörlerini oluşturması sonucunda fotolüminesans emisyon şiddetlerinin ZnO emisyon şiddetine göre azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, yapılarındaki karbonun elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşim hızını azaltması olarak açıklanabilmektedir. Yapıda oluşan karbon sübtitasyonu sonucunda elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşimi önlenecek, fotokatalitik aktivitesi artacaktır (Bechambi ve diğerleri., 2015). Düşük miktarda sigara filtresi içeren 0.06-CF-ZnO kompozitinin

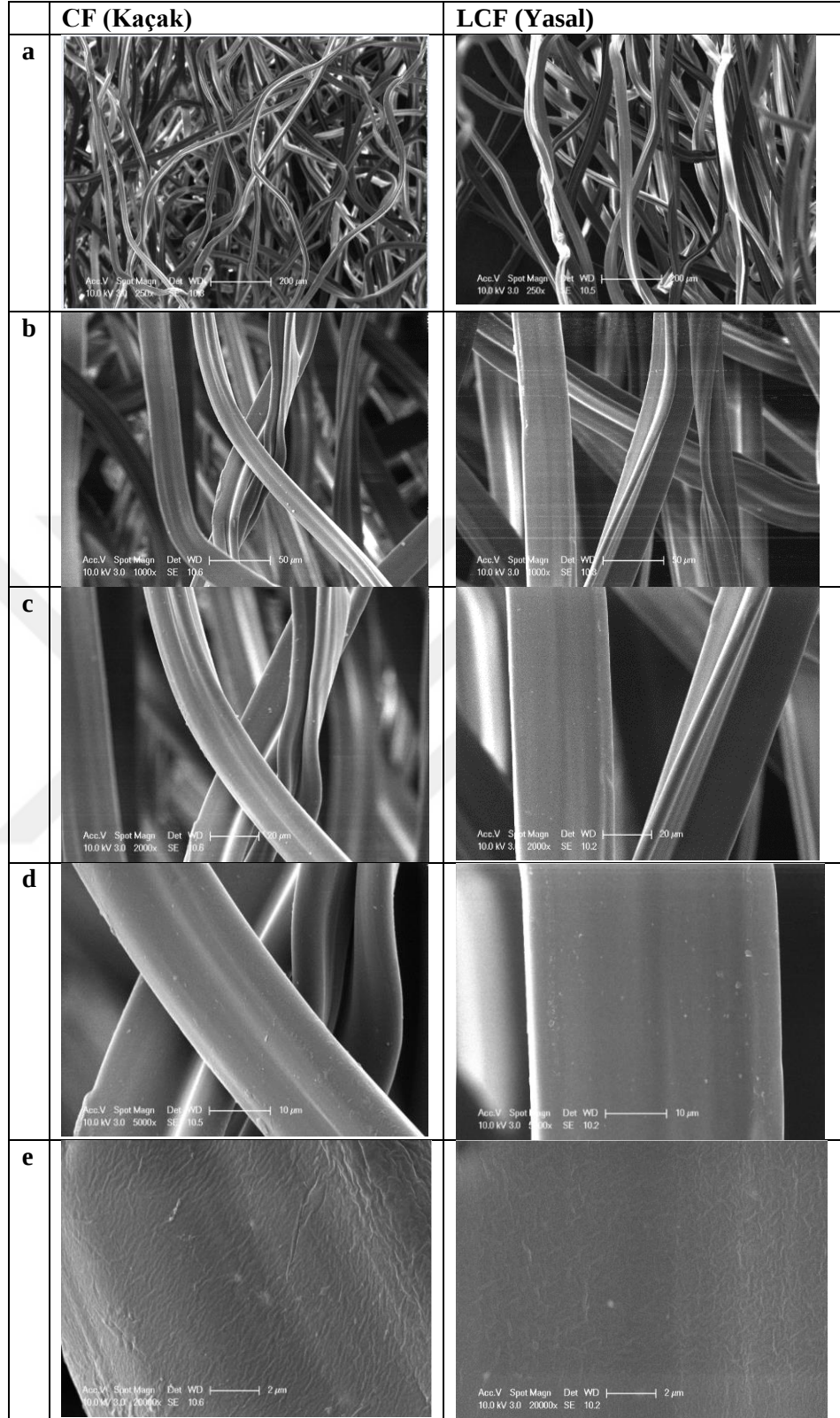
emisyon şiddeti en düşüktür. Bu kompozitin fotokatalitik aktivitesinin yüksek olması beklenmektedir. Ancak, yüksek oranda sigara filtresi içeren 0.6-CF-ZnO ve 0.6-CFS-ZnO kompozitlerinin ise yüksek emisyon şiddetlerine sahip olması sonucu elektron/boşluk çiftlerinin tekrar birleşimi artacaktır.



Şekil 19. ZnO, CF-ZnO ve CFS-ZnO kompozitlerinin fotoluminesans spektrumları

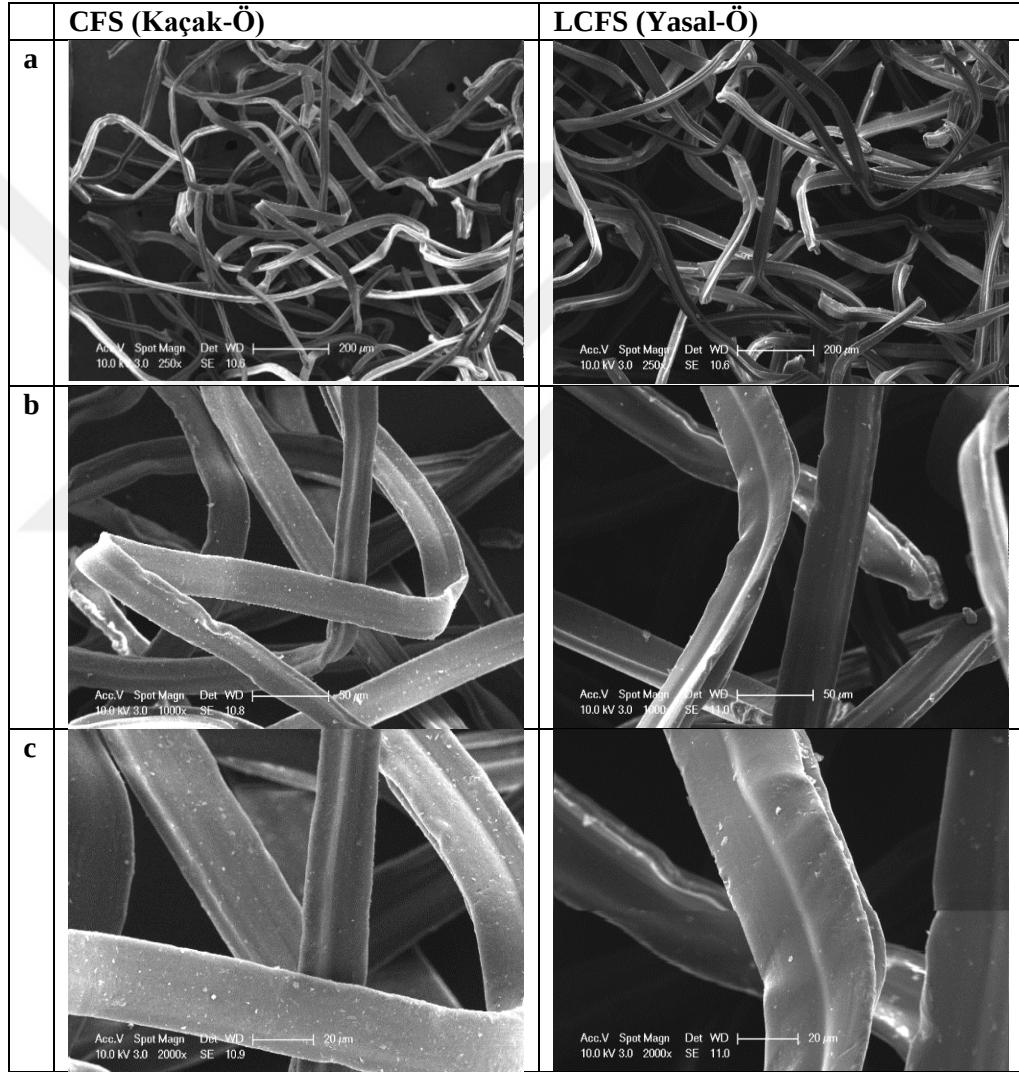
8.2.7 SEM

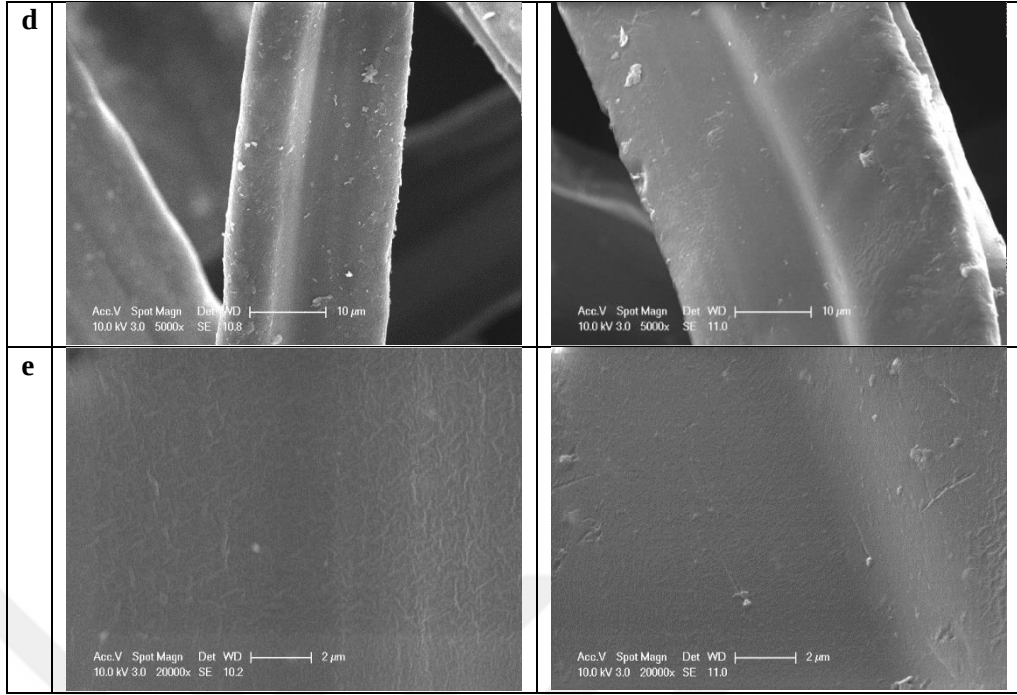
Şekil 20’de değişik büyütme oranlarında yasal ve kaçak sigaralara ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Her iki sigara filtresinin düzgün formda şeritler halinde olduğu görülmektedir ve bu durum literatür ile de uyumludur (Abu-Danso ve diğerleri, 2019). Sigara filtrelerini oluşturan uzun ipliksi şeritlerin uç kısımları üçgen yapıda kesit bir formda sonlanmaktadır. Sigara filtrelerinde kullanılan bu üçgen yapıdaki kesit yapısı, sağlık sorunlarını azaltmak için özel olarak tasarlanmış bir formdur (Gupta ve Pandey, 2018). Selüloz asetatın üzerindeki ipliksi ve lif içeren yapısı SEM büyütme boyutu artırıldığında (20000x) görülmektedir. Sigara şeritlerinin genişliğindeki farklılıklar her iki sigara türünün başlıca morfolojik farklılığını oluşturmaktadır. Ayrıca lif boyutları, ImageJ programı kullanılarak hesaplanmıştır. Kaçak sigara şeritlerinin eninin (~20 µm) yasal sigaraların enine (~40 µm) kıyasla daha dar olduğu görülmektedir.



Şekil 20. Değişik büyütme oranlarında kaçak ve yasal CF'lerin SEM görüntüleri (a) 250x, (b) 1000x, (c) 2000x, (d) 5000x, (e) 20000x

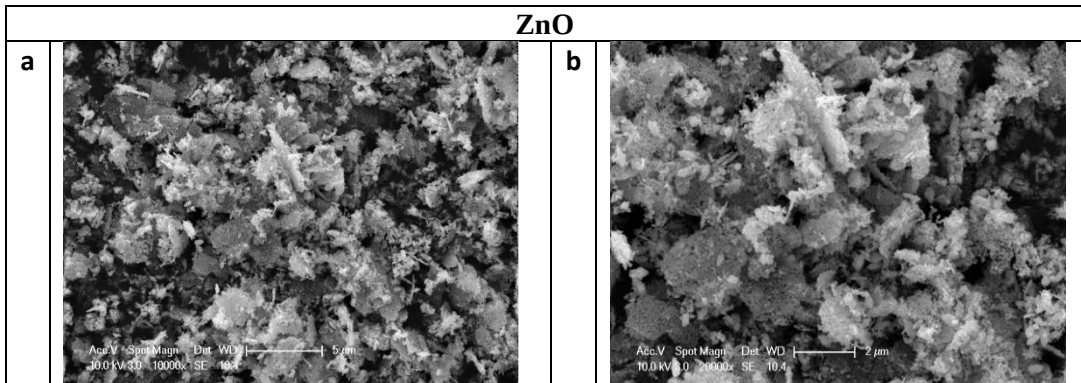
Öğütülmüş yasal ve kaçak sigaraların SEM görüntüleri Şekil 21’de gösterilmektedir. Öğütme işleminin ardından sigara filtreleri uzun şerit yapılarını ve uçlarındaki üçgen kesit formunu korumaktadır. Ancak, şeritlerdeki öğütme işlemine bağlı olarak ezilme şeklinde deformasyonlar mevcuttur. Ayrıca, her iki sigara türünün şerit enlerinde öğütülmemişinkine benzer boyutlar bulunmuştur (Kaçak sigara ~20 μm , yasal sigara ise ~40 μm).

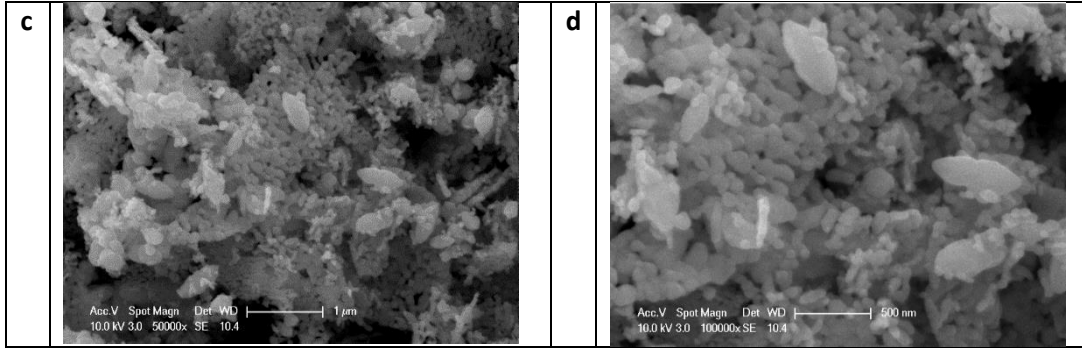




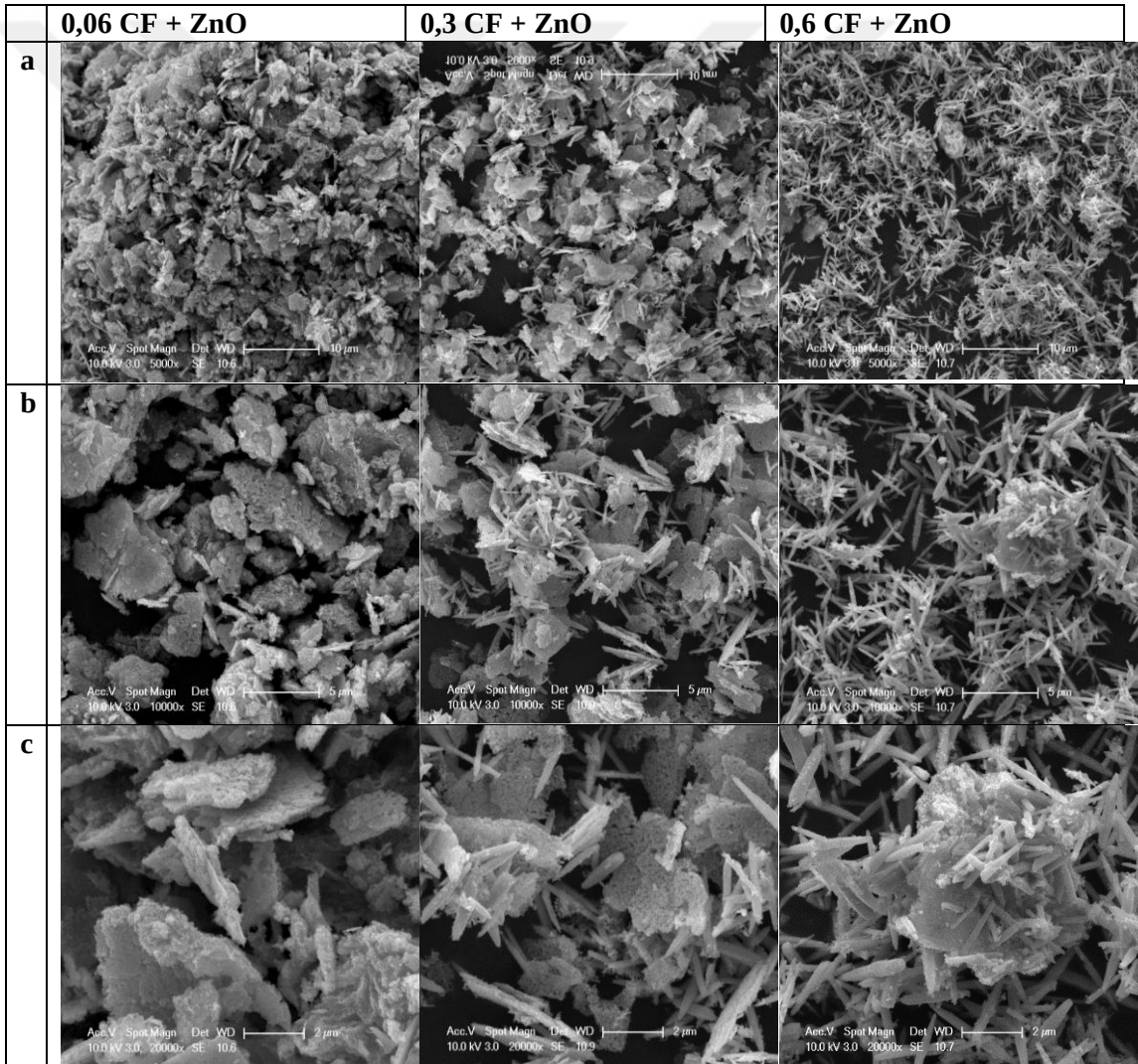
Şekil 21. Değişik büyütme oranlarında öğütülmüş kaçak ve yasal CF'lerin SEM görüntüleri
(a) 250x, (b) 1000x, (c) 2000x, (d) 5000x, (e) 20000x

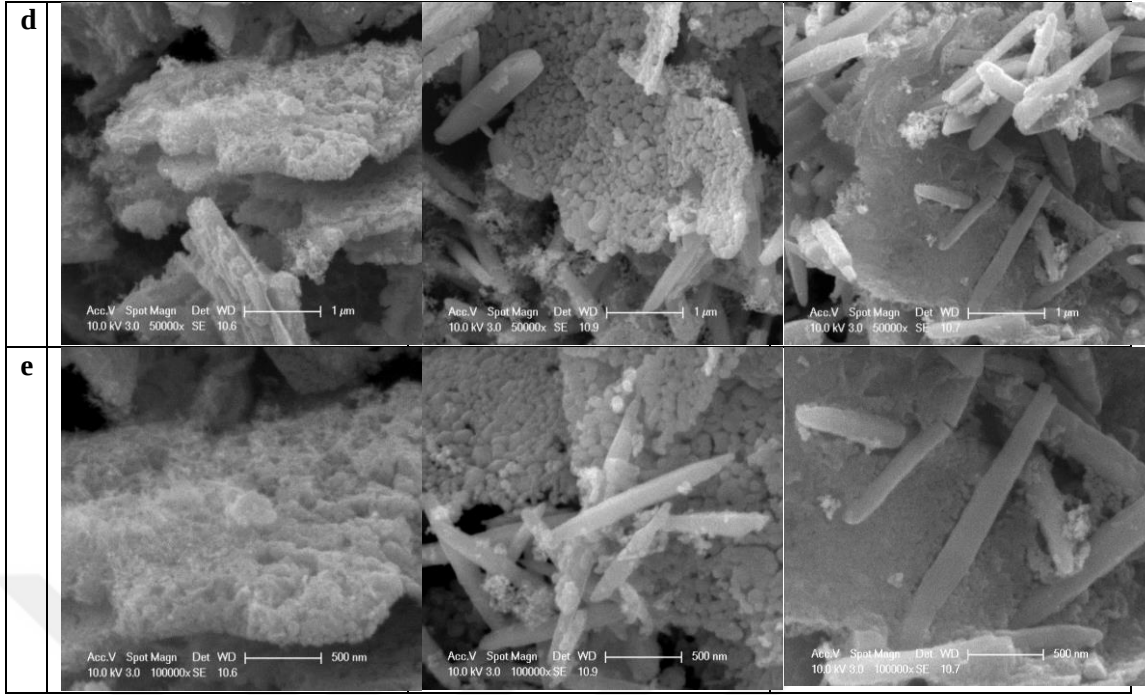
Şekil 22'de ZnO nano taneciklerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. ZnO nano tanecikleri farklı polihedral yapıda şekillere sahiptir (Turkten ve Bekbolet, 2020). Senteze bağlı olarak çok az miktarda bölgesel agregatların oluşumu mevcuttur.





Şekil 22. Değişik büyütme oranlarında ZnO SEM görüntüleri (a) 10000x, (b) 20000x, (c) 50000x, (d) 100000x

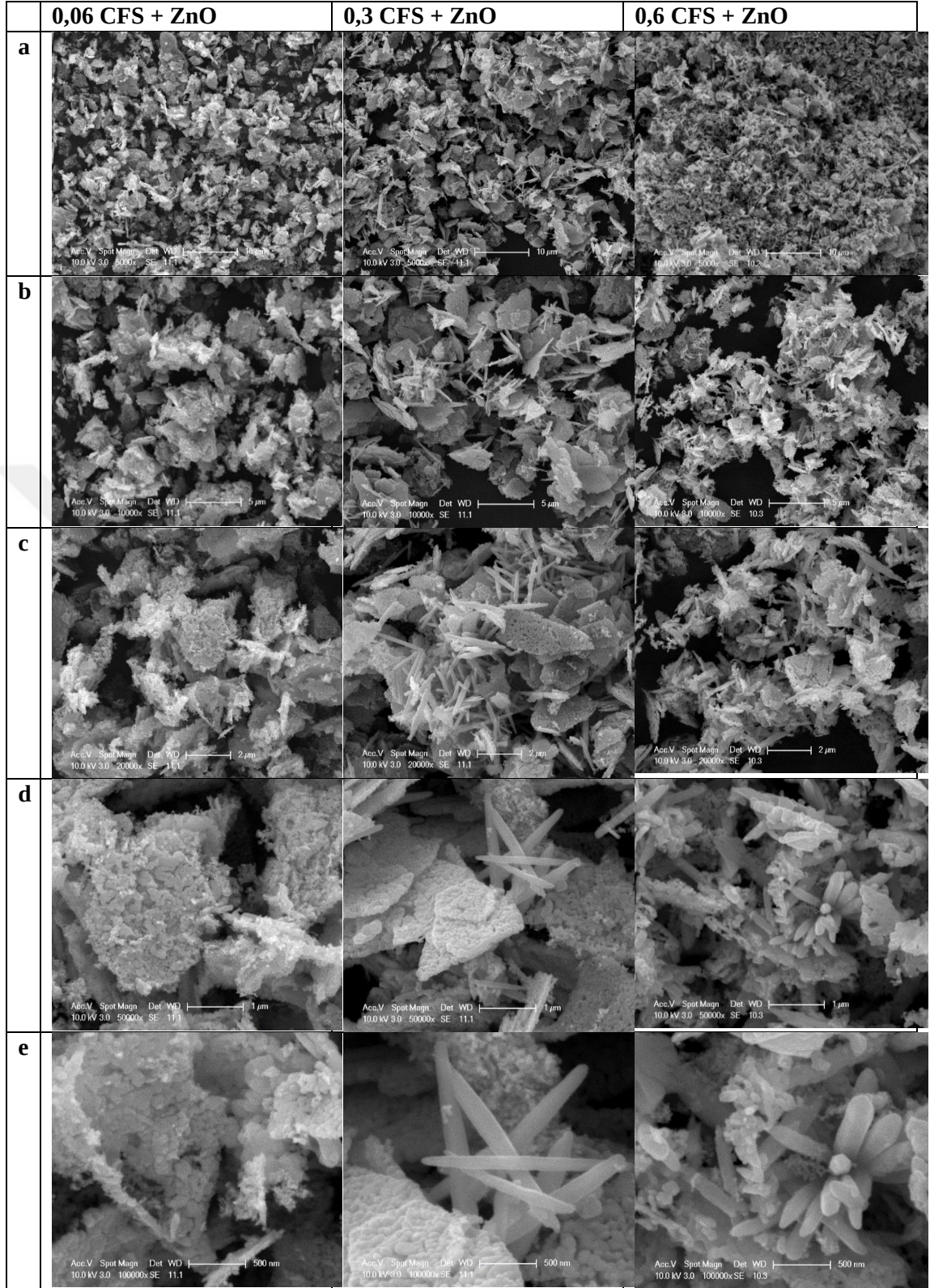




Şekil 23. Değişik büyütme oranlarında öğütülmemiş kaçak 0,06 CF, 0,3 CF, 0,6 CF + ZnO SEM görüntüleri (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 50000x, (e) 100000x

Üç farklı oranda CF içeren CF-ZnO kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 23'te gösterilmiştir. Kompozitlerde başlıca iki farklı ZnO (C-ZnO) tanecikleri içeren morfolojik yapı mevcuttur. Yapıda polihedral kısımlar içeren C-ZnO tanecikleri ve CF şerit şeklini alan şerit yapıdaki C-ZnO tanecikleri mevcuttur. Kompozitlerde CF miktarı arttıkça şerit şeklindeki formun arttığı görülmektedir. Ayrıca, CF miktarına bağlı olarak da aglomerasyon artmıştır.

Öğütme işlemi sonrasında hazırlanan CFS-ZnO kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 24'te yer almaktadır. Bu kompozitlerin görüntülerinde, polihedral ve şerit şeklinde iki farklı morfolojide C-ZnO taneciklerinin oluşumu mevcuttur. Ancak, polihedral yapılarının daha gözenekli ve homojen olduğu görülmektedir. Şerit şeklindeki yapılar ise öğütülmemiş CFS-ZnO kompozitleri kıyasla daha az ve daha kalındır. Öğütülmemiş (Normal) CF içeren ZnO kompozitlerine benzer bir şekilde CFS miktarı arttıkça şerit şeklindeki yapının sayısı artmaktadır. Ancak, öğütülmemiş olan CF-ZnO kompozitlerine kıyasla sigara filtresi miktarındaki artışa bağlı olarak daha az aglomerasyon olduğu görülmüştür.



Şekil 24. Değişik büyütme oranlarında öğütülmüş kaçak 0,06 CFS, 0,3 CFS, 0,6 CFS + ZnO SEM görüntüleri (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 50000x, (e) 100000x

8.3 Adsorpsiyon

8.3.1 Temas süresi

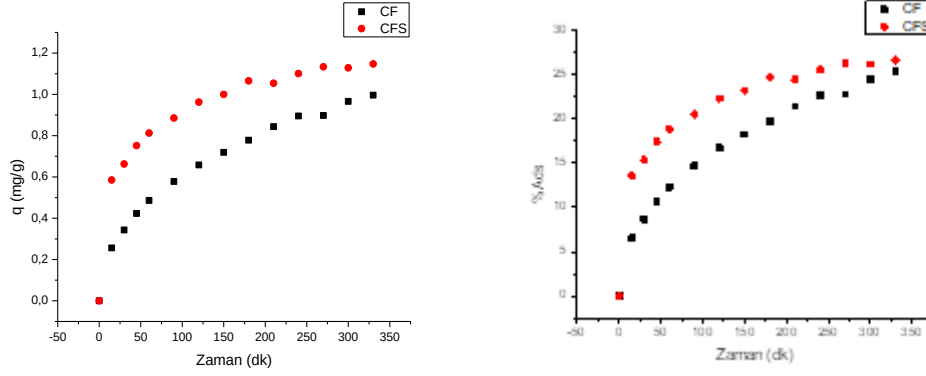
Reaksiyon süresinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon dengesine ulaşılan dek reaksiyon devam ettirilmiş ve belirli aralıklarla örnekler alınarak çözeltideki MM derişimleri belirlenmiştir. Bu denemelerde tüm kompozitler ve öğütülmüş/ öğütülmemiş sigara filtrelerinden 0,125 g tartılarak 50 mL 10 mg/L derişimdeki MM içine alınmış ve 175 rpm’de 48 saat boyunca çalkalanmıştır. 48 saat ile 24 saat arasında anlamlı bir değişiklik gözlenmediği için 24 saat sonuçlarının denge değeri olarak kabul edilmesine karar verilmiştir. 24 saat sonundaki adsorpsiyon yüzdeleri Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Tüm adsorbanlar ile 24 saat sonunda MM %Adsorpsiyon değerleri

Adsorban	% Adsorpsiyon
0,6 CFS	2,17
0,6 CF	2,81
0,3 CFS	3,28
0,3 CF	2,15
0,06 CFS	1,79
0,06 CF	2,63
CFS	30,1
CF	31,98

Tablodan da görüldüğü üzere, ZnO ile sigara filtrelerinin kompozitleri adsorban olarak etkin olmamıştır. Bunun sebebinin yakma aşamasında sigara filtrelerindeki selüloz asetatın yanarak yapısının bozulmasıdır. Öğütülmüş ve öğütülmemiş sigara filtrelerinin ise, incelenen koşullarda MM için %30 civarı adsorpsiyon yapabildiğı gözlenmiştir. Bu sebeple adsorpsiyon denemelerine sadece CF ve CFS örnekleri ile devam edilmiştir. Temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesi (q) değerleri ve %Ads miktarları değişimi Şekil 25’te verilmiştir. Burada grafiğin iyi anlaşılması açısından 24 saat değerleri kullanılmamıştır. 24 saat sonunda CF için q değeri 1,260 mg/g

olarak bulunmuş ve %31,98'lik bir adsorpsiyon elde edilmiştir. CFS içinse bu değerler 1,297 mg/g ile %30,10 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 25. MM adsorpsiyonunda q ve %adsorpsiyon değerlerinin zamana göre değişimi

8.3.2 Adsorban miktarı

Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1 ve 0,125 g/50 mL olmak üzere beş farklı adsorban miktarı için 50 mL, 10 mg/L MM'nin çözeltiden adsorpsiyonu oda sıcaklığında incelenmiştir. Tablo 5'te CF ve CFS için 24 saat sonundaki adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 5. Farklı miktarda CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyon yüzdeleri ve kapasiteleri

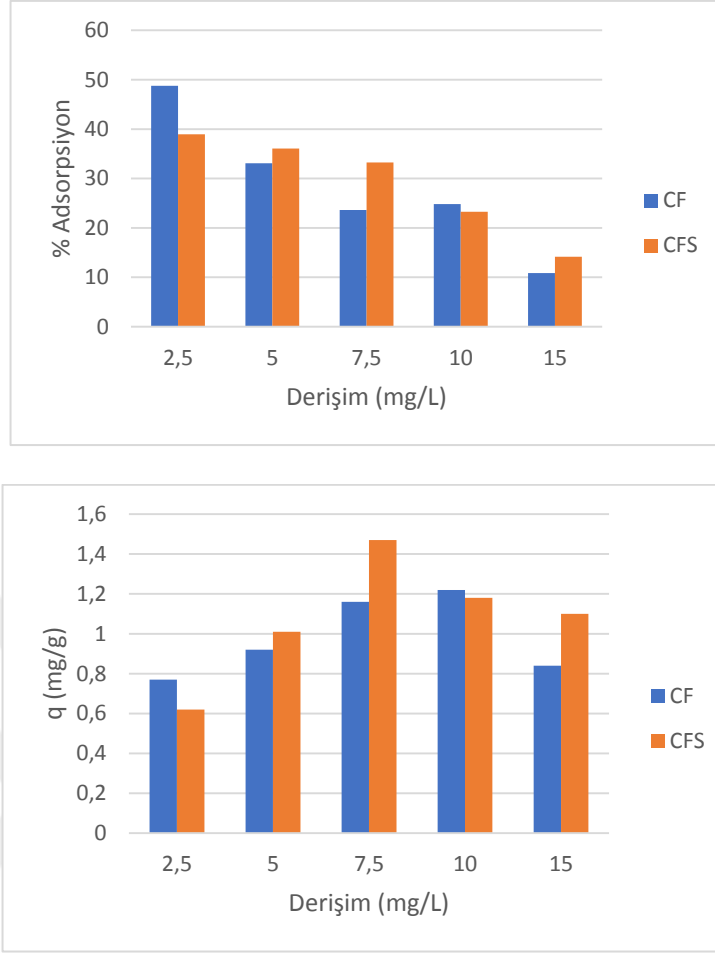
Adsorban Miktarı	% Adsorpsiyon		Adsorpsiyon Kapasitesi (q)	
	CF	CFS	CF	CFS
0,0125	8,72	9,05	3,54	3,68
0,025	11,25	12,51	2,28	2,54
0,05	18,98	12,84	1,93	1,30
0,10	36,92	23,26	1,88	1,18
0,125	31,98	30,10	1,26	1,30

Her iki adsorban için de genellikle miktar arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı söylenebilir. Bu durum yüzey alanının, dolayısıyla aktif bölge miktarının artması ile açıklanabilir. Aynı sebeple, CFS ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin daha etkin olması beklenmiştir. Ancak burada iki tür etki, bu öngörünün geçerli olmamasına sebep olmuş olabilir. Bunlardan ilki BET ölçümlerinden elde edilen gözenek boyutunun CFS için CF'ye kıyasla daha küçük olmasıdır. Diğeri ise, 24 saatlik çalkalama sırasında öğütölmüş filtrelerin erlenin üst kenarında toplanmış olmasıdır. Bu sebeplerle CF ile CFS arasında yapılan karşılaştırmada anlamlı bir fark görülmemiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi ise adsorban miktarı arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi, kapasite hesaplanırken birim kütle başına hesaplanmasıdır. En uygun adsorban miktarı belirlenirken hedef, adsorpsiyonun etkinliğini azaltmadan mümkün olan en düşük miktar adsorban kullanmaktır. İncelenen miktarlardan 0,1 ile 0,125 g/ 50 mL arasında adsorpsiyon yüzdesi olarak her iki adsorban için de çok büyük fark görülmemiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri göz önünde bulundurulduğunda ve işlemin daha ekonomik olması için her iki adsorbandan da 0,1 g / 50 mL kullanımının uygun olduğuna karar verilmiştir.

8.3.3 MM başlangıç konsantrasyonu

MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisinin incelenmesi için oda sıcaklığında ve 0,1 g /50 mL CF ve CFS alınarak 2,5- 15 mg/L arasında değişen 5 farklı başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir.



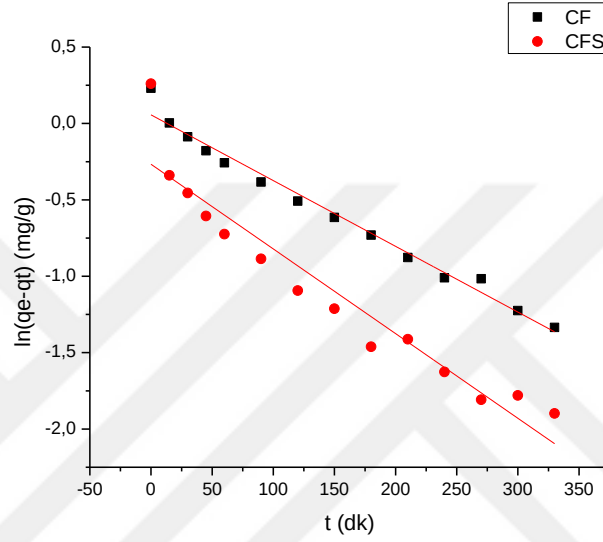
Şekil 26. CF ve CFS için adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Şekil 26'daki adsorpsiyon yüzdelere bakıldığında genel olarak derişim arttıkça adsorplanan MM miktarının 24 saat sonunda azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi adsorban miktarı (aktif bölge sayısı) sabit kalırken kirletici miktarının artması olarak ifade edilebilir. En yüksek adsorpsiyon yüzdesi olan %48,77, CF ile 2,5 mg/L derişimdeki MM için gözlenmiştir.

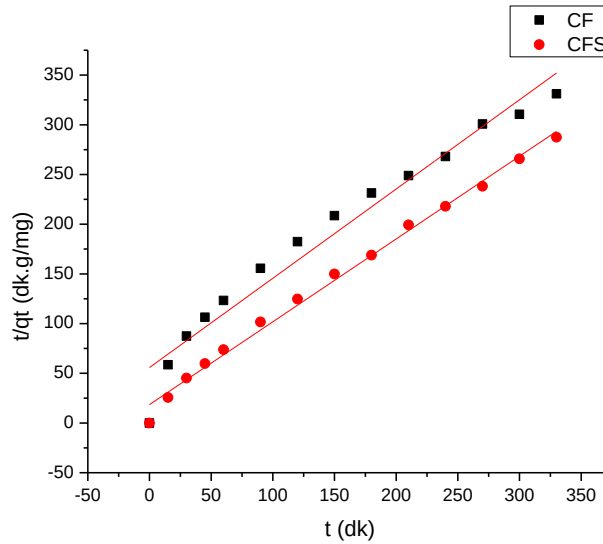
Şekil 26'daki adsorpsiyon kapasite değerleri incelendiğinde, genel olarak CFS'nin adsorpsiyon kapasitesinin CF'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç MM miktarına bağlı olarak CF için en yüksek 1,22; CFS içinse 1,47 mg/g olarak hesaplanmıştır.

8.3.4 Adsorpsiyon kinetiği

MM'nin CF ve CFS yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik grafikleri Şekil 27 ve Şekil 28'de görülmektedir. Her iki modelin doğrusal eğilim çizgisi ve denkleminde elde edilmiş parametreler Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 27. Yalancı birinci mertebe kinetiği



Şekil 28. Yalancı ikinci mertebe kinetiği

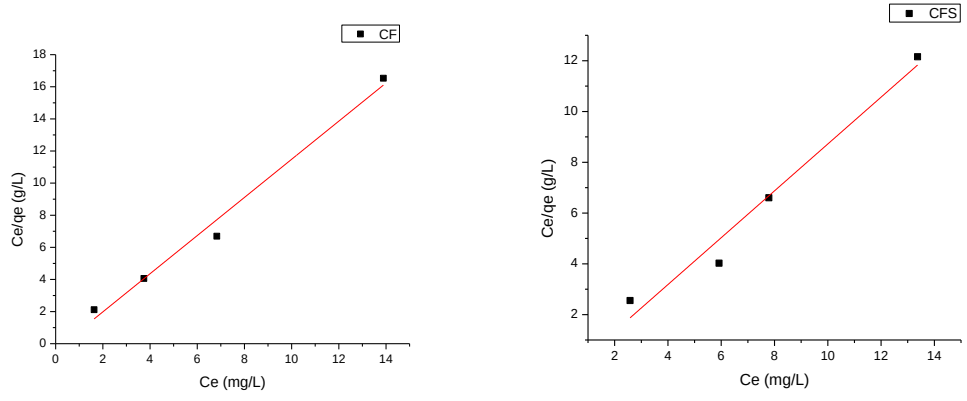
Tablo 6. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik parametreleri

		Yalancı Birinci Mertebe			Yalancı İkinci Mertebe		
Adsorban	q_{deneysel} (mg.g ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	R_1^2	q_2 (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R_2^2
CF	1,26	1,06	0,0043	0,983	1,20	0,012	0,984
CFS	1,30	0,77	0,0055	0,915	1,23	0,035	0,994

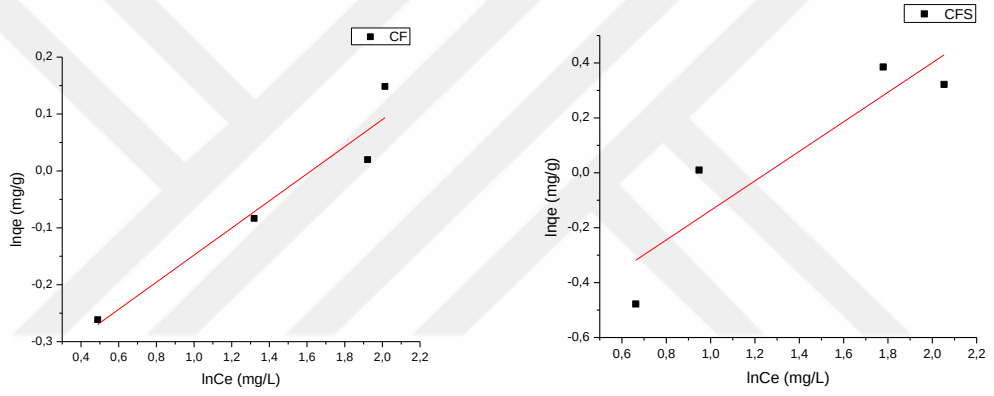
Doğrusal regresyon katsayılarına bakıldığında MM'nin hem CF hem de CFS üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetiğine uyduğu görülmektedir. Bu denklemden elde edilen q değerlerinin deneysel q değerlerine olan uyumu açısından da aynı yorumu yapmak mümkündür. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın kimyasal adsorpsiyon olduğu varsayımına dayanır ve bu modele göre adsorpsiyon hızı adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Bu eşitlikten elde edilen hız sabiti değerleri, CFS üzerine adsorpsiyonun, CF üzerine adsorpsiyondan daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

8.3.5 Adsorpsiyon izotermi

MM'nin CF ve CFS üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla, en sık kullanılan iki model olan Langmuir ve Freundlich izoterminden yararlanılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri ile çizilen grafikler Şekil 29 ve Şekil 30'da verilmiştir. Bu izoterm ve doğru denklemlerinden elde edilen parametreler Tablo 7'de özetlenmiştir.



Şekil 29. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi



Şekil 30. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi

Tablo 7. CF ve CFS üzerine MM adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich parametreleri

İzoterm	Parametreler	CF	CFS
Langmuir	q_m	0,842	1,088
	K_L	3,013	1,304
	R^2	0,988	0,958
Freundlich	K_f	0,680	0,506
	n	4,198	1,838
	R^2	0,935	0,832

Şekil 29, Şekil 30 ve Tablo 7’de görülen doğrusal ilişkiler (regresyon katsayıları) göz önünde bulundurulduğunda hem CF hem de CFS için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği görülmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olduğu ve adsorplanan maddenin lokalize olarak birbiri ile etkileşimde bulunmadığı söylenebilir.

8.4 Heterojen Fotokatalitik Degradasyon

8.4.1 Fotokatalitik aktivite deneyleri

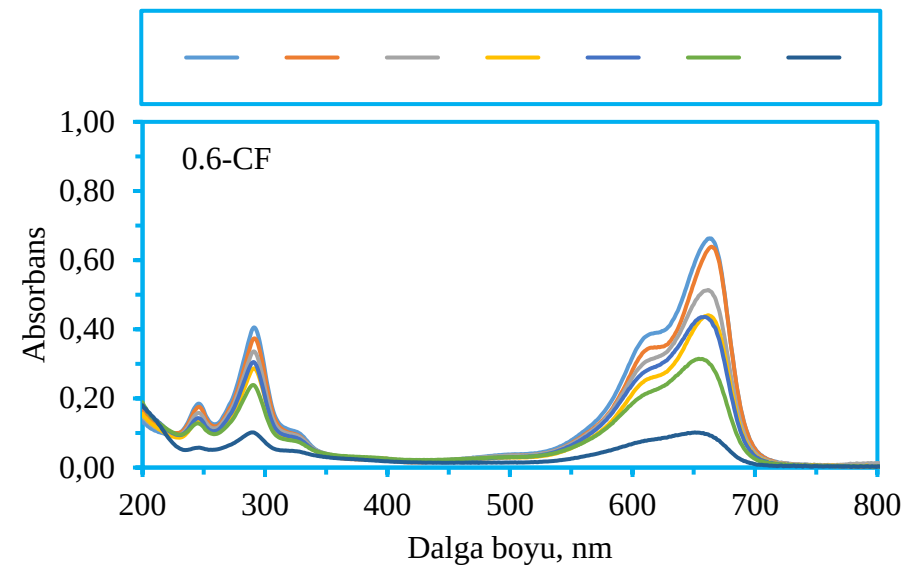
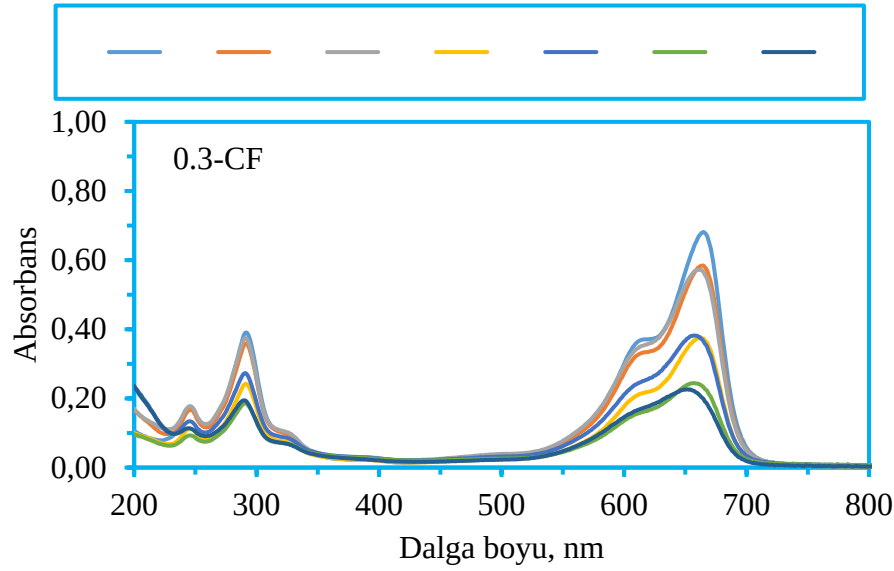
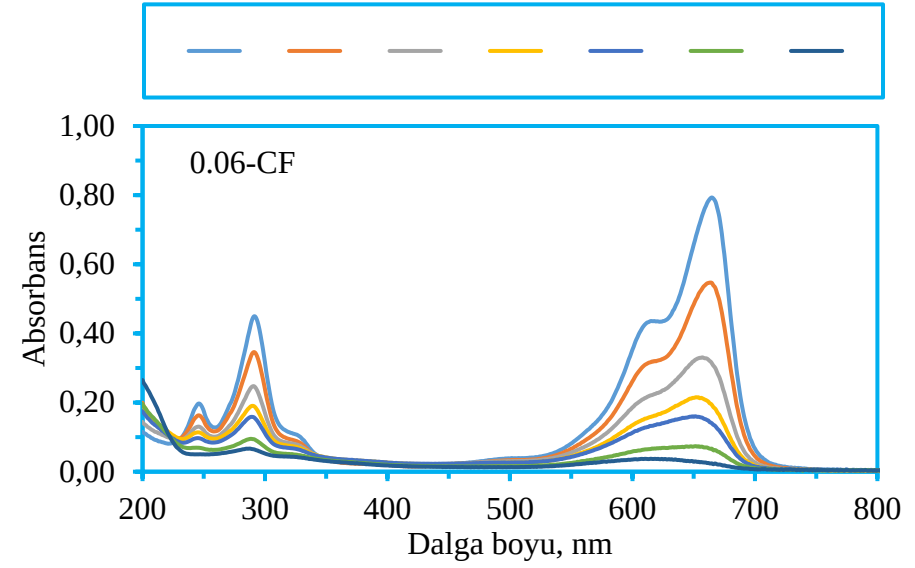
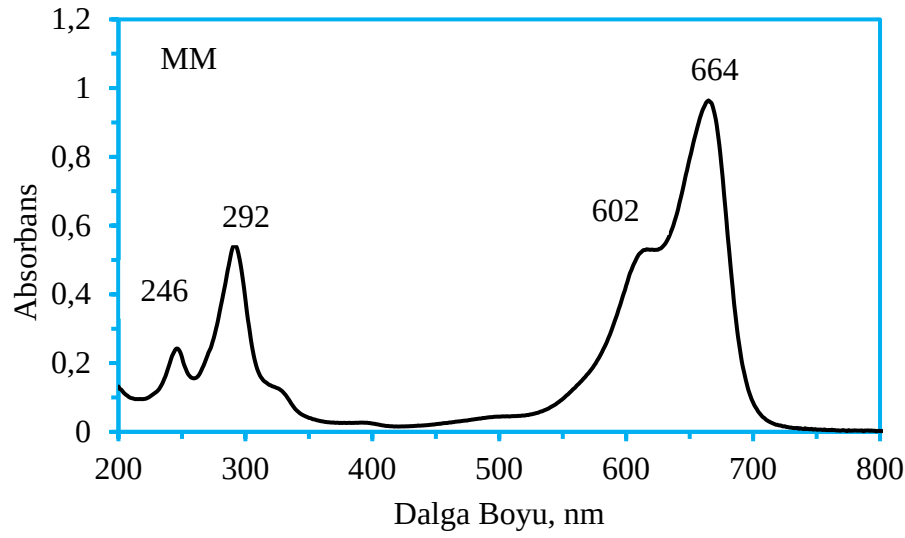
UV-vis Absorbans Profilleri

İki farklı CF kullanılarak (öğütülmemiş form:CF ve öğütülmüş form:CFS) hazırlanan iki farklı yapıya ve morfolojiye sahip olan CF içeren ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitelerinin farklılıkları belirlenmiştir. Ayrıca, karbon kaynağı olarak kullanılan iki çeşit CF’nin fotokatalitik oksidasyon deneylerinin yapılması ile fotokatalitik açıdan en etkin olan CF içeren ZnO fotokatalizörü belirlenmiştir.

Şekil 31’de MM’nin (5 mg/L) ve CF-ZnO fotokatalizörlerinin 0-270 dakika fotokatalitik degradasyon sonrasındaki UV-vis spektral profilleri gösterilmiştir. MM’nin spektrumu, görünür bölgede $\lambda=664$ nm’de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda=602$ nm’de yer alan bir omuz ile karakterize edilmektedir. Bu maksimum absorpsiyon bandı, konjuge sistem içeren bir kromofor gruba karşılık gelmektedir. Benzen halkasının konjuge sistemine karşılık gelen absorpsiyon bandları ise UV bölgesinde $\lambda=292$ nm ve $\lambda=246$ nm’de yer almaktadır (Liu ve diğerleri, 2015; Yu ve diğerleri, 2015).

Fotokataliz sırasında MM çözeltisinin renginin hipokromik etkiye bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, UV ışığı altında MM’nin tamamı veya kısmi oksokrom grubuna bağlı metil veya metiaminin degrade olması olarak açıklanabilmektedir (Zhang ve diğerleri, 2011). Mavi bölgeye kayma ise MM’nin oksidatif degradasyon sonucunda N-demetilasyon olayı ile açıklanabilir. Bu absorpsiyon bandları, 655-648 nm ($t_{irr}=20$ dak), 634-620 nm ($t_{irr}=40$ dak), 606-614 nm ($t_{irr}=60$ dak) ve 604 nm ($t_{irr}=90$ dak) dalga boylarına ve sırasıyla Azure B, Azure A, Azure C, ve tiyonin (MM’nin N- demetilasyon ara ürünleri) karşılık gelmektedir (Mathew ve diğerleri, 2020; Sohrabnezhad, 2011; Zhang ve diğerleri, 2002; Zhang ve diğerleri, 2001).

MM ve üç farklı CF-ZnO fotokatalizörlerinin farklı sürelerde ışıklandırılma sonrasındaki UV-vis spektrumları Şekil 31’de yer almaktadır. Işıklandırılma öncesindeki ($t=0$) UV-vis spektrumlarındaki $\lambda=664$ nm’de görülen maksimum absorbansı MM’nin oksokrom grubuna karşılık gelmektedir. Bu absorbans şiddetinde azalma kullanılan fotokatalizöre cinsine bağlı olarak görülmüştür. Spektrumda yer alan A_{292} ve A_{246} pikleri ise fenotiazin ve benzen halkası yapısının degradasyonuna bağlı olarak kademeli bir şekilde yok olmuştur. 270 dakika süre fotokatalitik degradasyon sonrasında maksimum absorbans $\lambda=664$ nm’de en düşük absorbans değeri 0.06-CFS fotokatalizörüne ait olup, en az azalma ise 0.3-CF katalizöründe görülmüştür.



Şekil 31. MM ve CF-ZnO fotokatalizörlerinin UV-vis spektrumları

Şekil 32’de öğütülmüş sigara filtrelerinden hazırlanan CFS-ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik degradasyon sonrasındaki (0-270 dakika) UV-vis spektrumları yer almaktadır. Karşılaştırma adına MM’nin UV-vis spektrumuna da yer verilmiştir. 0.06-CFS fotokatalizörünün 270 dakika ışıklandırılma süresi sonrasında üç farklı fotokatalizör içerisinde $\lambda=664$ nm’deki absorbansı en düşük olandır. Absorbansın çok azalması MM boyasının 270 dakika sonunda dekolorizasyonun çok yüksek olduğunu ve renginin büyük ölçüde kaybolduğunu göstermiştir. Benzen halkasına ait olan absorbands piklerinde de belirgin bir azalma gözlenmiştir. Buna karşın, 0.3-CFS ve 0.6-CFS fotokatalizörünün benzen halkalarına ait olan $\lambda=292$ nm ve $\lambda=246$ nm’deki absorbandslarının mevcut olması boyanın aromatik halkalarının tamamen degarade olmadığını göstermiştir.

Bölüm 2’de yer alan Denklem 8’e göre fotokatalizörlerin dekolorizasyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Şekil 33’te fotokatalizörlerin dekolorizasyon yüzdeleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiş ve hesaplanan değerler Tablo 8’de yer almaktadır. Yapılan fotokatalitik degradasyon deneyleri sonucunda CF-ZnO serisi içerisinde MM’nin en çok dekolorizasyon yüzdesi 0.06-CF fotokatalizöründe görülmüştür. Bu değer 270 dakika ışıklandırılma sonrasında %95.3 olarak bulunmuştur. CFS-ZnO serisi içerisinde ise en yüksek dekolorizasyon yüzdesi %97.55 değeri ile 0.06-CFS fotokatalizörüne aittir.

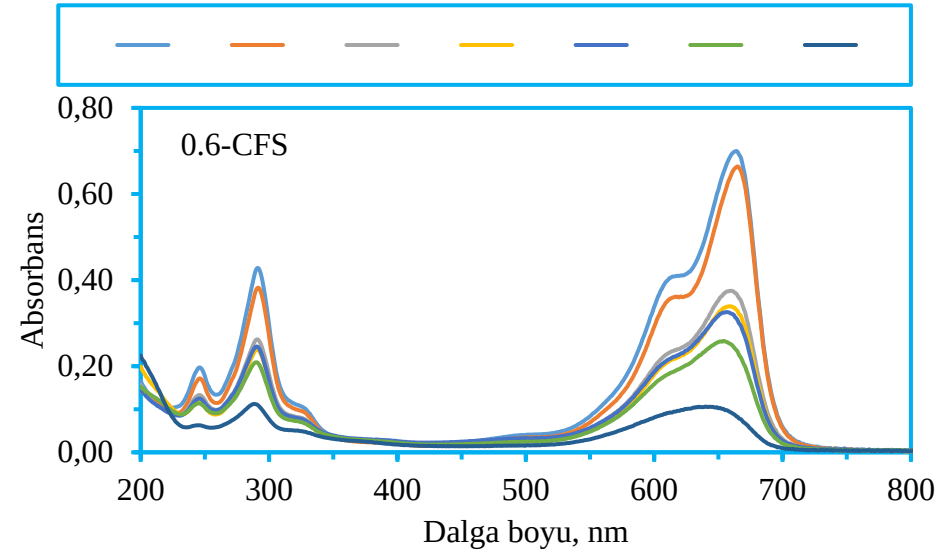
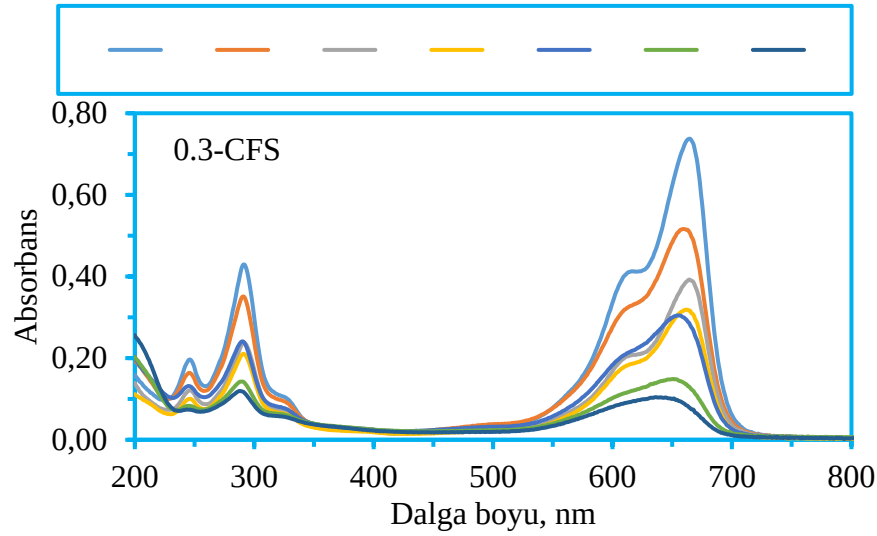
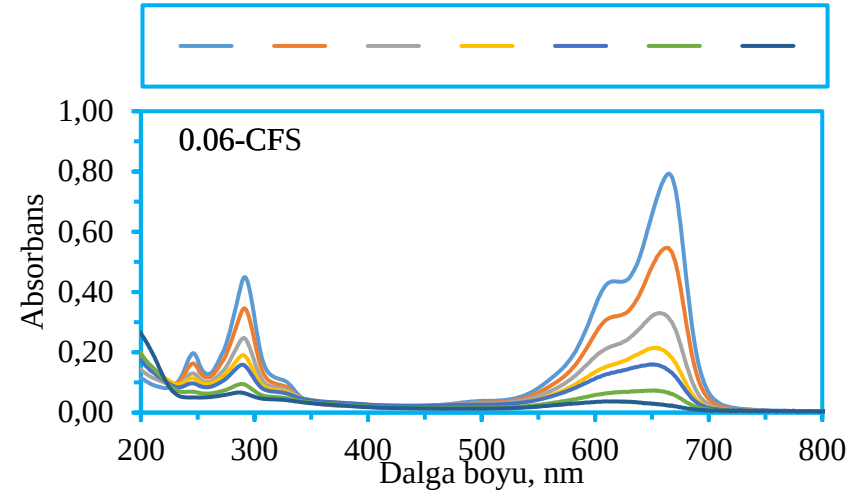
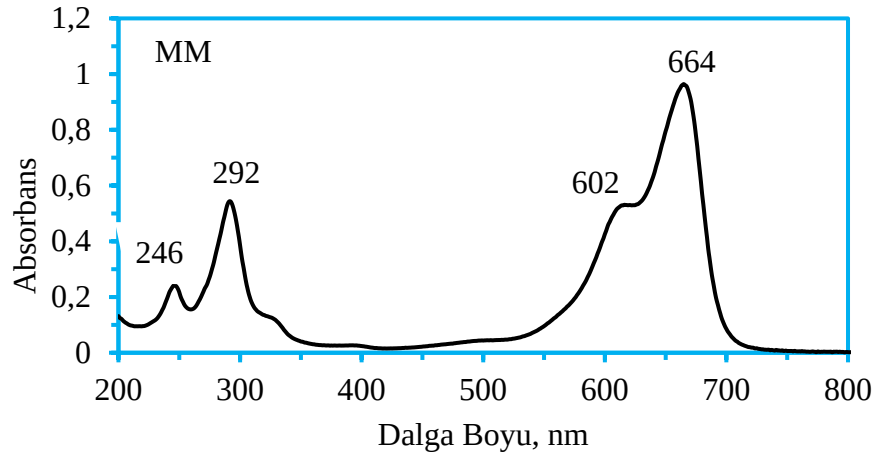
Fotokatalizörlerin dekolorizasyon yüzdesi sıralaması aşağıda verilmiştir.

$$0.06\text{-CFS} > 0.06\text{-CF} > 0.6\text{-CFS} \approx 0.3\text{-CFS} \approx 0,6\text{-CF} > 0.3\text{-CF}$$

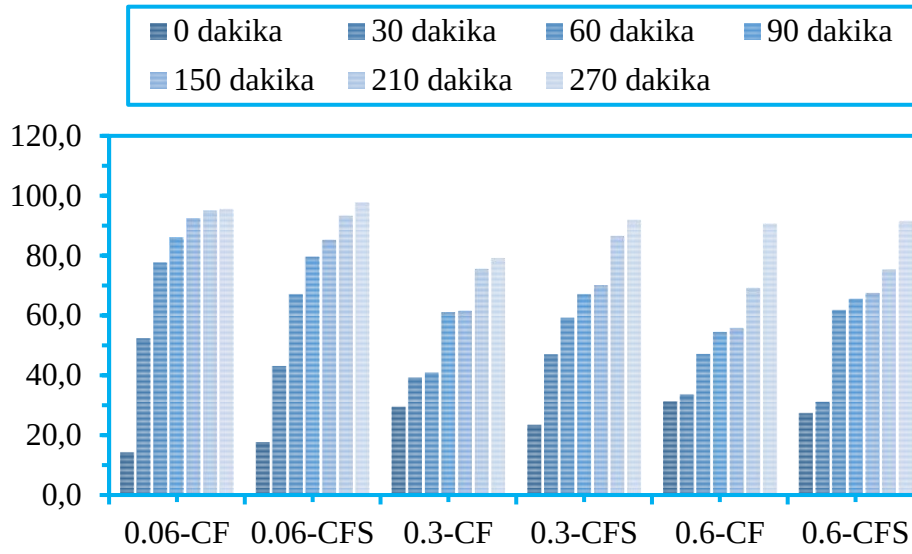
İki seri içinde 270 dakika sonunda en belirgin fark 0.3-CF fotokatalizöründe gözlenmiştir. 0.6 CF, 0,6 CFS ve 0,3 CFS arasında 270 dakika sonunda belirgin bir fark gözlenmemiştir. Yönteme göre kullanılan CF miktarının dekolorizasyon üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, kalsinasyon işlemi ardından sigara filtesinin yanarak, karbon katkılı ZnO fotokatalizörü elde edilmesi olarak açıklanabilir. Karbon katkılı ZnO fotokatalizörlerinde içerisinde bulunan karbon miktarının fotokatalitik degradasyon üzerine olan etkisi bilinmektedir. Zhu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada Karbon katkılı çinko oksitin (ZnO) nanokompozit fotokatalizörleri Grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) ile hibridize edilmiş sıvılar, buharlaştırılarak kurutulmuş disiyandiamid ve çinko nitrat karışımının basit

tek aşamalı kalsinasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Saf ZnO ve g-C₃N₄ ile karşılaştırıldığında, hazırlanan g-C₃N₄/ZnO nanokompozitlerinin absorpsiyonu daha düşük enerji bölgesine doğru kaymıştır ve görünür ışık bölgesinde g-C₃N₄ içeriğine bağlı olarak daha geniş ve daha güçlü absorpsiyon gözlemlenmiştir. Görünür ışık ışıması altında MM boyasının bozunması için elde edilen g-C₃N₄/ZnO nanokompozitlerinin fotokatalitik aktiviteleri, g-C₃N₄'ünkinden çok daha yüksek ve dikkat çekici şekilde arttırılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerdeki optimal g-C₃N₄ içeriği, ZnO ve g-C₃N₄ arasındaki homojen hibridizasyona karşılık gelen %50,7'lik bir ağırlık yüzdesinde bulundu. g-C₃N₄/ZnO nanokompozitlerinin geliştirilmiş fotokatalitik performansı, g-C₃N₄ ve ZnO arayüzleri arasında kurulan heteroeklemden kaynaklanan, foto-indüklenmiş elektron-delik çiftlerinin ayırma verimliliğinin yükselmesine bağlanmıştır (Zhu ve diğerleri, 2014).

Zhang ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada ZnO, düşük toksisitesi ve yüksek fotokatalitik verimliliği nedeniyle güneş enerjisi dönüşümü ve organik kirleticilerin arıtılması için bir fotokatalizör olarak yaygın olarak kullanıldığı için tercih etmişlerdir. Bununla birlikte, ZnO'nun görünür ışıkta uygulanabilirliği, malzemenin geniş bant aralığı nedeniyle sınırlıdır, bu da solar fotodönüşüm sırasında düşük verimle sonuçlanır. Bu yazıda, çinko asetatın üre destekli termal ayrışması yoluyla karbon katkılı ZnO'nun tek kap, morfoloji kontrollü ve büyük ölçekli sentezini rapor ediyoruz. Karbon katkılı ZnO'nun nanoçubukları ve nanoküreleri, çeşitli ağırlık yüzdelerinde üre içeren bu tek adımlı yöntem kullanılarak başarıyla hazırlandı. Farklı morfoloji ve karbon içerikleriyle elde edilen nanokristallerin fotokatalitik aktiviteleri, MM'nin görünür ışık ışıması ile bozunması yoluyla değerlendirildi. Sonuçlar, karbonun dahil edilmesinin ZnO'nun enerji bant aralığını azalttığını, elektron deliği çiftlerinin ayırma verimliliğini iyileştirdiğini ve görünür ışık fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırdığını gösterdi (Zhang ve diğerleri, 2015).



Şekil 32. MM ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin UV-vis spektrumları



Şekil 33. CF-ZnO ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin dekolorizasyon yüzdelerinin karşılaştırılması

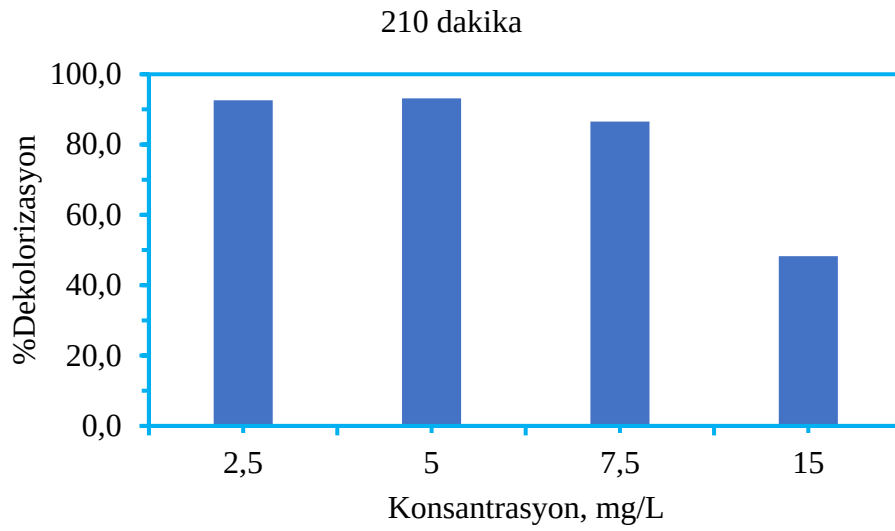
Tablo 8. CF-ZnO ve CFS-ZnO fotokatalizörlerinin dekolorizasyon% değerleri

	0.06-CF	0.06-CFS	0.3-CF	0.3-CFS	0.6-CF	0.6-CFS
0 dakika	14,23	17,66	29,26	23,34	31,05	27,22
30 dakika	52,30	43,13	39,23	46,96	33,65	31,13
60 dakika	77,50	66,97	40,85	59,19	47,06	61,66
90 dakika	86,03	79,60	61,10	67,10	54,47	65,55
150 dakika	92,47	85,25	61,56	70,19	55,84	67,62
210 dakika	94,90	93,13	75,53	86,45	69,11	75,29
270 dakika	95,30	97,55	79,07	91,74	90,44	91,29

8.4.
2
M
M
ko
nsa
ntr
asy
on
u
etk
isi
CF
-
Zn

O ve CFS-ZnO fotokatalizörleri içerisinde en yüksek dekolorizasyon yüzdesine sahip olan 0.06-CFS fotokatalizörü seçilerek, MM konsantrasyonu parametresinin

dekolorizasyon yüzdesine olan etkisi belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon denemelerinde, MM konsantrasyonu etkisi dört farklı konsantrasyonda (2,5 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L ve 15 mg/L) ve 0.25 g/L 0.06-CFS fotokatalizör dozunda çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 34'te gösterilmiştir. 210 dakika ışıklandırılma süresi sonunda 2,5 mg/L ve 5 mg/L MM konsantrasyonlarında dekolorizasyon yüzdesinde (%93) bir fark gözlenmemiştir. Ancak, en yüksek boya konsantrasyonu olan 15 mg/L MM konsantrasyonunda yarıya yakın bir azalma (%48) saptanmıştır.



Şekil 34. MM konsantrasyonunun dekolorizasyon yüzdesine olan etkisi

9. SONUÇ

Bu tezde kaçak ve yasal sigara filtreleri ile yapılan öğütme işlemi ardından yapısal özellikleri arasındaki farklılıkları incelenmiştir. FTIR analizi sonrasında her iki sigara filtresinde aynı fonksiyonel gruplar bulunmuştur. XRD ve Raman spektroskopisinde de benzer sonuçların elde edilmesi her iki sigara türünün de yapısal olarak birbirine benzer amorf özellikler taşıdığını göstermiştir. Öğütme işlemi fiziksel bir işlem olduğundan beklendiği gibi yapısal analizlerde bir farklılık yaratmamıştır. Ancak, morfolojik özelliklerin incelendiği SEM analizinde kaçak ve yasal sigara filtreleri arasında farklılık tespit edilmiştir. Kaçak sigara filtrelerinin en genişliğinin ($\sim 20 \mu\text{m}$) yasal sigara filtrelerine kıyasla ($\sim 40 \mu\text{m}$) daha dar olduğu bulunmuştur. Öğütme işlemi sonrasında ise filtre morfolojisinde öğütme işlemine bağlı olarak deformasyon ve kesilmeler olduğu saptanmıştır. TGA ile termal dayanıklıları incelendiğinde, $\sim 210^\circ$ sıcaklığa kadar kısımda LCFS örneğinde %6, CFS örneğinde ise %10 bir kütle kaybı gözlenmiştir. Ayrıca öğütülen kaçak sigara filtrelerinin daha çok bozunduğu görülmüştür.

Hazırlanan ZnO nanotanecekleri ve CF-ZnO kompozitlerinin arasındaki farklılıklar detaylı bir şekilde spektroskopik yöntemler kullanılarak da incelenmiştir. CF-ZnO kompozit serisinde sigara filtresi miktarı arttıkça kristal tanecik boyutunda belirgin bir artış olmuştur. Ancak, öğütülen CF kullanılan 0.3-CFS ve 0.6-CFS kompozitleri arasında ise belirgin bir fark olmamıştır. Raman spektroskopisinde kompozitlerin yapısında grafitik karbona ait bandların olması kompozitlerde karbon katkılanırılmasının olduğunu göstermiştir. Öğütülen sigara filtrelerinin şablon olarak kullanıldığı kompozitlerinin daha homojen bir morfolojisinin olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde kompozitte kullanılan sigara filtresi miktarına bağlı olarak aglomerasyonun arttığı saptanmıştır. Termal dayanıklılıkları açısından kompozitlerin dayanıklılığı olduğu ve bir bozunmanın olmadığı saptanmıştır. Kompozitlerin optiksel özelliklerin incelendiği PL analizi ile en düşük emisyonu sahip olan kompozitlerin en az miktarda sigara filtresi içeren kompozitler olduğu görülmüştür. 0.06 CF ve 0.06-CFS kompozitlerinin fotokatalitik oksidasyon denemelerinde en yüksek fotokatalitik performansı göstermeleri de PL sonucunu

desteklemiştir. Sigara filtrelerinin yanması sonucunda kendiliğinden karbon katkılanırılması gerçekleşmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi ve kirletici başlangıç konsantrasyonu etkileri incelendikten sonra adsorpsiyon işlemeine ait izoterm ve kinetik karakterizasyonları belirlenmiştir. Tüm kompozitler ve öğütölmüş/ öğütölmemiş sigara filtrelerinin MM adsorpsiyonu incelenmiş ve CF-ZnO kompozitlerinin adsorban olarak etkin olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, yakma aşamasında sigara filtrelerindeki selöloz asetatın yanarak üç boyutlu gözenekli yapısının bozulmasıdır. Adsorpsiyon denemelerine sadece CF ve CFS örnekleri ile devam edilmiştir ve işlemin 24 saatte dengeye ulaştığı görölmüşür. 24 saat sonunda CF için adsorpsiyon kapasitesi (q) değeri 1,260 mg/g olarak bulunmuş ve %31,98 iken CFS için bu değeri 1,297 mg/g ile %30,10 olarak hesaplanmıştır. Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1 ve 0,125 g/50 mL olmak üzere beş farklı adsorban miktarı için MM'nin adsorpsiyonu oda sıcaklığında incelenmiştir. Her iki adsorban için de genellikle miktar arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı söylenebilir. Bu durum yüzey alanının, dolayısıyla aktif bölge miktarının artması ile açıklanmıştır. CFS ve CF üzerine adsorpsiyonda çok anlamlı bir fark görölmemiştir. En uygun adsorban miktarı belirlenirken hedef, adsorpsiyonun etkinliğini azaltmadan mümkün olan en düşük miktar adsorban kullanmak olduğundan 0,1 g/ 50mL adsorban miktarı optimum olarak belirlenmiştir. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisinin incelenmesi için 5 farklı başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Genel olarak derişim arttıkça adsorplanan MM miktarının 24 saat sonunda adsorpsiyon yüzdelesinde azaldığı görölmüşür. Bunun sebebi adsorban miktarı (aktif bölge sayısı) sabit kalırken kirletici miktarının artması olarak ifade edilebilir. En yüksek adsorpsiyon yüzdesi olan %48,77, CF ile 2,5 mg/L derişimdeki MM için gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği hesaplanmasında yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri kullanılmıştır. MM'nin hem CF hem de CFS üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetiğine uyduğu görölmüşür. Bu eşitliğe göre elde edilen hız sabiti değeri, CFS üzerine adsorpsiyonun, CF üzerine adsorpsiyondan daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Hem CF hem de CFS için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği görölmüşür. Buradan

adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olduğu ve adsorplanan maddenin lokalize olarak birbiri ile etkileşimde bulunmadığı yorumlanmıştır.

Heterojen fotokatalitik degradasyon uygulamalarında, CF-ZnO ve CFS-ZnO fotokatalizörleri içerisinde en yüksek MM boyasının dekolorizasyon yüzdesi 270 dakika ışıklandırılma sonucunda 0.06-CFS kompozitine (%97,55) aittir. Bu durum, kompozitte bulunan sigara filtresi miktarının fotokatalitik degradasyon üzerine olan etkisini göstermiştir. MM boyasının fotokatalitik dekolorizasyona olan etkisi incelenmiş, en yüksek MM boya konsantrasyonu olan MM konsantrasyonunda (15 mg/L) yarıya yakın bir azalma (%48) saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlarla yasal ve kaçak sigara filtrelerinin ve bunlardan elde edilmiş kompozitlerin detaylı karakterizasyonları ve çeşitli mümkün uygulamaları gösterilmiştir. Bu anlamda, halihazırda kolluk kuvvetlerince el konulmuş olan sigaraların, çevresel bir uygulama için ekonomik bir hammadde olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Sonraki çalışmalarda yasal ve kaçak sigaralardan alınan tütün numuneleri de incelenip, halk sağlığı üzerinde istenmeyen etkiler yapabilecek etken maddelerinin ortaya konması ve sigara filtreleri ile farklı kompozitler elde edilmesi hedeflenmektedir.

10. KAYNAKÇA

- Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001. DOI:10.1088/1361-6528/aac6ea.
- Abu-Danso, E., Bagheri, A., & Bhatnagar, A. (2019). Facile functionalization of cellulose from discarded cigarette butts for the removal of diclofenac from water. *Carbohydrate polymers*, 219, 46-55. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.04.090.
- Ahmad, T., & Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of environmental management*, 206, 330-348. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.10.061.
- Ahmaruzzaman, M., & Sharma, D. K. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 14-24. DOI:10.1016/j.jcis.2005.01.075.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 261(1-2), 3-18. DOI:10.1016/j.desal.2010.04.062.
- Akdoğan, M. (2013). *Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığı aktif karbonlarının atık sulardan boyar madde ve fenol gideriminde kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi
- Al-Rasheed, R. A. (2005, March). Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In *4th SWCC Acquired experience symposium* (Vol. 19, pp. 1-14). Saudi Arabia: Jeddah. <http://www.solarwaterworks.org/about/tech/WATER%20TREATMENT%20BY%20HETEROGENEOUS%20PHOTOCATALYSIS.pdf> adresinden erişildi.

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. *In Advanced oxidation processes for waste water treatment* (pp. 135-175). Academic Press.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128104996000061>
adresinden erişildi.
- Aytekin, B. (2015). *Yanma yöntemiyle TiO₂ sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özellikleri*. Yüksek lisans tezi.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press. (1). Boca Raton: CRC Press.
- Bazrafshan, E., Alipour, M. R., & Mahvi, A. H. (2016). Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalination and water treatment*, 57(20), 9203-9215. DOI:10.1080/19443994.2015.1027960.
- Bechambi, O., Sayadi, S., & Najjar, W. (2015). Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 201-210. DOI:10.1016/j.jiec.2015.08.017.
- Beltrán, J.J., Barrero, C.A. and Punnoose, A. 2019. Relationship between ferromagnetism and formation of complex carbon bonds in carbon doped ZnO powders. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21(17), 8808-8819. DOI:10.1039/C9CP01277J.
- Berrios, M., Martin, M. A., & Martin, A. (2012). Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 780-784. DOI:10.1016/j.jiec.2011.11.125.
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., & Kanwar, R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in*

Environmental Science and Technology, 47(19), 1836-1876.
DOI:10.1080/10643389.2017.1393263.

Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116. DOI:10.1002/jctb.532.

Branton, P. J., McAdam, K. G., Duke, M. G., Liu, C., Curle, M., Mola, M., ... & Bradley, R. H. (2011). Use of classical adsorption theory to understand the dynamic filtration of volatile toxicants in cigarette smoke by active carbons. *Adsorption Science & Technology*, 29(2), 117-138.
DOI:10.1260/0263-6174.29.2.117.

Branton, P., & Bradley, R. H. (2010). Activated carbons for the adsorption of vapours from cigarette smoke. *Adsorption Science & Technology*, 28(1), 3-21.
DOI:10.1260/0263-6174.28.1.3.

Branton, P., Lu, A. H., & Schüth, F. (2009). The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds. *Carbon*, 47(4), 1005- 1011. DOI:10.1016/j.carbon.2008.12.003.

Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., & Susan, A. B. H. (2022). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 342-379. DOI:10.1080/03067319.2020.1722811.

Chen, F. F., Xie, X. Y., & Shi, Y. P. (2013). Magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction of sildenafil, vardenafil and their analogs from herbal medicines. *Talanta*, 115, 482-489.
DOI:10.1016/j.talanta.2013.06.009.

Chen, S., Zhou, B., Hu, W., Zhang, W., Yin, N., & Wang, H. (2013). Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose. *Carbohydrate polymers*, 92(2), 1953-1959.

- Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4), 399-447.
DOI:10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
- Das, S., Barui, A., & Adak, A. (2020). Montmorillonite impregnated electrospun cellulose acetate nanofiber sorptive membrane for ciprofloxacin removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101497.
DOI:10.1016/j.jwpe.2020.101497.
- De Fenzo, A., Giordano, M., & Sansone, L. (2020). A clean process for obtaining high-quality cellulose acetate from cigarette butts. *Materials*, 13(21), 4710.
DOI:10.3390/ma13214710.
- Din, M. I., Khalid, R., Najeeb, J., & Hussain, Z. (2021). Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126567.
DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126567.
- Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments*, 63(3), 243-250.
DOI:10.1016/j.dyepig.2004.03.005.
- Gedik, G. (2020). Pamuk/Lyocell Kumaşların Titanyum (IV) Oksit varlığında ultraviyole ışınlarıyla heterojen fotokataliz ile ağartılması ve ağartma işlemine oksijen radikali varlığının etkisinin incelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 27(118), 64-74. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1185561> adresinden erişildi.
- Geed, S. R., Samal, K., & Tagade, A. (2019). Development of adsorption-biodegradation hybrid process for removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103439.
DOI:10.1016/j.jece.2019.103439.

- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2317-2324. DOI:10.1016/j.jiec.2013.10.007.
- Gilja, V., Vrban, I., Mandic, V., Zic, M. and Hrnjak-Murgic, Z. (2018). Preparation of a PANI/ZnO composite for efficient photocatalytic degradation of acid blue. *Polymers (Basel)* 10(9). DOI:10.3390/polym10090940.
- Glugoski, L. P., de Jesus Cubas, P., & Fujiwara, S. T. (2017). Reactive Black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe³⁺. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6143-6150. DOI:10.1007/s11356-016-6820-0.
- Goel, R. K., & Saunoris, J. W. (2019). Cigarette smuggling: using the shadow economy or creating its own?. *Journal of Economics and Finance*, 43(3), 582- 593. DOI:10.1007/s12197-018-9454-x.
- Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide in the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.110906.
- Gosavi, V. D., & Sharma, S. (2014). A general review on various treatment methods for textile wastewater. *Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology*, 3(1), 29-39.
- Gupta, A., & Pandey, O. P. (2018). Visible irradiation induced photodegradation by NbC/C nanocomposite derived from smoked cigarette litter (filters). *Solar Energy*, 163, 167-176. DOI:10.1016/j.solener.2017.12.033.
- Harris, B. (2011). The intractable cigarette 'filter problem'. *Tobacco control*, 20(Suppl1), i10-i16. https://tobaccocontrol.bmj.com/content/tobaccocontrol/20/Suppl_1/i10.full.pdf adresinden erişildi.

- Hasanpour, M., & Hatami, M. (2020). Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113094. DOI:10.1016/j.molliq.2020.113094.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145-157. DOI:10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- İnce, B. (2021). *Metilen mavisi bozunması için yüksek verimli bir $Fe_3O_4/SnO_2@MWCNT$ nanokatalizörünün sonokatalitik performansının değerlendirilmesi*. Yüksek lisans tezi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi.
- İzgi, M. S., Zörer, C., Baytar, O., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2020). Etkili Aktif Karbon Destekli CdS Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Uygulamaları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 662-670. <https://dergipark.org.tr/en/pub/bitlisfen/article/642608> adresinden erişildi.
- Jadhav, S. A., Garud, H. B., Patil, A. H., Patil, G. D., Patil, C. R., Dongale, T. D., & Patil, P. S. (2019). Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water. *Colloid and Interface Science Communications*, 30, 100181. DOI:10.1016/j.colcom.2019.100181.
- Joossens, L., & Raw, M. (1998). Cigarette smuggling in Europe: who really benefits?. *Tobacco control*, 7(1), 66-71. DOI:10.2307/20207457.
- Joossens, L., & Raw, M. (2000). How can cigarette smuggling be reduced?. *Bmj*, 321(7266), 947-950. DOI: 10.1136/bmj.321.7266.947.
- Joossens, L., & Raw, M. (2012). From cigarette smuggling to illicit tobacco trade. *Tobacco Control*, 21(2), 230-234. DOI:10.2307/41516027.
- Kaya, D. (2016). *Sudaki Organik Boyar Maddelerin Polimerik Reçineler Üzerine Kesikli ve Sürekli Sistemden Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kaya, D. (2011). *Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-Nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.
DOI:10.1016/j.jece.2018.06.060.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55. <https://dergipark.org.tr/en/pub/uumfd/issue/21690/233480> adresinden erişildi.
- Kuang, Y., Zhang, X., & Zhou, S. (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 12(2), 587.
<https://www.mdpi.com/2073-4441/12/2/587> adresinden erişildi.
- Labuayai, S., Promarak, V., & Maensiri, S. (2009). Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route. *Applied Physics A*, 94(4), 755-761. DOI 10.1007/s00339-008-4984-2.
- Lanje, A.S., Sharma, S.J., Ningthoujam, R.S., Ahn, J.S. and Pode, R.B. (2013). Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Adv. Powder Technol.* 24(1), 331-335.
DOI:10.1016/j.appt.2012.08.005.
- Li, R., Tian, X., Wei, M., Dong, A., Pan, X., He, Y., Song, X. and Li, H. (2021). Flexible pressure sensor based on cigarette filter and highly conductive Mxene sheets. *Composites Communications* 27, 100889.
DOI:10.1016/j.coco.2021.100889.
- Li, W., Tian, X., Li, X., Liu, J., Li, C., Feng, X., ... & Yu, Z. Z. (2022). An environmental energy-enhanced solar steam evaporator derived from MXene-decorated cellulose acetate cigarette filter with ultrahigh solar steam generation efficiency. *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 748-757.
DOI:10.1016/j.jcis.2021.08.043.

- Li, Q., Li, Y., Ma, X., Du, Q., Sui, K., Wang, D., ... & Xia, Y. (2017). Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 316, 623-630. DOI:10.1016/j.cej.2017.01.098.
- Lima, H. H., Maniezzo, R. S., Kupfer, V. L., Guilherme, M. R., Moises, M. P., Arroyo, P. A., & Rinaldi, A. W. (2018). Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7054-7061. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.012.
- Liu, C., Chen, B., Yang, J., & Li, C. (2015). One-step fabrication of superhydrophobic and superoleophilic cigarette filters for oil-water separation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(22), 2399-2407. DOI:10.1080/01694243.2015.1062653.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1-3), 117-125. DOI:10.1016/j.desal.2010.10.007.
- Marrakchi, F., Auta, M., Khanday, W. A., & Hameed, B. H. (2017). High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue. *Powder Technology*, 321, 428-434. DOI:10.1016/j.powtec.2017.08.02.
- Mashkooor, F., & Nasar, A. (2020a). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology—A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 500, 166408. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030488531933063X> adresinden erişildi.
- Mashkooor, F., & Nasar, A. (2020b). Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(3), 605- 629. DOI:10.1007/s10311-020-00970-6.

- Mathew, R. M., John, J., Zachariah, E. S., Jose, J., Titus, T., Abraham, R., ... & Thomas, V. (2020). Metal free, phosphorus doped carbon nanodot mediated photocatalytic reduction of methylene blue. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 129(2), 1131-1143. DOI:10.1007/s11144-020-01724-9.
- Meireles, C. D. S., Filho, G. R., de Assunção, R. M., Zeni, M., & Mello, K. (2007). Blend compatibility of waste materials—cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2), 909-914. DOI:10.1002/app.25801.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603097001184> adresinden erişildi.
- Mohammed, M., Shitu, A., & Ibrahim, A. (2014). Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. *Res. J. Chem. Sci. ISSN*, 2231, 606X.
https://www.researchgate.net/profile/Abubakar-Shitu-2/publication/285818165_Removal_of_methylene_blue_using_low_cost_adsorbent_a_review/links/59198cd8aca2722d7cfe151b/Removal-of-methylene-blue-using-low-cost-adsorbent-a-review.pdf adresinden erişildi.
- Mola, M., Hallum, M., & Branton, P. (2008). The characterisation and evaluation of activated carbon in a cigarette filter. *Adsorption*, 14(2), 335-341. DOI: 10.1007/s10450-008-9103-3.
- Oğuz, H. (2007). Termal Analizler (TA).
http://huseyinoguz.net/mysite/TERMALANALiZLERv3_17-02-07.pdf adresinden erişildi.
- Onkani, S. P., Diagboya, P. N., Mtunzi, F. M., Klink, M. J., Olu-Owolabi, B. I., & Pakade, V. (2020). Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of

- TiO₂, ZnO and ZnS photocatalysts. *Journal of environmental management*, 260, 110145. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.110145.
- Ollis, D. F. (2000). Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3(6), 405-411. DOI:10.1016/s1387-1609(00)01169-5.
- Özcan, S., & ÇETİN, Y. (2013). Sigara ile mücadelede toplumsal bilinç. *Hak İş Uluslararası Emek ve Toplum Dergisi*, 2(4), 152-175.
<https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/84752> adresinden erişildi.
- Özel, Ş. (2019). *Fotokatalitik, Manyetik Poli (Etilenglikoldimetakrilat-Vinil Fosfonik Asit)-TiO₂ Küre Formunda Polimer Mikrokürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Reaktif Mavi 221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyon-Desorpsiyon, Fotokatalitik Dekolorizasyon Parametrelerinin Araştırılması*. Doktora tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian journal of chemistry*, 10, S1445-S1451. DOI:10.1016/j.arabjc.2013.04.021.
- Pavithra, K. G., & Jaikumar, V. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19. DOI:10.1016/j.jiec.2019.02.011.
- Rahimian, R., & Zarinabadi, S. (2020). A review of studies on the removal of methylene blue dye from industrial wastewater using activated carbon adsorbents made from almond bark. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 3(3), 251-268. <https://iranjournals.nlai.ir/handle/123456789/19693> adresinden erişildi.
- Rahman, M. A., Amin, S. R., & Alam, A. S. (2012). Removal of methylene blue from waste water using activated carbon prepared from rice husk. *Dhaka University Journal of Science*, 60(2), 185-189. DOI:10.3329/dujs.v60i2.11491.
- Ramakrishnan, V. M., Natarajan, M., Santhanam, A., Asokan, V., & Velauthapillai, D. (2018). Size controlled synthesis of TiO₂ nanoparticles by modified

- solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications. *Materials Research Bulletin*, 97, 351-360.
DOI:10.1016/j.materresbull.2017.09.017.
- Rosa, J. M., Fileti, A. M., Tambourgi, E. B., & Santana, J. C. (2015). Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 90, 60-65.
doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.043.
- Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016). Raman spectroscopy, review. *laser*, 21, 24.
- WEB1 <https://www.yesilay.org.tr/tr/bagimlilik/tutun-bagimlilik>. adresinden 21.01.2022 tarihinde erişilmiştir.
- Roy, M., & Saha, R. (2021). Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 127-160. DOI:10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3.
- Roy, S., Das, T., Dasgupta Ghosh, B., Goh, K. L., Sharma, K., & Chang, Y. W. (2022). From Hazardous Waste to Green Applications: Selective Surface Functionalization of Waste Cigarette Filters for High-Performance Robust Triboelectric Nanogenerators and CO₂ Adsorbents. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- Sabah, E., & Çelik, M. S. (2006). Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması. *Kibited*, 1(1), 55-72.
- Sakkas, V. A., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2002). Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances. *Chemosphere*, 48(9), 939-945. DOI:10.1016/s0045-6535(02)00121-2.
- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O., & Prasetyoko, D. (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233. Doi:10.1016/j.mtchem.2019.100233.

- Saraçoğlu, S. & Öztürk, F. (2020). Türkiye’de tütün kontrol politikaları ve tütün tüketimi üzerine bir değerlendirme. *Politik Ekonomik Kuram*, 4(1), 20-44. DOI: 10.30586/pek.730271.
- Sasaki, T., Matsumoto, A., & Yamashita, Y. (2008). The effect of the pore size and volume of activated carbon on adsorption efficiency of vapor phase compounds in cigarette smoke. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(3), 166-172. Doi:10.1016/j.colsurfa.2008.05.001.
- Scherrer, P. J. N. G. W. G. (1918). Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 96-100.
[https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkozje\)\)/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2465366](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkozje))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2465366) adresinden erişildi.
- Sharma, K., Sharma, S., Sharma, V., Mishra, P. K., Ekielski, A., Sharma, V., & Kumar, V. (2021). Methylene blue dye adsorption from wastewater using hydroxyapatite/gold nanocomposite: Kinetic and thermodynamics studies. *Nanomaterials*, 11(6), 1403. DOI:10.3390/nano11061403.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619. DOI:10.1351/pac198557040603.
- Sun, H., Li, Y., Zhu, Z., Mu, P., Wang, F., Liang, W., ... & Li, A. (2019). Photothermal conversion material derived from used cigarette filters for solar steam generation. *ChemSusChem*, 12(18), 4257-4264. DOI:10.1002/cssc.201901503.
- WEB 2: https://www.who.int/health-topics/tobacco#tab=tab_1 adresinden 15.02.2022 tarihinde erişilmiştir.
- Sohrabnezhad, S. H. (2011). Study of catalytic reduction and photodegradation of methylene blue by heterogeneous catalyst. *Spectrochimica Acta Part A*:

Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 81(1), 228-235.
DOI:10.1016/j.saa.2011.05.109.

WEB 3: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/tobacco> adresinden
18.02.2022 tarihinde erişilmiştir.

Subramaniam, R., & Ponnusamy, S. K. (2015). Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: optimization by response surface methodology. *Water Resources and Industry*, 11, 64-70.
DOI:10.1016/j.wri.2015.07.002.

Sülkü, A. S. (2012). Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi. Yüksek lisans tezi.

Tan, A. (2006). *Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

T.C. Resmi Gazete. Kaçakçılıkla Mücadele Kanunu. (14.10.2013). Sayı: 28821, *Başbakanlık Basımevi, Ankara*.

T.C. Sağlık Bakanlığı Tütün ve Diğer Bağımlılık Yapıcı Maddeler Kontrol Daire Başkanlığı. (2014). *Global Adult Tobacco Survey Turkey 2012*. 978-975-590-502-0 (948), Ankara.

<https://havanikoru.saglik.gov.tr/dosya/dokumanlar/yayinlar/KYTA-2012-TR-25-07-2014.pdf> adresinden erişildi.

Teker, S. (2013). *Organize Sanayi Bölgeleri Atık Sularından Renk Gidermede Kullanılan Metotların Karşılaştırılması*. Doktora tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.

Tripathy, B.K., Kumar, S., Kumar, M. and Debnath, A. (2020). Microwave induced catalytic treatment of brilliant green dye with carbon doped zinc oxide nanoparticles: Central composite design, toxicity assessment and cost analysis. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 14, 100361.
DOI:10.1016/j.enmm.2020.100361.

- Top, A. and Çetinkaya, H. (2015). Zinc oxide and zinc hydroxide formation via aqueous precipitation: Effect of the preparation route and lysozyme addition. *Mater. Chem. Phys.* 167, 77-87. DOI:10.1016/j.matchemphys.2015.10.013.
- Turkten, N., & Bekbolet, M. (2020). Photocatalytic performance of titanium dioxide and zinc oxide binary system on degradation of humic matter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 401, 112748. DOI:10.1016/j.jphotochem.2020.112748.
- Turkten, N., Karatas, Y., & Bekbolet, M. (2021). Preparation of PANI modified ZnO composites via different methods: Structural, morphological and photocatalytic properties. *Water*, 13(8), 1025. DOI:10.3390/w13081025.
- TÜSEB-TÜHKE. (2021, 25 Mayıs). Dünya Tütünsüz Günü 31 Mayıs 2021. TÜSEB - TÜHKE dünya_tutunsuz_gunu.pdf adresinden erişilmiştir.
- Ustabaş, E. (2016). *İşlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonu tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri*. Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Üstün, G., & Tırpancı, A. (2015). Gri suyun arıtımı ve yeniden kullanımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 20(2), 119-139. <https://dergipark.org.tr/en/pub/uumfd/issue/21693/233510> adresinden erişildi.
- Wang, S., Zhu, Z. H., Coomes, A., Haghsresht, F., & Lu, G. Q. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 284(2), 440-446. DOI:10.1016/j.jcis.2004.10.050.
- Wu, J., Zheng, W., & Chen, Y. (2021). Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100580. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S245222362100136X> adresinden erişildi.

- Liu, X., Yang, Y., Shi, X., & Li, K. (2015). Fast photocatalytic degradation of methylene blue dye using a low-power diode laser. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 267-275. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.09.031.
- Yu, X., Huang, L., Wei, Y., Zhang, J., Zhao, Z., Dai, W., & Yao, B. (2015). Controllable preparation, characterization and performance of Cu₂O thin film and photocatalytic degradation of methylene blue using response surface methodology. *Materials Research Bulletin*, 64, 410-417. DOI:10.1016/j.materresbull.2015.01.009.
- Yang, Z. Y., Shen, G. Y., He, Y. P., Liu, X. X., & Yang, S. J. (2016). Preparation of TiO₂/SiO₂ composite oxide and its photocatalytic degradation of rhodamine B. *Journal of Porous Materials*, 23(3), 589-599. DOI:10.1007/s10934-015-0114-7.
- Yerlikaya, Z. (2016). SİĞARA DUMANINDAKİ RADYASYON VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ. *Online Science Education Journal*, 1(1), 60-67. <https://dergipark.org.tr/en/pub/ofed/issue/26033/270707> adresinden erişildi.
- Yu, Y. L., Zhuang, Y. T., Song, X. Y., & Wang, J. H. (2015). Lyophilized carbon nanotubes/graphene oxide modified cigarette filter for the effective removal of cadmium and chromium from mainstream smoke. *Chemical Engineering Journal*, 280, 58-65. DOI:10.1016/j.cej.2015.05.105.
- Yürekli, A., & Sayginsoy, Ö. (2010). Worldwide organized cigarette smuggling: an empirical analysis. *Applied Economics*, 42(5), 545-561. DOI:10.1080/00036840701720721.
- Zamel, D., & Khan, A. U. (2021). Bacterial immobilization on cellulose acetate based nanofibers for methylene blue removal from wastewater: Mini-review. *Inorganic Chemistry Communications*, 131, 108766. DOI:10.1016/j.inoche.2021.108766.
- Zhang, T., ki Oyama, T., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2002). Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania

dispersions exposed to concentrated sunlight. *Solar energy materials and solar cells*, 73(3), 287-303. DOI:10.1016/s0927-0248(01)00215-x.

Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2001). Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(2), 163-172. DOI:10.1016/s1010-6030(01)00398-7.

Zhang, X., Qin, J., Hao, R., Wang, L., Shen, X., Yu, R., ... & Liu, R. (2015). Carbon-doped ZnO nanostructures: facile synthesis and visible light photocatalytic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20544-20554. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b07116.

Zhang, Q., Cheng, Y., Fang, C., Chen, J., Chen, H., Li, H., & Yao, Y. (2020). Facile synthesis of porous carbon/Fe₃O₄ composites derived from waste cellulose acetate by one-step carbothermal method as a recyclable adsorbent for dyes. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3384-3393. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.01.074.

Zhang, Q., Fang, C., Cheng, Y., Chen, J., Huang, Z., & Han, H. (2020). Construction and properties of cellulose diacetate film derived from waste cigarette filters. *Cellulose*, 27(15), 8899-8907. DOI:10.1007/s10570-020-03393-2.

Zhu, Y. P., Li, M., Liu, Y. L., Ren, T. Z., & Yuan, Z. Y. (2014). Carbon-doped ZnO hybridized homogeneously with graphitic carbon nitride nanocomposites for photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20), 10963-10971. DOI:10.1021/jp502677h.

Xie, Z. T., Asoh, T. A., & Uyama, H. (2020). Superfast flow reactor derived from the used cigarette filter for the degradation of pollutants in water. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123303.