

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

**PERLİT DESTEKLİ MANYETİK NANOPARÇACIKLAR İLE ÇOK
BİLEŞENLİ BİR SİSTEMDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN DİNAMİK
REKABETÇİ ADSORPSİYON DAVRANIŞININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Rahime AÇIN OK
(193102001)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sinan KUTLUAY

**Mart-2022
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Rahime AÇIN OK tarafından hazırlanan “**Perlit Destekli Manyetik Nanoparçacıklar ile Çok Bileşenli Bir Sistemde Uçucu Organik Bileşiklerin Dinamik Rekabetçi Adsorpsiyon Davranışının Değerlendirilmesi**” adlı tez çalışması 25/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE

Danışman

Doç. Dr. Sinan KUTLUAY

Üye

Doç. Dr. Orhan BAYTAR

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2021-SİÜFEB-054 no’lu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlama sürecinde bilgi, birikim ve desteğini benden esirgemeyen ve bana her türlü imkânı sağlayan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Sinan KUTLUAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e ve Sayın Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmayı 2021-SİÜFEB-054 no'lu proje ile destekleyen Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkür ederim.

Son olarak, anneme, babama, kardeşlerime ve eşime sonsuz destekleri için en içten şükranlarımı sunarım.

Rahime AÇIN OK
SİİRT-2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Manyetik Nanoparçacıklar ve Uygulamaları	1
1.2. Uçucu Organik Bileşikler	7
1.3. Çok Bileşenli Uçucu Organik Bileşiklerin Rekabetçi Adsorpsiyonu	8
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
3. MATERYAL VE METOT.....	23
3.1. Kimyasal Maddeler	23
3.2. Manyetik Nano-Adsorbentlerin Üretim Prosesleri	23
3.2.1. Perlit-Fe ₃ O ₄ manyetik nano-adsorbentın üretimi.....	23
3.2.2. Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ manyetik nano-adsorbentın üretimi	24
3.2.3. Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentın üretimi	24
3.3. Dinamik Rekabetçi Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Prosesleri	26
3.3.1. Adsorpsiyon prosesi kinetik modelleri	27
3.3.2. Adsorpsiyon prosesi izoterm modelleri	29
3.4. Karakterizasyon Teknikleri.....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Perlit-Fe ₃ O ₄ , Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ve Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Manyetik Nano-Adsorbentlerin Karakterizasyonu	32
4.1.1. SEM analizi.....	32
4.1.2. EDX analizi.....	33
4.1.3. FTIR analizi	35
4.1.4. BET analizi	38
4.2. Fe ₃ O ₄ , Perlit-Fe ₃ O ₄ , Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ve Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Nano-Adsorbentleri için Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	42
4.3. Tek ve Çok Bileşenli Sistemlerde Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyonu	43
4.4. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyon Mekanizmalarının Açıklanması	49

4.5. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Üzerine Adsorpsiyon Kinetiği.....	50
4.6. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Üzerine Adsorpsiyon İzotermleri	55
4.7. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Gideriminde Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Döngüleri ve Yeniden Kullanım Verimliliği.....	57
4.8. Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA Nano-Adsorbentinin Literatürde Bildirilen Diğer Adsorbentler ile Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
5.1. Sonuçlar	60
5.2. Öneriler	61
6. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	71

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Perlit-Fe ₃ O ₄ , perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ve perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA nano-adsorbentlerin dokusal özellikleri.....	42
Tablo 4.2. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun reaksiyon- ve difüzyon-temelli kinetik model sonuçları	52
Tablo 4.3. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm model sonuçları	55
Tablo 4.4. Toluen, etilbenzen ve ksilen giderimi için Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1.** Diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerin durgun haldeki ve bir manyetik alan H varlığındaki mikroskobik yapılarının şematik gösterimi 4
- Şekil 3.1.** Perlit-Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbent'in üretim ve hazırlama aşamaları. 24
- Şekil 3.2.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano-adsorbent'in üretim ve hazırlama aşamaları.....24
- Şekil 3.3.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbent'in üretim ve hazırlama aşamaları.....25
- Şekil 3.4.** Dinamik rekabetçi adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için kullanılan deneysel kurulum27
- Şekil 4.1.** Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentlerin SEM görüntüleri.....33
- Şekil 4.2.** Perlit-Fe₃O₄ nano-adsorbent'in EDX analizi.....34
- Şekil 4.3.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ nano-adsorbent'in EDX analizi.....35
- Şekil 4.4.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbent'in EDX analizi35
- Şekil 4.5.** Perlit-Fe₃O₄ nano-adsorbent'in FTIR spektrumu36
- Şekil 4.6.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ nano-adsorbent'in FTIR spektrumu37
- Şekil 4.7.** Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbent'in FTIR spektrumu38
- Şekil 4.8.** Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentlerin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) ve 77 K'de N₂ adsorpsiyonuna ait farklı histerezis döngüleri (b)39
- Şekil 4.9.** Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentleri için BJH yöntemi kullanılarak hesaplanan gözenek boyut dağılımları41
- Şekil 4.10.** Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentleri için DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan gözenek boyut dağılımları41
- Şekil 4.11.** Toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonu için Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması43
- Şekil 4.12.** Tek bileşenli bir sistemde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasiteleri44
- Şekil 4.13.** İki bileşenli bir sistemde toluenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi45
- Şekil 4.14.** İki bileşenli bir sistemde etilbenzenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi46
- Şekil 4.15.** İki bileşenli bir sistemde ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi47
- Şekil 4.16.** Üç bileşenli bir sistemde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasiteleri ...48
- Şekil 4.17.** Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece kinetik modeller ile uyumu53
- Şekil 4.18.** Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonu için uygulanan partikül içi difüzyon (a), Boyd film difüzyon (b) ve kütle transferi

($[k_{La}]_g$ (genel kütle transfer faktörü) (c), $[k_{La}]_f$ (dış kütle transfer faktörü) (d) ve $[k_{La}]_d$ (iç kütle transfer faktörü) (e) kütle transfer faktörlerin varyasyonu) kinetik model grafikleri	54
Şekil 4.19. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8-HQ-5-SA$ üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri ile uyumu	56
Şekil 4.20. Toluen, etilbenzen ve ksilen için $Fe_3O_4@SiO_2@8-HQ-5-SA$ manyetik nano-adsorbentin adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ve yeniden kullanım verimliliği	58



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
UOB	: Uçucu organik bileşik
8-HQ-5-SA	: 8-Hidroksikinolin-5-sülfonik asit
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
SiO ₂	: Silika
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
FeCl ₂ .4H ₂ O	: Demir (II) klorür tetrahidrat
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
FeCl ₂ .6H ₂ O	: Demir (III) klorür heksahidrat
NH ₃	: Amonyak
Ar	: Argon gazı
IUPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
N ₂	: Azot gazı
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
EtOH	: Etanol
H ₂	: Hidrojen gazı
He	: Helyum gazı
FID	: Alev iyonizasyon dedektörü
GC	: Gaz kromatografisi
PID	: Oransal-integral-türevsel kontrol
D-R	: Dubinin-Radushkevich
BJH	: Barrett-Joiner-Halenda
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
g	: Gram
cm ³	: Santimetre küp
m ²	: Metrekare
nm	: Nanometre
eV	: Elektronvolt
cps	: Saniye başına sayım
kPa	: Kilopaskal
mmol	: Milimol
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
mL	: Mililitre
L	: Litre
R ²	: Korelasyon katsayısı
q	: Adsorpsiyon kapasitesi
F	: Taşıyıcı gaz akış hızı
m	: Adsorbent miktarı

C_{giriş}	: Adsorbat giriş konsantrasyonu
C_{çıkış}	: Adsorbat çıkış konsantrasyonu
RE	: Yeniden kullanım verimliliği
q_i	: İlk döngüden önceki ilk adsorpsiyon kapasitesi
q_e	: n'inci döngüdeki adsorpsiyon kapasitesi
t	: Temas süresi
q_t	: t temas süresinde adsorbe edilen madde miktarı
q_e	: Dengede iken adsorbe edilen madde miktarı
q_m	: Maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi
q_s	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
k₁	: Psödo-birinci-derece kinetik modelin hız sabiti
k₂	: Psödo-ikinci-derece kinetik modelin hız sabiti
k_{id}	: Partikül-içi difüzyon modelin hız sabiti
C	: Sınır tabakası kalınlığıyla ilişkili kesişim noktası
F	: Boyd'nin film-difüzyon modelindeki fraksiyonel adsorpsiyon kapasitesi
B	: Kütle transferinin itici gücüyle ilgili potansiyel kütle transfer indeksi
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
β	: Kütle transfer modelindeki adsorbat-adsorbent afinite parametresi
[k_{LA}]_g	: Genel kütle transfer faktörü
[k_{LA}]_f	: film (dış) kütle transfer faktörü
[k_{LA}]_d	: Gözenekli difüzyon faktörü veya iç kütle transfer faktörü
C₀	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
C_t	: Adsorbatın t süredeki konsantrasyonu
K_L	: Langmuir model sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich model sabiti
n	: Adsorpsiyonun yoğunluğunu gösteren Freundlich model sabiti
β	: D-R modelin adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı sabiti
ε	: Polanyi adsorpsiyon potansiyeli
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
E	: Ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PERLİT DESTEKLİ MANYETİK NANOPARÇACIKLAR İLE ÇOK BİLEŞENLİ BİR SİSTEMDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN DİNAMİK REKABETÇİ ADSORPSİYON DAVRANIŞININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Rahime AÇIN OK

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Sinan KUTLUAY

2022, 71+XII Sayfa

Uçuculuk, zehirlilik ve yayılma özelliklerine sahip uçucu organik bileşikler (UOB'ler) insan sağlığı ve eko-çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Birçok endüstriyel proses, çok bileşenli sistemler olarak ortaya çıkan UOB kirleticileri üretmektedir. Bu nedenle, UOB'lerin rekabetçi adsorpsiyonunun araştırılması pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Bu tezde, UOB'ler olarak hedeflenen buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin yeni bir manyetik nano-adsorbent olarak geliştirilen perlit-destekli $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -Hidroksikinolin-5-sülfonik asit (perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA) ile hem tek hem de çok bileşenli sistemlerde adsorpsiyon davranışı aydınlatılmıştır. Birlikte çökeltme yöntemiyle üretilen $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA nano-adsorbenti karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz teknikleri kullanılmıştır. Tek bileşenli sistemde 30 mg/L giriş konsantrasyonunda toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 546, 662 ve 710 mg/g olarak bulunmuştur. İki bileşenli sistemde 30 mg/L toluen + 15 mg/L etilbenzen ve 30 mg/L toluen + 15 mg/L ksilen giriş konsantrasyonlarında toluenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %42 ve %50 azalmıştır. Benzer şekilde, iki bileşenli sistemde 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L ksilen giriş konsantrasyonlarında etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %27 ve %46 azalmıştır. Ayrıca, iki bileşenli sistemde 30 mg/L ksilen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L ksilen + 15 mg/L etilbenzen giriş konsantrasyonlarında ksilenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %16 ve %22 azalmıştır. Üç bileşenli sistemde rekabetçi adsorpsiyon kapasiteleri tek bileşenli sisteme göre daha düşük bulunmuştur. Toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesinde kinetik davranışı değerlendirmek için reaksiyon temelli (psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece) ve difüzyon temelli (partikül içi difüzyon, Boyd film difüzyon ve kütle transfer) kinetik modeller kullanılmıştır. Perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA nano-adsorbenti, toluen, etilbenzen ve ksilen için sırasıyla %88,91, %88,07 ve %87,16 yeniden kullanım verimliliği sergilemiştir. Bunun yanı sıra, perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA nano-adsorbentin, literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyasla önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değerlendirmeler ışığında, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım verimliliği sergileyen perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8$ -HQ-5-SA, UOB kirleticilerin verimli bir şekilde giderimi için umut verici bir nano-adsorbent olarak önerilmektedir. Ayrıca, bu tez kapsamında elde edilen bulgular, belirli bir adsorbent ile ilişkili olarak buhar fazındaki farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için önemli bir kanıt niteliğindedir.

Anahtar Kelimeler: Dinamik rekabetçi adsorpsiyon, Kinetik ve izotermeler, Manyetik nanoparçacıklar, Uçucu organik bileşikler, Yeniden kullanım verimliliği

ABSTRACT

MS THESIS

EVALUATION OF DYNAMIC COMPETITIVE ADSORPTION BEHAVIOR OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN A MULTICOMPONENT SYSTEM BY PERLITE SUPPORTED MAGNETIC NANOPARTICLES

Rahime AÇIN OK

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science in Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sinan KUTLUAY

2022, 71+XII Pages

Volatile organic compounds (VOCs) with volatility, toxicity and dispersal properties pose a serious threat to human health and the eco-environment. Many industrial processes produce VOC pollutants, which occur as multicomponent systems. Therefore, the investigation of competitive adsorption of VOCs is of practical and scientific importance. In this thesis, the adsorption behavior of toluene, ethylbenzene and xylene in the vapor phase targeted as VOCs by perlite-supported $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$ developed as a new magnetic nano-adsorbent in both single and multicomponent systems was elucidated. To characterize the perlite- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$ nano-adsorbent produced by the coprecipitation method, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis techniques were used. The adsorption capacities of toluene, ethylbenzene and xylene were found to be 546, 662 and 710 mg/g, respectively, at an inlet concentration of 30 mg/L in the single-component system. In the two-component system, the adsorption capacity of toluene was decreased by 42% and 50% at inlet concentrations of 30 mg/L toluene + 15 mg/L ethylbenzene and 30 mg/L toluene + 15 mg/L xylene, respectively. Similarly, the adsorption capacity of ethylbenzene decreased by 27% and 46% at inlet concentrations of 30 mg/L ethylbenzene + 15 mg/L toluene and 30 mg/L ethylbenzene + 15 mg/L xylene, respectively, in the two-component system. In addition, the adsorption capacity of xylene decreased by 16% and 22% at inlet concentrations of 30 mg/L xylene + 15 mg/L toluene and 30 mg/L xylene + 15 mg/L ethylbenzene, respectively, in the two-component system. In the three-component system, the competitive adsorption capacities were found to be lower than in the single-component system. Reaction-based (pseudo-first-order and pseudo-second-order) and diffusion-based (intraparticle diffusion, Boyd film diffusion and mass transfer) kinetic models were used to evaluate the kinetic behavior in the adsorption process of toluene, ethylbenzene and xylene onto the perlite- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$ nano-adsorbent. The perlite- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$ nano-adsorbent exhibited reuse efficiencies of 88.91%, 88.07% and 87.16% for toluene, ethylbenzene and xylene, respectively. In addition, it was determined that the perlite- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$ nano-adsorbent has a significant potential compared to other adsorbents reported in the literature. In light of these evaluations, perlite- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 8\text{-HQ-5-SA}$, which exhibits high adsorption capacity and reuse efficiency, is suggested as a promising nano-adsorbent for the efficient removal of VOC pollutants. In addition, the findings obtained within the scope of this thesis are important evidence for a better understanding of the comparative and competitive adsorption behavior between different VOC pollutants in the vapor phase in relation to a particular adsorbent.

Keywords: Dynamic competitive adsorption, Kinetics and isotherms, Magnetic nanoparticles, Reuse efficiency, Volatile organic compounds

1. GİRİŞ

1.1. Manyetik Nanoparçacıklar ve Uygulamaları

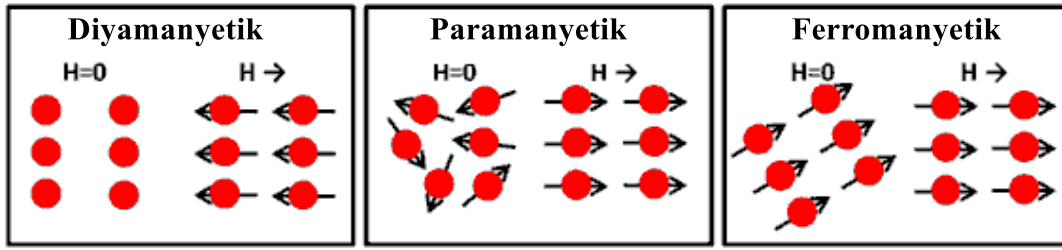
Çeşitli sektörlerde önemli ölçüde devrim gerçekleştiren nanoteknoloji son on yılda alanında önemli gelişmelere tanık olunmuştur. Nanoteknoloji, ortalama boyutları 1 nm ile 100 nm arasında değişen küçük materyallerin kullanımına dayanan ve ‘nanomalzemeler’ olarak adlandırılan bir araştırma ve yenilik alanıdır. Minyatür boyutları, hacimli ana materyalleri ile karşılaştırıldığında nanomalzemeleri çeşitli uygulamalar için benzersiz kılar. Manyetik nanomalzemeler, benzersiz manyetik özelliklerinden dolayı özel ilgi görmüş ve tıp, mühendislik, tarım, enerji ve çevresel iyileştirme gibi farklı alanlarda yaygın olarak uygulanmıştır. Enerji, malzeme, gıda ve temiz su güvenliği dahil olmak üzere ekolojik konulardaki son artış, birçok yeni teknolojinin gelişimini motive etmiştir. Nanoteknoloji, iklim değişikliğini hafifletmek ve yüksek kaliteli ve çevre dostu yakıt kaynakları geliştirmek için çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (örneğin, malzeme üretimindeki kirliliği azaltmak, güneş enerjisi toplamayı sağlamak, uçucu organik bileşikleri azaltmak ve çevreye toksik sentetik organik bileşikleri ortadan kaldırmak). Manyetik nanomalzemelerin kullanımı, bu kritik ekolojik sorunların her birini ele almak için umut verici bir çözümdür. Manyetik nanomalzemeler, potansiyel olarak yeraltı suyunu, yüzey suyunu ve tarımsal atık suları arıtmak için uygulanmaktadır. Yapılan uygulamalarla içme suyunun kalitesini iyileştirmektedir. Literatürün ana odak noktası, giderilmek istenen bileşen ile etkileşime girmek üzere seçicilik için özel olarak tasarlanabilen manyetik nanomalzemelerin üretimi ve işlevselleştirilmesi olmuştur (Al-Anazi, 2022). Nanoteknoloji ilk tanıtıldığından beri, çeşitli teknolojik alanlarda kilit bir rol oynama konusunda büyük vaatler göstermiştir; nanomalzemeler bu gelişen teknolojinin temel taşıdır. Nanomalzemeler, yapısal elemanları (en az bir boyut için) nanometre ölçeğinde tasarlanmış ve onlara yığın bileşenlerinde bulunmayan yeni özellikler kazandıran malzemelerdir. Bu malzemelerin benzersizliği, arzu edilen mekanik, elektrik, optik, katalitik ve fotonik özelliklerinden ve özellikle de son derece yüksek aktif yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Özel yapıları sonucunda küçük boyut etkileri, yüzey etkileri, kuantum boyut etkileri ve makroskopik kuantum tünelleme etkileri ortaya çıkar. Nanomalzemeler sahip oldukları nano ölçekli boyutların sayısına göre üç kategoriye ayrılır: sıfır boyutluluk (örneğin nanoparçacıklar), tek boyutluluk (örneğin nanotüpler ve nanoçubuklar) veya iki boyutluluk (örneğin

nanozarlar). Birçok nanomalzeme, üstün katalitik, analitik, kimyasal ve çevresel koruma yeteneklerine sahiptir ve karbon nanotüpler, TiO₂ nanotüp dizileri, grafen, metal veya metal oksit nanomalzemeler ve yeni organik/inorganik nanokompozitler şeklini alır. Demir bazlı manyetik nanoparçacıklar sıfır boyutlu nanomalzeme kategorisine aittir. Akıllı nanomalzemeler olarak da tanımlanırlar, çünkü iyi mekanik, elektrik, optik, katalitik ve fotonik özellikler gibi diğer nanomalzemelerle paylaştıkları genel avantajlara ek olarak, manyetizmanın ek yararlı özelliğine de sahiptirler. Harici bir manyetik alan uygulandığında, hızlı bir şekilde kümelenirler; bu, manipülasyon, ayırma ve rejenerasyon için faydalı bir özelliktir. Ancak, kullanılmadan önce birkaç engelin aşılması gerekir. Çıplak manyetik nanomalzemeler, havada veya nemde kararsızdır, kolayca oksitlenir ve geniş yüzey alanları ve yüksek yüzey enerjileri nedeniyle kolayca toplanır. Bu engellerin üstesinden gelmek için, yüzeylerini organik, inorganik veya katkılı hibrit polimerlerle kaplama çalışmaları yapılmaktadır. Şimdiye kadar, kimyasal birlikte çökeltilme, sol-jel sentezi, termal ayrıştırma veya indirgeme, mikroemülsiyon polimerizasyonu, hidrotermal sentez ve diğerleri gibi manyetik nanomalzemeler ve bunların çok işlevli kompozitleri için birçok hazırlama yöntemi geliştirilmiştir. Son yirmi yılda araştırmacılar, nihai yüzey özellikleri fizikokimyasal özelliklerini, kolloidal stabiliteyi, biyolojik davranışı ve manyetizmayı yönettiğinden, manyetik nanomalzemelerin sentez koşullarını ve yüzey işlevselleşmesini tam olarak kontrol etmeleri gerektiğini bulmuşlardır. Çevre kirliliği hava, su ve toprak gibi çeşitli matrislerde meydana gelir. Kirleticiler, insanlara ve hayvanlara çeşitli yollardan (besin zinciri, solunum ve akut veya kronik cilt teması) girerek zararlı etkilere sahip olmaktadır. Kirlilikler ciddi küresel sorunlar haline gelmiştir. Nanomalzemeler kimyasal, biyolojik, biyomedikal ve malzeme alanındaki uygulamalarda başarı kazanmış olsa da bu malzemelerin çevre alanındaki uygulamaları çok yakın zamanda başlamıştır. Şimdiye kadar, manyetik nanomalzemeler eser miktarda kirlenici analizi ve çok çeşitli çevresel kirleticilerin iyileştirilmesi için büyük potansiyel fayda sergilemiştir. Nanoteknoloji ve çevre biliminin birleşimi bu nedenle sıcak bir araştırma konusu haline gelmiştir (Zhou ve ark., 2016). Nanoteknoloji, fizikçilerin, kimyagerlerin, malzeme bilimcilerin ve mühendislerin, klasik fizik yasalarının bu küçük ölçekte farklı olduğu nano boyutlardaki sistemleri üretmelerine olanak tanır. Parçacık boyutu küçüldükçe yüzey alanının parçacığın hacmine oranı artar. Nanoparçacıklar için, bu oran önemli ölçüde büyür ve atomların büyük bir bölümünün parçacığın çekirdeğindekiyle kıyasla yüzeyde kalmasına neden olur. Örneğin, 1 µm çapındaki bir parçacık için atomlarının yaklaşık %0,15'i yüzeydeyken, 6 nm çapındaki bir parçacık için

atomlarının yaklaşık %20'si yüzeydedir. Nanoparçacıkların boyutu küçüldükçe, yüzey-hacim oranı (ve dolayısıyla yüzey atomlarının yığın olanlara göre oranı) artar. Nanoparçacıkların büyük yüzey-hacim oranı, karşılık gelen yığın malzemeninkiyle karşılaştırıldığında yeni fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin kilit faktörüdür. Fiziksel özellikler optik, elektrik ve manyetik özellikleri içerir. Kimyasal özelliklere bir örnek, kimyasal yeniden etkinleştirme hızıdır. Mekanik özelliklere örnek olarak güç ve sertlik verilebilir. Farklı tür ve boyutlardaki nanoparçacıklar artık çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilmektedir (Issa ve ark., 2013).

Manyetik malzemeler, uygulanan bir manyetik alana tepki gösteren malzemelerdir. Beş ana tipe sınıflandırılırlar; ferromanyetik, paramanyetik, diyamanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik. Ferromanyetik malzemelerde (demir, nikel ve kobalt gibi) bir atom, eşleşmemiş elektronlardan dolayı net bir manyetik momente sahiptir. Malzeme, manyetik momentleri paralel olan çok sayıda atom içeren alanlardan oluşur ve alanın bir yönü gösteren net bir manyetik momenti oluşturur. Alanların manyetik momentleri, malzemenin sıfır net manyetik momentini verecek şekilde rastgele dağıtılır. Ferromanyetik malzeme bir manyetik alana yerleştirildiğinde, alanların manyetik momentleri, uygulanan manyetik alanın yönü boyunca hizalanır ve büyük bir net manyetik moment oluşturur. Manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile artık bir manyetik moment mevcuttur. Paramanyetik malzemelerde (gadolinium, magnezyum, lityum ve tantal gibi) bir atom, eşleşmemiş elektronlardan dolayı net bir manyetik momente sahiptir, ancak manyetik alanlar yoktur. Paramanyetik malzeme bir manyetik alana yerleştirildiğinde, atomların manyetik momentleri, uygulanan manyetik alanın yönü boyunca hizalanır ve zayıf bir net manyetik moment oluşturur. Bu malzemeler, manyetik alan kaldırıldığında manyetik momenti korumazlar. Diamanyetik malzemelerde (bakır, gümüş, altın ve bilinen elementlerin çoğu gibi) atomların eşleşmemiş elektronları yoktur, bu da sıfır net manyetik moment ile sonuçlanır. Bu malzemeler, bir manyetik alan uygulandığında elektron yörüngelerinin yeniden düzenlenmesi nedeniyle uygulanan manyetik alana karşı çok zayıf bir tepki gösterir. Manyetik alan kaldırıldığında manyetik momenti tutmazlar. Antiferromanyetik malzemeler (MnO, CoO, NiO ve CuCl₂ gibi) farklı kafes konumlarını işgal eden iki farklı atomun bileşikleridir. İki atom, büyüklük olarak eşit ve zıt yönde manyetik momentlere sahiptir ve bu da sıfır net manyetik moment ile sonuçlanır. Ferrimanyetik malzemeler (manyetit (Fe₃O₄) ve maghemit (Fe₂O₃) gibi) ayrıca antiparalel manyetik momentlere sahip farklı kafes bölgelerinde bulunan farklı atomların bileşikleridir. Bununla birlikte,

bu malzemelerde, manyetik momentler, net bir kendiliğinden manyetik moment ile sonuçlanan farklı büyüklüklere sahip oldukları için birbirini götürmez. Bir manyetik alana yerleştirildiğinde, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik olanlara benzer bir davranış gösterir. Manyetik nanoparçacıklar, uygulanan bir manyetik alana bir miktar tepki gösteren nanoparçacıklardır (Issa ve ark., 2013). Diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerin durgun haldeki ve bir manyetik alan H varlığındaki mikroskobik yapılarının şematik gösterimi Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerin durgun haldeki ve bir manyetik alan H varlığındaki mikroskobik yapılarının şematik gösterimi (Iacovacci ve ark., 2016)

Literatürde Fe_3O_4 ve $\gamma-Fe_2O_3$, metalik Co, Fe, Ni, spinel tipi ferrit $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, ve alaşımlı FePt, FeCo, $CoPt_3$, FeCoPt gibi çeşitli elementel bileşimlerle ve fazlarla manyetik nanoparçacıkların üretimleri rapor edilmiştir. Manyetik nanoparçacıkların üretimi, koloidal kimyasal yaklaşımlar kullanılarak fiziksel tekniklerin yanı sıra, çözelti fazlı sentezler, monodispers nanoparçacıklar üretmek için benzersiz bir yol sunar. Birlikte çökeltme yöntemleri, termal veya metal öncülerinin sonokimyasal ayrışması (örneğin, metal karboniller, geçiş metali oleat kompleksleri), metal tuzlarının indirgenmesi (örneğin, elektrokimyasal indirgeme veya indirgeyici ajanlar olarak triorganoborohidritler, $NaBH_4$, H_2 veya alkollerin kullanılması), solvotermal sentezler ve mikroemülsiyon teknikler, manyetik nanoparçacıkların sentezinde kullanılan yöntemlerdir. Nanoparçacıkların boyutu, şekli, bileşimi ve içyapısı üzerinde iyi bir kontrole izin veren çeşitli kimyasal prosedürler geliştirilmiştir. Çökeltme yöntemi manyetik nanoparçacıklar için yaygın olarak kullanılan ve basit bir prosedür, M^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bir baz, genellikle sulu çözelti içinde NaOH veya NH_3OH ile birlikte çökertilmesidir ve $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparçacıkların veya spinel tipi ferritler (Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$) verir. Bu çökeltme yöntemi, manyetik nanoparçacıkların büyük ölçekli üretimi için uygun olmasına rağmen, reaksiyon parametrelerinin dikkatli bir şekilde ayarlanmasını gerektirir ve genellikle manyetik nanoparçacıkların oldukça geniş bir boyut dağılımı ile sonuçlanır. Termal ayrışma, metal karboniller ($Co_2(CO)_8$,

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$) ve metal oleatlar dahil olmak üzere metal öncüllerinin yüksek oranda tek dağılımlı manyetik nanoparçacıklar veren alternatif bir yöntem olmuştur. Tipik olarak metal öncüleri, stabilize edici ligandlar, örneğin oleik asit, oleilamin veya fosfinler içeren sıcak bir organik çözücüye enjekte edilir veya alüminyum trialkillerin varlığında ayrıştırılır. Bu yöntemle, örneğin $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi metal karbonil öncüleri kullanılarak çeşitli manyetik metal nanoparçacıklar elde edilmiştir. Nötr, düşük değerli alken veya polien metal kompleksleri oda sıcaklığında H_2 ile ayrışabilir, örneğin Co veya Ni gibi manyetik metal nanoparçacıklar verir. Bununla birlikte, bu nanoparçacıklar, ortam koşulları altında bile kolayca oksitlenme eğilimindedir, bu da onları doğrudan biyomedikal veya teknik bir uygulama için genellikle uygunsuz hale getirir. Bu nedenle partiküllerin stabilizasyonu önemli bir konudur. Manyetik metal partiküller, düşük dozlarda oksijen ile yüzey pasivasyonu veya inert koruyucu (örneğin karbon) bir kabuk ile kaplanarak stabilize edilmektedir. Metal-organik komplekslerin (örneğin metal oleat kompleksleri) termolizi, yüksek oranda monodispers Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparçacıklar veren parçacık boyutu kontrolü ve dar boyut dağılımı açısından demir oksit parçacıklarının sentezi için bir prosedür. Manyetik kolloidleri hazırlamak için stabilize edici ajanların varlığında metal tuzlarının çözelti fazında indirgenmesi de kullanılmıştır. Bir metal kaynağı olarak Co nanoparçacıklar, örneğin, polioller (1,2-dodekan diol, 45etilen glikol, vb.) ve triorganoborohidritler (süperhidrit) gibi çeşitli indirgeme maddeleri kullanılarak metal tuzları indirgenebilir. Miroemülsiyon bazlı sentezler, tipik olarak partikül boyutlarını kontrol etmek için, yani her biri bir tane içeren iki ayrı misel sisteminin karıştırılması ve birleştirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Mikroemülsiyonlarda yukarıda bahsedilen kimyasal dönüşüm reaksiyonlarının (örneğin, birlikte çökme veya indirgeme) reaktan veya her iki reaktanı içeren tek bir misel içinde termal olarak indüklenen reaksiyonla gerçekleştirilir. Mikroemülsiyonlarda çeşitli manyetik metaller ve spinel ferritler sentezlenmektedir. Manyetik alaşımların yüksek manyetik anizotropi, büyük zorlamalar ve gelişmiş manyetik duyarlılıklar gibi birçok avantajı vardır. FePt , CoPt_3 , FeCo , ve SmCo_5 gibi nanoalaşımli parçacıklar şu anda malzeme bilimi ve kimyasında büyük bilimsel ilgi görmektedir. Genel olarak, nanoalaşımli sistemler, farklı metal öncülerinin birlikte dönüşümü ve birlikte toplanmasıyla, yani metal öncülerinin eşzamanlı olarak birlikte ayrışmasıyla veya aynı anda iki farklı kimyasal dönüşüm reaksiyonu gerçekleştirilmesiyle üretilebilirler. Alaşımli FePt nanoparçacıklar, örneğin, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'in termal bozunması ile platin asetilasetonatın poliol indirgemesinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Nanoalaşım oluşumu için proseslerin reaksiyon

kinetiğinin iyi kontrol edilmesi gerekir. Mevcut türün bireysel reaksiyon hızları benzer olmalıdır; aksi takdirde, tek küme alanlarının veya çekirdek-kabuk morfolojisinin oluşumu meydana gelebilir. Çoğu zaman, çözelti fazı üretimleri, kimyasal olarak düzensiz nanoparçacıklar verir ve ayrıca istenen bileşimsel olarak sıralanmış fazlar veya üst yapılara faz dönüşümü için termal tavlama gerekir (Behrens, 2011).

Nanoteknoloji, nanometre boyutundaki yeni ve ileri teknoloji malzemelerin araştırılması, üretimi, uygulaması ve özellikleri üzerinde odaklanmaktadır (Staszczuk, 2005). Nanoteknolojinin uygulamalarından olan manyetik nanoparçacıklar çok çeşitli disiplinlerden araştırmacıların ilgisini çekmiştir ve bu disiplinlerde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Manyetik nanoparçacıkların ebatı yaklaşık 10-20 nm'nin altında olduğunda en iyi performansı gösterirler. Manyetik özelliği olan nanoparçacıklar, oda koşullarına yakın sıcaklıklarda aglomere olmamalarından dolayı disiplinler için çekici olmuştur. Çıplak metalik manyetik nanoparçacıklar kimyasal olarak oldukça aktiftir bu yüzden hem asit erozyonuna karşı korunmasızdır hem de havada kolayca okside olurlar, bu da genellikle manyetizma ve kararlılık kaybıyla sonuçlanır. Bu yüzden birçok uygulama için, çıplak manyetik nanoparçacıkların üretim sırasında veya sonrasında bozulmaya karşı kimyasal olarak stabilize etmek için koruma stratejileri geliştirmek çok önemlidir. Bu stratejilerde, manyetik nanoparçacıklar uygun yüzey aktif maddelerle, karbon, silika, organik bileşiklerle kaplanmayışlevselleştirmeyi içerir (Lu ve ark., 2007). Manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıkları yüksek aktif yüzey alanı ve kolayca üretilebilme gibi özellikleri sayesinde adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Harici bir manyetik alan altında çözülden kolayca ayrılabildiklerinden eşsiz bir avantaja sahiptirler. Ancak, yetersiz adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğe sahip olmaları nedeniyle asidik koşullar altında zayıf stabilite gösterirler. Bu nedenle, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarını organik bileşiklerle işlevselleştirerek adsorpsiyon kapasitelerini, seçiciliklerini ve stabilitelerini artırmak gerekmektedir. İşlevselleştirilmiş Fe₃O₄, çıplak Fe₃O₄'e kıyasla düşük maliyetli, kimyasal olarak kararlı ve çevre dostudur (Liu ve ark., 2013). Diğer yüzey değiştirici (aktif karbon, grafen oksit, zeolit vb.) malzemelerin dezavantajlarına karşın, perlit verimli malzemeler üretmede avantajlara sahiptir. Perlit destekli malzeme hazırlama işlemi basittir. Endüstriyel ve camsı bir volkanik mineral olan perlit, doğal olduğundan çevre dostudur. Yüksek sıcaklıklarda (850–1100 °C), iç hacminin 35 katına kadar genişleme yeteneğine sahiptir. Düşük yoğunluğa ve düşük ısıl iletkenliğe sahiptir. Zengin silika (SiO₂) içeriğine (%70'ten fazla) sahiptir. Silanol atomları perlite adsorptif karakter kazandırır. Bununla beraber, perlit birçok ortamda kimyasal etkisizliği sebebiyle çeşitli

işlemlerde ve malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Barajların temizlenmesi, gıda endüstrisi, berrak su elde edilmesi, demir-çelik sanayi, inşaat, metal endüstrisi, tarım gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Acemioğlu, 2005). Bir alüminosilikat olan perlit, bulunabilirliği bol olan amorf bir yapıya sahip ucuz bir mineraldir. Düşük maliyet, çevre dostu, toksik olmama, ateşe dayanıklılık, daha yüksek yüzey alanı, zengin içeriği (su, Al_2O_3 ve SiO_2 ile beraber ayrıca K_2O , Na_2O , CaO , MgO , TiO_2 , MnO_2 , SO_3), kimyasal olarak inertlik ve hafiflik perlitin bazı ayırt edici özellikleridir. Perlit bazlı kompozitler, yüksek mekanik ve termal stabiliteye sahiptir (Jafarirad ve ark., 2021). Bununla beraber, kolayca işlevselleştirilebildiği için adsorpsiyon uygulamalarında cazip ve ucuz bir seçenek sunar (Nethaji ve ark., 2013). SiO_2 , Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların yüzeyini işlevselleştirir, kimyasal stabiliteyi artırır ve toksisiteye karşı daha iyi koruma sağlar. Çeşitli fonksiyonel gruplarla kolay bir şekilde konjüge olabilme özelliği nedeniyle çok iyi bir yüzey değiştiricidir. SiO_2 ile kaplamanın bir avantajı da hidroksil grupları sayesinde amin ve karboksilat gibi fonksiyonel grupları içeren organik bileşiklerle kimyasal modifiyeye olanak sağlamasıdır (Laurent ve ark., 2008). 8-Hidroksikinolin-5-sülfonik asit (8-HQ-5-SA) ve türevlerinin analitik kimyada EDTA ve analogları kadar benzersiz bir yere sahiptir (Soroka ve ark., 1987). 8-HQ-5-SA malzeme modifikasyonları için uygulanmaktadır. Metal iyonları için en önemli şelatörlerden biri olan 8-HQ-5-SA çok çeşitli analitik tekniklerde ve çok hassas flüoresan sensörlerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Badiei ve ark., 2011). Perlit destekli $Fe_3O_4@SiO_2$ manyetik nanoparçacıklarının fonksiyonel gruplar (8-HQ-5-SA) ile işlevselleştirilmesi adsorpsiyon için yeni aktif bölgeler sağlamaktadır (de las Nieves Piña ve ark., 2018).

1.2. Uçucu Organik Bileşikler

Uçucu organik bileşikler (UOB'ler), çeşitli ticari, endüstriyel ve evsel uygulamalar sonucunda çevreye yayılan zararlı kirleticilerdir. UOB'ler, yüksek uçuculuk, düşük buhar basıncı ($20\text{ }^{\circ}C$ 'de $\geq 0,01\text{ kPa}$) ve düşük suda çözünürlük ile karakterize edilen düşük moleküler ağırlıklı, karbon içeren bileşiklerin geniş bir sınıfıdır. Dünya Sağlık Örgütü tanımına göre, UOB terimi, kaynama noktası ($50\text{--}100\text{ }^{\circ}C$) ile ($240\text{--}260\text{ }^{\circ}C$) aralığında olan ve $20\text{ }^{\circ}C$ 'de $0,01\text{ kPa}$ 'dan daha yüksek bir buhar basıncına karşılık gelen herhangi bir organik bileşiğe atıfta bulunur. Kloroform, formaldehit, asetaldehit, benzen, toluen, ksilen ve stiren gibi toksik maddeleri ve kanserojen bileşiklerini içeren çok sayıda UOB tanımlanmıştır. UOB'lere maruz kalma riski, her biri insanlarda farklı semptomları, sağlık

etkilerini ve hastalıkları tetikleme potansiyeline sahip olan bileşiklerin bireysel bileşenlerine göre belirlenir. UOB'ler cilt ve mukoza zarları tarafından kolayca emilir ve insan organları ve metabolik sistemler üzerinde zararlı etkiler oluşturur. Bu nedenle, çevresel iyileştirme için etkili UOB eliminasyon teknikleri özel önem taşımaktadır ve bu tekniklere acil ihtiyaç duyulmaktadır (Muir ve ark., 2021). Çoğu UOB biyojenik kaynaklardan üretilmesine rağmen, antropojenik aktivite, atmosferimize artan UOB emisyonlarına büyük ölçüde katkıda bulunur. Bu bileşiklerin çoğu üretim süreçlerinden, petrokimya endüstrilerinden ve araç emisyonlarından salınır (Virdis ve ark., 2021). Çevresel matrislere salınan kolay yayılma, toksisite ve uçuculuk özelliklerine sahip UOB'ler hava kirliliği için kritik bir faktör olarak kabul edilmekte ve eko-çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir (Pöschl ve Shiraiwa, 2015; He ve ark., 2019). UOB'ler, dış kaynaklar (endüstriyel prosesler ve ulaşım) ve iç mekan kaynakları (inşaat malzemeleri, tüketici ürünleri, mobilya, yanma yan ürünleri ve pişirme gibi ev ürünleri) dahil olmak üzere çok çeşitli kaynaklardan yayılır (Guo ve ark., 2021). Zararlı özellikleri nedeniyle, UOB'lerin atmosfer ortamına emisyonları son yıllarda katı düzenlemelerle kontrol edilmektedir (Yang ve ark., 2019). Ayrıca, 2006 Göteborg protokolüne göre, Avrupa Birliği ülkelerindeki UOB emisyonlarının 2020 yılı sonuna kadar 2000 yılına kıyasla yarı yarıya azaltılması gerekiyor (Guo ve ark., 2021). Bu nedenle, UOB'lerin verimli bir şekilde giderimi büyük önem taşımaktadır ve son yıllarda çok sayıda ilgiye yol açmıştır (Kutluay, 2019; Kutluay ve ark., 2020b; Kutluay, 2021; Batur ve Kutluay, 2022; Ece ve Kutluay, 2022).

1.3. Çok Bileşenli Uçucu Organik Bileşiklerin Rekabetçi Adsorpsiyonu

UOB'ler, farklı kaynaklardan ve proseslerden yayılan gaz kirleticilerdir. UOB'in çevre ve insan sağlığı üzerindeki doğası gereği tehlikeli etkileri göz önüne alındığında, son yıllarda bu emisyonların kontrolü büyük ilgi görmüştür. UOB'lerin giderimi için adsorpsiyon, katalitik yanma, fotokatalitik oksidasyon, biyolojik yöntemler ve diğerleri dahil olmak üzere çok sayıda teknoloji araştırılmıştır (Ouzzine ve ark., 2019). UOB emisyonları, proses ve ekipman modifikasyonları yoluyla azaltılabilir. Teknoloji ve maliyetle sınırlı, ek kontrol teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ek kontrol teknikleri, UOB'lerin kurtarılıp kurtarılmadığına bağlı olarak kurtarma yöntemleri ve imha yöntemleri olarak ikiye ayrılır. Geri kazanım yöntemleri membran ayırma, absorpsiyon, adsorpsiyon, yoğunlaştırmayı içerir ve imha teknikleri arasında katalitik

oksidasyon, biyolojik bozunma, termal oksidasyon ve plazma katalizi bulunur. İmha yöntemi esas olarak UOB'leri, reaksiyon için yüksek sıcaklık üretmek için büyük miktarda enerji tüketen CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür ve kaçınılmaz olarak NO_x, O₃, OH radikalleri ve ikincil organik aerosoller gibi bazı toksik yan ürünler üretirler. Geri kazanım yöntemleri, hafif reaksiyon koşulları ve UOB'lerin geri kazanılması için daha ekonomik ve çevre dostu ikilidir. Adsorpsiyon teknolojisi, egzoz gazındaki UOB'ler ile fiziksel ve kimyasal olarak etkileşime girmek için adsorpsiyon malzemeleri kullanır. Bu, UOB'leri zenginleştirmek ve ayırmak için etkili bir yöntemdir ve adsorpsiyon malzemeleri termal veya vakumlu desorpsiyon ile yeniden kullanılabilir. Adsorpsiyon teknolojisi, özellikle yüksek değerli adsorbatları geri kazanma prosedürlerinde ve düşük konsantrasyonlara uygulanabilirliği, etkinliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle her zaman önde gelen bir seçim olmuştur (Şahin ve ark., 2013; Saka ve ark., 2016; Kutluay, 2019; Kutluay ve ark., 2019a; Kutluay ve ark., 2020a; Kutluay ve ark., 2020b; Batur ve ark., 2021; Ece ve ark., 2021b; Kutluay ve ark., 2021a; Genli ve ark., 2022). Buhar fazındaki UOB'nin adsorpsiyon yoluyla giderimi üzerine yapılan araştırmalar, çoğunlukla ketonlar, aromatikler ve alkanlardan oluşan tek bileşenlere odaklanmıştır. Karakterizasyon açısından, aynı konsantrasyon aralığında her bir bileşenin ayrı ayrı adsorpsiyonu en uygundur. Ancak çoğu gerçek uygulamada adsorbe edilecek organik bileşikler, farklı konsantrasyon aralıklarında mevcuttur. Gerçek koşullarda rekabetçi adsorpsiyon (çok bileşenli adsorpsiyon) dengesinin deneysel ölçümü karmaşıktır ve analiz edilmesi kolay değildir ve bu nedenle literatür, çok bileşenli hidrokarbon karışımlarının adsorpsiyonu için az sayıda deneysel veri içerir. Karışımların adsorpsiyonunu tanımlamak için birkaç faktörün dikkate alınması gerekir. Bunlar arasında polarite, kaynama noktası, moleküler ağırlık, moleküler boyut ve karışımdaki UOB konsantrasyonları, özellikle bileşen sayısı ikiyi aştığında, mühendislik proses tasarımı ve endüstriyel gaz geri kazanımının optimizasyonu için kilit faktörlerdir. Güçlü polariteye sahip UOB'ler, zayıf polariteye sahip olanlara göre polar yüzeyli adsorbent ile daha yüksek adsorpsiyon afinitesi sergiler. Kaynama noktası ve moleküler ağırlığı yüksek olan UOB'ler, rekabetçi adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon bölgelerini işgal etme önceliğine sahiptir (Zhu ve ark., 2020b). Çok bileşenli UOB'lerin adsorpsiyon prosesi genel olarak makroskobik olduğundan adsorpsiyon mekanizmaları hakkında temel bir anlayış elde etmekle sınırlıdır (Klomkliang ve ark., 2012). Son yıllarda, çok bileşenli UOB'lerin rekabetçi adsorpsiyon davranışını incelemek yaygın bir yöntem haline gelmiştir (Xiao ve Thomas, 2004; Yao ve ark., 2020). Endüstriyel proseslerin

akıntısındaki benzen, n-heksan ve metanol gibi UOB'ler benzer tek katman hacimlerine sahipse, gözenekli adsorbentler tek bileşenli adsorpsiyonda seçici davranmayıp her bileşen için yaklaşık adsorpsiyon kapasitesi sergiler (Morozov ve ark., 2014). Öte yandan, iki veya çok bileşenli UOB'lerin gözenekli adsorbentler üzerine adsorpsiyonu daha karmaşıktır. Endüstriyel organik atık gazdan elde edilen UOB'ler en az iki karışık gazdan oluştuğundan, karışık gaz sisteminde her bileşenin farklı afinitesi nedeniyle rekabetçi adsorpsiyon meydana gelir. Gözenekli adsorbentlerin hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri adsorpsiyon kapasitesini kontrol eder. Sürekli adsorpsiyon ve desorpsiyonun dinamik bir denge prosesi olan adsorpsiyonda, güçlü afiniteye sahip UOB'in giriş konsantrasyonu belirli bir değere ulaştığında, adsorpsiyon sahasında, zayıf afiniteye sahip UOB'lerin yerini alması sonucu kaçınılmaz olarak rekabetçi davranış görülür (Pak ve ark., 2016).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aromatik hidrokarbonlar, insan sağlığı ve atmosferik çevre için ciddi bir tehdit olarak kabul edilen, yaygın olarak endüstriyel proseslerden üretilen bir UOB sınıfıdır. Aromatikler arasında benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen, çok toksik ve kanserojen olan en yaygın aromatik UOB'ler olarak kabul edilebilir. Benzen-halka yapısı özelliklerine sahip aromatik hidrokarbonlar kararlıdır ve giderilmesi için yüksek sıcaklık gerektirir (Guo ve ark., 2021). UOB'ler, eşik konsantrasyonlara maruz kaldıklarında çeşitli patolojileri tetikleyebildikleri için genellikle insan ve hayvan sağlığına tehdit olarak kabul edilir. Ancak, kirletici olarak temsil etme risklerine rağmen, ortamdaki konsantrasyonları genellikle düşüktür. Bununla birlikte, bu tür düşük konsantrasyonlarda UOB adsorpsiyonunun incelenmesi, özellikle bu bileşikler bir karışım içinde mevcut olduğunda, çeşitli teknik zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, karmaşık bir karışımdan belirli hedef UOB'lerin adsorpsiyonuna izin veren adsorbentlerin seçimi açık olmaktan uzaktır. Aslında, yalnızca ppmv seviyelerinde bulunan çevresel UOB'lerin adsorpsiyonu için optimal bir adsorbent seçmek, geleneksel deneysel yöntemlerle değerlendirilmesi genellikle zor olan düşük kapsamlı adsorpsiyon özelliklerine güçlü bir şekilde dayanır. Son yıllarda, UOB'lerin giderimi, manyetik manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklar (Ece ve ark., 2020; Kutluay, 2021), aktif karbon/metal oksit kompozitler (An ve ark., 2019; Zhou ve ark., 2019), silika-bazlı kalikserenler (Temel ve Kutluay, 2020; Kutluay ve Temel, 2021), membran (Kujawa ve ark., 2019), grafen (Nagarajan ve Chandiramouli, 2018) ve aktif karbon (Kutluay ve ark., 2019b; Baytar ve ark., 2020) gibi farklı adsorbent uygulamaları çerçevesinde geniş çapta çalışılmıştır. Bu adsorbentler arasında, manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklar, ayarlanabilir geometrileri, kimyasal işlevsellikleri, çok sayıda aktif bölge üreten yüksek ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri, yüzey alanları ve oldukça yüksek seçicilikleri, afiniteleri ve kapasiteleri nedeniyle UOB adsorpsiyonunda özellikle ilgi çekicidir. Diğer nanomalzemelerle karşılaştırıldığında, manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların daha avantajlı oldukları bilinmektedir (de las Nieves Piña ve ark., 2018). Çok yönlü işlevselleşebilme imkânı bulunan Fe_3O_4 , toksik olmadığından adsorbent açısından yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu bileşik, yüksek verim ve iyi atom ekonomisi ile birlikte çökeltme yöntemi ile hazırlanmaktadır. Ayrıca, oldukça aktif yüzey alanları veya yapı bağları da adsorpsiyonda önemli bir rol oynamaktadır. Bununla

birlikte, Fe₃O₄ nanoparçacıklar hazırlanırken gerçekleşen aglomerasyon olayı adsorpsiyon aktif bölgelerinde azalmaya neden olmaktadır. Organik veya inorganik yüzey aktif cisimleri ile kaplama, parçacık yığılmasını önlemenin bir yoludur. Fe₃O₄ nanoparçacıkların fonksiyonel gruplar ile işlevselleştirilmesi hem aglomerasyonu azaltmakta hem de adsorpsiyon için yeni aktif bölgeler sağlamaktadır (Roto ve ark., 2016; Mohamed, 2017). UOB giderimi üzerine yapılan güncel çalışmalar aşağıda detaylandırılmıştır.

Rajabi ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, buğday samanı ve küspeden 500 °C'de pirolize edilmiş iki tür biyochar üzerine ham petrolle kirlenmiş alanlardan yaygın olarak yayılan aromatik ve aromatik olmayan UOB'ler dahil olmak üzere karışık UOB'lerin rekabetçi adsorpsiyon sonuçları sunulmuştur. Aseton, heksan, toluen ve p-ksilen dahil olmak üzere çok bileşenli UOB'lerin biyochar üzerine adsorpsiyon kinetiği, bir laboratuvar kurulumu kullanılarak kapsamlı bir deneysel araştırmanın sonuçlarına dayanarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan her iki biyochar türü de ayrı ayrı test edildiğinde (51-110 mg/g) UOB'leri için yüksek bir sorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çok bileşenli karışım için, biyochar yüzeyindeki sorpsiyon alanlarını işgal etme rekabeti, her tür için daha düşük bir mutlak sorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanmıştır, ancak biyocharın genel sorpsiyon kapasitesi, tek gaz deneylerinde gözlemlenene aşağı yukarı benzer kalmıştır (50-109 mg/g). Hidrojen bağları, elektrostatik çekim ve gözenek doldurma yoluyla kimyasal etkileşimlerin, çalışılan biyochar üzerindeki UOB adsorpsiyonunun ana mekanizmaları olduğu vurgulanmıştır. Biyochar rejenerasyonunun verimliliği, beş döngü adsorpsiyon desorpsiyon testleri ile değerlendirilmiş ve %88 ile %96 arasında bulunmuştur.

Batur ve Kutluay (2022) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon (AC), yağı alınmış çörek otu (*Nigella sativa* L.) biyoatıktan (DBCB) ZnCl₂ aktivasyonu ile yanıt yüzeyi metodolojisi aracılığıyla üretilmiştir. 1055,02 mg/g yüksek iyot sayısına sahip DBCB-AC üretimi için optimum proses koşulları, aktivasyon süresi 57 dakika, aktivasyon sıcaklığı 550 °C ve impregnasyon oranı %105 olarak öngörülmüştür. Optimal DBCB-AC'nin yüzey ve dokusal özellikleri SEM, FTIR ve BET analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. DBCB-AC, 1213,32 m²/g spesifik yüzey alanı, 0,89 cm³/g toplam gözenek hacmi ve 787,65 m²/g mikro gözenekli yüzey alanı ile oldukça gözenekli bir yapı sergilemiştir. Çalışma kapsamında, çok bileşenli benzen, toluen ve ksilen (BTX) buharlarının DBCB-AC tarafından rekabetçi adsorpsiyonu incelenmiştir. Tek bileşenli sistemde 20 mg/L giriş konsantrasyonlarında BTX buharlarının adsorpsiyon kapasiteleri

sırasıyla 495, 580 ve 674 mg/g olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, ikili bileşenli sistemde, 20 mg/L B + 10 mg/L T ve 20 mg/L B + 10 mg/L X'de B-buharının adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla yaklaşık %42 ve %56 azalmıştır. Benzer şekilde, 20 mg/L T + 10 mg/L X'de T-buharının adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %47 oranında azalmıştır. Üçlü bileşenli sistemde, X-buharının adsorpsiyon kapasitesi tutarlı kalmıştır. BTX'in adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri ile açıklanmıştır. DBCB-AC'nin BTX için yeniden kullanım verimliliği, beş döngü adsorpsiyon desorpsiyon testi ile değerlendirilmiş ve sırasıyla %89,45, %88,02 ve %87,25 olarak bulunmuştur.

Yao ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, çok bileşenli UOB'lerin sitrik asit kalıntısı atık bazlı aktif karbon (CAR-AC) üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Tek ve çok bileşenli UOB'lerin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu araştırmak için sabit yataklı bir deney düzeneği kullanılmıştır. CAR-AC üzerinde çok bileşenli UOB'lerin altında yatan adsorpsiyon ve difüzyon mekanizmalarını incelemek için farklı kusurlara sahip yüzey adsorpsiyon ve difüzyon moleküler modelleri oluşturulmuştur. Çok bileşenli UOB'lerden CAR-AC'deki etil asetatın adsorpsiyon miktarı, aseton ve asetaldehitten sırasıyla 3,04 ve 5,91 kat daha yüksek bulunmuştur. Desorpsiyon sırasında, en zayıf adsorbe edilen asetaldehit, önce CAR-AC yüzeyinden desorbe edildiği, ardından aseton ve etil asetatın geldiği ifade edilmiştir. Dört adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra asetaldehit, aseton ve etil asetatın rejenerasyon verimlilikleri sırasıyla %88,77, 85,55 ve %91,46'ya ulaşmıştır.

Connie ve Ariya (2015) tarafından yapılan çalışmada, gaz halindeki benzen, toluen, etilbenzen ve m-ksilen (BTEX) ve kükürt dioksitin (SO_2) farklı bağıl nemlerde (RH) eşzamanlı olarak giderimi için bir adsorpsiyon arayüzü olarak Fe_3O_4 nanoparçacıkları kullanmıştır. Yüzey aktif madde olarak oleik asit (OA) ile sentezlenen mono dispersiyonlu Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 \cdot FeO$) ve kaplanmamış poli-dispersiyonlu Fe_3O_4 karşılaştırılabilir giderim verimlilikleri göstermiştir. Nem etkisi ve rekabetçi adsorpsiyon, model bileşik olarak toluen kullanılarak araştırılmıştır. Bağıl nemdeki artışın bir fonksiyonu olarak giderim verimlerinin düştüğü görülmüş, ancak deney koşulları altında, Fe_3O_4 için aşırı doyumlukta yaklaşık %40 toluen giderimi ve OA- Fe_3O_4 için ise yaklaşık %59 ile %83 arasında toluen giderimi gözlemlenmiştir. SO_2 mevcudiyetinde, toluen alımı, kuru koşullar altında kaplanmamış ve kaplanmış nanoparçacıklar için sırasıyla %89 ve %75'e düşürülmüştür, bu da rekabetçi adsorpsiyonu göstermektedir. Bağıl nem > %100'de, rekabetçi adsorpsiyon, kaplanmamış nanoparçacıklar için giderim verimliliğini

%27'e düşürürken, OA-Fe₃O₄ nanoparçacıklar, aşırı doygunlukta orta düzeyde (%55) verimlilik kaybı sergilemiştir.

Ece ve Kutluay (2022) tarafından yapılan çalışmada, doğal selüloz (NC) ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ (NC-Fe₃O₄) nanoparçacıkları üzerine UOB olarak hedeflenen gaz halindeki toluen, etilbenzen ve ksilenin (TEX) hem tek hem de çok bileşenli sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışı açıklanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen NC-Fe₃O₄'ün karakterizasyonu BET, SEM, EDS, FTIR ve TGA-DTA gibi analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Tek bileşenli olarak TEX'in NC-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyon kapasiteleri (20 mg/L TEX giriş konsantrasyonu için) sırasıyla 477, 550 ve 578 mg/g olarak bulunmuştur. Buna karşılık, ikili bileşenli bir sistemde TEX ile, T'nin adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon bölgelerinde E ve X ile rekabet nedeniyle TE ve TX ikili karışımları için (10 mg/L E ve 10 mg/L X ile 20 mg/L toluen için) sırasıyla yaklaşık %43 ve %50 azaldığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, E'nin adsorpsiyon kapasitesi (10 mg/L X ile 20 mg/L E için), adsorpsiyon bölgeleri için X ile rekabet nedeniyle yaklaşık %46 azalmıştır. Üçlü bileşenli bir sistemde TEX ile, X'in adsorpsiyon kapasitesi, E ve T üzerindeki rekabetçi baskınlığı sayesinde tutarlı kalmıştır. NC-Fe₃O₄'ün adsorpsiyon kapasitesi, üçlü bileşen sisteminde X > E > T sırasını izlemiştir. TEX'in adsorpsiyonu, adsorpsiyon verilerine çeşitli kinetik ve izoterm modellerin uygulanmasıyla açıklanmıştır. Q-FO kinetik ve D-R izoterm modellerini takiben NC-Fe₃O₄ üzerinde TEX'in adsorpsiyon prosesleri, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını göstermiştir. Ayrıca, uygulanan difüzyon bazlı partikül içi difüzyon ve Boyd'un film difüzyon kinetik modellerinin değerlendirmelerine dayanarak, TEX'in adsorpsiyon proseslerinin hem film difüzyon direncinden hem de partikül içi difüzyon direncinden etkilendiği sonucuna varılmıştır. Kütle transfer faktörlerinin değerlerine göre kütle transfer difüzyon hız sıralamasının T < E < X şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada elde edilen yüksek rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği, NC-Fe₃O₄ ve TEX arasındaki etkileşimlerin muhtemelen van der Waals kuvveti veya π - π olduğu ifade edilmiştir. NC-Fe₃O₄ adsorbentin beş döngüden sonra yeniden kullanım verimliliği %89'dan daha yüksek bulunmuştur.

Ece ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyon teknolojisinin, hava kirleticilerin giderimi uygulamaları için kritik bir rol oynadığı rapor edilmiştir. Çalışmada, birlikte çöktürme ve sol-jel teknikleri ile, 1,4-diaminoantrakınon (1,4-DAAQ) ile işlevselleştirilmiş Fe₃O₄/aktif karbon (AC)@SiO₂ manyetik nanoparçacıkları (Fe₃O₄/AC@SiO₂@1,4-DAAQ) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu manyetik

nanoparçacıklar UOB'ler olarak seçilen benzen ve toluenin gideriminde kullanmıştır. Sentezlenen nanomanyetik parçacıklar çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. UOB'lerin dinamik adsorpsiyon prosesleri, çeşitli parametreler temelinde optimize edilmiştir. $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ 'ın adsorpsiyon deneylerinde UOB'lerin giderimi için olağanüstü performans gösterdiğini ortaya konulmuştur. Fe_3O_4 , AC, Fe_3O_4/AC , $Fe_3O_4/AC@SiO_2$ ve $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ manyetik nanoparçacıkların benzen için sırasıyla 180,25, 228,87, 295,84, 382,10 ve 1232,77 mg/g, toluen için sırasıyla 191,08, 274,53, 310,26, 421,30 ve 1352,16 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sergilediği gözlemlenmiştir. 1,4-DAAQ modifikasyonunun ($Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$) UOB'ler için dinamik adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde artırabildiği tespit edilmiştir. UOB'lerin gideriminde elde edilen adsorpsiyon davranışına ek olarak, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ manyetik nanoparçacıkların yüksek tekrarlanabilirlik sergilediği, benzen ve toluen için on ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ ilk adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla %79,36 ve %78,24'ünü koruduğu belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ manyetik nanoparçacıkları için ortalama gözenek çapı mezo gözenek aralığında 24,46 nm olarak ölçülmüştür. İzoterm ve kinetik verilere dayanarak UOB'lerin $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ manyetik nanoparçacıkları üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının, fiziksel olduğu öne sürülmüştür. Ayrıca, difüzyona dayalı hız sınırlayıcı kinetik modellerin analizinden elde edilen bulgular, UOB'lerin adsorpsiyon prosesi boyunca partikül içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonunun bir kombinasyonu olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca kütle transferi modeli faktörlerinin analizinden küresel kütle transferi ve iç difüzyonun film difüzyonundan daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ nanoadsorbentin UOB'lerin etkin bir şekilde giderimi için umut verici bir malzeme olduğu ifade edilmiştir.

Huang ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, UOB'lerin etkin adsorpsiyonu için materyallerin geliştirilmesi hem çevre hem de analitik bilimlerde büyük önem taşıdığı ifade edilmiştir. Atmosfer basıncı altında UOB'lerin etkin adsorpsiyonu için metal-organik kafesler (MOF'ler) MIL-101 geliştirilmiştir. Kuvars kristali mikro terazisi (QCM) için basit bir cihaz tasarlanmıştır. Adsorpsiyonun araştırılması için çeşitli fonksiyonel gruplara ve polaritelere sahip altı UOB (n-heksan, toluen, metanol, bütanon, diklorometan ve n-bütülamın) hedeflenmiştir. Tasarlanan cihaz ile adsorpsiyon izotermelerinin ölçülmesi ve MOF'ler üzerinde UOB'lerin adsorpsiyonu için dinamik

proses izlenmiştir. Ayrıca MOF'lerin karakterizasyonu sağlanmıştır. UOB'lerin MIL-101 üzerindeki adsorpsiyon izotermi, karakteristik enerjisi 5,70 (metanol) ile 9,13 (n-bütülin) kJ/mol, Astakhov üssü 0,50 (n-bütülin) ile 3,03 (n-heksan) ve sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi 0,08 (n-heksan) ile 12,8 (n-bütülin) mmol/g olduğu tespit edilmiştir. MIL-101 için n-bütülinin en güçlü afiniteyi, n-heksanın da en zayıf afiniteyi sergilediği gösterilmiştir. Astakhov üsleri ve izosterik adsorpsiyon ısıları, MIL-101'in enerjik heterojenliğini ortaya çıkarmıştır. MIL-101'in, n-heksan için enerji açısından en homojen olanı, ancak n-bütülin için enerji açısından en heterojen olanı olduğu gösterilmiştir. Kuvars kristali mikro terazisi sistemi tarafından izlenen dinamik adsorpsiyon prosesi, MIL-101 içindeki sorpsiyon bölgelerinin dağılımını göstermiştir. MIL-101'in, içerisindeki metal bölgelerin adsorpsiyon işleminde hayati öneme sahip olduğu, UOB'lerin adsorpsiyonunda aktif karbondan çok daha yüksek afinite ve adsorpsiyon kapasitesi sergilediği, ayrıca UOB'lerin adsorpsiyonunda gerçek uygulamalar için büyük potansiyel sunduğu ifade edilmiştir.

Baytar ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, önemli UOB'lerden olan benzen ve toluenin, fiziksel aktivasyon yöntemiyle iğde çekirdeğinden üretilen aktif karbon (AC) üzerine gaz fazında adsorpsiyon prosesleri incelenmiştir. AC adsorbenti tarafından benzen ve toluen adsorpsiyonu üzerinde proses parametrelerinin etkilerini incelemek ve optimize etmek için merkezi kompozit tasarım (CCD) yaklaşımına dayalı yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) uygulanmıştır. Üretilen AC karakterize edilmiştir. Optimum proses parametreleri (benzen için adsorpsiyon süresi 74,98 dakika, başlangıç benzen konsantrasyonu 16,68 ppm ve sıcaklık 26,97 °C, toluen için adsorpsiyon süresi 73,26 dakika, başlangıç toluen konsantrasyonu 18,46 ppm ve sıcaklık 29,80 °C) elde edilmiştir. Optimum parametreler altında benzen ve toluenin AC üzerine maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 437,36 ve 512,03 mg/g olarak belirlenmiştir. Benzen ve toluenin gaz fazında adsorpsiyon ve desorpsiyonu için AC'nun yeniden kullanılabilirlik çalışmaları beş kez gerçekleştirilmiştir. Beş döngüden sonra, AC'nin benzen ve toluen için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %8,10 ve %7,42 azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca benzen ve toluenin adsorpsiyon prosesleri hem tek bileşenli hem de ikili karışım halinde incelenmiştir. Benzen ve toluenin AC'ye karşı adsorpsiyon davranışlarının, rekabet halindeyken (ikili karışım) ve rekabetsizken (tek bileşen) oldukça farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilen AC'nin, yüksek yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilirlik performansı nedeniyle, gaz fazlı adsorpsiyon sistemlerinde benzen ve toluenin gideriminde başarılı bir şekilde kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Wang ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, benzenin giderimi için yüksek yüzey alanına, geniş gözenek hacmine ve kontrol edilebilir ortalama gözenek boyutuna sahip yeni bir tür hidrofobik hiper çapraz bağlı polimerler (HCP'ler) geliştirilmiştir. 1394 m²/g BET spesifik yüzey alanına, 1,55 m³/g gözenek hacmine ve mikro mezogözenek yapısına (ortalama gözenek çapı 4,4 nm) sahip sentezlenen HCP-0.5 numunesi, benzen gideriminde kullanılmıştır. Statik adsorpsiyon/desorpsiyon deneylerin sonucunda HCP-0.5'in benzen için 298 K'de 19,16 mmol/g gibi çok yüksek bir adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu gösterilmiştir. Kuru ve nemli koşullar altında (RH = %80), HCP-0.5 ile gerçekleştirilen benzenin dinamik adsorpsiyon deneyleri ile su buharı varlığının benzenin HCP-0.5 üzerine dinamik adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok az etkisi olduğu ve hemen hemen kırılma süresini değiştirmediği ortaya konulmuştur. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin özellikle nemli koşullar altında UOB'leri gidermek için verimli ve rekabetçi adsorbentler olarak kullanılabilieceği rapor edilmiştir.

Deng ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, montmorillonit (Mt), kaolinit (Kaol) ve halloysit (Hal) gibi yaygın olarak araştırılan gözenekli kil minerallerin UOB'lerin adsorpsiyonu için performansları incelenmiştir. Model UOB olarak benzenin Mt, Kaol ve Hal üzerinde dinamik adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kil minerallerinin mikro yapılarının benzen adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, ısıtma işlemi ile kil minerallerinin gözenekliliği ve ara katman boşluğu ayarlanarak elde edilen bu kil minerallerinin farklı türevlerinin benzen adsorpsiyonu karşılaştırılarak incelenmiştir. 120 °C'de ısıtılan kalsiyum bazlı montmorillonit (Ca²⁺ -Mt) (141,2 mg/g), 120 °C'de ısıtılan sodyum bazlı montmorillonite (Na⁺ -Mt) (87,1 mg/g) göre daha yüksek benzen adsorpsiyon kapasitesi sergilediği tespit edilmiştir. Ca²⁺-Mt'nin ara katman mesafesi, benzenin adsorpsiyonunu barındırmak için yeterince büyük olduğu, bununla birlikte, kalsine Ca²⁺-Mt ve Na⁺-Mt için, ara katman boşluğunun çökmesi, ara katman mikro gözeneklerinin artık var olmamasına ve benzen adsorpsiyonunun azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Kaol adsorbentinin, incelenen kil mineralleri arasında en düşük benzen adsorpsiyon kapasitesi (56,7 mg/g) sergilediği, ara katman alanı adsorpsiyon için uygun olmadiği ve spesifik yüzey alanı nispeten küçük olduğu bulunmuştur. Kaol'ün bir polimorfu olan ancak tübüler bir morfolojiye sahip olan Hal, daha büyük spesifik yüzey alanı nedeniyle Kaol'den daha yüksek bir benzen adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği, özellikle 120 °C'de ısıtma, başlangıçta su molekülleri tarafından işgal edilen adsorpsiyon bölgelerinin maruz kalmasına atfedilen Hal'in benzen adsorpsiyonunun artmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Kil minerallerinin benzen adsorpsiyon kapasitesinin sadece spesifik yüzey

alanı ile yüksek oranda ilişkili olmadığı, aynı zamanda gözeneklilik özelliklerinden de güçlü bir şekilde etkilendiği gösterilmiştir.

Lillo-Ródenas ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, buhar veya karbon dioksit ile "fiziksel" aktivasyon yöntemi olarak adlandırılan yöntemle aktifleştirilmiş karbon lifleri (AKL'ler) hazırlanmış ve bunların düşük konsantrasyonda (200 ppm) benzen ve toluen adsorpsiyonu için uygulamaları analiz edilmiştir. AKL'ler, adsorpsiyon kinetiği, yatak basıncı düşüşü, konformasyon olasılığı ve diğerleri ile ilgili ilginç özelliklerine rağmen, gaz fazında düşük konsantrasyonda benzen ve toluen adsorpsiyonu için çok az çalışılmıştır. Kullanılan hazırlama yönteminin, kullanılan düşük konsantrasyonda benzen ve toluen için yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip AKL'ler üretmeye uygun olduğu gösterilmiştir. AKL'lerin lif morfolojisinin performanslarını arttırmadığı ve bu nedenle granüller, topraklar ve tozlar gibi diğer lifli olmayan aktif karbonlara benzer şekilde sonuçların alındığı ifade edilmiştir. 31 g benzen/100 g AKL, 53 g toluen/100 g AKL kadar büyük benzen ve toluen adsorpsiyon kapasitelerine yol açan AKL'lerin iyi performansının geliştirilmiş geniş hacimli dar mikro gözenekler (<0,7 nm) nedeniyle gerçekleştiği açıklanmıştır. Ayrıca, dinamik adsorpsiyon deneylerinden ve adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlar arasında çok iyi bir uyum olduğu gösterilmiştir.

Yang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi farklı hammaddelerden türetilen aktif karbonların toluen için adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi 62,5 ile 184,0 mg/g aralığında bulunmuştur. En yüksek yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip ahşap bazlı-aktif karbonun, 184 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. 2000 ppm başlangıç toluen konsantrasyonu hariç benzer adsorpsiyon koşulları altında, 932 m²/g yüzey alanı ve 0,432 cm³/g toplam gözenek hacmine sahip ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 260 mg/g'den daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Temel ve Kutluay (2020) tarafından yapılan çalışmada, metil ester parçalarını taşıyan bir kaliks[4]aren türevinin mezogözenekli silika üzerine immobilizasyonu, kaliks[4]aren bazlı organosilika (CBOS) elde etmek için başarıyla gerçekleştirilmiştir. CBOS'un karakterizasyonu için FTIR, XRD, EDS ve SEM analizi yapılmıştır. Daha sonra önerilen mezogözenekli silika destekli adsorbent, temel UOB'ler olan benzen ve toluen buharlarının adsorpsiyonu için incelenmiştir. Çalışma parametrelerinin bu buharların CBOS adsorbenti ile adsorpsiyonu üzerindeki etkileri, yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM)-

merkezi kompozit tasarımı (CCD) uygulanarak analiz edilmiş ve optimize edilmiştir. İlk deneysel sonuçlara göre, CBOS bu buharlar için mükemmel performans sergilemiştir. Caliks-3, GBS ve CBOS adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri benzen buharları için sırasıyla 203, 357 ve 606 mg/g, toluen buharları için ise sırasıyla 258, 394 ve 672 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, önerilen CBOS adsorbenti, öncülerine kıyasla daha iyi adsorpsiyon performansı göstermiştir. Ayırt edici adsorpsiyon davranışına ek olarak, CBOS adsorbenti, ardışık beş döngüden sonra yüksek tekrarlanabilirlik adsorpsiyon/desorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Beşinci adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, CBOS, sırasıyla benzen ve toluen için başlangıçtaki adsorpsiyon kapasitelerinin %94,2'sini ve %95,1'ini korumuştur. Son olarak, benzen ve toluen buharlarının CBOS üzerine adsorpsiyon fenomeni, izoterm ve kinetik parametreler açısından değerlendirilmiştir.

Kutluay ve Temel (2021) tarafından yapılan çalışmada, bir adsorbent olarak diasit kaliks[4]aren bağlı silika (DACTS), kaliks[4]aren karboksilik asit türevinin 3-glisidoksipropil bağlı sabit faz (GBS) üzerine bağlanmasıyla elde edilmiştir. Karakterizasyonlar FT-IR, XRD, EDS, SEM ve BET gibi bazı analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan adsorbentin adsorpsiyon davranışı, ksilen ve toluen gazları gibi UOB'lerin dinamik adsorpsiyonuna yönelik olarak incelenmiştir. Proses parametrelerinin optimizasyonu için yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) ve Box-Behnken tasarımı (BBD) uygulanmıştır. Adsorpsiyon sonuçları kinetik ve izotermal koşullar açısından değerlendirilmiştir. DACTS, ksilen ve toluen gazlarına karşı önemli adsorpsiyon performansı göstermiştir. Ksilen gazı için kaliksaren, GBS ve DACTS adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 441,43, 542,98 ve 882,94 mg/g olduğu gözlenmiştir. Ayrıca toluen gazına karşı bu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 300,50, 398,14 ve 660,87 mg/g olarak bulunmuştur. Bu bağlamda, kaliksaren birimlerinin GBS'ye bağlanması, hazırlanan adsorbentin ksilen ve toluen gazlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı gösterilmiştir. Ek olarak, ksilen ve toluen gazlarına karşı mükemmel adsorpsiyon davranışının yanı sıra DACTS adsorbenti, UOB'lere karşı üstün bir rejenerasyon ve tekrarlanabilirlik performansı sergilemiştir. Olası adsorpsiyon mekanizması, kaliksaren parçası üzerindeki UOB'ler ve benzen halkaları arasındaki π - π ve van der Waals etkileşimleri ile açıklanmıştır. Bu çalışmanın bulguları, başarılı bir şekilde sentezlenen DACTS adsorbentinin UOB'ler için mükemmel adsorpsiyon kapasitesi ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir, bu da birçok alan için yararlı bir adsorbent olacağı anlamına gelmektedir.

Kutluay (2021) tarafından yapılan çalışmada, 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$) ile işlevselleştirilmiş manyetik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2$ nanoparçacıkları yenilikçi bir şekilde hazırlanmış, karakterize edilmiş ve UOB'leri yani benzen, toluen ve ksilen (BTX) buharlarını verimli bir şekilde gidermek için yeni bir nano-adsorbent olarak uygulanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiştir. Önerilen bir nano-adsorbent olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ 'nın karakterizasyonu, FTIR, SEM, TGA/DTA, BET, VSM, XPS ve EDS dahil olmak üzere çeşitli spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Tutma süresi, giriş BTX konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çalışma faktörleri, BTX buharlarının alımına yönelik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ 'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesini elde etmek için büyük ölçüde analiz edilmiş ve optimize edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ 'nın BTX buharlarına adsorpsiyon fenomeni, kinetik ve izoterm kriterlerinin araştırılmasıyla netleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarına göre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$, BTX buharlarının gideriminde takdire şayan bir performans göstermiştir. BTX buharlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ tarafından maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 555,85, 620,80 ve 745,54 mg/g olarak belirlenmiştir. BTX buharlarının giderimindeki ayırt edici adsorpsiyon davranışına ek olarak, beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile yeniden kullanılabilirlik deneyleri, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ 'nın mükemmel yeniden kullanılabilirlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü testinden sonra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$, BTX buharları için sırasıyla %91,92, %91,17 ve %90,65'lik yeniden kullanım verimliliklerini korumuştur. Bu çalışmanın bulguları, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2$ nanoparçacıkların 8HQ5SA ile işlevselleştirilmesinin, BTX buharlarının giderim kapasitesini büyük ölçüde artırmak için etkili bir strateji olduğunu ve manyetik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ 'nın UOB kirleticilerin verimli arıtımı için umut verici ve yenilenebilir bir nano-adsorbent olduğunu göstermiştir.

Şahin ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, ilk kez, UOB'ler olarak gaz halindeki benzen ve toluenin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesini arttırmak için bir nanoadsorbent olarak sentezlenen 3,4-diaminobenzofenon (DABP)-fonksiyonelleştirilmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$) manyetik nanoparçacıkları (MNP'ler) kullanılmıştır. Benzen ve toluenin adsorpsiyon ve desorpsiyonunda kullanılan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@8\text{HQ5SA}$ MNP'leri birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiştir. Sentezlenen MNP'ler SEM, FTIR, TGA/DTA ve BET yüzey alanı analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, temas süresi, başlangıç UOB

konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin optimizasyonu, yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Fe₃O₄/AC@SiO₂@DABP MNP'lerin mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Optimum proses parametreleri (sırasıyla benzen ve toluen için temas süresi 55,47 dakika, başlangıç benzen konsantrasyonu 17,57 ppm ve sıcaklık 29,09 °C; temas süresi 57,54 dakika, başlangıç toluen konsantrasyonu 17,83 ppm ve sıcaklık 27,93 °C) altında benzen ve toluen için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 530,99 ve 666,00 mg/g olarak bulunmuştur. Ayırt edici adsorpsiyon davranışına ek olarak, Fe₃O₄/AC@SiO₂@DABP MNP'leri yüksek tekrarlanabilirlik adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Beşinci adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerinden sonra, Fe₃O₄/AC@SiO₂@DABP MNP'leri, sırasıyla benzen ve toluen için ilk adsorpsiyon kapasitesinin %94,4'ünü ve %95,4'ünü korumuştur. Kinetik ve izoterm bulguları, benzen ve toluenin Fe₃O₄/AC@SiO₂@DABP MNP'ler üzerinde adsorpsiyon mekanizmalarının fiziksel prosesler olduğunu ileri sürmüştür. Sonuçlar, başarılı bir şekilde sentezlenen Fe₃O₄/AC@SiO₂@DABP MNP'lerin UOB kirleticilerin adsorpsiyonu için çekici, oldukça etkili, yeniden kullanılabilir ve uygun maliyetli bir adsorbent olarak uygulanabileceğini göstermiştir.

Meng ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, toluen, metanol ve asetonun aktif karbon fiber üzerine rekabetçi adsorpsiyon prosesi ve ilgili adsorpsiyon mekanizmaları önerilmiştir. Çok bileşenli adsorpsiyon sonuçları, metanol ve asetonun fiziksel olarak dipol-dipol etkileşimleri yoluyla adsorbe edildiğini ortaya çıkarmıştır. Toluenin adsorpsiyonunun, adsorbat ve adsorbent arasındaki güçlü bir afinite yoluyla fiziksel ve kimyasal proseslerle kontrol edildiği gösterilmiştir. Elektron vericisi olarak karbonil veya lakton ile birleşmek için elektron alıcısı olarak toluenin aromatik halkası sayesinde oluşan kararlı bir elektron verici-alıcı kompleksi olduğu belirtilmiştir. Toluene veya asetonun daha güçlü adsorpsiyonunun, metanolün daha zayıf adsorpsiyonunun yerini alabileceği ifade edilmiştir.

Sadece bireysel UOB türlerinin manyetik nano-adsorbent üzerinde adsorpsiyonunu inceleyen mevcut sınırlı çalışmalar, çok türlü/çok bileşenli bir sistemde UOB'lerin adsorpsiyonu için manyetik nano-adsorbent potansiyelinin eksik bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Gerçekçi çoklu tür sistemleri altında rekabetçi adsorpsiyon çok az ilgi görmüştür. Bu tez çalışması, ilk kez, tehlikeli emisyonları içerecek düşük maliyetli bir sistemin bilimsel bir temelini (kavram geliştirme ve doğrulama) sağlamak keşif amaçlı bir araştırma olarak çok bileşenli UOB sistemlerinin manyetik nano-adsorbent üzerinde

adsorpsiyonuna ilişkin bir fikir vermektedir. Bu tezde, yeni bir manyetik nano-adsorbent olarak üretilen perlit-destekli $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ (perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$) ile hem tek hem de çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin dinamik rekabetçi adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için deneysel verilere çeşitli kinetik ve izoterm modellerin uygulanmıştır. Perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini test etmek için ardışık beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalışılmıştır. Ayrıca, toluen, etilbenzen ve ksilen için perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbentın literatürde bildirilen diğer adsorbentler ile adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.



3. MATERYAL VE METOT

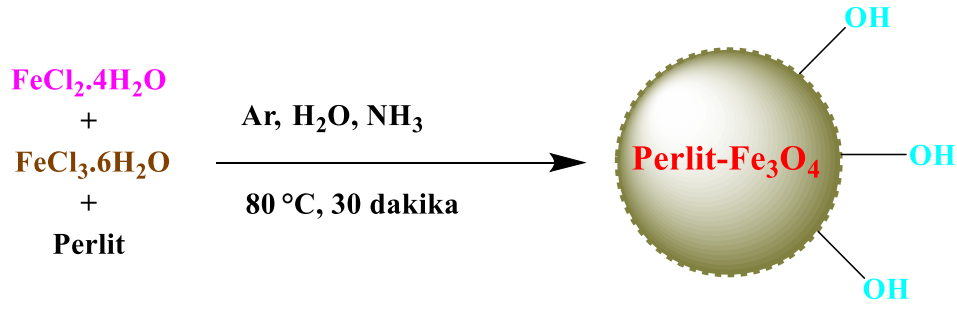
3.1. Kimyasal Maddeler

Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tetraetil ortosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) Alpha Aesar'dan, demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck'ten, amonyak (NH_3) VWR'dan, 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$) Fluka'dan, etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), etilbenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$) ve ksilen ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar standart analitik saflığa sahiptir. Perlit tozu (+355-500 mesh), Bitlis-Türkiye perlit madeninden temin edilmiştir.

3.2. Manyetik Nano-Adsorbentlerin Üretim Prosesleri

3.2.1. Perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbentin üretimi

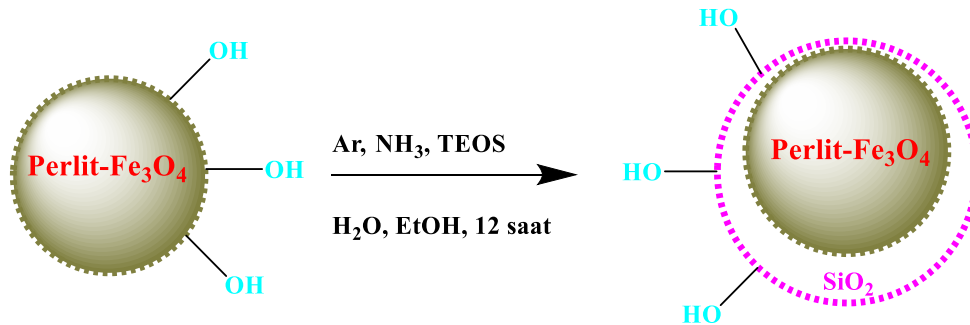
Perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbenti birlikte çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Reaksiyonun her aşaması, oksidasyonun önlenmesi amacıyla inert ortam (argon gazı) altında gerçekleştirilmiştir. 80 °C'de, 6 g perlit 100 mL etanol içinde 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Perlitin hacmi yeterince genişletilmiştir. Hacmi genişletilen perlit, 100 mL deiyonize su içinde dağıtılan 2 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 4 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışımı içinde bırakılıp 80 °C'de 1000 rpm'de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Birlikte çökmenin meydana gelmesi için, reaksiyon sistemine bir damla 10 mL 8 M NH_3 çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyona 30 dakika devam edildikten sonra reaksiyon sistemi kapatılıp sistem soğumaya bırakılmıştır. Bunun sonucunda, perlit- Fe_3O_4 (Perlit/Fe = 9) manyetik nano-adsorbenti elde edilmiştir. Reaksiyona girmemiş kimyasalları uzaklaştırmak için ortaya çıkan perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbenti beş kez sırasıyla damıtılmış su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbenti izole etmek için manyetik ayırma kullanılmıştır. İzole edilen perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbenti 50 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur (Ahmed ve ark., 2020). Elde edilen perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbenti, toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonunda uygulanmak üzere hava geçirmeyen kaptan muhafaza edilmiştir. Perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbentin üretimine ait şematik gösterim Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Perlit- Fe_3O_4 manyetik nano-adsorbentin üretim ve hazırlama aşamaları

3.2.2. Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbentin üretimi

Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbenti sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Reaksiyonun her aşaması, inert ortam (argon gazı) altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon balonuna yerleştirilen 1 g perlit- Fe_3O_4 manyetik nano malzeme, 100 mL etanol ve 50 mL deiyonize su içinde sonike edilmiştir. Karışıma damla damla 30 mL 8 M NH_3 ve 4 mmol TEOS eklenmiştir. Reaksiyon sistemi, oda sıcaklığında 1000 rpm’de 12 saat karıştırıldıktan sonra kapatılmıştır. Elde edilen perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbenti etanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbenti izole etmek için manyetik ayırma kullanılmıştır. İzole edilen perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbenti $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur (Kutluay, 2021). Elde edilen perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbenti, toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonunda uygulanmak üzere hava geçirmeyen kapta muhafaza edilmiştir. Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbentin üretimine ait şematik gösterim Şekil 3.2’de sunulmuştur.

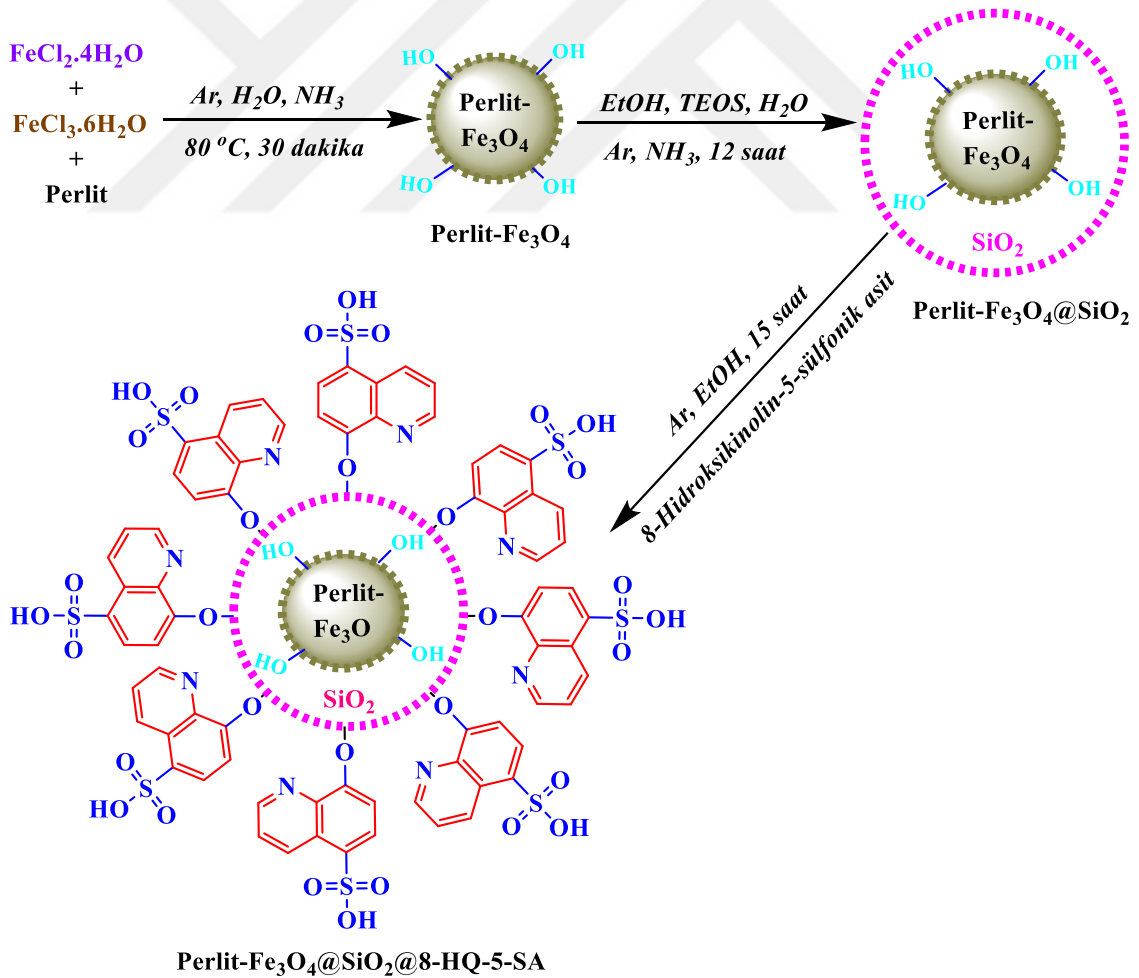


Şekil 3.2. Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 manyetik nano-adsorbentin üretim ve hazırlama aşamaları

3.2.3. Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 @8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin üretimi

Perlit- Fe_3O_4 @ SiO_2 @8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Reaksiyonun her aşaması, inert ortam (argon gazı) altında

gerçekleştirilmiştir. Burada, 1 g perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano malzeme, 200 mL etanol içeren bir reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Ardından sonike edilmiştir. Daha sonra reaksiyon şişesine 2 g 8-HQ-5-SA ilave edilmiştir. Reaksiyon balonu 15 saat boyunca 100 °C'de ve 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon sistemi kapatılıp reaksiyon sistemi soğutulmuştur. Elde edilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti beş kez sırasıyla etanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti izole etmek için manyetik ayırma kullanılmıştır. İzole edilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti 50 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur (Kutluay, 2021). Elde edilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti, toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonunda uygulanmak üzere hava geçirmeyen kapta muhafaza edilmiştir. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin üretimine ait şematik gösterim Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.3. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin üretim ve hazırlama aşamaları

3.3. Dinamik Rekabetçi Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Prosesleri

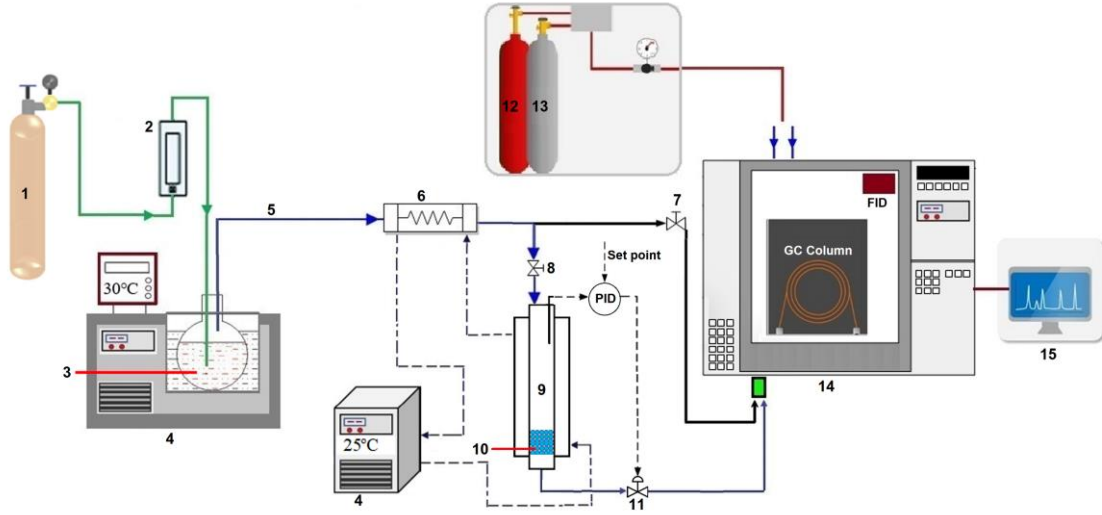
Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyon ve desorpsiyon ölçümleri için bir sabit yatak reaktörü kullanılmış ve ilgili deneysel kurulum ve ayrıntılı prosedür daha önce yayınlanmış bir çalışmada belirtilmiştir (Kutluay ve ark., 2019b). Tezde kullanılan deneysel kurulum Şekil 3.4'te sunulmuştur. Burada, adsorpsiyon işlemine tabi tutulan yaklaşık 300 mL toluen, etilbenzen veya ksilenin çözeltisi 500 mL'lik bir cam şişeye aktarılmış ve daha sonra bu cam şişe, çalışma sıcaklığına ayarlanmış bir termostat içerisine yerleştirilmiştir. UOB'ler yüklü gaz akışları, cam şişede bulunan saf sıvı bileşiklerin buharlaştırılmasıyla üretilmiştir. 15, 30 ve 45 mg/L'lik toluen, etilbenzen veya ksilenin giriş konsantrasyonu ($C_{giriş}$) değerleri, sırasıyla 303, 323 ve 333 ± 0.1 K'de oransal-integral-türevsel (PID) kontrollü ısıtmalı termostat kullanılarak elde edilmiştir. Toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için, her bileşenin çıkış konsantrasyonu ($C_{çıkış}$, mg/L) giriş konsantrasyonu değerine ulaştığında sabit yatak doyumluğu elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sırasında, buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin giriş konsantrasyonu sabit tutulmuş ve adsorpsiyon kolonunun üstünden sabit yatak boyunca toluen, etilbenzen ve ksilenin akışı sağlanmıştır. Giriş ve çıkış konsantrasyonlarını ölçmek için bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış bir gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılmıştır. GC çalışma koşulları; 300 °C fırın sıcaklığı ve 450 °C dedektör sıcaklığı olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gazların akışı yüksek hassasiyetli basınç regülatörü ile kontrol edilmiştir (helyum = 28 psi, hidrojen = 5 psi ve hava (fan ile sağlanan) = 20 psi). Adsorpsiyon deneyleri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 0,5 g adsorbent miktarı (m) ve 100 mL/dakika taşıyıcı gaz akış hızı (F) koşullarında yapılmıştır. Toluen, etilbenzen ve ksilenin desorpsiyonu, adsorbent üzerinden N₂ geçirilerek 120 dakika temas süresi (t) için sağlanmıştır. Desorpsiyon sıcaklıkları olarak toluen (110 °C), etilbenzen (136 °C) ve ksilenin (140 °C) kaynama noktaları esas alınmıştır. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin yeniden kullanılabilirlik testi için ardışık beş adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g), denge anında toluen, etilbenzen ve ksilenin giriş ve çıkış konsantrasyonları arasındaki fark ile Eşitlik (3.1) aracılığıyla hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2015):

$$q = \frac{F}{m} \left(C_{giriş} t - \int_0^t C_{çıkış} dt \right) \quad (3.1)$$

Yeniden kullanım verimliliği (RE), Eşitlik (3.2) aracılığıyla hesaplanmıştır (Rajabi ve ark., 2021):

$$RE (\%) = \frac{q_e(n)}{q_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada RE (%), n'inci döngüden sonra adsorbatın adsorbent üzerindeki yeniden kullanım verimliliğidir, q_i (mg/g) Eşitlik (3.1)'den ilk döngüden önceki ilk adsorpsiyon kapasitesidir ve $q_e(n)$ (mg/g) Eşitlik (3.1)'den n'inci döngüdeki adsorpsiyon kapasitesidir.



Şekil 3.4. Dinamik rekabetçi adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için kullanılan deneysel kurulum (Kutluay ve ark., 2019b) (1) N₂ gazı (2) Akış-ölçer (3) Sıvı fazındaki adsorbat (4) Kriyostat (5) Buhar fazındaki adsorbat (6) Isı değiştirici (7) Valf-1 (8) Valf-2 (9) Sabit yatak reaktörü (10) Adsorbent (11) He (12) He (13) Gaz kromatografisi (GC) (14) Veri sistemi

3.3.1. Adsorpsiyon prosesi kinetik modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbentlerin adsorpsiyon davranışını keşfetmek için önemli bir yaklaşımdır. Potansiyel adsorpsiyon prosesi ve mekanizması, adsorpsiyon kinetik modeli ile matematiksel olarak tanımlanabilir. Literatürde bu amaçla bir dizi kinetik model çalışılmıştır. Önerilen kinetik modeller arasında, reaksiyon temelli psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece kinetik modelleri, sırasıyla fiziksel adsorpsiyon ve karmaşık fiziksel-kimyasal adsorpsiyonun tanımlanması için kullanılır (Ece ve Kutluay, 2022). Psödo-birinci-derece kinetik modeli, başlangıçta adsorbent yüzeyinde hiçbir kirlenici (adsorbat) iyonunun bulunmadığını varsayarken, zaman geçtikçe adsorbatın adsorbent yüzeyini işgal ettiğini varsayar. Psödo-ikinci-derece kinetik modeli ise, adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon denge kapasitesine dayanmaktadır. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyde kullanılmayan gözenek sayısı ile ilgili olduğunu varsayar (Aziz ve ark., 2017). Reaksiyon temelli psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-

derece kinetik modellerin temsili non-lineer formülleri sırasıyla Eşitlik (3.3) ve Eşitlik (3.4) ile verilmiştir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde, q_e (mg/g), q_t (mg/g), k_1 (1/dakika) ve k_2 (g/dakika/mg) sırasıyla dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, t (dakika) süredeki adsorpsiyon kapasitesini, psödo-birinci-derece kinetik modelin hız sabitini ve psödo-ikinci-derece kinetik modelin hız sabitini temsil etmektedir.

Herhangi bir adsorpsiyon prosesinde, yığın gaz fazından katı adsorbent yüzeyine ve katı adsorbent ara yüzeyinde veya gaz ve katı ara yüzeyde çözünen veya adsorbat transferinin kapsamını bilmek çok önemlidir. Bu proseslerin hız kontrol adımı, prosesin en yavaş adımı olacaktır. Bu nedenle hız kontrol veya sınırlayıcı adımın belirlenmesinde Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli, Boyd film difüzyon modeli ve kütle transfer modeli kullanılır (Yakub ve ark., 2020). Difüzyon temelli kinetik modeller, proses mekanizmasının tam olarak anlaşılmasını sağlar (Kudahi ve ark., 2017). Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli denklemleri genellikle herhangi bir adsorpsiyon prosesinde yer alan bir kütle transferi (difüzyon) prosesinin olup olmadığını incelemek için kullanılır. Partikül içi difüzyon model denklemleri, adsorpsiyon kapasitesi ile zamanın karekökü arasında doğrusal bir regresyon ilişkisi kurar. Dış kütle transferinin yalnızca ilk aşamada önemli olduğu varsayıldığında, adsorpsiyon hızı kontrol adımı, adsorbentte (küresel parçacıklar olarak) veya reaksiyon prosesinde dahili difüzyon olabilir. Bu nedenle, iç difüzyon, partikül içi difüzyon modeli ile açıklanmaktadır (Wang ve ark., 2018). Herhangi bir difüzyon çalışmasında dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biri, partikül difüzyonunu yöneten ana faktör olduğu için film difüzyonudur. Film difüzyonu, adsorbentin gözenekleri içinde adsorbat transferidir. Dış transfer, iç transferden daha büyükse, film difüzyonu kontrol eder ve iç transfer, dış transferden daha büyükse, partikül difüzyonu kontrol eder veya hız sınırlayıcı adımdır. Boyd film difüzyon model grafiği lineer ise ve orijinden geçiyorsa, partikül içi difüzyon (iç difüzyon) mekanizması baskındır. Eğer grafik lineer veya non-lineer ise ancak orijinden geçmiyorsa, dış difüzyon veya kimyasal reaksiyon hız sınırlayıcı proseslerdir. Boyd film difüzyon modeli, partikül difüzyonu ve film difüzyonu arasında ayırım yapmak için kullanılır. Kütle transfer modeli, adsorpsiyon prosesini daha fazla incelemek ve böylece en etkili kütle transfer faktörünü belirlemek için kullanılır. Kütle transfer direnci karakterize edilerek, adsorpsiyon

mekanizması daha detaylı şekilde tanımlanır. Kütle transfer direnci, film difüzyonu, gözenekli difüzyonu veya her ikisine bağlı olabilir. Adsorbent yatağının kalınlığı ve gözenekliliğine bağlı olarak değişen kütle transferine dirençler, adsorpsiyon prosesinin kabiliyetini sınırlamada önemli bir rol oynayabilir. Bir kütle transfer modelinde, genel kütle transfer faktörü, dış (film) kütle transfer faktörü ve iç difüzyon faktörü incelenir (Fulazzaky ve ark., 2013; Sadeghalvad ve ark., 2016). Difüzyon temelli hız-sınırlayıcı, partikül içi difüzyon, Boyd film difüzyon ve kütle transfer kinetik modellerin temsili formülleri sırasıyla Eşitlik (3.5), Eşitlik (3.6), (3.7) ve (3.8) ve Eşitlik (3.9), (3.10), (3.11) ve (3.12) ile verilmiştir.

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \quad (3.5)$$

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \rightarrow (F > 0,85 \text{ için}) \quad (3.6)$$

$$B_t = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)})^2 \rightarrow (F < 0,85 \text{ için}) \quad (3.7)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (3.8)$$

$$q_t = B + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.9)$$

$$B = \frac{\ln [k_L a]_g - \ln \left\{ \ln \frac{C_{giris}}{C_{çikis}} \right\}}{\beta} \quad (3.10)$$

$$[k_L a]_f = [k_L a]_g \times e^{-\beta \ln(q_t)} \quad (3.11)$$

$$[k_L a]_d = [k_L a]_g - [k_L a]_f \quad (3.12)$$

Bu eşitliklerde, k_{id} (mg/g/dakika^{1/2}), C, F, B_t (boyutsuz), B (mg/g), β (g/dakika/mg), $[k_L a]_g$ (1/dakika), $[k_L a]_f$ (1/dakika) ve $[k_L a]_d$ (1/dakika) sırasıyla partikül içi difüzyon hız sabitini, sınır tabakası kalınlığıyla ilişkili kesişim noktasını, belirli bir zamandaki fraksiyonel adsorpsiyon kapasitesini, F'nin matematiksel bir fonksiyonunu, kütle transferinin itici gücüyle ilgili potansiyel kütle transfer indeksini, adsorbat-adsorbent afinite parametresini, genel kütle transfer faktörünü, dış (film) kütle transfer faktörü ve iç kütle transfer (gözenekli difüzyon) faktörünü temsil etmektedir (Ece ve ark., 2020).

3.3.2. Adsorpsiyon prosesi izoterm modelleri

Adsorpsiyon izotermi, denge konsantrasyonu ile değişen adsorpsiyon kapasitesinin eğrileridir. İzotermelere göre adsorbentin yüzey alanı, gözenek hacmi,

gözenek boyutu dağılımı ve adsorpsiyon performansı belirlenebilir. Tipik olarak, izotermilerin matematiksel korelasyonu, adsorpsiyon sistemlerinin operasyonel tasarımında ve uygulanabilir uygulamasında önemli bir rol oynar. Yıllar içinde, çok çeşitli denge izoterm modelleri formüle edilmiştir. Langmuir modeli, tek tabakalı adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde düzgün bir şekilde gerçekleştiğini ve adsorbat molekülleri arasında yanal etkileşim veya sterik engel bulunmadığını varsayar. Bununla birlikte, gerçek adsorpsiyon işlemi çoğunlukla çok katmanlı adsorpsiyondur. Langmuir modeli, Henry yasasını düşük konsantrasyonlarda takip eder. İki nokta, bu modelin ana sınırlamalarıdır. Bununla birlikte, basitliği nedeniyle, Langmuir modeli adsorpsiyon dengesini açıklamak için hala popülerdir. Langmuir modeli önceki çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır ve iyi bir doğruluğa sahiptir. Bir başka iyi bilinen ampirik model olan Freundlich adsorpsiyon modeli, tek tabaka kısıtlaması olmaksızın ideal olmayan adsorpsiyonları tanımlayabilir. Bununla birlikte, bu model düşük konsantrasyonlarda Henry yasasına uymaz, bu da düşük basınçta denge adsorpsiyonunun fazla tahmin edilmesi veya eksik tahmin edilmesi ile sonuçlanır (Wang ve ark., 2021). Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, başlangıçta gözenek doldurma mekanizmasının ardından subkritik buharların mikro gözenekli katılara adsorbe edilmesi için tasarlanan ampirik bir modeldir. Genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır. Yaklaşım genellikle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için uygulanmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). İzoterm modellerin temsili non-lineer formülleri sırasıyla Eşitlik (3.13), Eşitlik (3.14) ve Eşitlik (3.15), (3.16) ve (3.17) ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.13)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.14)$$

$$q_e = q_s \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (3.15)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.16)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.17)$$

Bu eşitliklerde, C_e (mg/L), q_e (mg/g), q_m (mg/g), K_L (L/mg), K_f (mg/g)(L/mg)^{1/n}, n , q_s (mg/g), β (mol²/J²), ε (J/mol), R (kJ/mol/K), T (K) ve E (kJ/mol) sırasıyla adsorbat denge konsantrasyonunu, dengedeki adsorpsiyon kapasini, maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini, Langmuir model sabitini, Freundlich model sabitini, adsorpsiyon yoğunluğu

ile ilgili Freundlich model sabitini, maksimum adsorpsiyon kapasitesini, adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı sabitini, Polanyi adsorpsiyon potansiyelini, ideal gaz sabitini, mutlak sıcaklığı ve ortalama serbest adsorpsiyon enerjisini temsil etmektedir (Sadeghalvad ve ark., 2016).

3.4. Karakterizasyon Teknikleri

Tez kapsamında üretilen manyetik nano-adsorbentler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiz teknikler ile karakterize edilmiştir. Manyetik nano-adsorbentlerin yüzey morfolojisi analizi için SEM (ZEISS, EVO 50 Serisi, Carl Zeiss AG, Jena, Almanya) kullanılmıştır. Manyetik nano-adsorbentlerin ihtiva ettiği temel element bileşenleri EDX (Bruker, Quantax EDsingle bondXS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Almanya) ile belirlenmiştir. Manyetik nano-adsorbentlerin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında olan FTIR spektrometresi (Bruker, Vertex 70v, Bruker Optics Inc., Billerica, ABD) kullanılarak analiz edilmiştir. FTIR spektrumları, iletim tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Manyetik nano-adsorbentlerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri, BET'in (Quantachrome, Nova 2200E, Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen, Almanya) nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemine göre 77 K'da gerçekleştirilmiştir. Toplam gözenek hacmi, Barrett-Joiner-Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak P/P₀ 0,99'da adsorbe edilen N₂ miktarından hesaplanmıştır (Barrett ve ark., 1951). Mikrogözenek hacmi ve mikrogözenek yüzey alanı ölçümü için Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemi (Dubinin, 1975) kullanılmıştır.

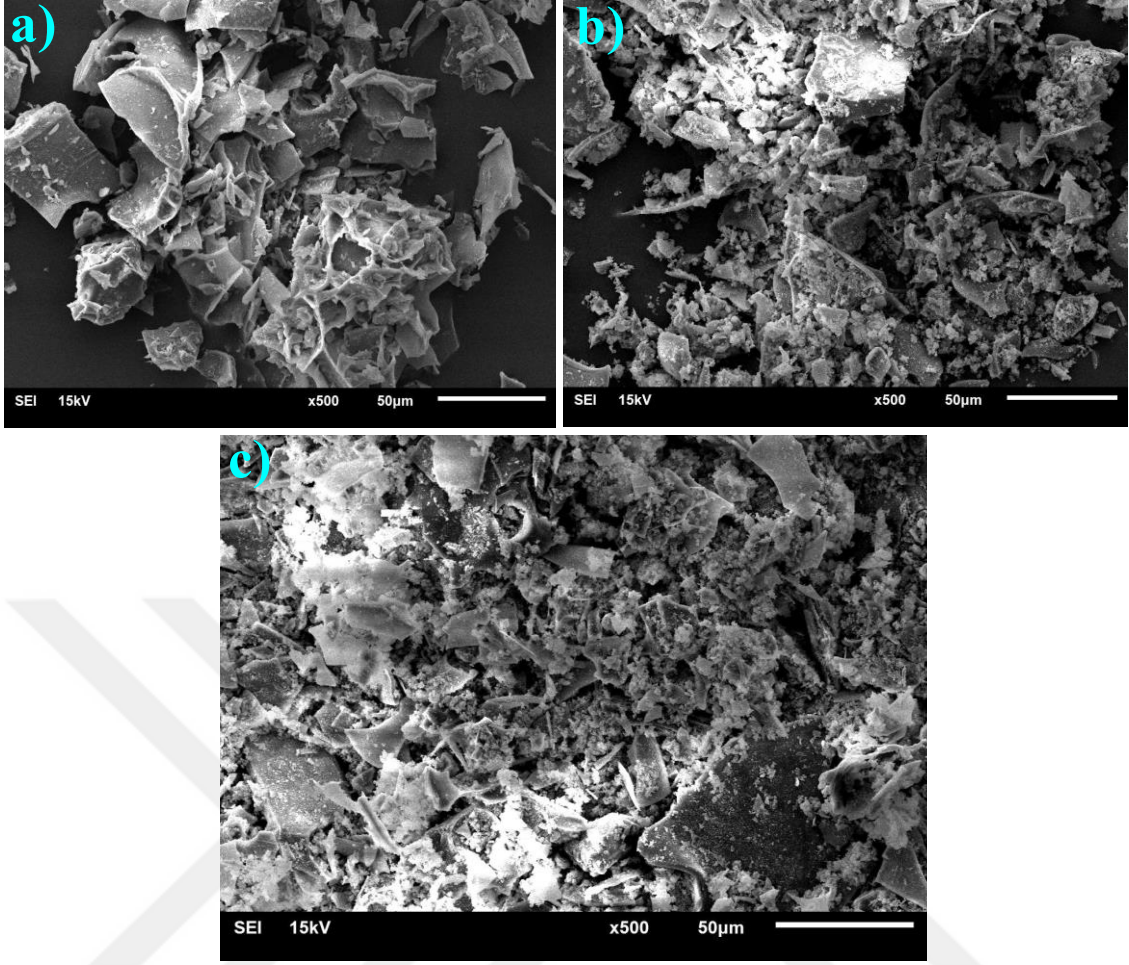
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Perlit-Fe₃O₄, Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Manyetik Nano-Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında üretilen perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentler SEM, EDX, FTIR ve BET analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir.

4.1.1. SEM analizi

Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin SEM görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de yüzey kaplamanın sıralı aşamalarında elde edilen manyetik nano-adsorbent yüzeylerinin SEM mikrograflarında yüzey morfolojisindeki kademeli değişiklikler görülmektedir. Şekil 4.1.a'daki mikrografta sade yaprağımsı ve çubuğumsu morfoloji gözlemlenmektedir. Şekil 4.1.a'da görülen sade yaprağımsı ve çubuğumsu morfoloji, SiO₂ modifikasyonu sayesinde şekil 4.1.b'deki mikrografta üzeri az kar serpilmiş yapraklar ve çubuklar görünümündedir. Şekil 4.1.b'deki bu görünüm, 8-HQ-5-SA modifikasyonu sayesinde Şekil 4.1.c'deki mikrografta sıkı ve yoğun kar serpilmiş yapraklar ve çubuklar görünümünü almıştır. Yüzey kaplamanın sıralı aşamalarında elde edilen manyetik nano-adsorbent yüzey mikrograflarındaki kademeli değişiklikler, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin yüzey modifikasyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin yüzeylerinin SEM mikrograflarında manyetik nano-adsorbentlerin gözeneklilikleri incelendiğinde manyetik nano-adsorbentlerin gözenekli karakterde olduğu sırasıyla gözenekli yapının arttığı anlaşılmaktadır. Gözenekli karakterdeki malzemeler adsorpsiyon çalışmalarına avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.1. Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentlerin SEM görüntüleri

4.1.2. EDX analizi

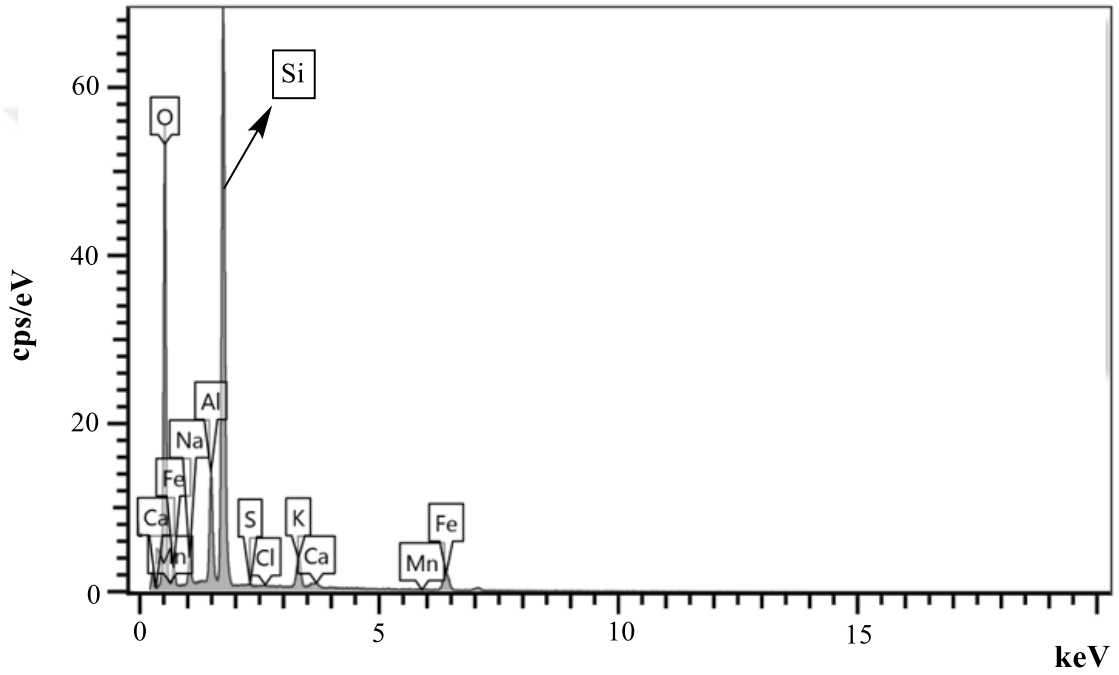
Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin temel element bileşenlerine ait fraksiyonunu temsil eden EDX analizleri sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Şekil 4.2.'deki dağılımda perlit-Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbentin elementel bileşiminde O, Fe, Al, Si, S, Cl, K, Na, Ca ve Mn elementlerin olduğu görülmektedir. Fe elementinin perlit-Fe₃O₄ içinde düzgün bir şekilde dağıldığı görülebilir. Bu dağılımda perlit-Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbentte homojenliğin iyi olduğu anlaşılmaktadır.

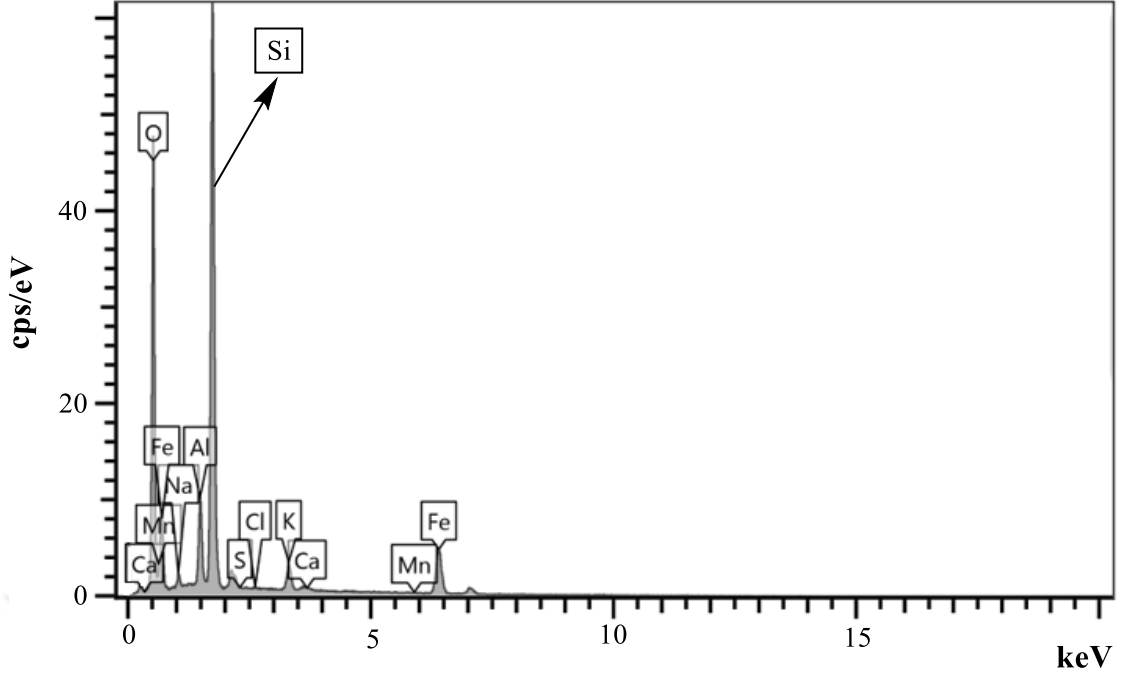
Şekil 4.3.'deki dağılımda perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano-adsorbentin elementel bileşiminde O, Fe, Al, Si, S, Cl, K, Na, Ca ve Mn elementlerin olduğu görülmektedir. Si elementinin perlit-Fe₃O₄@SiO₂ içinde düzgün bir şekilde dağıldığı görülebilir. Bu dağılımda perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano-adsorbentte elementel

homojenliğin biraz azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.2.'e karşılık bu sonuç, silika ile modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

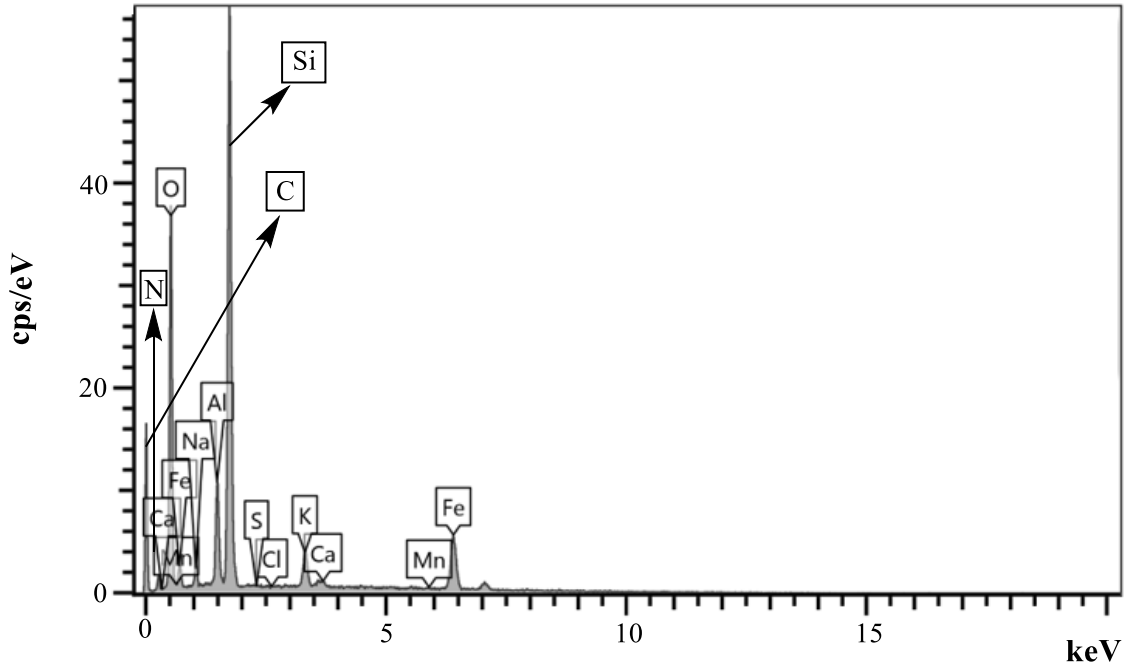
Şekil 4.4.'deki dağılımda perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin elementel bileşiminde O, Fe, Al, Si, Cl, K, Na, Ca, Mn, C, S, N elementlerin olduğu görülmektedir. 8-HQ-5-SA bileşiğinin perlit-Fe₃O₄@SiO₂ içinde düzgün bir şekilde dağıldığı görülebilir. Bu dağılımda perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentte elementel homojenliğin arttığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.3.'e karşılık bu sonuç, 8-HQ-5-SA ile modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Perlit-Fe₃O₄ nano-adsorbentin EDX analizi



Şekil 4.3. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ nano-adsorbentin EDX analizi

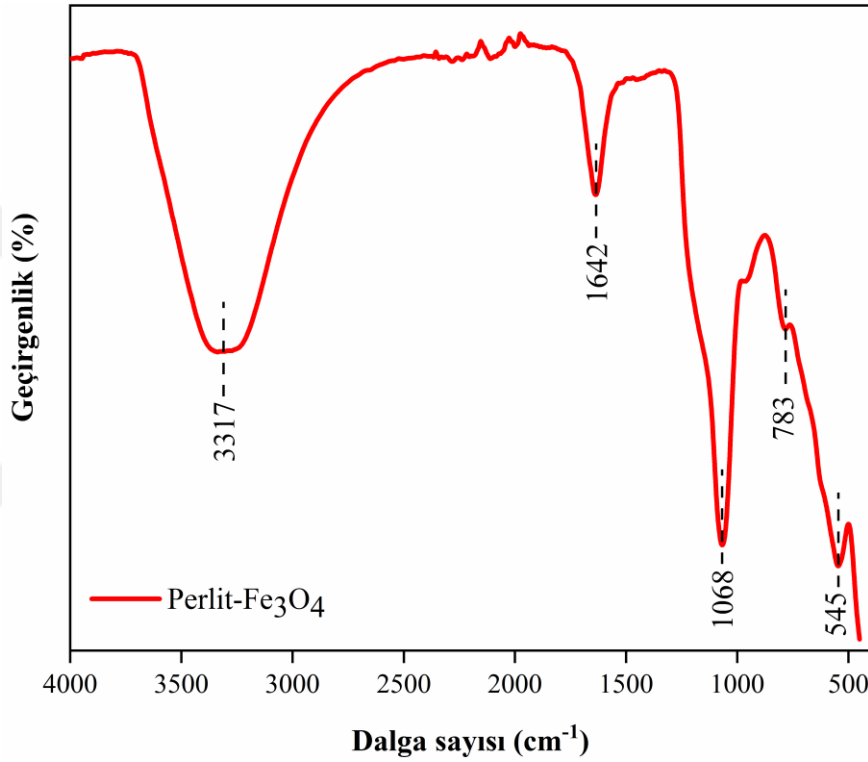


Şekil 4.4. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentin EDX analizi

4.1.3. FTIR analizi

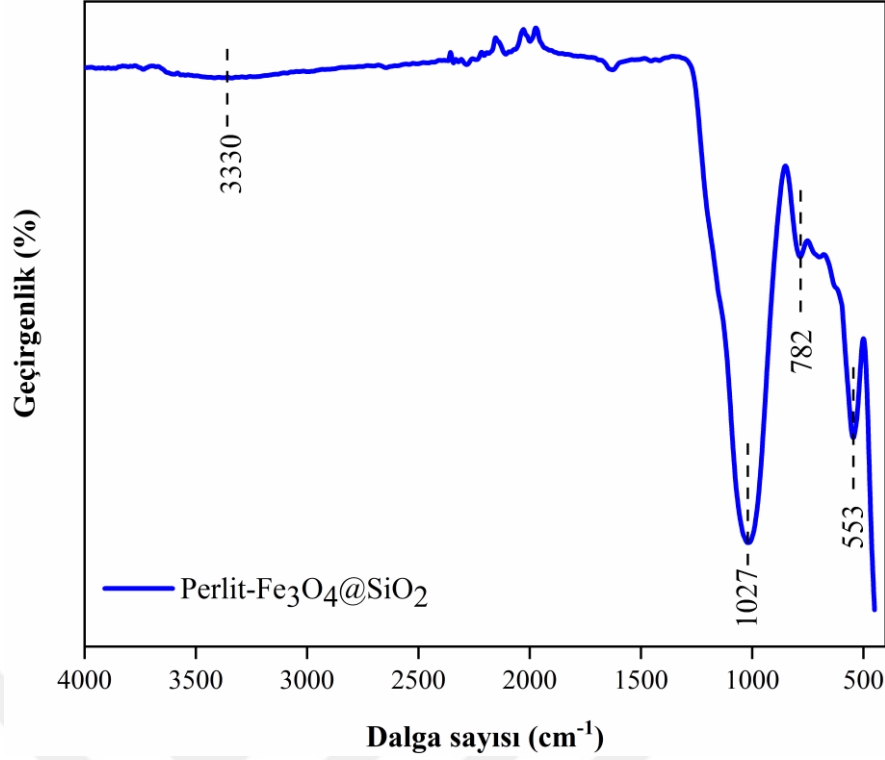
Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Perlit-Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbentin Şekil 4.5'teki FTIR spektrumunda 545 cm⁻¹ civarındaki pik, Fe–O bağına aittir. 783 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağı gösteren simetrik stres piktir. 1068 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağı gösteren asimetrik stres pikidir. 1642 cm⁻¹ civarındaki pik, O–H bağına aittir. 3317 cm⁻¹ civarındaki pik, farklı OH gruplarının (H–OH, Al–OH ve Si–OH) tek bağ gerilme pikidir. Bulgular literatürle uyumludur (Ece ve ark., 2021a; Kutluay ve ark., 2021b; Kutluay ve ark., 2022). FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlar perlit-Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbentin başarıyla üretildiğini göstermektedir.



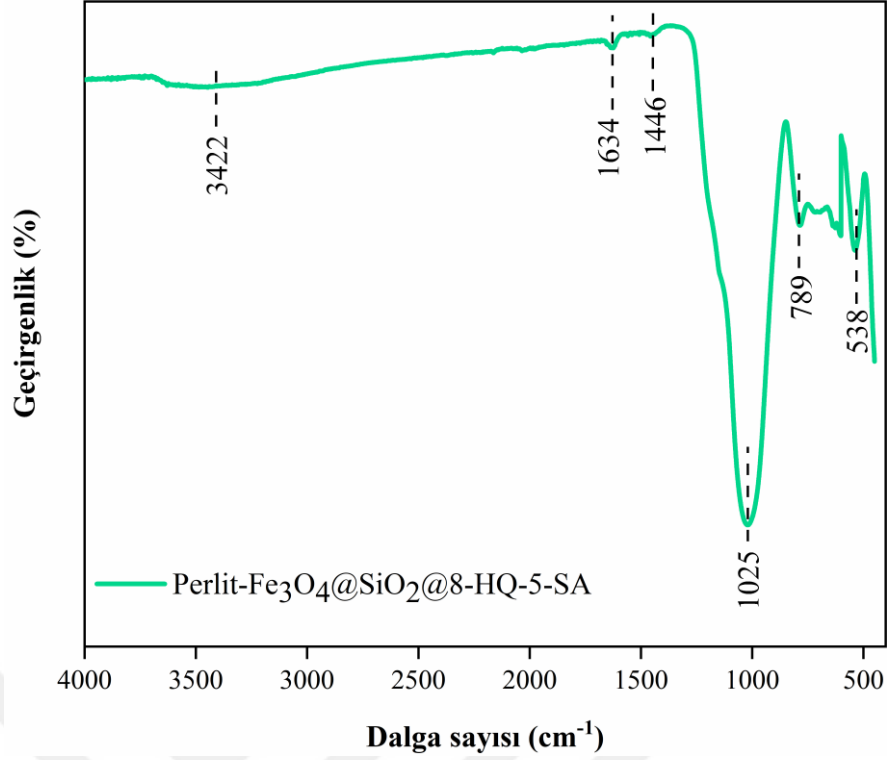
Şekil 4.5. Perlit-Fe₃O₄ nano-adsorbentin FTIR spektrumu

Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano-adsorbentin Şekil 4.6'daki FTIR spektrumunda 553 cm⁻¹ civarındaki pik, Fe–O bağına aittir. 800 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağı gösteren simetrik stres piktir. 1080 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağı gösteren asimetrik stres piktir. 3330 cm⁻¹ civarındaki pik, farklı OH gruplarının (H–OH, Al–OH ve Si–OH) tek bağ gerilme pikidir. Bulgular literatürle uyumludur (Ece ve ark., 2021a; Kutluay ve ark., 2021b; Kutluay ve ark., 2022). FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlar perlit-Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nano-adsorbentin başarıyla üretildiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ nano-adsorbentin FTIR spektrumu

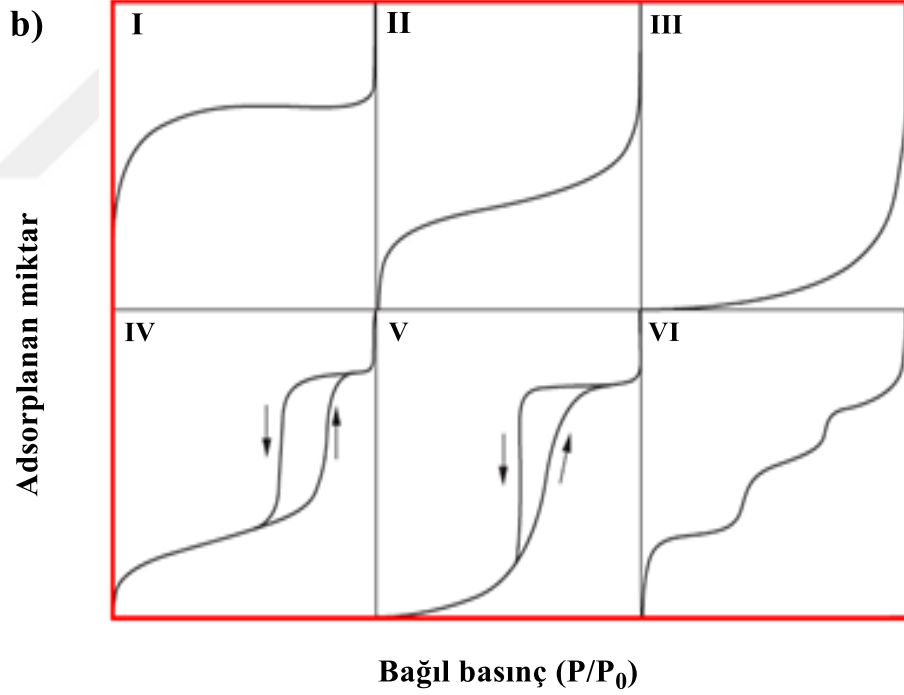
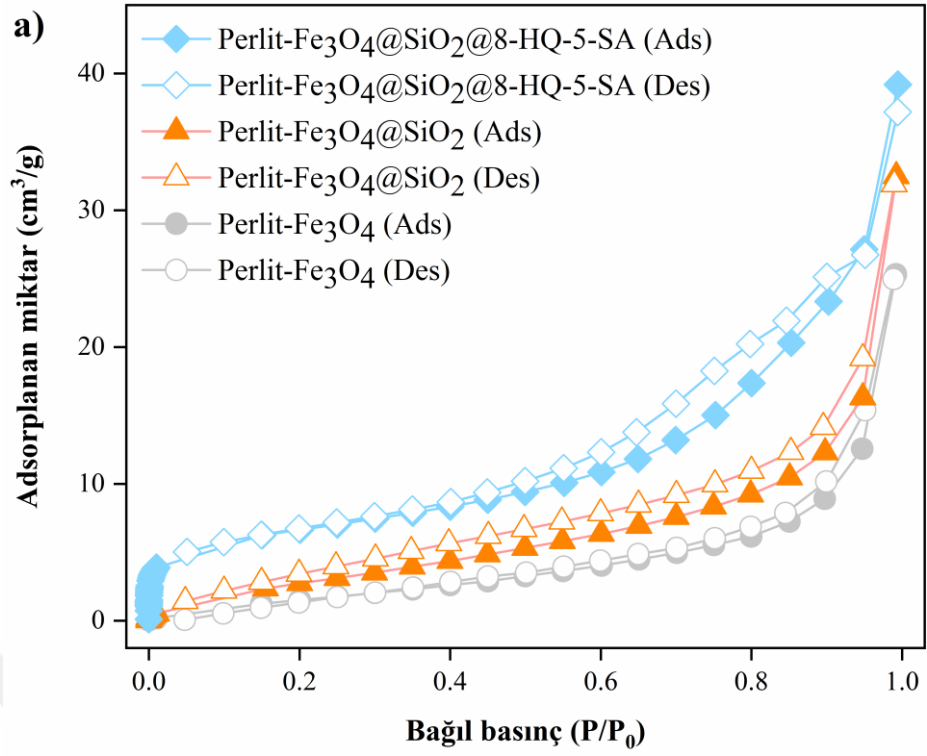
Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin Şekil 4.7'deki FTIR spektrumunda 560 cm⁻¹ civarındaki pik, Fe–O bağına aittir. 800 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağını gösteren simetrik stres piktir. 1080 cm⁻¹ civarındaki pik, Si–O–Si bağını gösteren asimetrik stres pikidir. 1150 cm⁻¹ civarında olması gereken Si-O-C piki ve 1215 ve 1120 cm⁻¹ civarında olması gereken SO₃H piki, 1080 cm⁻¹'de gözlenen keskin Si–O–Si bağı piki nedeniyle örtülmüştür. C=N ve C=C'nin aromatik gerilim titreşim pikleri, yaklaşık 1440 cm⁻¹'de gözükmemektedir. 1635 cm⁻¹'deki pik, NH₂ eğilme pikini göstermektedir. 3330 cm⁻¹ civarındaki pik, farklı OH gruplarının (H–OH, Al–OH ve Si–OH) tek bağ gerilme pikidir. Spektrumda SO₃H grubunun varlığı, OH germe titreşimine atfedilebilen 3400 cm⁻¹'deki güçlü ve geniş pik ile doğrulanmaktadır. 2995 cm⁻¹ civarında beklenen –CH₂ piki, 3314 cm⁻¹ N–H bağlarının stres piki, 3400 cm⁻¹'deki güçlü ve geniş pik tarafından örtülmüştür. Bulgular literatürle uyumludur (Ece ve ark., 2021a; Kutluay ve ark., 2021b; Kutluay ve ark., 2022). FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlar perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin başarıyla üretildiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentin FTIR spektrumu

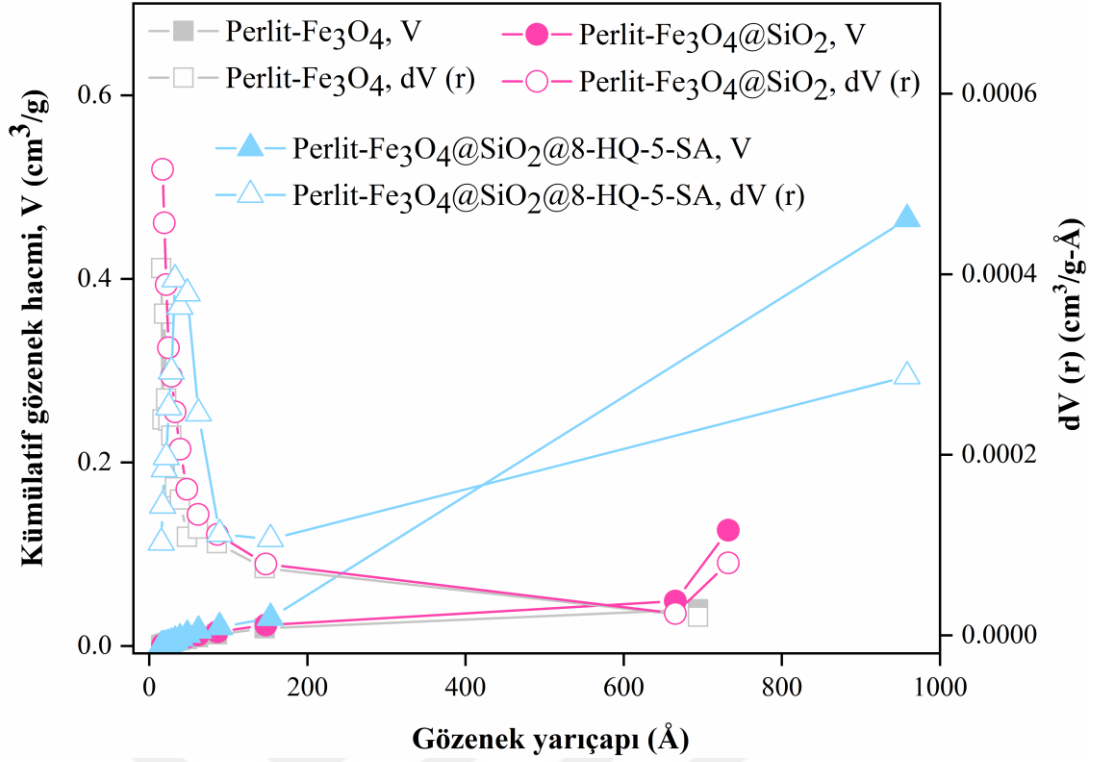
4.1.4. BET analizi

Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.8a'da gösterilmiştir. Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin mezo gözenekli bir malzemenin özelliği olan numunelerin yüzeyi ile nitrojen arasındaki nispeten güçlü etkileşimi temsil eden tip IV histerezis (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) sınıflamasına göre H3 histerezis döngüleri (Şekil 4.8b) sunduğu görülmüştür. Mezo gözenekli malzemeler Tip IV fiziyorpsiyon (adsorpsiyon-desorpsiyon) izotermi verir ve Tip IV izotermi (Cychosz ve Thommes, 2018), pürüzsüz, gözeneksiz bir yüzey üzerinde katman bazında adsorpsiyonu temsil eder. Tip H3 histerezis döngüsü, muhtemelen paralel katmanlar arasındaki yarı şekilli gözeneklerle ilişkili olabilir (Bharath ve ark., 2017).

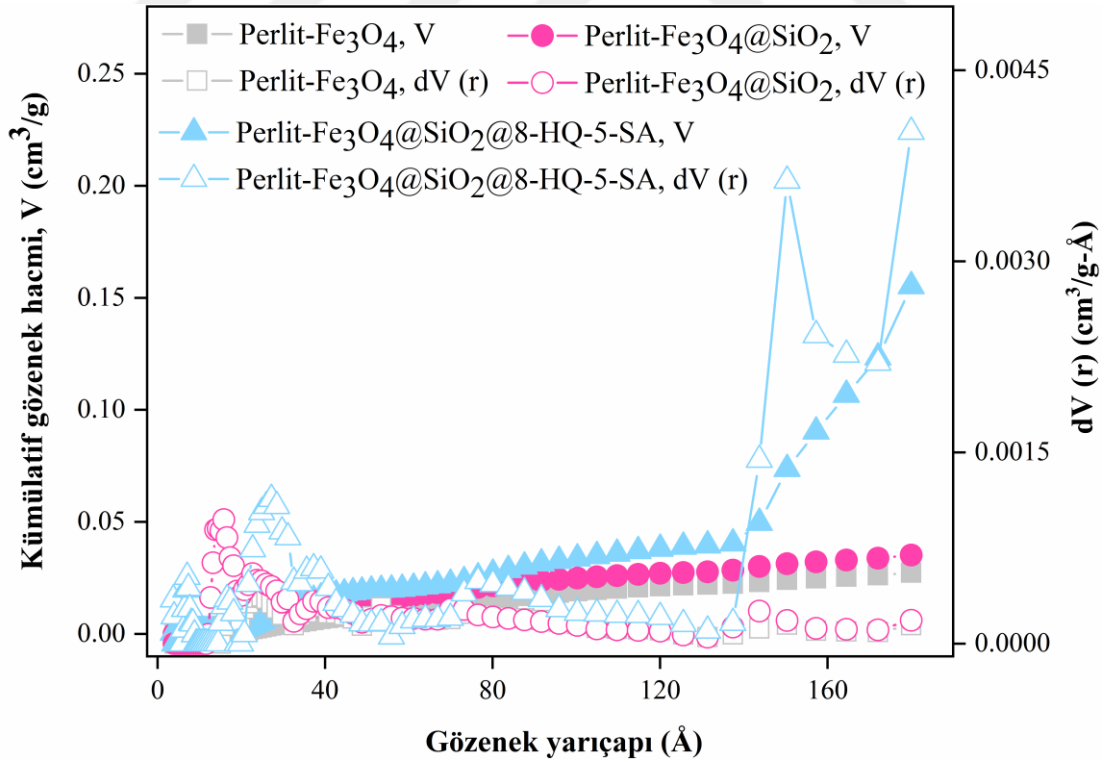


Şekil 4.8. Perlit- Fe_3O_4 , perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ve perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@8\text{-HQ-5-SA}$ nano-adsorbentlerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) ve 77 K'de N_2 adsorpsiyonuna ait farklı histeresis döngüleri (b) (Ece ve Kutluay, 2022).

Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu manyetik nano-adsorbentlerin BET, BJH ve DFT yöntemleri ile hesaplanan dokusal özellikleri ise Tablo 4.1'de sunulmuştur. Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin BET spesifik yüzey alanının sırasıyla 8,09 m²/g, 12,71 m²/g ve 65,11 m²/g olduğu anlaşılmaktadır. Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin yüzey alanlarındaki farklılıklar incelendiğinde perlit-Fe₃O₄ yüzey alanının modifikasyondan etkilendiği anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlarla perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin modifikasyon sebebiyle yüzey alanları artmıştır. Bunun sebebi SiO₂ ve 8-HQ-5-SA sırasıyla malzemeye kabuk olmasıdır. IUPAC gözenekleri boyutlarına göre makro gözenekler (d > 50 nm), mezo gözenekler (2 < d < 50 nm) ve mikro gözenekler (d < 2 nm) olarak üç kategoride sınıflandırır. BJH yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımından, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin gözenek çaplarının mezo gözenekler aralığında olduğu ve ortalama gözenek çapının sırasıyla yaklaşık 9,68 nm, 7,91 nm ve 40,41 nm'ye eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, birim miktarda (1 g) perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin BJH yöntemi ile hesaplanan mezogözenek çaplarına karşılık gelen boş hacimleri sırasıyla 0,04 cm³, 0,05 cm³ ve 0,47 cm³ olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen değerler literatüre uygundur (Zhu ve ark., 2011). Öte yandan, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin DFT yöntemi ile hesaplanan baskın gözenek genişliği sırasıyla 5.54 nm, 3,16 nm ve 35.98 nm olarak bulunmuştur. Birim miktarda (1 g) perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin DFT yöntemi ile hesaplanan baskın gözenek genişliğine karşılık gelen boş hacimlerinin sırasıyla 0,03 cm³, 0,04 cm³ ve 0,16 cm³ olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen değerler literatüre uygundur (Liu ve ark., 2020).



Şekil 4.9. Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentleri için BJH yöntemi kullanılarak hesaplanan gözenek boyut dağılımları



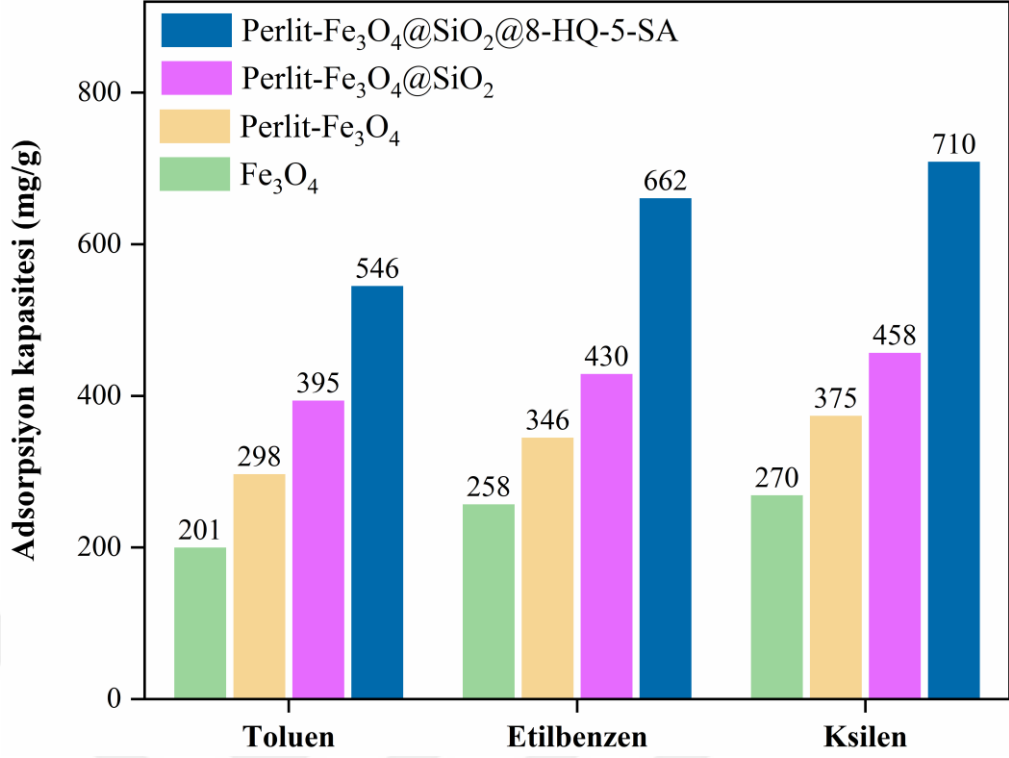
Şekil 4.10. Perlit-Fe₃O₄ (a), perlit-Fe₃O₄@SiO₂ (b) ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA (c) nano-adsorbentleri için DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan gözenek boyut dağılımları

Tablo 4.1. Perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentlerin dokusal özellikleri

Özellikler	Perlit-Fe ₃ O ₄	Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA
Spesifik yüzey alanı (BET) (m ² /g)	8,09	12,71	65,11
Toplam gözenek hacmi (BJH) (cm ³ /g)	0,04	0,05	0,47
Mezogözenek hacmi/fraksiyon (D-R) (cm ³ /g)	0,04/% 100	0,05/% 100	0,47/% 100
Ortalama gözenek çapı (BJH) (nm)	9,68	7,91	40,41
Yüzey alanı (BJH) (m ² /g)	8,61	10,35	19,94
Yüzey alanı (DFT) (m ² /g)	5,07	8,57	18,56
Gözenek hacmi (DFT) (cm ³ /g)	0,03	0,04	0,16
Gözenek genişliği (DFT) (nm)	5,54	3,16	35,98

4.2. Fe₃O₄, Perlit-Fe₃O₄, Perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Nano-Adsorbentleri için Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin için Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentlerin adsorpsiyon kabiliyetlerinin karşılaştırılması Şekil 4.11'de sunulmuştur. Buradaki sonuçlar, Fe₃O₄ manyetik nano-adsorbentin perlit ile desteklenmesi, SiO₂ ile kaplanması ve 8-HQ-5-SA ile işlevselleştirilmesi işleminin, adsorpsiyon kapasitesini kayda değer ölçüde artırmak için oldukça etkili bir strateji olduğunu göstermektedir. Literatürde van der Waals kuvvetine bağlı adsorpsiyon kapasitesinin genellikle yüzey alanındaki artışla doğru orantılı olarak arttığı bildirilmiştir (Kutluay, 2021). Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin yüzey alanı diğer nano-adsorbentlere kıyasla çok yüksek bir değerde olmamasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi diğerlerinden oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durumun olası bir açıklaması, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin kimyasal yapısındaki -NH₂ ve SO₃H fonksiyonel grupların varlığından dolayı adsorpsiyon mekanizmasındaki p-p bağları, elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları gibi etkileşimlerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmasıyla sonuçlanmasıdır (Vellingiri ve ark., 2017; Dashtian ve ark., 2018). Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin test edilen nano-adsorbentler arasında en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması göz önünde bulundurularak, rekabetçi adsorpsiyon, kinetik, izoterm ve tekrarlanabilirlik çalışmaları perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbenti üzerinden yürütülmüştür.



Şekil 4.11. Toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyonu için Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄, perlit-Fe₃O₄@SiO₂ ve perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

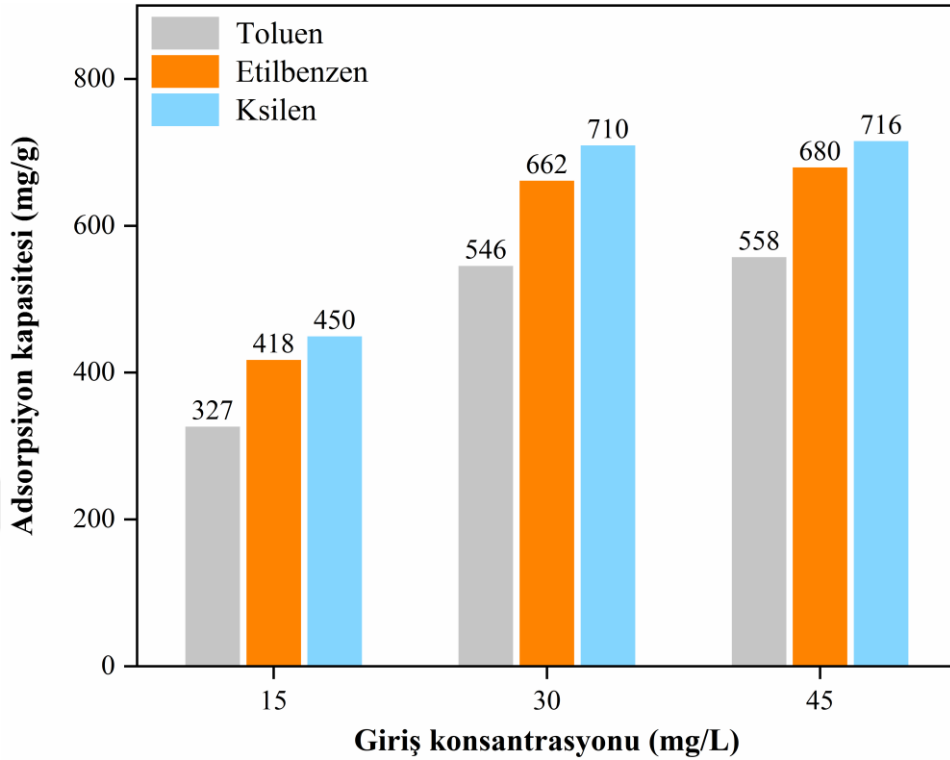
4.3. Tek ve Çok Bileşenli Sistemlerde Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyonu

Birçok endüstriyel akıntı (örneğin, ilaç, gıda işleme, petrokimya, ulaşım, otomobil, tekstil ve solvent/temizlik ürünleri) seyreltik bir karışık akışta çok sayıda UOB üretir. Daha önce yayınlanmış literatüre göre, karışık bir UOB kirleticinin adsorpsiyon davranışı genellikle tek tek UOB bileşiklerinin deneysel verileri (adsorpsiyon davranışı) kullanılarak tahmin edilmiştir. Bununla birlikte, çok az çalışmada, ikili karışımların adsorpsiyonu, özellikle düşük konsantrasyonlarda araştırılmıştır (Maitlo ve ark., 2019). Bu nedenle, bu tez çalışmasında, tek ve çok bileşenli buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti üzerine rekabetçi adsorpsiyon davranışı değerlendirilmiştir.

Toluen, etilbenzen ve ksilenin farklı giriş konsantrasyonlarına (15, 30 ve 45 mg/L) bağlı olarak tek, iki ve üç bileşenli sistemlerde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Şekil 4.12, Şekil 4.13-4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

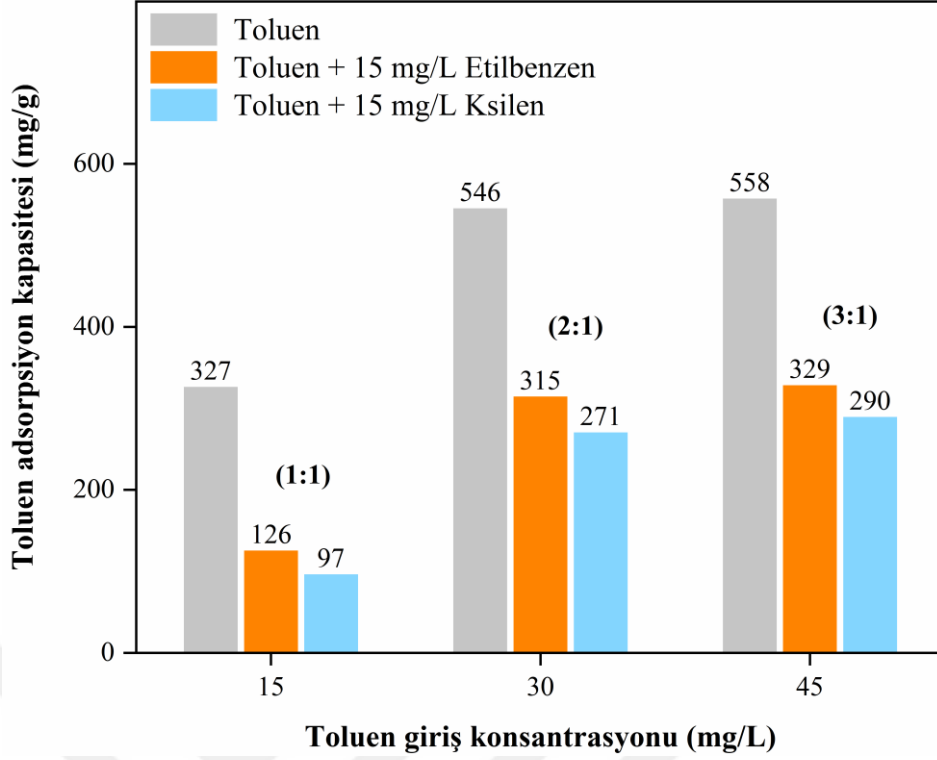
Toluen, etilbenzen ve ksilenin Şekil 4.12'de sunulan tek bileşenli sisteminde, 15, 30 ve 45 mg/L giriş konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin, toluen

için sırasıyla 327, 418 ve 450 mg/g; etilbenzen için sırasıyla 546, 662 ve 710 mg/g; ve ksilen için sırasıyla 558, 680 ve 716 mg/g olduğu belirlenmiştir.



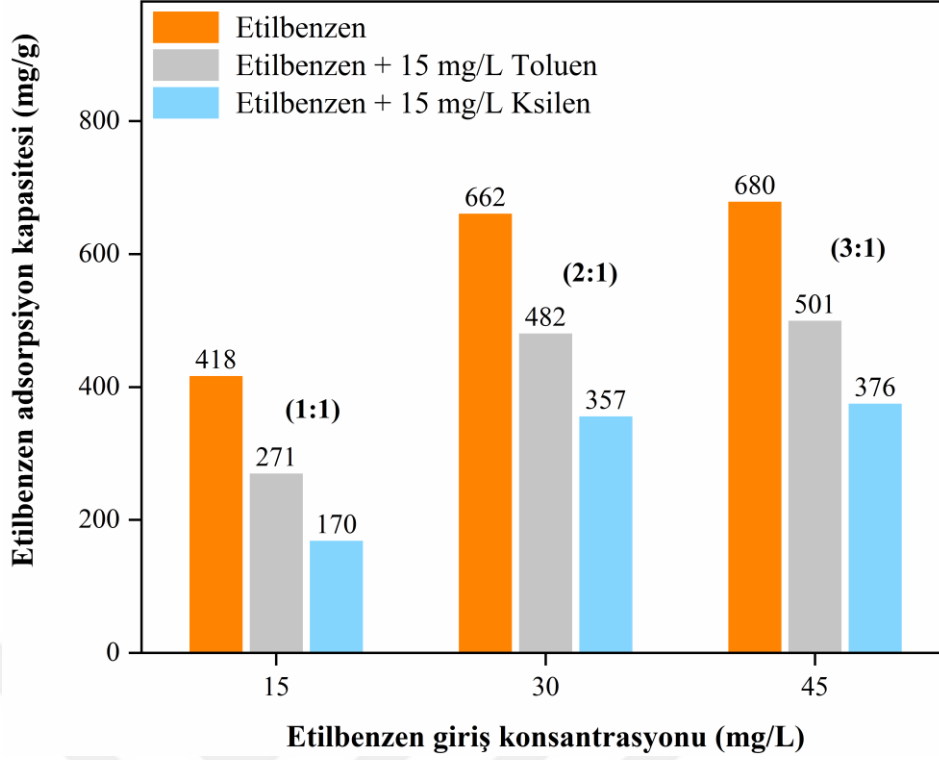
Şekil 4.12. Tek bileşenli bir sistemde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasiteleri

Toluenin Şekil 4.13'te gösterilen iki bileşenli (toluen-etilbenzen ve toluen-ksilen) sistem sonuçları tek bileşenli sistem ile karşılaştırıldığında, toluen adsorpsiyon kapasitesininin, 15 mg/L toluen + 15 mg/L etilbenzen ve 15 mg/L toluen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %61 ve %70 azaldığı; 30 mg/L toluen + 15 mg/L etilbenzen ve 30 mg/L toluen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %42 ve %50 azaldığı; ve 45 mg/L toluen + 15 mg/L etilbenzen ve 45 mg/L toluen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %41 ve %48 azaldığı kaydedilmiştir. Toluenin adsorpsiyon kapasitesinde görülen bu azalış adsorpsiyon bölgeleri için etilbenzen ve ksilenin toluen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir (Batur ve Kutluay, 2022; Ece ve Kutluay, 2022).



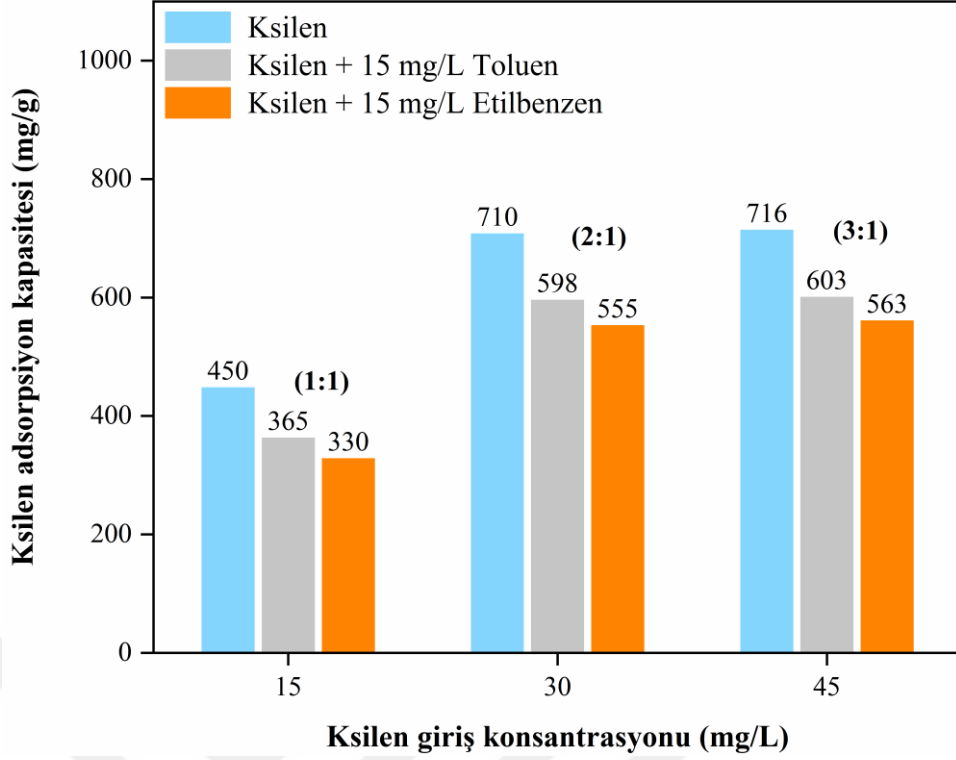
Şekil 4.13. İki bileşenli bir sistemde toluenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi

Benzer şekilde, etilbenzenin Şekil 4.14’te sunulan iki bileşenli (etilbenzen-toluen ve etilbenzen-ksilen) sistem sonuçları tek bileşenli sistem ile karşılaştırıldığında, etilbenzen adsorpsiyon kapasitesininin, 15 mg/L etilbenzen + 15 mg/L toluen ve 15 mg/L etilbenzen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %35 ve %59 azaldığı; 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %27 ve %46 azaldığı; ve 45 mg/L etilbenzen + 15 mg/L toluen ve 45 mg/L etilbenzen + 15 mg/L ksilen için sırasıyla %26 ve %45 azaldığı gözlenmiştir. İki bileşenli olarak etilbenzen-toluen karışımında, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen düşük sayılabilecek azalış adsorpsiyon bölgeleri için etilbenzenin toluen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir. Öte yandan, etilbenzen-ksilen iki bileşenli sisteminde, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen önemli azalış ise adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini işaret etmektedir (Maitlo ve ark., 2019).



Şekil 4.14. İki bileşenli bir sistemde etilbenzenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi

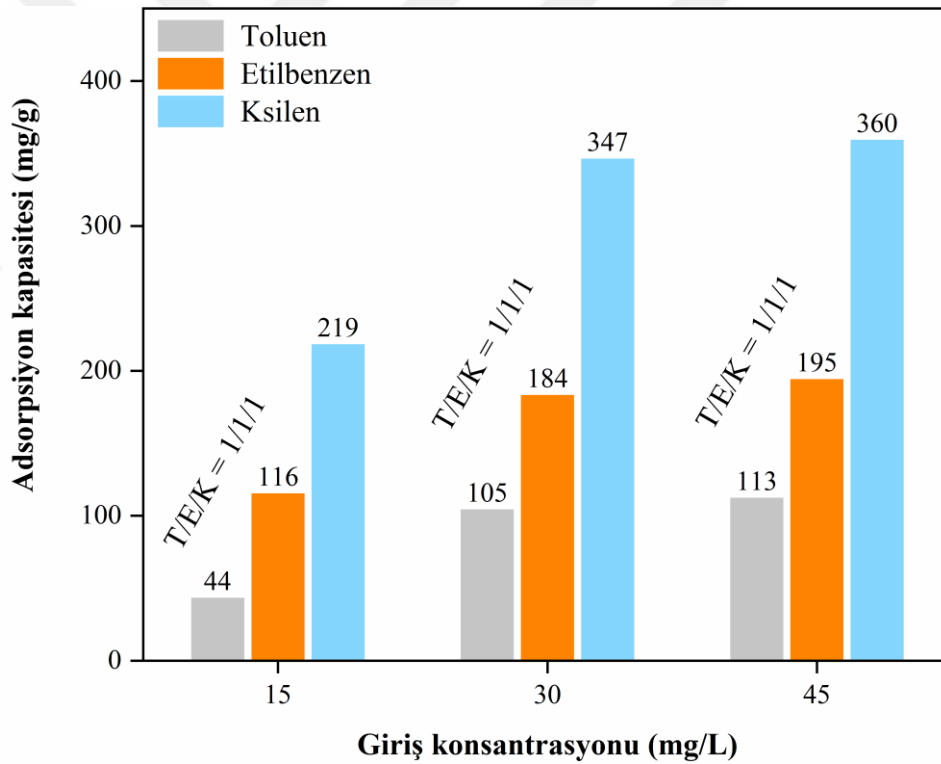
Ayrıca, ksilenin Şekil 4.15'te verilen iki bileşenli (ksilen-toluen ve ksilen-etilbenzen) sistem sonuçları tek bileşenli sistem ile karşılaştırıldığında, ksilen adsorpsiyon kapasitesininin, 15 mg/L ksilen + 15 mg/L toluen ve 15 mg/L ksilen + 15 mg/L etilbenzen için sırasıyla %19 ve %27 azaldığı; 30 mg/L ksilen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L ksilen + 15 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %22 azaldığı; ve 45 mg/L ksilen + 15 mg/L toluen ve 45 mg/L ksilen + 15 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %21 azaldığı belirlenmiştir. Hem ksilen-toluen hem de ksilen-etilbenzen iki bileşenli sistemlerde, ksilen adsorpsiyon kapasitesi önemsiz sayılabilecek bir azalış ile tutarlı kalmıştır. Bu davranış, adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin toluen ve etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyeti gerçeğine atfedilebilir (Maitlo ve ark., 2019).



Şekil 4.15. İki bileşenli bir sistemde ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi

Toluen, etilbenzen ve ksilenin Şekil 4.16’da sunulan üç bileşenli sistemdeki adsorpsiyon kapasiteleri, 15 mg/L giriş konsantrasyonu (T/E/K = 1/1/1) için sırasıyla 44, 116 ve 219 mg/g; 30 mg/L giriş konsantrasyonu (T/E/K = 1/1/1) için sırasıyla 105, 184 ve 347 mg/g ve 45 mg/L giriş konsantrasyonu (T/E/K = 1/1/1) için ise sırasıyla 113, 195 ve 360 mg/g bulunmuştur. Üç bileşen sistemde elde edilen rekabetçi adsorpsiyon kapasitelerinin tek bileşen sistemdekinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu proseste, üç bileşenli olarak buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilen, adsorbentin yüzeyine ulaştığında, en kuvvetli adsorbe edilen ksilen, zayıf şekilde adsorbe edilen etilbenzenin yerini alarak tercihen adsorbent üzerinde tutulur ve etilbenzen, en zayıf şekilde adsorbe edilen toluenin yerini alarak adsorbent üzerinde tutulur. Dolayısıyla, Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin adsorpsiyon kabiliyeti, tek bileşenli sistemdeki adsorpsiyon ile uyumlu olarak, üç bileşenli sistemde ksilen > etilbenzen > toluen sırasını takip etmiştir. Bu değerlendirmeler, belirli bir adsorbent ile ilişkili olarak buhar fazındaki farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için önemli bir kanıt niteliğindedir.

Sonuç olarak, tek bileşenli sistem ile karşılaştırıldığında, iki ve üç bileşenli sistemlerde, giriş konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin oldukça farklı rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çok bileşenli sistemdeki her bileşenin adsorpsiyon kapasitesi, tek bileşen sistemdekinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, çok bileşenli sistemde ksilenin adsorpsiyon kapasitesinin, hem toluen hem de etilbenzeninkinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu bulgular, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbentin ksilen için adsorpsiyon seçiciliğinin toluen ve etilbenzeninkinden daha yüksek olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, tek, iki ve üç bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyon kapasitelerinde gözlenen ksilen > etilbenzen > toluen sıralaması, toluen, etilbenzen ve ksilenin sahip olduğu farklı molekül ağırlıkları, metil grupları ve fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjileri ile açıklanabilir (Zhang ve ark., 2017; Zhu ve ark., 2020b).



Şekil 4.16. Üç bileşenli bir sistemde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ üzerine rekabetçi adsorpsiyon kapasiteleri

4.4. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyon Mekanizmalarının Açıklanması

Gözeneklerin büyük hacmi, bolluğu ve boyutu (genişlik, kalınlık ve uzunluk) göz önüne alındığında, buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin küçük moleküler boyutları nedeniyle adsorbentın gözeneklerine erişmek kolay bir süreçtir. Adsorpsiyon, aktivasyon/modifikasyon yöntemleri ile ilgilidir ve fiziksel ve kimyasal işlemlerle kontrol edilebilir. Bir adsorbentın yüzeyinin kimyasal fonksiyonel grupları, adsorpsiyonun yetenek ve davranışlarından sorumludur. Mevcut yüzey fonksiyonel grupları, yüzey kimyasını yönetir. Bu gruplar, adsorbat ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki afiniteye bağlı olarak toluen, etilbenzen ve ksilenin nano-adsorbent yüzeyine bağlanmasına katkıda bulunduğu değerlendirilebilir (Kutluay, 2021). Öte yandan üretilen manyetik nano-adsorbentın çok yüksek olmayan spesifik yüzey alanına rağmen, oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorbe edilen toluen, etilbenzen ve ksilenin yapısına bağlı olarak adsorbentın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra adsorban-adsorbat ilişkisi ile ilişkilendirilebilir (Kim ve ark., 2020; Zhu ve ark., 2020a).

Rekabetçi adsorpsiyon mekanizmada pek çok faktörün rol aldığı bilinmektedir. Buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin üç bileşenli sisteminde, her bir bileşenin sahip olduğu fiziksel özellik, kimyasal özellik, afinite, dipol moment (ksilen > etilbenzen > toluen), kaynama noktası (ksilen > etilbenzen > toluen) ve molekül ağırlığı (ksilen = etilbenzen > toluen) gerçekleşen rekabetçi adsorpsiyon mekanizmasında önemli faktörlerdir. Moleküller arası çekim (Van der Waals kuvveti), spesifik yüzey alanı, gözenek yapısı ve hacim adsorbentın fiziksel özelliğini belirler. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir süreçtir. Adsorbent yüzeyinin sahip olduğu fonksiyonel gruplar adsorbentın kimyasal özelliğini belirler. Adsorpsiyon sürecinde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda gerçekleşebilir. Güçlü afiniteye sahip bileşen, adsorbent sahasında zayıf afiniteye sahip bileşenden daha fazla yer işgal eder. Yüksek kaynama noktası ve molekül ağırlığa sahip olan bileşen adsorpsiyonda daha yüksek adsorpsiyon afinitesi gösterir. Ksilen iki metil grubuna, etilbenzen bir etil grubuna ve toluen bir metil grubuna sahiptir. Metil grubu elektron vericidir. Halkaya elektron zenginliği sağlar. Elektron verici grupların pozitif indüktif etkisi (ksilen > etilbenzen > toluen) vardır. Halkayı aktive edip daha reaktif olmasını sağlar. Halkada bulunan π -elektronları, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentın π -elektronları açısından zengin bölgeleriyle π - π etkileşimi yaptığı varsayılmaktadır. Bununla beraber halkada bulunan hidrojenlerle

perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentte bulunan oksijenler arasında hidrojen bağları gerçekleşmiş olabilir. Halkadaki metil grubu artıkça hidrojen sayısı artacağından, metil grubu fazla olan halka daha fazla hidrojen (ksilen > etilbenzen > toluen) bağı yapmaktadır. Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbenti ile buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilen etkileşiminde ayrıca elektron bulutları sebebiyle elektrastatik etkileşimin (ksilen > etilbenzen > toluen) olduğu da söylenebilir (Kim ve ark., 2020; Zhu ve ark., 2020a).

4.5. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Üzerine Adsorpsiyon Kinetiği

Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesinde kinetik davranışı değerlendirmek için reaksiyon temelli (psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece) ve difüzyon temelli (partikül içi difüzyon, Boyd film difüzyon ve kütle transfer) kinetik modeller kullanılmıştır. Kinetik parametreleri elde etmek için, bir dizi kırılma noktasının ölçüldüğü perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA nano-adsorbentin dinamik adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki temas süresinin etkisi hesaplanmıştır. Kinetik model parametreleri, 30 mg/L UOB (toluen, etilbenzen ve ksilen) giriş konsantrasyonu, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı temas süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika) koşulları altında elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.17, tek ve çok bileşenli sistemlerde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece kinetik modeller ile uyumunu göstermektedir. En küçük kareler regresyonu ile hesaplanan reaksiyon temelli kinetik model sonuçları Tablo 4.2'de listelenmiştir. Tablo 4.2'ye göre, psödo-birinci-derece modelin R² değerleri psödo-ikinci-derece modelinkinden nispeten daha yüksektir ve psödo-birinci-derece model aracılığıyla hesaplanan q_e deneysel verilere daha yakındır, bu da fiziksel adsorpsiyonun adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynadığını gösterir (Ma ve ark., 2021). Psödo-ikinci-derece model ile karşılaştırıldığında, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerinde toluen, etilbenzen ve ksilen adsorpsiyon prosesleri, psödo-birinci-derece modeli ile daha iyi tanımlanabilir.

Adsorpsiyon kinetiğini kontrol eden proses mekanizmasının derinlemesine bir kavrayışını sağlamak için adsorbentlerin adsorpsiyon davranışını tahmin etmede

kullanılan reaksiyon temelli kinetik modeller yetersiz kalmaktadır (Kudahi ve ark., 2017). Bu nedenle, kinetik verilere dayalı perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti aracılığıyla buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin difüzyon prensibini araştırmak ve hız kontrol adımlarını analiz etmek için partikül içi difüzyon, Boyd film difüzyon ve kütle transfer modelleri uygulanmıştır. Şekil 4.18, difüzyon temelli kinetik model grafiklerini göstermektedir. En küçük kareler regresyonu ile hesaplanan difüzyon temelli kinetik model sonuçları Tablo 4.2’de listelenmiştir.

Şekil 4.18a’da gösterildiği gibi, tek ve çok bileşenli sistemlerde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonu prosesine ait partikül içi difüzyon kinetik model eğrileri, difüzyon mekanizmasını açıklamak için üç difüzyon aşamasına ayrılabilir: dış yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon ve mezo-makro gözenek difüzyonu. Dış yüzey adsorpsiyonu, moleküllerin yığın fazdan adsorbent yüzey alanına difüzyonunu gösterir. Partikül difüzyonu, moleküllerin yüzeyden iç gözeneklere difüzyonunu temsil eder. Mikro gözenekler adsorbentle doldurulduğundan mezo-makropor difüzyonu meydana gelir ve bu da en yavaş adsorpsiyon hızına neden olur. İkinci aşamanın grafiği orijinden geçmediğinden, partikül içi difüzyon aşaması toluen, etilbenzen ve ksilen adsorpsiyonu için tek işletim faktörü değildir ve muhtemelen diğer faktörler de adsorpsiyon prosesinde etkilidir (Ma ve ark., 2021; Batur ve Kutluay, 2022; Ece ve Kutluay, 2022).

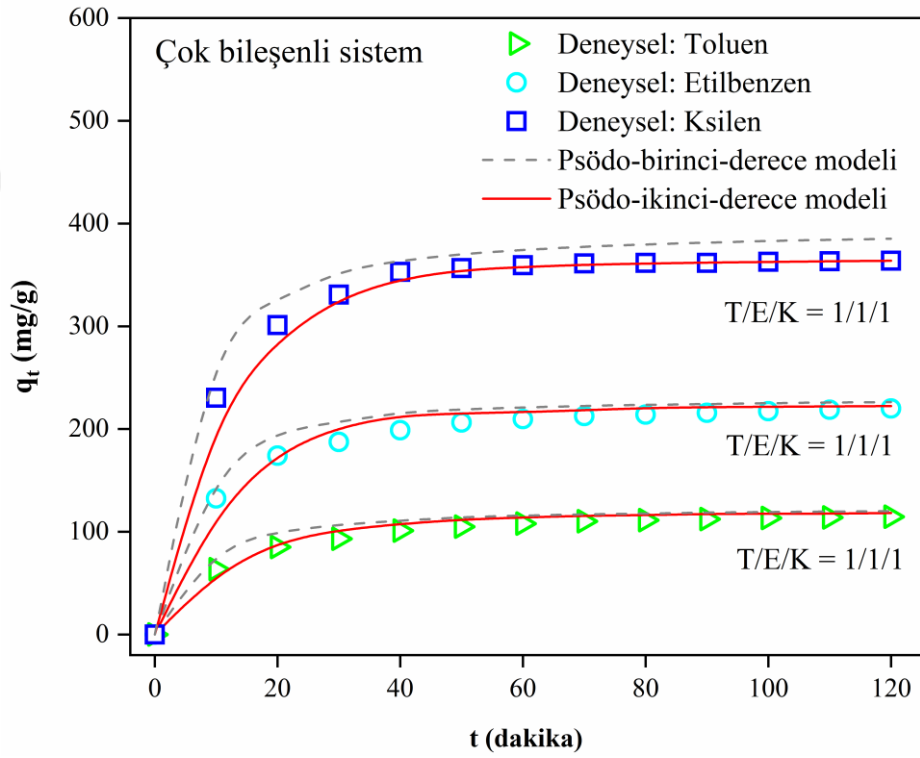
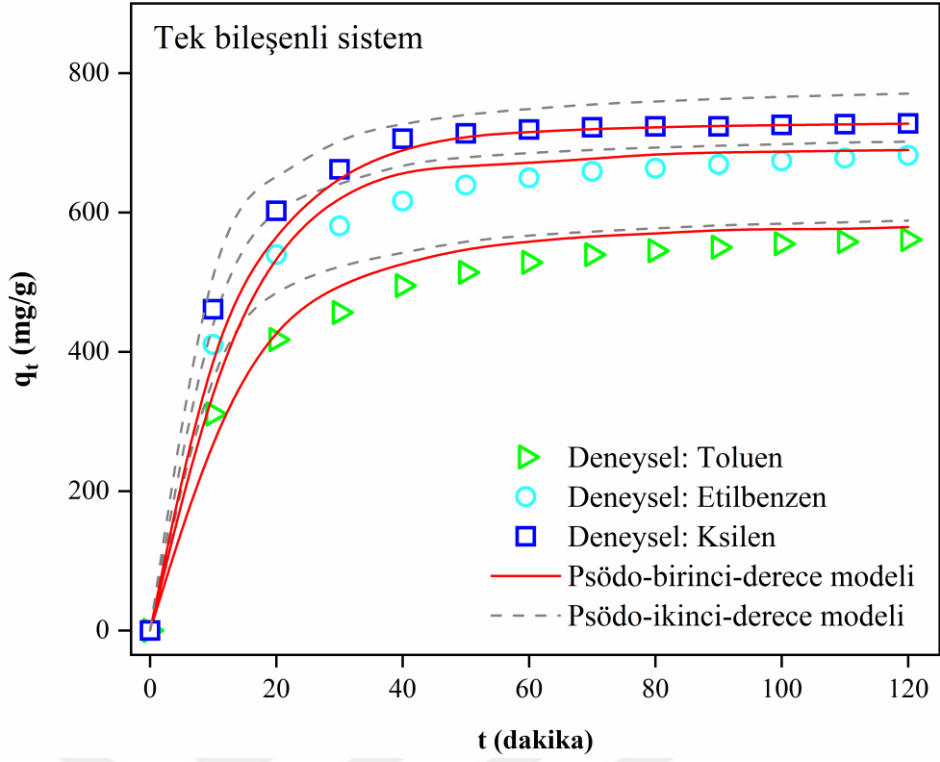
Tek ve çok bileşenli sistemlerde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyon proseslerinin iç difüzyon tarafından mı yoksa dış difüzyon tarafından mı kontrol edildiğini ayırt etmek için, kinetik veriler, Boyd film difüzyon modeli kullanılarak ayrıca analiz edilmiştir. Şekil 4.18b, Boyd film difüzyon çizimlerini göstermektedir. Boyd film difüzyon çizimlerinin lineer olmadığı ve orijinden geçmediği görülmektedir. Bu da partikül içi difüzyonun perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine toluen, etilbenzen ve ksilen adsorpsiyonu için hız sınırlayıcı adım olmadığını, dış difüzyon, partikül içi difüzyon ve kimyasal reaksiyonun bir kombinasyonunun transferin ana mekanizması olabileceğini düşündürmektedir (Wang ve ark., 2018).

Tek ve çok bileşenli sistemlerde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunda en etkili kütle transfer faktörünü belirlemek için kütle transfer modeli uygulanmıştır. Şekil 4.18c, Şekil 4.18d ve Şekil 4.18e sırasıyla genel kütle transfer ($[k_{La}]_g$), dış (film) kütle transfer ($[k_{La}]_f$) ve iç kütle transfer ($[k_{La}]_d$) faktörlerinin $C_{çıkış}/C_{giriş}$ (%)’e karşı değişimini göstermektedir. $C_{çıkış}/C_{giriş}$

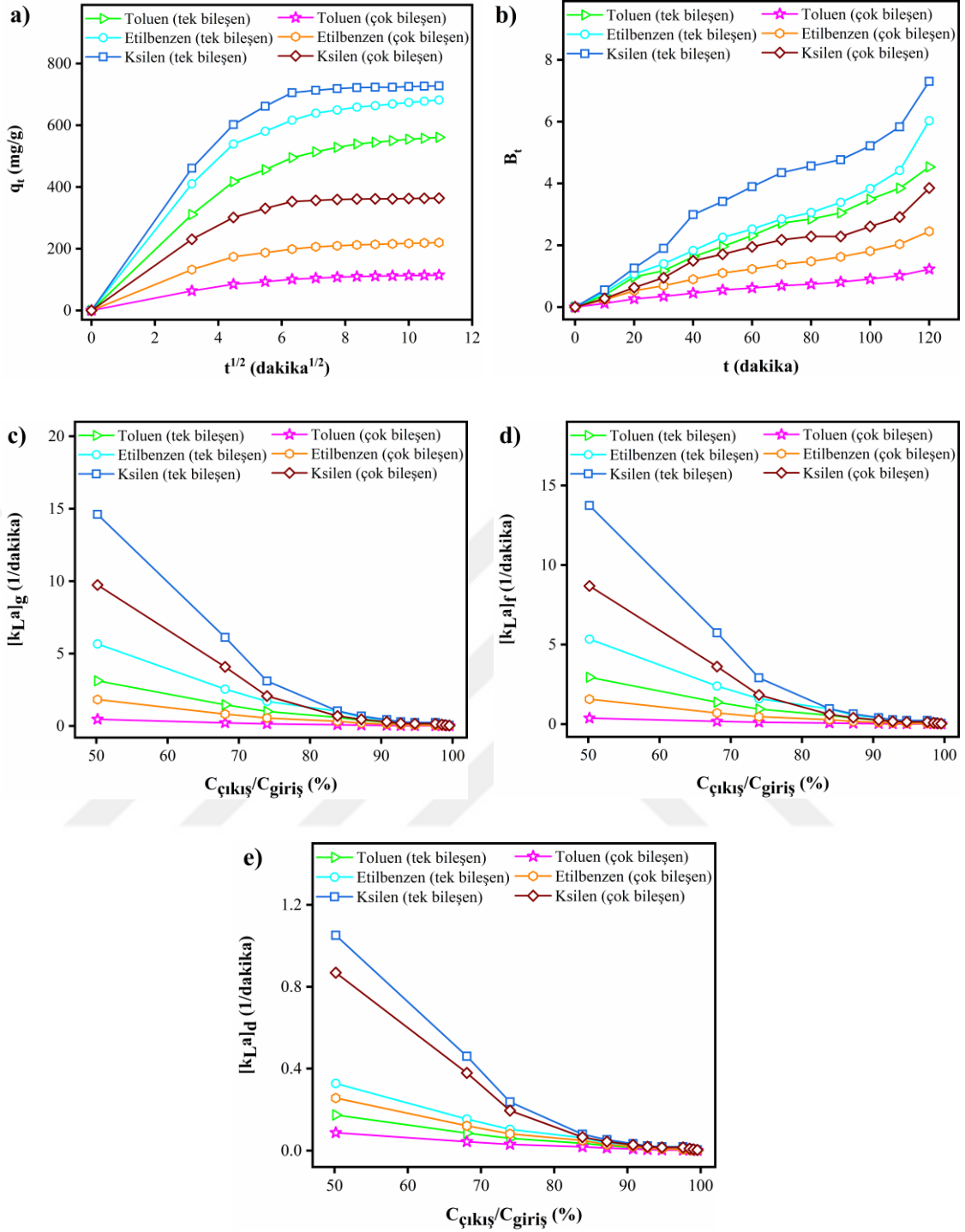
(%) değerlerinin artışına bağlı olarak (denge durumuna doğru) genel kütle transfer, dış kütle transfer ve iç kütle transfer faktörlerin hızının azaldığı görülebilir. Özellikle %80 oranından sonra bu faktörlerin hızının fazla değişmediği ve adsorpsiyon prosesinde dengeye ulaşıldığı söylenebilir. Kütle transfer faktörleri toluen < etilbenzen < ksilen sırasını takip etmiştir. Ayrıca, toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunda genel kütle transfer faktörünün en etkili faktör olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun reaksiyon- ve difüzyon-temelli kinetik model sonuçları

Kinetik modeller/ Parametreler	Tek bileşenli sistem			Çok bileşenli sistem		
	Toluen	Etilbenzen	Ksilen	Toluen	Etilbenzen	Ksilen
Reaksiyon-temelli modeller						
Psödo-birinci-derece modeli						
q _e (mg/g)	561,20	680,23	764,31	114,52	200,07	379,22
k ₁ (1/dakika)	0,078	0,091	0,089	0,014	0,026	0,042
R ²	0,998	0,994	0,995	0,997	0,996	0,993
Psödo-ikinci-derece modeli						
q _e (mg/g)	606,39	703,36	844,21	123,75	250,76	419,65
k ₂ (g/dakika/mg)	4,2×10 ⁻⁴	6,5×10 ⁻⁴	4,1×10 ⁻⁴	0,8×10 ⁻⁴	1,9×10 ⁻⁴	1,9×10 ⁻⁴
R ²	0,9594	0,961	0,948	0,957	0,968	0,964
Difüzyon-temelli modeller						
Partikül içi difüzyon modeli						
k _{id} (mg/g/dakika ^{1/2})	44,61	51,67	56,89	9,11	15,19	25,88
C	148,86	204,73	263,88	30,48	60,22	137,02
R ²	0,827	0,778	0,750	0,829	0,781	0,763
Kütle transfer modeli						
B (mg/g)	118,42	220,28	304,46	24,17	71,06	152,23
β (g/dakika/mg)	0,0103	0,009	0,0104	0,0506	0,0305	0,0209
R ²	0,954	0,931	0,829	0,948	0,930	0,827



Şekil 4.17. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@8\text{-HQ-5-SA}$ üzerine adsorpsiyonunun psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece kinetik modeller ile uyumu



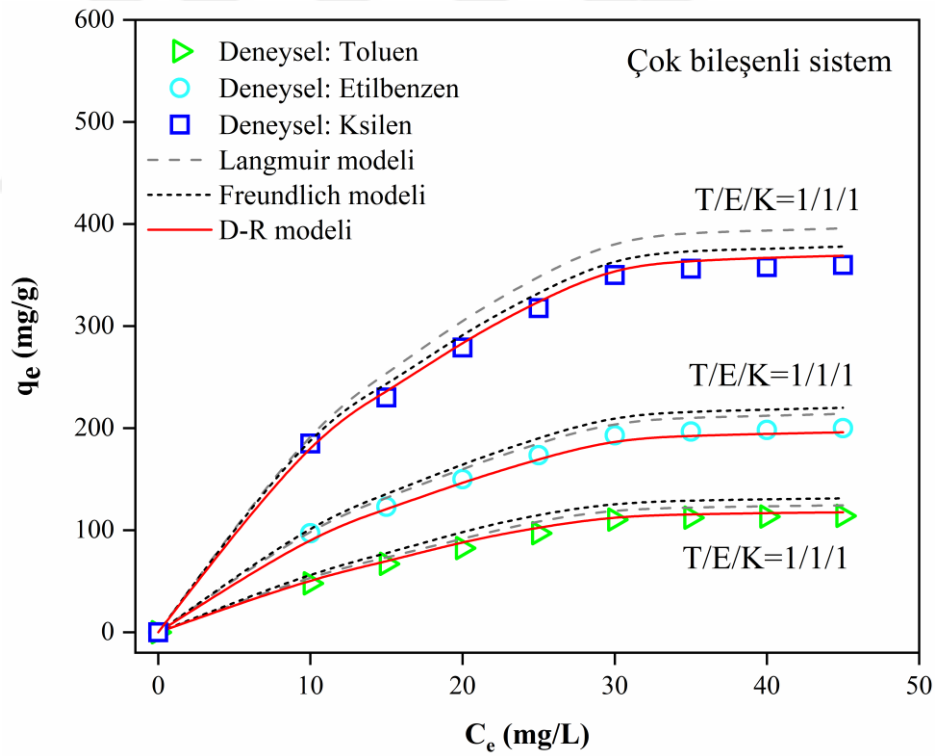
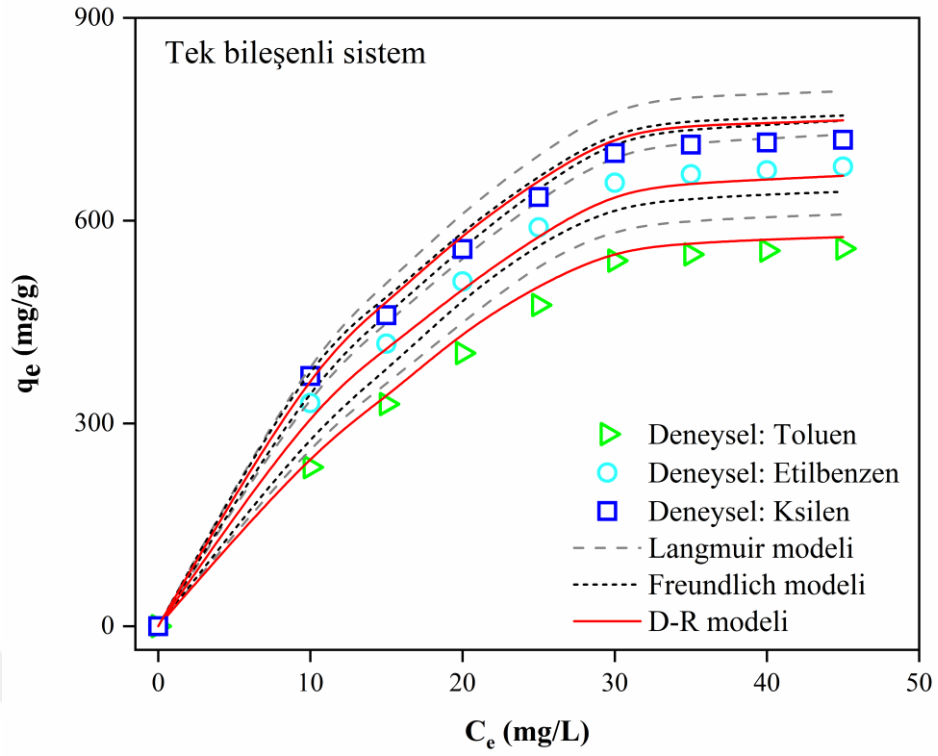
Şekil 4.18. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonu için uygulanan partikül içi difüzyon (a), Boyd film difüzyon (b) ve kütle transferi ($[k_L a]_g$ (genel kütle transfer faktörü) (c), $[k_L a]_f$ (film (dış) kütle transfer faktörü) (d) ve $[k_L a]_d$ (gözenekli difüzyon faktörü veya iç kütle transfer faktörü) (e) kütle transfer faktörlerinin varyasyonu kinetik model grafikleri

4.6. Toluen, Etilbenzen ve Ksilenin Perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA Üzerine Adsorpsiyon İzotermeleri

Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonunda denge mekanizmasını ve adsorbat-adsorbent etkileşimlerini anlamak için, Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri Şekil 4.19'da gösterildiği gibi çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin karşılık gelen parametreleri en küçük kareler regresyonu ile hesaplanmış ve Tablo 4.3'te rapor edilmiştir. Bu parametreleri belirlemek için izoterm modelleri 120 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı UOB (toluen, etilbenzen ve ksilen) giriş konsantrasyonları (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45 mg/L) altında elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Tablo 4.3 ve Şekil 4.19'dan, D-R modelinin, Langmuir ve Freundlich modellerinden daha yüksek korelasyon katsayısı (R²) ile deneysel verilere daha iyi uyduğu görülebilir. Freundlich model sabiti 1/n, 1'den küçük bulunmuştur, bu da adsorpsiyonun uygun bir proses olduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2019). Bunun yanı sıra, 1'den büyük n değerleri adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu işaret etmektedir (Zou ve ark., 2019). Ayrıca, D-R model sabiti E değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon işleminin fiziksel etkileşim mekanizması ile gerçekleştiğini desteklemektedir (Sadeghalvad ve ark., 2016).

Tablo 4.3. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm model sonuçları

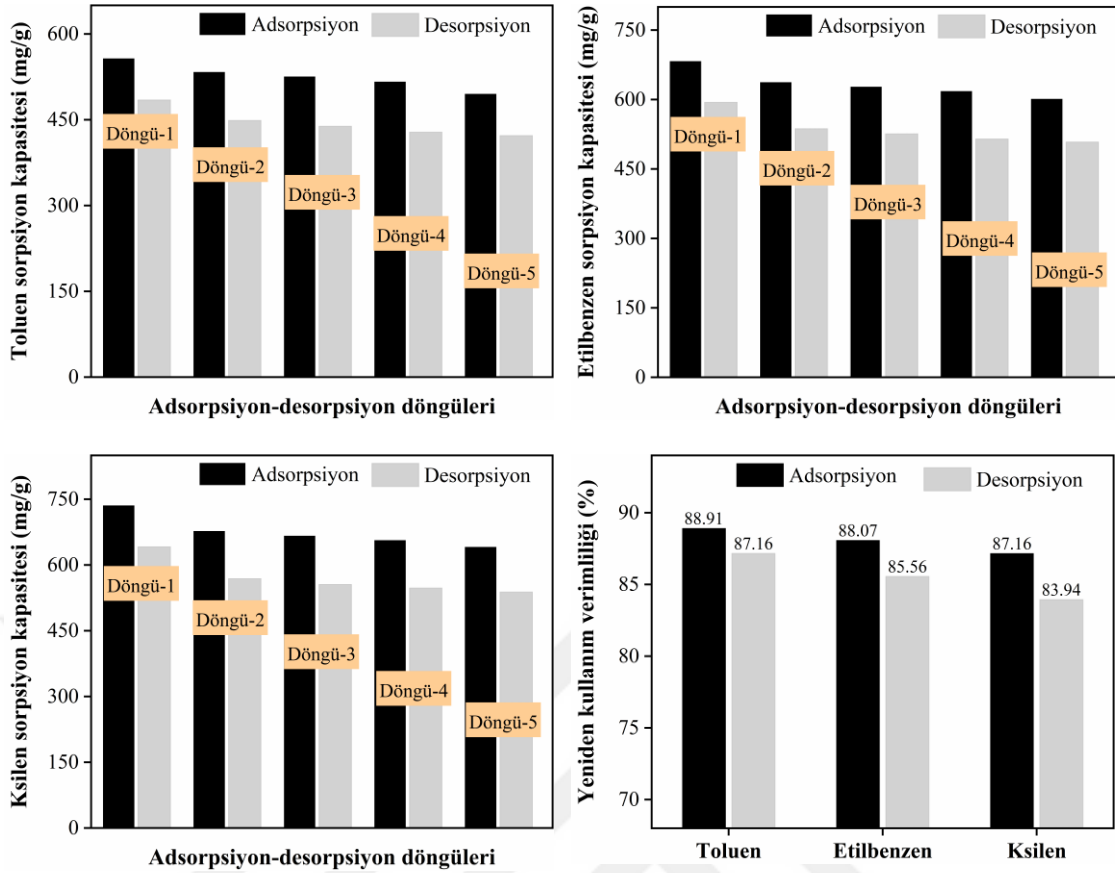
İzoterm modeller/ Parametreler	Tek bileşenli sistem			Çok bileşenli sistem		
	Toluen	Etilbenzen	Ksilen	Toluen	Etilbenzen	Ksilen
Langmuir modeli						
q _{max} (mg/g)	658,23	801,60	866,83	134,33	235,76	430,42
K _L (L/mg)	0,097	0,265	0,389	0,020	0,078	0,195
R ²	0,975	0,979	0,982	0,969	0,958	0,947
Freundlich modeli						
K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	100,72	266,87	332,08	20,55	78,49	166,04
1/n	0,477	0,243	0,228	0,887	0,621	0,456
n	2,098	4,106	4,382	1,127	1,609	2,191
R ²	0,961	0,967	0,973	0,930	0,927	0,921
D-R modeli						
q _s (mg/g)	631,04	702,58	790,95	128,78	206,64	395,47
β (mol ² /J ²)	2,2×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻⁵	0,4×10 ⁻⁵	0,3×10 ⁻⁵	0,5×10 ⁻⁵
E (kJ/mol)	1,73	2,54	2,57	2,85	3,67	3,91
R ²	0,994	0,996	0,997	0,997	0,998	0,999



Şekil 4.19. Tek ve çok bileşenli sistemlerde buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit- $Fe_3O_4@SiO_2@8-HQ-5-SA$ üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri ile uyumu

4.7. Toluen, Etilbenzen ve Ksilen Gideriminde Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Döngüleri ve Yeniden Kullanım Verimliliği

Adsorbentler için geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirmesinde, onların sahip olduğu rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği oldukça önemli birer husustur. Ek olarak, pratik uygulamalar ve adsorpsiyon prosesinin maliyeti için en önemli kriter geliştirilen adsorbentlerin sergilediği yeniden kullanım kabiliyetidir. Buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilen için perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü testlerinden sonra elde edilen tekrarlanabilirlik sonuçları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Şekil 4.20a-c'deki sonuçlardan, adsorpsiyonun ve desorpsiyonunun çoğunun birinci döngüde meydana geldiği gözlemlenebilir. Şekil 4.20d'de, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin, toluen, etilbenzen ve ksilen için sırasıyla %88,91, %88,07 ve %87,16 yeniden kullanım verimliliği sergilediği görülmektedir. Bu tez kapsamında elde edilen yüksek rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti ile adsorbat (toluen, etilbenzen ve ksilen) arasında van der Waals kuvveti veya $\pi - \pi$ etkileşimlerin olduğunu işaret etmektedir (Gan ve ark., 2021; Kutluay ve Temel, 2021). Öte yandan, eksik desorpsiyon/rejenerasyon prosesleri, adsorplanan yüzeyde kalıcı bağların oluşmasının ve adsorbe edilen grupların tersinmez bir dönüşümünün gerçekleşmesinin nedeni olabilir. Başka bir ifadeyle, desorbe edilmemiş bazı kimyasal olarak bağlı adsorbatların gözenekleri tıkaması ve dolayısıyla kalıntı oluşumuna neden olması olası bir sonuçtur (Auta ve Hameed, 2014).



Şekil 4.20. Toluene, etilbenzen ve ksilen için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbentin adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ve yeniden kullanım verimliliği

4.8. Perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ Nano-Adsorbentin Literatürde Bildirilen Diğer Adsorbentler ile Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Buhar fazındaki toluene, etilbenzen ve ksilen için perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbenti ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasındaki adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması Tablo 4.4'te listelenmiştir. Tablo 4.4'te listelenen adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında, perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$ manyetik nano-adsorbentin literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyasla önemli bir potansiyele sahip olduğu açıktır. Bu değerlendirmeler ışığında, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım verimliliği sergileyen perlit- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@8\text{-HQ-5-SA}$, UOB kirlenmelerin verimli bir şekilde giderimi için umut verici bir manyetik nano-adsorbent olarak önerilmektedir.

Tablo 4.4. Toluen, etilbenzen ve ksilen giderimi için Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbat	Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Toluen	Biyochar	65.50	(Kumar ve ark., 2020)
	Granül aktif karbon	118.00	(Gupta ve ark., 2015)
	Pirinç kabuğu char	263.60	(Shen ve Zhang, 2019)
	CTAB-U-0.5	275.00	(Zhang ve ark., 2019)
	rGO	304.40	(Yu ve ark., 2018)
	Silika jel	353.82	(Sui ve ark., 2017)
	Cu-BTC@GO	460.70	(Li ve ark., 2016)
	Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA	558.27	Bu çalışma
Etilbenzen	MOF-5	99.00	(Gu ve ark., 2010)
	Zn(BDC)-(Dabco) _{0.5}	347.00	(Nicolau ve ark., 2009a)
	PCH	451.21	(Qu ve ark., 2009)
	MIL-101	1105.00	(Yang ve ark., 2011)
	Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA	680.75	Bu çalışma
Ksilen	Bentonit	110.62	(Zaitan ve ark., 2008)
	Granül aktif karbon	139.00	(Gupta ve ark., 2015)
	Zn(BDC)-(Dabco) _{0.5}	342.00	(Nicolau ve ark., 2009b)
	Aktif karbon	588.23	(Saha ve ark., 2018)
	HN-PC	594.50	(Zhu ve ark., 2017)
	Perlit-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @8-HQ-5-SA	716.09	Bu çalışma

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması, UOB'ler olarak hedeflenen buhar fazındaki toluen, etilbenzen ve ksilenin yeni bir manyetik nano-adsorbent olarak geliştirilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA ile hem tek hem de çok bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyon davranışını aydınlatmıştır. Birlikte çökeltme yöntemiyle üretilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin karakterizasyonu, SEM, EDX, FTIR ve BET analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Tek bileşenli sistemde 30 mg/L giriş konsantrasyonunda toluen, etilbenzen ve ksilenin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 546, 662 ve 710 mg/g olarak bulunmuştur. Tek bileşenli sistem ile karşılaştırıldığında, iki bileşenli sistemde 30 mg/L toluen + 15 mg/L etilbenzen ve 30 mg/L toluen + 15 mg/L ksilen giriş konsantrasyonlarında toluenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %42 ve %50 azalmıştır. Toluenin adsorpsiyon kapasitesinde görülen bu azalış adsorpsiyon bölgeleri için etilbenzen ve ksilenin toluen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir. Benzer şekilde, iki bileşenli sistemde 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L etilbenzen + 15 mg/L ksilen giriş konsantrasyonlarında etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %27 ve %46 azalmıştır. İki bileşenli olarak etilbenzen-toluene karışımında, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen düşük sayılabilecek azalış adsorpsiyon bölgeleri için etilbenzenin toluen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir. Öte yandan, etilbenzen-ksilen iki bileşenli sisteminde, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen önemli azalış ise adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini işaret etmektedir. Ayrıca, iki bileşenli sistemde 30 mg/L ksilen + 15 mg/L toluen ve 30 mg/L ksilen + 15 mg/L etilbenzen giriş konsantrasyonlarında ksilenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %16 ve %22 azalmıştır. Hem ksilen-toluene hem de ksilen-etilbenzen iki bileşenli sistemlerde, ksilen adsorpsiyon kapasitesi önemsiz sayılabilecek bir azalış ile tutarlı kalmıştır. Bu davranış, adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin toluen ve etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyeti gerçeğine atfedilebilir. Üç bileşenli sistemde elde edilen rekabetçi adsorpsiyon kapasitelerinin tek bileşenli sistemden daha düşük olduğu görülmektedir. Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin adsorpsiyon kabiliyeti, tek bileşenli sistemdeki adsorpsiyon ile uyumlu olarak, üç bileşenli sistemde ksilen > etilbenzen > toluen sırasını takip etmiştir. Tek ve

çok bileşenli sistemlerde toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesinde kinetik davranışı değerlendirmek için reaksiyon temelli (psödo-birinci-derece ve psödo-ikinci-derece) ve difüzyon temelli (partikül içi difüzyon, Boyd film difüzyon ve kütle transfer) kinetik modeller kullanılmıştır. Psödo-birinci-derece kinetik modelin korelasyon katsayısı (R²) değerleri psödo-ikinci-derece modelinkinden nispeten daha yüksektir ve psödo-birinci-derece model aracılığıyla hesaplanan q_e deneysel verilere daha yakındır, bu da fiziksel adsorpsiyonun adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynadığını gösterir. Difüzyon temelli kinetik model verileri, partikül içi difüzyonun perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine toluen, etilbenzen ve ksilen adsorpsiyonu için hız sınırlayıcı adım olmadığını, dış difüzyon, partikül içi difüzyon ve kimyasal reaksiyonun bir kombinasyonunun transferin ana mekanizması olabileceğini düşündürmektedir. Toluen, etilbenzen ve ksilenin perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA üzerine adsorpsiyonunda genel kütle transfer faktörünün etkili faktör olduğu belirlenmiştir. D-R izoterm modelinin, Langmuir ve Freundlich modellerinden daha yüksek R² ile deneysel verilere daha iyi uyduğu görülmüştür. D-R model sabiti E değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon işleminin fiziksel etkileşim mekanizması ile gerçekleştiğini desteklemektedir.

5.2. Öneriler

Sadece bireysel UOB türlerinin manyetik nano-adsorbent üzerinde adsorpsiyonunu inceleyen mevcut sınırlı çalışmalar, çok türlü/çok bileşenli bir sistemde UOB'lerin adsorpsiyonu için manyetik nano-adsorbent potansiyelinin eksik bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Gerçekçi çoklu tür sistemleri altında rekabetçi adsorpsiyon çok az ilgi görmüştür. Bu tez çalışması, tehlikeli emisyonları içerecek düşük maliyetli bir sistemin bilimsel bir temelini (kavram geliştirme ve doğrulama) sağlamak keşif amaçlı bir araştırma olarak çok bileşenli UOB sistemlerinin manyetik nano-adsorbent üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin bir fikir vermektedir. Bu tezde, yeni bir manyetik nano-adsorbent olarak geliştirilen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbenti, toluen, etilbenzen ve ksilen için sırasıyla %88,91, %88,07 ve %87,16 yeniden kullanım verimliliği sergilemiştir. Bunun yanı sıra, perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA manyetik nano-adsorbentin literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyasla önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değerlendirmeler ışığında, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım verimliliği sergileyen perlit-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA, UOB

kirleticilerin verimli bir şekilde giderimi için umut verici bir manyetik nano-adsorbent olarak önerilmektedir. Ayrıca, tez kapsamında elde edilen bulgular, belirli bir adsorbent ile ilişkili olarak buhar fazındaki farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için önemli bir kanıt niteliğindedir.



6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, *Chemical Engineering Journal*, 106 (1), 73-81.
- Ahmed, I. M., Hamed, M. M. and Metwally, S. S., 2020. Experimental and mathematical modeling of Cr (VI) removal using nano-magnetic Fe₃O₄-coated perlite from the liquid phase, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28 (6), 1582-1590.
- Al-Anazi, A., 2022. Iron-based magnetic nanomaterials in environmental and energy applications: a short review, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36, 100794.
- An, Y., Fu, Q., Zhang, D., Wang, Y. and Tang, Z., 2019. Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation, *Chemosphere*, 227, 9-16.
- Auta, M. and Hameed, B., 2014. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed, *Chemical engineering journal*, 253, 350-355.
- Aziz, A., Kim, M., Kim, S. and Kim, K. S., 2017. Adsorption and kinetic studies of volatile organic compounds (VOCs) on seed assisted template free ZSM-5 zeolite in air, *Journal of Nanotechnology & Advanced Materials*, 5, 1-9.
- Badiei, A., Goldooz, H., Ziarani, G. M. and Abbasi, A., 2011. One pot synthesis of functionalized SBA-15 by using an 8-hydroxyquinoline-5-sulfonamide-modified organosilane as precursor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (1), 63-69.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1), 373-380.
- Batur, E., Baytar, O., Kutluay, S., Horoz, S. and Şahin, Ö., 2021. A comprehensive new study on the removal of Pb (II) from aqueous solution by şırnak coal-derived char, *Environmental Technology*, 42 (3), 505-520.
- Batur, E. and Kutluay, S., 2022. Dynamic adsorption behavior of benzene, toluene, and xylene VOCs in single- and multi-component systems by activated carbon derived from defatted black cumin (*Nigella sativa* L.) biowaste, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (3), 107565.
- Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz, S. and Kutluay, S., 2020. High-performance gas-phase adsorption of benzene and toluene on activated carbon: response surface optimization, reusability, equilibrium, kinetic, and competitive adsorption studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (21), 26191-26210.
- Behrens, S., 2011. Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions, *Nanoscale*, 3 (3), 877-892.
- Bharath, G., Alhseinat, E., Ponpandian, N., Khan, M. A., Siddiqui, M. R., Ahmed, F. and Alsharaeh, E. H., 2017. Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using

- novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites, *Separation and Purification Technology*, 188, 206-218.
- Connie, Z. Y. and Ariya, P. A., 2015. Co-adsorption of gaseous benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene (BTEX) and SO₂ on recyclable Fe₃O₄ nanoparticles at 0–101% relative humidities, *Journal of Environmental Sciences*, 31, 164-174.
- Cychosz, K. A. and Thommes, M., 2018. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials, *Engineering*, 4 (4), 559-566.
- Dashtian, K., Porhemat, S., Rezvani, A. R., Ghaedi, M. and Sabzehmeidani, M. M., 2018. Adsorption of semisoft pollutants onto Bi₂S₃/Ag₂S-AC under the influence of ultrasonic waves as external field, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 390-400.
- de las Nieves Piña, M., Rodríguez, P., Gutiérrez, M. S., Quiñonero, D., Morey, J. and Frontera, A., 2018. Adsorption and quantification of volatile organic compounds (VOCs) by using hybrid magnetic nanoparticles, *Chemistry—A European Journal*, 24 (49), 12820-12826.
- Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F. and Liu, Z., 2017. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors, *Applied Clay Science*, 143, 184-191.
- Dubinin, M., 1975. Progress in surface and membrane science. Academic Press, New York, Elsevier.
- Ece, M. Ş., Kutluay, S., Şahin, Ö. and Horoz, S., 2020. Development of Novel Fe₃O₄/AC@SiO₂@1,4-DAAQ Magnetic Nanoparticles with Outstanding VOC Removal Capacity: Characterization, Optimization, Reusability, Kinetics, and Equilibrium Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (48), 21106-21123.
- Ece, M. Ş., Ekinci, A., Kutluay, S., Şahin, Ö. and Horoz, S., 2021a. Facile synthesis and comprehensive characterization of Ni-decorated amine groups-immobilized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles having enhanced solar cell efficiency, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (13), 18192-18204.
- Ece, M. Ş., Kutluay, S. and Şahin, Ö., 2021b. Silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as efficient nano-adsorbents for the improvement of the vapor-phase adsorption of benzene, *International Journal of Chemistry and Technology*, 5 (1), 33 - 41.
- Ece, M. Ş. and Kutluay, S., 2022. Comparative and competitive adsorption of gaseous toluene, ethylbenzene, and xylene onto natural cellulose-modified Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2), 107389.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2-10.
- Fulazzaky, M. A., Khamidun, M. H. and Omar, R., 2013. Understanding of mass transfer resistance for the adsorption of solute onto porous material from the modified mass transfer factor models, *Chemical Engineering Journal*, 228, 1023-1029.
- Gan, F., Cheng, B., Jin, Z., Dai, Z., Wang, B., Yang, L. and Jiang, X., 2021. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene, *Chemosphere*, 279, 130514.

- Genli, N., Kutluay, S., Baytar, O. and Şahin, Ö., 2022. Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by hydrothermal carbonization of chickpea stem: an application in methylene blue removal by RSM optimization, *International Journal of Phytoremediation*, 24 (1), 88-100.
- Gu, Z.-Y., Jiang, D.-Q., Wang, H.-F., Cui, X.-Y. and Yan, X.-P., 2010. Adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene on two Zn-terephthalate metal-organic frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (1), 311-316.
- Guo, Y., Wen, M., Li, G. and An, T., 2021. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, 119447.
- Gupta, K. N., Rao, N. J. and Agarwal, G. K., 2015. Gaseous phase adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Chemical Engineering Communications*, 202 (3), 384-401.
- He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S. and Hao, Z., 2019. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, *Chemical Reviews*, 119 (7), 4471-4568.
- Huang, C.-Y., Song, M., Gu, Z.-Y., Wang, H.-F. and Yan, X.-P., 2011. Probing the adsorption characteristic of metal-organic framework MIL-101 for volatile organic compounds by quartz crystal microbalance, *Environmental science & technology*, 45 (10), 4490-4496.
- Iacovacci, V., Lucarini, G., Ricotti, L. and Menciasci, A., 2016. Magnetic field-based technologies for lab-on-a-chip applications, *Lab-on-a-Chip Fabrication and Application*, 1-56.
- Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A. and Haik, Y., 2013. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications, *International Journal of Molecular Sciences*, 14 (11), 21266-21305.
- Jafarirad, S., Pooresmaeil, M. and Salehi, R., 2021. Green and facile synthesis of gold/perlite nanocomposite using *Allium Fistulosum* L. for photothermal application, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 102243.
- Kim, S., Gupta, N. K., Bae, J. and Kim, K. S., 2020. Structural variations and generation of binding sites in Fe-loaded ZSM-5 and silica under the effect of UV-irradiation and their role in enhanced BTEX abatement from gas streams, *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121274.
- Klomklian, N., Do, D. D. and Nicholson, D., 2012. Affinity and Packing of Benzene, Toluene, and p-Xylene Adsorption on a Graphitic Surface and in Pores, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (14), 5320-5329.
- Kudahi, S. N., Noorpoor, A. R. and Mahmoodi, N. M., 2017. Determination and analysis of CO₂ capture kinetics and mechanisms on the novel graphene-based adsorbents, *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 17-29.
- Kujawa, J., Kujawski, W., Cyganiuk, A., Dumée, L. F. and Al-Gharabli, S., 2019. Upgrading of zirconia membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by surface functionalization, *Chemical Engineering Journal*, 374, 155-169.

- Kumar, A., Singh, E., Khapre, A., Bordoloi, N. and Kumar, S., 2020. Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar, *Bioresource Technology*, 297, 122469.
- Kutluay, S., 2019. Benzen uçucu organik bileşiminin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (4), 1432-1445.
- Kutluay, S., Baytar, O. and Şahin, Ö., 2019a. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of gas-phase toluene onto char produced from almond shells, *Research on Engineering Structures and Materials*, 5 (3), 279-298.
- Kutluay, S., Baytar, O. and Şahin, Ö., 2019b. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2), 102947.
- Kutluay, S., Baytar, O., Şahin, Ö. and Arran, A., 2020a. Optimization of process conditions for adsorption of methylene blue on formaldehyde-modified peanut shells using Box-Behnken experimental design and response surface methodology, *European Journal of Technique*, 10 (1), 131-142.
- Kutluay, S., Ece, M. Ş. and Şahin, Ö., 2020b. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/AC nanoparticles and its application for the removal of gas-phase toluene by adsorption process, *International Journal of Chemistry and Technology*, 4 (2), 146-155.
- Kutluay, S., 2021. Excellent adsorptive performance of novel magnetic nano-adsorbent functionalized with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for the removal of volatile organic compounds (BTX) vapors, *Fuel*, 287, 119691.
- Kutluay, S., Ece, M. Ş., Şahin, Ö., Kahraman, Z., Ferat, Ö. and Fesih, A., 2021a. Derik Halhalı zeytin çekirdeğinden çevre dostu selülozik manyetik nano-adsorbent üretimi ve benzen gideriminde kullanılması, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10 (4), 1535-1551.
- Kutluay, S., Horoz, S., Şahin, Ö., Ekinci, A. and Ece, M. Ş., 2021b. Highly improved solar cell efficiency of Mn-doped amine groups-functionalized magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanomaterial, *International Journal of Energy Research*, 45 (14), 20176-20185.
- Kutluay, S. and Temel, F., 2021. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609, 125848.
- Kutluay, S., Şahin, Ö. and Ece, M. Ş., 2022. Fabrication and characterization of Fe₃O₄/perlite, Fe₃O₄/perlite@SiO₂, and Fe₃O₄/perlite@SiO₂@sulfanilamide magnetic nanomaterials, *Applied Physics A*, 128 (3), 222.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R. N., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical Reviews*, 108 (6), 2064-2110.
- Li, Y., Miao, J., Sun, X., Xiao, J., Li, Y., Wang, H., Xia, Q. and Li, Z., 2016. Mechanochemical synthesis of Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity, *Chemical Engineering Journal*, 298, 191-197.

- Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A., 2011. Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres, *Adsorption*, 17 (3), 473-481.
- Liu, Y., Chen, M. and Yongmei, H., 2013. Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles, *Chemical Engineering Journal*, 218, 46-54.
- Liu, Z., Zhao, Z., Wang, S. and Xiong, C., 2020. Solvent-induced synthesis of hollow structured Fe₃O₄-based anode materials for high-performance Li-ion batteries, *Journal of Materiomics*, 6 (3), 485-493.
- Lu, A. H., Salabas, E. e. L. and Schüth, F., 2007. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (8), 1222-1244.
- Ma, X., Wang, W., Sun, C., Li, H., Sun, J. and Liu, X., 2021. Adsorption performance and kinetic study of hierarchical porous Fe-based MOFs for toluene removal, *Science of The Total Environment*, 793, 148622.
- Maitlo, H. A., Kim, K.-H., Khan, A., Szulejko, J. E., Kim, J. C., Song, H. N. and Ahn, W.-S., 2019. Competitive adsorption of gaseous aromatic hydrocarbons in a binary mixture on nanoporous covalent organic polymers at various partial pressures, *Environmental Research*, 173, 1-11.
- Meng, F., Song, M., Wei, Y. and Wang, Y., 2019. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (7), 7195-7204.
- Mohamed, E. F., 2017. Nanotechnology: future of environmental air pollution control, *Environmental Management and Sustainable Development*, 6 (2).
- Morozov, G., Breus, V., Nekludov, S. and Breus, I., 2014. Sorption of volatile organic compounds and their mixtures on montmorillonite at different humidity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 159-171.
- Muir, B., Sobczyk, M. and Bajda, T., 2021. Fundamental features of mesoporous functional materials influencing the efficiency of removal of VOCs from aqueous systems: A review, *Science of The Total Environment*, 784, 147121.
- Nagarajan, V. and Chandiramouli, R., 2018. Alcohol molecules adsorption on graphene nanosheets – A first-principles investigation, *Applied Surface Science*, 441, 734-743.
- Nethaji, S., Sivasamy, A. and Mandal, A., 2013. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI), *Bioresource Technology*, 134, 94-100.
- Nicolau, M. P., Bárcia, P. S., Gallegos, J. M., Silva, J. A., Rodrigues, A. E. and Chen, B., 2009a. Single-and multicomponent vapor-phase adsorption of xylene isomers and ethylbenzene in a microporous metal– organic framework, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (30), 13173-13179.
- Nicolau, M. P., Bárcia, P. S., Gallegos, J. M., Silva, J. A., Rodrigues, A. r. E. and Chen, B., 2009b. Single-and multicomponent vapor-phase adsorption of xylene isomers and ethylbenzene in a microporous metal– organic framework, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (30), 13173-13179.

- Ouzzine, M., Romero-Anaya, A. J., Lillo-Ródenas, M. A. and Linares-Solano, A., 2019. Spherical activated carbons for the adsorption of a real multicomponent VOC mixture, *Carbon*, 148, 214-223.
- Pak, S.-H., Jeon, M.-J. and Jeon, Y.-W., 2016. Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 195-200.
- Pöschl, U. and Shiraiwa, M., 2015. Multiphase Chemistry at the Atmosphere–Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene, *Chemical Reviews*, 115 (10), 4440-4475.
- Qu, F., Zhu, L. and Yang, K., 2009. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1), 7-12.
- Rajabi, H., Hadi Mosleh, M., Prakoso, T., Ghaemi, N., Mandal, P., Lea-Langton, A. and Sedighi, M., 2021. Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar, *Chemosphere*, 283, 131288.
- Roto, R., Yusran, Y. and Kuncaka, A., 2016. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption, *Applied Surface Science*, 377, 30-36.
- Sadeghalvad, B., Azadmehr, A. and Hezarkhani, A., 2016. Enhancing adsorptive removal of sulfate by metal layered double hydroxide functionalized Quartz-Albitophire iron ore waste: preparation, characterization and properties, *RSC Advances*, 6 (72), 67630-67642.
- Saha, D., Mirando, N. and Levchenko, A., 2018. Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study, *Journal of Cleaner Production*, 182, 372-378.
- Şahin, Ö., Saka, C. and Kutluay, S., 2013. Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black T, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (5), 1617-1623.
- Şahin, Ö., Kutluay, S., Horoz, S. and Ece, M. Ş., 2021. Fabrication and characterization of 3,4-diaminobenzophenone-functionalized magnetic nanoadsorbent with enhanced VOC adsorption and desorption capacity, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (5), 5231-5253.
- Saka, C., Şahin, Ö. and Kutluay, S., 2016. Cold plasma and microwave radiation applications for surface modification on the pistachio husk-based adsorbent and its effects on the adsorption of rhodamine B, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (3), 339-346.
- Shen, Y. and Zhang, N., 2019. Facile synthesis of porous carbons from silica-rich rice husk char for volatile organic compounds (VOCs) sorption, *Bioresource Technology*, 282, 294-300.
- Soroka, K., Vithanage, R. S., Phillips, D. A., Walker, B. and Dasgupta, P. K., 1987. Fluorescence properties of metal complexes of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and chromatographic applications, *Analytical Chemistry*, 59 (4), 629-636.

- Staszczuk, P., 2005. World of nanostructures-nanotechnology, surface properties of chosen nanomaterials: Determined by adsorption, Q-TG, AFM and SEM methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (3), 545-554.
- Sui, H., Liu, H., An, P., He, L., Li, X. and Cong, S., 2017. Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 218-224.
- Temel, F. and Kutluay, S., 2020. Investigation of high-performance adsorption for benzene and toluene vapors by calix[4]arene based organosilica (CBOS), *New Journal of Chemistry*, 44 (30), 12949-12961.
- Vellingiri, K., Kumar, P., Deep, A. and Kim, K.-H., 2017. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure, *Chemical Engineering Journal*, 307, 1116-1126.
- Virdis, T., Walgraeve, C., Ioannidis, A., Van Langenhove, H. and Denayer, J. F., 2021. Multi-component ppm level adsorption of VOCs on the ZIF-8 and UiO-66 MOFs: Breakthrough analysis with selected ion flow tube mass spectrometry, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (6), 106568.
- Wang, C., Zhong, H., Wu, W., Pan, C., Wei, X., Zhou, G. and Yang, F., 2019. Fe₃O₄@C Core-Shell Carbon Hybrid Materials as Magnetically Separable Adsorbents for the Removal of Dibenzothiophene in Fuels, *ACS Omega*, 4 (1), 1652-1661.
- Wang, H., Xie, R., Zhang, J. and Zhao, J., 2018. Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling, *Advanced Powder Technology*, 29 (1), 27-35.
- Wang, S., Huang, L., Zhang, Y., Li, L. and Lu, X., 2021. A mini-review on the modeling of volatile organic compound adsorption in activated carbons: Equilibrium, dynamics, and heat effects, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 31, 153-163.
- Wang, W.-Q., Wang, J., Chen, J.-G., Fan, X.-S., Liu, Z.-T., Liu, Z.-W., Jiang, J. and Hao, Z., 2015. Synthesis of novel hyper-cross-linked polymers as adsorbent for removing organic pollutants from humid streams, *Chemical Engineering Journal*, 281, 34-41.
- Xiao, B. and Thomas, K., 2004. Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon, *Langmuir*, 20 (11), 4566-4578.
- Yakub, E., Agarry, S. E., Omoruwou, F. and Owabor, C. N., 2020. Comparative study of the batch adsorption kinetics and mass transfer in phenol-sand and phenol-clay adsorption systems, *Particulate Science and Technology*, 38 (7), 801-811
- Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., Li, Z. and Xiao, J., 2019. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review, *Chemical Engineering Journal*, 370, 1128-1153.
- Yang, K., Sun, Q., Xue, F. and Lin, D., 2011. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape, *Journal of Hazardous Materials*, 195, 124-131.
- Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Ma, Y., Feng, T. and Cui, X., 2018. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, *Journal of Environmental Sciences*, 67, 104-114.

- Yao, X., Liu, Y., Li, T., Zhang, T., Li, H., Wang, W., Shen, X., Qian, F. and Yao, Z., 2020. Adsorption behavior of multicomponent volatile organic compounds on a citric acid residue waste-based activated carbon: Experiment and molecular simulation, *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122323.
- Yu, L., Wang, L., Xu, W., Chen, L., Fu, M., Wu, J. and Ye, D., 2018. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide, *Journal of Environmental Sciences*, 67, 171-178.
- Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O. and Chafik, T., 2008. A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1), 852-859.
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C. and Li, Y., 2017. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123.
- Zhang, X., Yang, Y., Song, L., Chen, J., Yang, Y. and Wang, Y., 2019. Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 365, 597-605.
- Zhao, Z., Wang, S., Yang, Y., Li, X., Li, J. and Li, Z., 2015. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1), *Chemical Engineering Journal*, 259, 79-89.
- Zhou, K., Ma, W., Zeng, Z., Ma, X., Xu, X., Guo, Y., Li, H. and Li, L., 2019. Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites, *Chemical Engineering Journal*, 372, 1122-1133.
- Zhou, Q., Li, J., Wang, M. and Zhao, D., 2016. Iron-based magnetic nanomaterials and their environmental applications, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46 (8), 783-826.
- Zhu, H.-Y., Fu, Y.-Q., Jiang, R., Jiang, J.-H., Xiao, L., Zeng, G.-M., Zhao, S.-L. and Wang, Y., 2011. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2), 494-502.
- Zhu, L., Shen, D. and Luo, K. H., 2020a. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122102.
- Zhu, L., Shen, D. and Luo, K. H., 2020b. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of Hazardous Materials*, 122102.
- Zhu, M., Zhou, K., Sun, X., Zhao, Z., Tong, Z. and Zhao, Z., 2017. Hydrophobic N-doped porous biocarbon from dopamine for high selective adsorption of p-Xylene under humid conditions, *Chemical Engineering Journal*, 317, 660-672.
- Zou, W., Gao, B., Ok, Y. S. and Dong, L., 2019. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review, *Chemosphere*, 218, 845-859.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Rahime AÇIN OK

EĞİTİM

<u>Derece</u>	<u>Adı, İlçe, İl</u>	<u>Bitirme Yılı</u>
Lise	: Diyarbakır Süleyman Demirel Lisesi	2006
Üniversite	: Mersin Üniversitesi	2012
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2017
Yüksek lisans	: Siirt Üniversitesi	2022

UZMANLIK ALANI

Adsorpsiyon

YABANCI DİLLER

İngilizce