



T.C.

MARDİN ARTUKLU ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON MANYETİK NANOADSORBENT İLE
UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YARIŞMALI ADSORPSİYONU**

Çetin GÜNGÖR

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE

Mardin-2022

T.C.
MARDİN ARTUKLU ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON MANYETİK NANOADSORBENT İLE
UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YARIŞMALI ADSORPSİYONU**

Çetin GÜNGÖR

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE

Mardin-2022

T.C.
MARDİN ARTUKLU ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAYI

Enstitümüz Kimya Anabilim Dalı 20204003 numaralı Yüksek Lisans programı öğrencisi Çetin GÜNGÖR'ün hazırladığı “Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON MANYETİK NANOADSORBENT İLE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YARIŞMALI ADSORPSİYONU” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 22/09/2022 günü saat 10:00’da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Servet TURAL

Üye

Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE

Üye

Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

ONAY

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun Tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Mardin Artuklu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tez çalışmasının hazırlık, bilgi, belge, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarda bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun davrandığımı,
- Tez çalışmada kullanılan tüm eserlere eksiksiz atıf yaptığımı ve kullanılan tüm eserlere kaynaklar/kaynakçada yer verdiğimi,
- Tez çalışmasının özgün olduğunu,
- Tez çalışmasının Mardin Artuklu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” ile tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabullendiğimi bildiririm.

Çetin GÜNGÖR

2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON MANYETİK NANOADSORBENT İLE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YARIŞMALI ADSORPSİYONU

Çetin GÜNGÖR

Mardin Artuklu Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

96 + XVIII Sayfa

Uçucu organik bileşiklerin salınımı, insanların hayatı endişelerinden biri haline gelmiştir. Çoğu toksik, mutajenik ve kanserojen olan benzen, ksilen ve etilbenzen, hava kirliliği için kritik bir faktör olarak kabul edilmekte ve eko-çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan adsorpsiyon teknolojisi, maliyet etkinliği, basitlik ve düşük enerji tüketimi özellikleri sayesinde uçucu organik bileşiklerin giderilmesi için en umut verici strateji olarak kabul edilmektedir. Nanoteknolojik yöntemlerle olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni nesil adsorbentler (nanoadsorbentler) geliştirilmektedir. Nanoadsorbentler içerisinde manyetik nanoadsorbentler çeşitli potansiyel uygulamalar için uygun özellikleri nedeniyle son zamanlarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu çalışmada yeni nesil nanoadsorbentler olarak sırasıyla Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentler üretilip benzen, ksilen ve etilbenzen gideriminde kullanıldı. Üretilen manyetik nanoadsorbentler, SEM-EDS, TEM, FTIR, XRD, VSM, TGA ve BET analizleriyle karakterize edildi. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentler, sırasıyla benzen, ksilen ve etilbenzen gideriminde adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldı. Adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmasında daha fazla verim elde edilen Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentler, gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin tekli, ikili ve çoklu bileşenli adsorpsiyonunda, gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kinetiğinde, gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon izotermelerinde, gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon/desorpsiyon döngülerinde ve yeniden kullanım verimliliğinde kullanıldı. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentler ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırıldı. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin mezo gözenek apısına sahip olduğu, Tip IV fiziyorpsiyon ve Tip H3 histerezis döngü karakterde olduğu anlaşıldı. Karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının iyi anlaşılması için yapılan uygulamalarda, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, hem tekli, hem ikili ve hem üçlü bileşenli sistemlerde ksilen > etilbenzen > benzen sırası şeklinde bulundu. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kinetiğinin çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetildiği anlaşıldı. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorbentleri arasında yeniden kullanım verimliliği yüksek kapasitede çıktı. Yapılan çalışma, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon davranışının, zararlı kirleticilerin giderimleri için umut verici olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Benzen – ksilen – etilbenzen giderimi, Benzofenon, Manyetik nanoadsorbent üretimi, Manyetik.

ABSTRACT

Master's Thesis

COMPETITIVE ADSORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS WITH Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON MAGNETIC NANOADSORBENT

Çetin GÜNGÖR

Mardin Artuklu University

The Graduate Educational Institute

Department of Chemistry

96 + XVIII Pages

The release of volatile organic compounds has become one of the vital concerns of humans. Benzene, xylene and ethylbenzene, most of which are toxic, mutagenic and carcinogenic, are considered a critical factor for air pollution and cause serious harm to the eco-environment and human health. Adsorption technology used in the removal of volatile organic compounds is considered the most promising strategy for the removal of volatile organic compounds, thanks to its cost-effectiveness, simplicity and low energy consumption. A new generation of adsorbents (nanoadsorbents) with extraordinary physical and chemical properties are being developed by nanotechnological methods. Among nanoadsorbents, magnetic nanoadsorbents have been intensively investigated recently due to their suitable properties for various potential applications. In this study, as new generation nanoadsorbents, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents were produced and used in benzene, xylene and ethylbenzene removal. The produced magnetic nanoadsorbents were characterized by SEM-EDS, TEM, FTIR, XRD, VSM, TGA and BET analyses. The adsorption capacities of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents were compared for benzene, xylene and ethylbenzene removal, respectively. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents, which have more efficiency in the comparison of adsorption capacities, are used in single, dual and multicomponent adsorption of gas-phase benzene, xylene and ethylbenzene, in gas-phase benzene, xylene and ethylbenzene adsorption kinetics, in gas-phase benzene, gas-phase adsorption, xylene and ethylbenzene adsorption isotherms, gas-phase benzene, xylene and ethylbenzene adsorption/desorption cycles and reuse efficiency. The adsorption capacities of Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents and other adsorbents reported in the literature were compared. It was understood that Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents have mesopore diameter, Type IV physisorption and Type H3 hysteresis loop character. In applications made to better understand the comparative and competitive adsorption behavior, the adsorption capacity of Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents was found in the order xylene > ethylbenzene > benzene in both single, binary and triple component systems. It was understood that the adsorption kinetics of Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents and gas-phase benzene, xylene and ethylbenzene are governed by multistep mechanisms. Between the Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents and the gas-phase benzene, xylene and ethylbenzene adsorbates, the reuse efficiency was high. The study showed that the adsorption behavior of Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON magnetic nanoadsorbents is promising for the removal of harmful pollutants.

Key words: Adsorption, Benzene – xylene – ethylbenzene removal, Benzophenone, Magnetic nanoadsorbent production, Magnetite.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimim sürecinde bilgi, birikim ve desteğini benden esirgemeyen ve bana her türlü imkânı sağlayan yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, Sayın Doç. Dr. Sinan KUTLUAY'a, ve Sayın Doç. Dr. Orhan BAYTAR'a teşekkür ederim.

Aileme, çocuklarıma ve eşime sonsuz destekleri için en içten şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmamı destekleyen Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No:MAÜ.BAP.22.LEE.013) teşekkür ederim.

Çetin GÜNGÖR

MARDİN-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER	5
1.1.1.1. Benzen	6
1.1.1.2. Ksilen	7
1.1.1.3. Etilbenzen	8
1.1.2.1. Benzen toksisitesi	8
1.1.2.2. Etilbenzen toksisitesi	9
1.1.2.3. Ksilen toksisitesi	9
1.2. Nanoteknoloji ve Manyetik nanomalzemeler	10
1.2.1. Nanoteknoloji ve Nanobilimin Tanımı	10
1.2.2. Manyetik nanomalzemeler	11
1.2.3. Fe ₃ O ₄ manyetik nanomalzemelerin özellikleri ve üretim yöntemleri	13
1.3. Fe ₃ O ₄ manyetik nanomalzemelerin üretim yöntemleri	15
1.3.1. Sol-Jel Yöntemi	15
1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi	16
1.3.3. Termal Bozunma	16
1.3.4. Mikroemülsiyon yöntem	16
1.3.5. Hidrotermal sentez yöntemi	17

1.3.6. Sonokimyasal sentez yöntemi	17
1.4. Manyetizma.....	17
1.4.1. Diyamanyetizma.....	17
1.4.2. Paramanyetizma	18
1.4.3. Antiferromanyetizma	19
1.4.4. Ferrimanyetizma.....	20
1.4.5. Süperparamanyetizma.....	21
1.5. ADSORPSİYON	23
1.5.1 Adsorpsiyon süreçleri	23
1.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	23
1.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	23
1.5.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon	23
1.5.2. Adsorpsiyon modeli izotermi	24
1.5.2.1. Langmuir modeli	24
1.5.2.2. Freundlich modeli	25
1.5.2.3. Dubinin-Radushkevich modeli.....	26
1.6. Adsorpsiyon kinetik modelleri	26
1.6.1. Sözde birinci dereceden kinetik model	27
1.6.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model	28
1.6.3. Partikül içi difüzyon kinetik modeli	28
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	30
3. METOT VE YÖNTEMLER	35
3.1. Kimyasallar ve çözeltiler	35
3.2. Manyetik nanoadsorbentlerin sentezi	35
3.2.1. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin sentezi	35
3.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin sentez	36
3.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin sentezi	37
3.3. Gaz-fazı adsorpsiyon ve desorpsiyon prosedürü	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. SEM Analizi	41

4.1.1. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi	41
4.1.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi	42
4.1.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi	43
4.2. SEM-EDS Analizi	44
4.2.1. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi	44
4.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi	46
4.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi	48
4.3. TEM Analizi	50
4.3.1. Fe ₃ O ₄ Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM Analizi	50
4.3.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM Analizi	51
4.3.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM Analizi	52
4.4. FTIR Analizi	53
4.4.1. Fe ₃ O ₄ Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi	53
4.4.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi	54
4.4.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi	55
4.5. XRD Analizi	56
4.6. VSM Analizi	57
4.7. TGA Analizi	58
4.8. BET Analizi	60
4.9. Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	64
4.10. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin tekli ve çoklu bileşenli adsorpsiyonu	65
4.11. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kinetiği	71
4.12. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon izotermi	75
4.13. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri ve yeniden kullanım verimliliği	78
4.14. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	82

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
5.1. Sonuçlar	84
5.2. Öneriler	86
KAYNAKÇA	87
ÖZGEÇMİŞ	97



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. A) Benzen, B)Etilbenzen, C)o-Ksilen, d)m-Ksilen, e) p-Ksilen bileşiklerin iskelet formülleri	6
Şekil 1.2. Nanomalzemelerin, diğer yaygın malzemelerle boyut karşılaştırılması	11
Şekil 1.3. Manyetik bir nanomalzemenin yapısının basit bir şematik diyagramı	13
Şekil 1.4.: M manyetik momentinin harici manyetik alan H ve M-H eğrisi ile etkileşiminin şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi	37
Şekil 3.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.4. Gaz-fazı adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri için kullanılan sistemin şematik gösterimi	40
Şekil 4.1. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları	41
Şekil 4.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları	42
Şekil 4.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH-BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları	43
Şekil 4.4. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması	44
Şekil 4.5. Fe ₃ O ₄ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu	45
Şekil 4.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması	46
Şekil 4.7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu	47
Şekil 4.8. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması	48

Şekil 4.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu	49
Şekil 4.10. Fe_3O_4 Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri	50
Şekil 4.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri	51
Şekil 4.12. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri	52
Şekil 4.13. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu	53
Şekil:4.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu	54
Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu	55
Şekil 4.16. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumları	56
Şekil 4.17. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin VSM analizleri	58
Şekil 4.18. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin TGA eğrileri	59
Şekil 4.19. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri	61
Şekil 4.20. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin BJH yöntemi adsorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımları	62
Şekil 4.21. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin DFT yöntemi adsorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımları	63
Şekil 4.22. Gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen için Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması	65
Şekil 4.23. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile tekli bileşenli olarak benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kapasiteleri	66
Şekil 4.24. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli olarak benzenin adsorpsiyon kapasitesi	67

Şekil 4.25. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli olarak ksilenin adsorpsiyon kapasitesi.....	68
Şekil 4.26. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesi.....	69
Şekil 4.27. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile çoklu bileşenli benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kapasiteleri.....	71
Şekil 4.28. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin sözde birinci derece (a), sözde ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modelleri ile uyumu.....	74
Şekil 4.29. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin Langmuir (a), Freundlich (b) ve Dubinin-Radushkevich (c) izoterm modelleri ile uyumu.....	78
Şekil 4.30. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen (a), ksilen (b) ve etilbenzenin (c) adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ve 5 döngüden sonraki yeniden kullanım verimliliği (d).....	80

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 4.1: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin dokusal özellikleri.....	63
Tablo 4.2: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model sabitleri.....	73
Tablo 4.3 : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model sabitleri.....	76
Tablo 4.4 : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması	83

KISALTMALAR DİZİNİ

AB	:Avrupa Birliği
AC	:Aktif karbon
APTES	:3-aminopropiltrietoksisilan
BBT	:Box-Behnken tasarımı
BJH	:Barrett-Joyner-Halenda
CCD	:Merkezi kompozit tasarım
DFT	:Yoğunluk fonksiyonel teorisi
D-R	:Dubinin-Radushkevich
FID	:Alev iyonizasyon dedektörü(flame ionization detection)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre)
GC	: Gaz kromatografisi
HLB	:Hidrofilik lipofilik denge (hydrophilic lipophilic balance)
IARC	:Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (International Agency for Research on Cancer)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği(International Union of Pure and Applied Chemistry)
PAH	:Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PID	:Oransal-integral-türevsel(Proportional Integral Derivative)
rpm	:1 Dakikada devir (Revolutions per Minute)
RSM	:Yanıt yüzeyi metodolojisi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

SEM-EDS : Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı Spektroskopi
(Scanning Electron Microscope - Enerji Dispersiv Spektrum)

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)

TEX :Toluen, etilbenzen, ksilen

TGA : Termo gravimetrik analiz

UOB :Uçucu organik bileşikler

VSM : Titreşimli numune manyetometresi (Vibrating sample magnetometer)

WHO :Dünya Sağlık Örgütü

XRD : X-ışını difraksiyonu (X-Ray Diffraction)

YYM :Yanıt yüzeyi metodolojisi

SİMGELER DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$:Santigrat derece
Ar	:Argon gazı
B	:Benzen
Çıkış	:Adsorbat çıkış konsantrasyonu
C_e	:Adsorbatın denge konsantrasyonu
$C_{\text{giriş}}$:Adsorbat giriş konsantrasyonu
E	:Ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi
F	:Taşıyıcı gaz çıkış hızı
g	:Gram
H_2	:Hidrojen gazı
He	:Helyum gazı
K	:Kelvin
k_{id}	:Partikül-içi difüzyon modelin hız sabiti
K_L	:Langmuir model sabiti
kPa:	:Kilopaskal
m-	:Meta
m	:Metre
mg:	:Miligram
mmol	:Milimol
μm	: Mikrometre
M	:Molarite
nm	:Nanometre
N_2	:Nitrojen
o-	:Orto
p-	:Para
ppm	:Milyonda bir birim (parts per million)
psi	:Pounds Per Square Inch (BAR)
q_e	:Dengede iken adsorbe edilen madde miktarı
q_{max}	:Maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi
q_t	:t temas süresinde adsorbe edilen madde miktarı

R^2	:Lineer regresyon korelasyon katsayısı
RE	:Yeniden kullanım verimliliği
SiO ₂	:Silika
t	:Temas süresi
ϵ	:Polanyi adsorpsiyon potansiyeli



1. GİRİŞ

Hava kirliliği insan sağlığı için en büyük yaşamsal risk faktörlerinden biridir. Hem genç hem de yaşlı nesilleri etkileyen, etrafımızda gizlenen görünmez bir öldürücüdür. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre her yıl 7 milyon insan hava kirliliği nedeniyle ölüyor. Dünya çapında insan sağlığına yönelik en büyük tehditlerden biri olarak hava kirliliğinin rolünü anlaşılmaya başlanmıştır. Her 10 kişiden dokuzu, akciğer dokusuna ve ayrıca kardiyovasküler sisteme nüfuz eden kirli bileşiklerle hava soluyor[1]. Hava kirliliği, sağlık üzerindeki muazzam etkisi nedeniyle büyük bir halk sağlığı sorunu olarak tanımlanmıştır. Dünya nüfusunun yaklaşık %91'i, ortam hava kirliliğine maruz kalmanın Dünya Sağlık Örgütü tarafından önerilen yönergeleri aştığı bölgelerde yaşamaktadır. Bu maruziyetlerin etkileri, çeşitli olumsuz sağlık sonuçlarının görölme sıklığına veya şiddetlenmesine yansır ve bu durum ölümlerin yaklaşık dörtte birini oluşturur [2]. Bazı doğal fiziksel faaliyetler havada kirleticileri (örn. volkanik patlamalar, yangın, toz, vb.) aktarsa da, en büyük hava kirliliği kaynağı hala başta endüstriyel faaliyetler ve fosil yakıt tüketimi olmak üzere antropojenik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. UOB, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), karbon monoksit (CO), nitrik oksitler (NO_x), kükürt oksit (SO₂), ozon (O₃) gibi gazlar en yaygın hava kirleticileridir [3]. Hava kirliliğine neden olan UOB, kansere, lösemiye, fetal malformasyona ve düşüklere neden olarak insan sağlığı için bir tehdittir. Bu nedenle, olumsuz etkilerden kaçınmak için UOB'in kirliliğini giderecek teknolojilerin geliştirilmesi önemlidir. Adsorpsiyon, UOB'in yüksek verimle giderilmesi için mevcut bir teknolojidir[4].

İnsanların hayati endişelerinden biri haline gelen hava kirliliğinin giderilmesi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Çevresel matrislere salınan kolay yayılma, toksisite ve uçuculuk özelliklerine sahip UOB, hava kirliliği için kritik bir faktör olarak kabul edilmekte ve eko-çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. UOB, dış ortam kaynakları (endüstriyel süreçler ve ulaşım) ve iç mekan kaynakları (inşaat malzemeleri, tüketici ürünleri, mobilya, yanma yan ürünleri ve yemek pişirme gibi ev ürünleri) dahil olmak üzere çok çeşitli kaynaklardan yayılır. UOB, zararlı özellikleri nedeniyle, atmosfer ortamına emisyonları son yıllarda katı düzenlemelerle kontrol edilmektedir. Ülkeler (Çin, Avrupa Birliği (AB) v.b.), UOB giderilmesi için

çeşitli politikalar güdmemektedir. UOB hem toksik, uçucu ve kanserojen, hem de iklim değişikliğinin yanı sıra yer seviyesinde ozon, aerosol ve duman oluşumunu da içerir. Bu nedenle, UOB etkin bir şekilde giderilmesine acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Atmosferik ortama 300'den fazla UOB grubu salınır ve bunlar beş kategoriye ayrılabilir: aromatikler, alifatik hidrokarbonlar, oksijenli UOB, halojenli UOB, ve N, S içeren UOB. Kimyasal yapıları, elektronik ortamları ve fizikokimyasal özellikleri gibi farklı UOB türlerinin doğasının farklı olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, farklı yöntemler kullanılarak farklı UOB giderilmesi dikkate alınmaktadır[5]. Atmosferdeki UOB kaynakları karmaşıktır ve UOB doğrudan birincil kaynaklardan (doğal ve antropojenik kaynaklar) salınabilir veya atmosferdeki ikincil kaynaklardan (fotokimyasal reaksiyonlar) üretilebilir. Doğal kaynaklar ağırlıklı olarak bitki örtüsü emisyonları, orman yangınları ve volkanik patlamaları içerirken, antropojenik kaynaklar ağırlıklı olarak araç egzoz emisyonları, yakıt buharlaşması, doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazı buharlaşması, endüstriyel üretim süreçleri (petrokimyasal süreçler, ayakkabı üretimi, mobilya üretimi, vb.) solvent kullanımı (sprey/kaplama, kimyasal katkı maddeleri, vb.), kömür yakma ve biyokütle yakmayı içerir[6]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kategorize edilen UOB, 101,3 Kilopaskallık (kPa) standart bir atmosfer basıncında ölçülen kaynama noktası 250°C'nin altında olan bileşiklerdir. Bu sınıflandırma ayrıca, esas olarak gaz olan, 0 ila 100°C arasında kaynama noktasına sahip çok UOB, hava ve su kütlesi yüzeyleri veya katı yüzeyler arasında dağılmış, 100 ila 250°C arasında kaynama noktasına sahip uçucu bileşikler olarak alt bölümlere ayrılmaktadır. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve atmosferdeki birkaç dakikadan birkaç aya kadar değişen ortalama ömürleri, emisyon kaynağından büyük mesafeler kat etmelerine ve esas olarak hava yoluyla insanların ve diğer canlıların maruziyetine izin verir. Örneğin UOB'den bir bileşik olan benzen, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından Grup 1'de insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır [7].

Çoğu toksik, mutajenik ve kanserojen olan UOB'in, uygulamalarında gerçekleşen artış beraberinde katı kurallarla salınımlarının azaltılması gerekliliğini getirmiştir. UOB'in giderilmelerinde termal oksidasyon (katalitik oksidasyon, foto-katalitik

oksidasyon), biyolojik arıtım, adsorpsiyon gibi teknolojiler kullanılmaktadır. Bu teknolojiler içinde adsorpsiyonun diğer UOB'in giderim teknolojileri arasında en rağbet edilen seçimidir[8].

UOB'in giderilmesi için teknolojiler geliştirilip sınıflandırılmıştır. Kataliz oksidasyonu ve biyofiltrasyon, yıkıcı teknolojiler olarak sınıflandırılırken, absorpsiyon, adsorpsiyon, yoğunlaştırma, membran ayırma ve geri kazanım teknolojileri olarak sınıflandırılır. Adsorpsiyon teknolojisi, gözenekli malzemelerin giderilecek kirletici gazı seçici olarak adsorbe etme kabiliyetine dayalı olarak UOB'in giderilmesi ve geri kazanılması / yok edilmesi için yaygın olarak uygulanır. Adsorpsiyon teknolojisi, maliyet etkinliği, basitlik ve düşük enerji tüketimi özellikleri sayesinde UOB'in giderilmesi için en umut verici stratejilerden biri olarak kurulmuştur. Adsorpsiyon teknolojisi, maliyet etkinliği, esnek çalışma ve düşük enerji tüketimi özellikleri nedeniyle en umut verici UOB'in giderim teknolojilerinden biri olarak kabul edilir. UOB'in adsorpsiyonunu kapasite, hidrofobik özellik, termal stabilite ve yenilenebilirlik açısından geliştirmek için bir dizi gözenekli malzemeler üretilip çalışılmıştır[9]. Adsorpsiyon teknolojisinde geleneksel adsorbentlerin bazı dezavantajlarının üstesinden gelmek için araştırmacılar, nanoteknolojik yöntemlerle olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni nesil adsorbentler (nanoadsorbentler) geliştirdiler. Nanoadsorbentler, geleneksel adsorbentlerden daha iyi adsorbentlerdir. Nanoadsorbentler, organik ve inorganik maddelerin adsorpsiyonu için fonksiyonel birimlerdir, kirleticileri adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmak için yüksek kapasiteye sahiptir, kirleticilerin giderilmesi için büyük potansiyele sahiptir ve çevresel uygulamalar için geniş alanlar açar [10].

Nanoteknoloji, temel olarak, üstün elektronik, optik, manyetik, iletken ve mekanik özelliklere sahip yeni bir yapı, cihaz ve sistem oluşturmak için moleküler ve atomik seviyelerde malzemenin manipülasyonudur. Nanoteknoloji umut verici bir teknoloji olarak araştırılmaktadır ve kirleticilerin giderimi de dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kayda değer başarılar göstermiştir. Nanoyapılar, küçük boyutları, geniş yüzey alanları ve işlevselleştirme kolaylığı nedeniyle kirleticilerin giderimi için benzersiz fırsatlar sunar [11]. Nanobilim ve nanoteknoloji, nanomalzemelerin dayanak noktası olduğu çok disiplinli alanlardır. İçlerindeki araştırma ve geliştirme,

son yıllarda büyümüştür ve yeni özelliklere sahip çok çeşitli nanoyapıların geliştirilmesinde büyük bir potansiyel sunmaktadır [12]. Nanoteknolojiye uygun şekilde üretilen adsorbentler, süperparamanyetizma, yüksek geri dönüştürülebilirlik, çevre dostu doğa, yüksek stabilite, düşük sitotoksosite ve güçlü adsorpsiyon kapasitesi gibi şaşırtıcı özelliklere sahiptir. Nanoadsorbentler, onları geleneksel adsorbentler daha üstün adsorbe edici ajanlar yapan yüksek reaktivite ve artırılmış katalitik özellik sergiler. Ayrıca metal iyonları dahil olmak üzere farklı moleküllerle kimyasal etkileşimlerini artıran daha fazla sayıda aktif bölgeye sahiptirler. Çok sayıda yapı ve morfolojiye sahip manyetik nanoparçacıklar, kolay sentezlenme süreci, kimyasal kararlılık, biyolojik uyumluluk, yüksek verim, çevre dostu doğa ve geri dönüştürülebilirlik gibi avantajları nedeniyle dikkat çekmiştir [13].

Nanoadsorbentler, küçük boyutları nedeniyle, adsorpsiyon kapasitesini artıran geniş bir yüzey alanı/hacim oranına sahip olduklarından nano ölçekte malzemelerdir. Ayrıca bu adsorbentler, katalitik potansiyel ve yüksek kimyasal reaktivite, iletkenlik, manyetik ve optik özellikler gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergiler. Nanoadsorbentlerin, diğer kimyasal türlerle uygun etkileşimi sağlayan çok sayıda aktif bölgeye sahip olmalarına ek olarak, onları iyi bilinen malzemelerden daha iyi adsorpsiyon yapan etkendir. Aslında çalışmalar, nanoadsorbentlerin toksik olmama ve çevreye daha az zararlı olma avantajıyla kirleticilerin giderilmesinde geleneksel tedavilerden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur[10].

Manyetik nanomalzemeler çeşitli potansiyel uygulamalar için uygun özellikleri nedeniyle son zamanlarda yoğun araştırmalara tabi tutulmuştur. Nano ölçekteki manyetik malzemeler, onları toplu benzerlerinden ayıran yeni fiziksel etkiler gösterir. Bu fenomen nanomanyetizma olarak bilinir ve manyetik nanomalzemelere süperparamanyetizma gibi benzersiz özellikler kazandırır. Manyetik nanomalzemelerde iyi tanımlanmış nanoyapıların bu benzersiz özellikleri elde etmek için kritik öneme sahiptirler. Bununla birlikte, manyetik nanomalzemelerin nano ölçekteki dipolar etkileşimleri ve yüzey etkileri nedeniyle monodispers manyetik nanoyapılar da elde edilmektedir. Kimyasal sentez, atomik düzeyde manyetik nanomalzemelerin çekirdeklenme ve büyüme süreçleri üzerinde hassas kontrol için yenilikçi yaklaşımlar sunar. Bu nedenle, manyetik nanomalzemelerin boyutu ve

morfolojisi, yüzey aktif maddeler, çözücüler ve reaksiyon parametreleri ayarlanarak belirli bir büyüme stratejisi aracılığıyla ayarlanabilmektedir [14].

Son zamanlarda, spesifik özelliklerinden dolayı manyetik nano boyutlu parçacıklara büyük ilgi duyulmaktadır. Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları, yüksek manyetik duyarlılığa ve yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip oldukları için manyetik nano-adsorbentlerin imalatında kullanılır. Stabilitelerini ve özelliklerini geliştirmek için, demir oksit nanoparçacıkları çeşitli kimyasal ve biyolojik varlıklar tarafından değiştirilir veya işlevselleştirilir. Demir oksit nanoparçacıkları yüzey işlevselleştirilmesi, yığılmayı önlemeye yardımcı olur ve böylece adsorpsiyon kapasitelerini ve stabilizasyonunu artırır. Demir oksit nanoparçacıkları harici bir manyetik alana çekilir ancak harici alanın kaldırılmasıyla manyetizmalarını kaybederler, böylece uygulama sonrası iyileşmeleri daha kolay ve daha uygun hale gelir. Bu, demir oksit nanoparçacıklarını seçici adsorpsiyon işlemleri için ideal adaylar yapar [13].

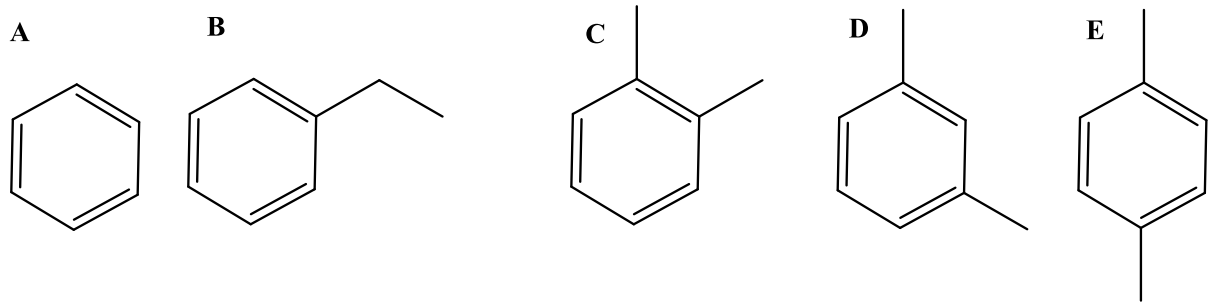
Bu tez çalışmasında, yeni manyetik nanoadsorbentlerle, buhar fazında bulunan benzenin, ksilenin ve etilbenzenin giderimi hedeflendi. Manyetik nanoadsorbentlerin üretiminde, Fe_3O_4 'ün üretimi için birlikte çökeltme yöntemi, $Fe_3O_4 @SiO_2-NH_2$ 'ün üretimi için sol-jel yöntemi kullanıldı. Bu manyetik nanoadsorbentlerin ardından $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri üretildi. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerle tekli ve çoklu bileşenli olarak gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu çalışıldı.

1.1. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

UOB, oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip organik kimyasallardır. Yüksek buhar basıncı, uçuculuk olarak bilinen bir özellik olan çevreleyen havadaki numunenin moleküllerinin sayısı ile ilgili olan düşük kaynama noktası ile ilişkilidir[15]. Kimyada uçuculuk, bir maddenin ne kadar kolay buharlaştığını tanımlayan bir malzeme kalitesidir. Belirli bir sıcaklık ve basınçta, uçuculuğu yüksek olan bir maddenin buhar olarak var olma olasılığı daha yüksekken, uçuculuğu düşük olan bir maddenin sıvı veya katı olması daha olasıdır. Uçuculuk ayrıca bir buharın

bir sıvı veya katı halinde yoğunlaşma eğilimini de tanımlayabilir; Daha az uçucu maddeler, çok uçucu maddelere göre bir buhardan daha kolay yoğunlaşacaktır[16]. Uçuculuktaki farklılıklar, bir grup içindeki maddelerin atmosfere maruz kaldıklarında ne kadar hızlı buharlaştığını (veya katılar durumunda süblimleştiğini) karşılaştırarak gözlemlenebilir. Sürtünme alkolü (izopropil alkol) gibi oldukça uçucu bir madde hızla buharlaşırken, bitkisel yağ gibi uçuculuğu düşük bir madde yoğunlaşmaya devam edecektir[17]. Genel olarak katılar sıvılardan çok daha az uçucudur, ancak bazı istisnalar vardır. Kuru buz (katı karbon dioksit) veya iyot gibi süblimleşen (katıdan doğrudan buhara dönüşen) katılar, standart koşullar altında bazı sıvılarla benzer bir hızla buharlaşabilir[18]. UOB, kokuların ve parfümlerin yanı sıra kirleticilerin kokusundan sorumludur. UOB hayvanlar ve bitkiler arasındaki iletişimde önemli bir rol oynar, örn. tozlayıcılar için çekiciler[19]. Bazı UOB insan sağlığı için tehlikelidir ve çevreye zarar verir. Antropojenik UOB, özellikle konsantrasyonların en yüksek olduğu iç mekanlarda yasalarla düzenlenir. Çoğu UOB akut olarak toksik değildir, ancak uzun vadeli kronik sağlık etkileri olabilir[20].

UOB'den bazı bileşiklerin iskelet formülleri şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 A) Benzen, B)Etilbenzen, C)o-Ksilen, d)m-Ksilen, e) p-Ksilen bileşiklerin iskelet formülleri

1.1.1.1.Benzen

Benzen, moleküler formülü C₆H₆ olan organik bir kimyasal bileşiktir. Benzen molekülü, her birine bir hidrojen atomunun bağlı olduğu düzlemsel bir halkada birleştirilmiş altı karbon atomundan oluşur. Sadece karbon ve hidrojen atomları

içerdiğinden benzen hidrokarbon olarak sınıflandırılır[21]. Benzen, ham petrolün doğal bir bileşenidir ve temel petrokimyasallardan biridir. Karbon atomları arasındaki döngüsel sürekli pi bağları nedeniyle benzen, aromatik bir hidrokarbon olarak sınıflandırılır. Benzen, tatlı bir kokuya sahip renksiz ve oldukça yanıcı bir sıvıdır ve petrol istasyonlarının etrafındaki aromadan kısmen sorumludur. Yılda milyarlarca kilogram üretilen etilbenzen ve kümen gibi daha karmaşık yapıya sahip kimyasalların imalatında öncelikle öncü olarak kullanılmaktadır. Büyük bir endüstriyel kimyasal olmasına rağmen, benzen toksisitesi nedeniyle tüketici ürünlerinde sınırlı kullanım bulur [22].

1.1.1.2.Ksilen

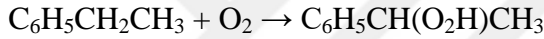
Ksilen (Yunanca xylon) [23], ksilol veya dimetilbenzen, dimetilbenzenin üç izomerinden herhangi biri veya bunların bir kombinasyonudur. $(CH_3)_2C_6H_4$ formülüyle, üç bileşiğin her birinde, benzen halkasındaki iki hidrojen atomu, iki metil grubu ile ikame edilir. Hepsi renksiz, yanıcı, hafif yağlı sıvılardır. Onlar büyük endüstriyel değere sahiptir[24]. Karışık ksilenler, ksilenler artı etilbenzenin bir karışımına karşılık gelir. Dört bileşik, aynı deneysel formüllere C_8H_{10} sahiptir. Tipik olarak dört bileşik, çeşitli katalitik reform ve piroliz yöntemleriyle birlikte üretilir [25].O-Ksilen (orto-ksilen), $C_6H_4(CH_3)_2$ formülüne sahip aromatik bir hidrokarbondur. Bir benzen halkasının bitişik karbon atomlarına bağlı iki metil ikamesi ile (orto konfigürasyonu). Bu, m-ksilen ve p-ksilenin yapısal bir izomeridir. O-Ksilen renksiz hafif yağlı yanıcı bir sıvıdır. m-Ksilen (meta-ksilen) aromatik bir hidrokarbondur. Toplu olarak ksilenler olarak bilinen 3-dimetilbenzen izomerinden biridir. m-, meta anlamına gelir; bu, m-ksilendeki iki metil grubunun bir benzen halkasında 1 ve 3 konumlarını işgal ettiğini gösterir. Diğer izomerlerden, o-ksilen ve p-ksilenden farklı olan, iki metil grubunun konumlarında, onların aren ikame modelindedir. Hepsinin kimyasal formülü aynı $C_6H_4(CH_3)_2$ 'dir. Tüm ksilen izomerleri renksizdir ve oldukça yanıcıdır[24].

1.1.1.3. Etilbenzen

Etilbenzen, $C_6H_5CH_2CH_3$ formülüne sahip organik bir bileşiktir. Benzine benzer bir kokuya sahip, oldukça yanıcı, renksiz bir sıvıdır. Bu monosiklik aromatik hidrokarbon, petrokimya endüstrisinde, yaygın bir plastik malzeme olan polistirenin öncüsü olan stiren üretiminde bir ara madde olarak önemlidir. Etilbenzen, kömür katranında ve petrolde doğal olarak bulunur. Etilbenzenin baskın uygulaması, polistiren üretiminde bir ara madde olarak rolüdür. Etilbenzenin katalitik dehidrojenasyonu hidrojen ve stiren verir[26]:



Bir reaktif ve radikal başlatıcı olan etilbenzen hidroperoksit, etilbenzenin otooksidasyonu ile üretilir[26]:



Etilbenzen, motor vuruntusunu azaltmak ve oktan oranını artırmak için bir vuruntu önleyici madde olarak benzine eklenir. Etilbenzen genellikle pestisitler, selüloz asetat, sentetik kauçuk, boyalar ve mürekkepler dahil olmak üzere diğer üretilmiş ürünlerde bulunur[26].

1.1.2.1. Benzen toksisitesi

İnsanlarda benzene akut inhalasyon maruziyetinde nörolojik semptomları arasında uyuşukluk, baş dönmesi, baş ağrısı ve insanlarda bilinç kaybı gerçekleşir. Çok miktarda benzenin yutulması, insanlarda kusma, baş dönmesi ve kasılmalara neden olabilir[27]. Sıvı ve buhara maruz kalma, insanlarda cildi, gözleri ve üst solunum yollarını tahriş edebilir. Kızarıklık ve kabarcıklar, benzene dermal maruziyetten kaynaklanabilir[27, 28]. Hayvan çalışmaları, benzene solunum ve oral maruziyeti sonucunda nörolojik, immünolojik ve hematolojik etkiler göstermiştir [27].

1.1.2.2.Etilbenzen toksisitesi

İnsanlarda etilbenzene akut inhalasyon maruziyetinden boğaz tahrişi ve göğüs daralması, gözlerde tahriş gibi solunum etkileri ve baş dönmesi gibi nörolojik etkiler raporlanmıştır [29, 30]. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda etilbenzenin merkezi sinir sistemine toksisitesi tespit edilmiştir. Bununla beraber organlar (kalp, karaciğer, böbrek ve göz) üzerinde de olumsuz etkileri bulunmuştur [29]. Ayrıca inhalasyon yoluyla etilbenzene maruz kalan hayvanlarda fetal rezorpsiyonlar, iskelet gelişiminde gecikme ve ekstra kaburga insidansında artış gibi gelişimsel etkiler tespit edilmiştir.[29-31].

1.1.2.3. Ksilen toksisitesi

İnsanlarda ksilenlere akut inhalasyon maruziyeti, mide bulantısı, kusma ve mide rahatsızlığı gibi mide-bağırsak etkileri; hafif geçici göz tahrişi, bozulmuş kısa süreli hafıza, bozulmuş reaksiyon süresi, sayısal yetenekte performans düşüşleri, denge ve vücut dengesindeki değişiklikler gibi nörolojik etkiler, nefes darlığı, burun ve boğazda tahriş ile ilişkilendirilmiştir; mide bulantısı, kusma ve mide rahatsızlığı gibi mide-bağırsak etkileri; hafif geçici göz tahrişi; ve bozulmuş kısa süreli hafıza, sayısal yetenekte performans düşüşleri, denge ve vücut dengesindeki değişiklikler gibi nörolojik etkiler göstermektedir[30, 32]. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda ksilenlere solunum yoluyla maruz kalmanın, solunum, kardiyovasküler, merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrek üzerine olumsuz etkileri bildirilmiştir[32]. Bununla beraber insanların mesleki ortamlarda ksilenlere maruz kalması, baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, titreme, koordinasyon bozukluğu, kaygı, kısa süreli hafıza bozukluğu ve konsantre olamama gibi nörolojik olumsuz etkilerle sonuçlanmıştır. Zorlu solunum, bozulmuş akciğer fonksiyonu, artan kalp çarpıntısı, şiddetli göğüs ağrısı, anormal EKG ve böbrekler üzerinde olumsuz etkiler de bildirilmiştir [32, 33]. m-, o- ve p-Ksilen, ksilenin üç izomeridir; ticari veya karışık ksilen genellikle yaklaşık %40-65 m-ksilen ve %20'ye kadar o- ve p-ksilen ve etilbenzen içerir [32]. Karışık ksilenlerin, fetüslerde artan iskelet varyasyonları insidansı, gecikmiş kemikleşme, fetal rezorpsiyonlar ve inhalasyon maruziyeti yoluyla hayvanlarda fetal

vücut ağırlığının azalması gibi gelişimsel etkiler ürettiği gösterilmiştir. Bazı çalışmalarda anne toksisitesi de gözlemlenmiştir[30, 32].

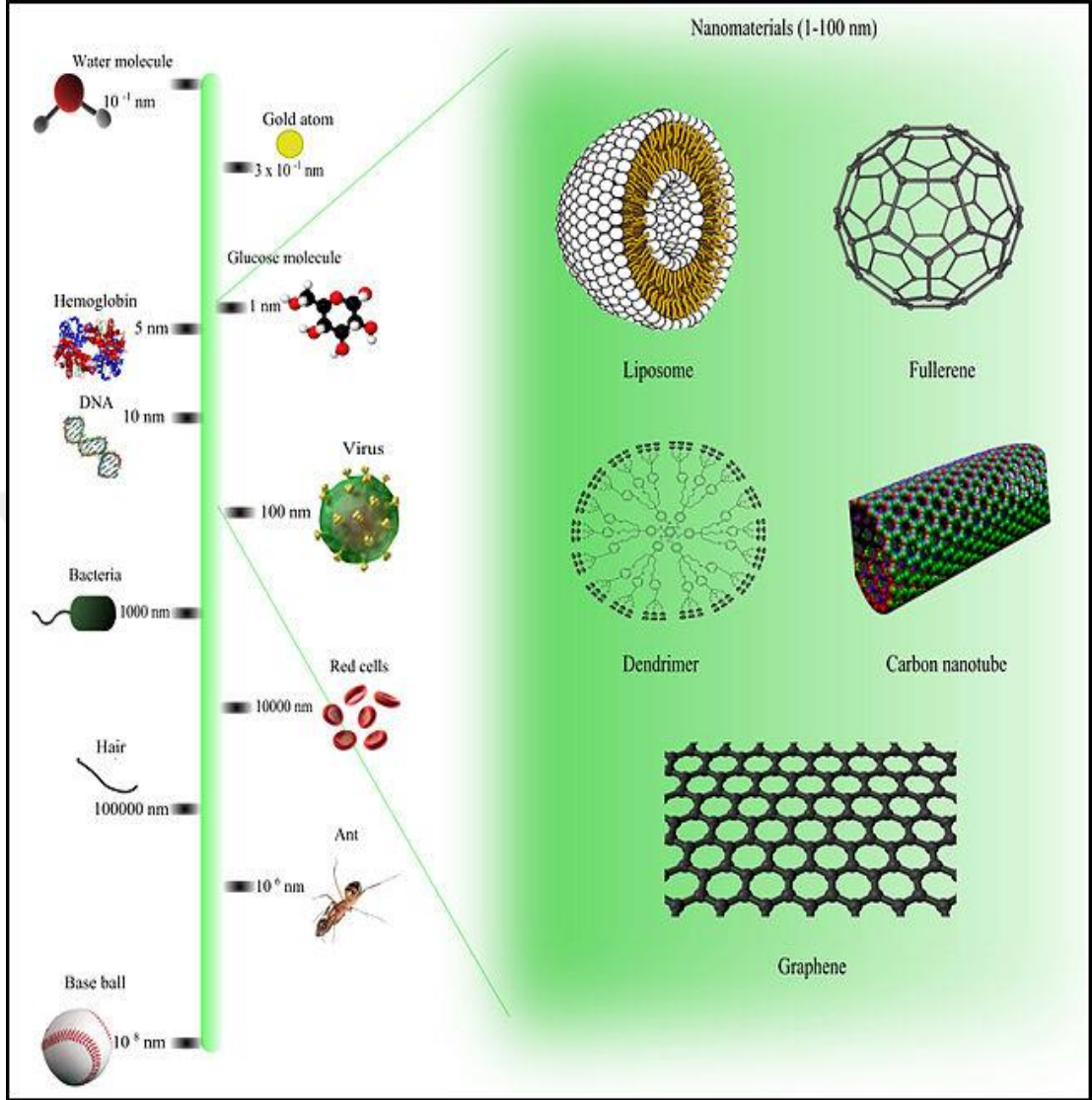
1.2. Nanoteknoloji ve Manyetik nanomalzemeler

1.2.1. Nanoteknoloji ve Nanobilimin Tanımı

“Nanoteknoloji” konseptinin kaynağı için 1959 yılında Amerikan Fizik Derneği'nin Kaliforniya Teknoloji Toplantısı'nda fizikçi Richard Feynman tarafından "Aşağıda daha çok yer var" başlıklı konuşmasına atıf yapılmaktadır. Feynman'ın, atomlar ve moleküller ölçeğinde malzemeleri manipüle etme olasılığını araştırdığı, Britannica Ansiklopedisi'nin tamamını bir toplu iğnenin başında yazdığını hayal ederek ve maddeyi nano ölçekte inceleme ve kontrol etme yeteneğinin artmasını öngördüğü bilinmektedir. Feynman'ın atom atom montajı ve nano mühendislik yeteneklerinin biyolojik sisteme benzer yeni materyallere ve yollara yol açabileceğini öngörmüştür. Feynman, malzemelerin minyatürleştirilmesi, "Nanoteknoloji" adı verilen küçük bir ölçekte manipüle edilmesi ve kontrol edilmesi konusunda teknolojik bir vizyon sundu. Böylelikle nanoölçek, nanomühendislik, nanoteknoloji ve nano nesne terimleri, Feynman'ın konuşmasının modern konsepti haline geldi [34].

Yunanca bir ön ek olan “nano”, cüce anlamına gelmektedir. Metrenin milyarda birini (10^{-9} m) ifade eder. Nanobilim, 1-100 nm arası skaladaki yapıların ve moleküllerin incelenmesini konu ederken, nanoteknoloji bu skaladaki materyallerin pratik uygulamalarda kullanılmasını konu eder [35]. Nanoteknoloji, boyutları 1 ile 100 nm arasında değişen bileşenlerin tasarımını ve montajını sağlar. Nanoteknoloji ayrıca “materyallerin, yapıların, cihazların ve sistemlerin nano ölçekte şekil-boyut kontrolü ile beraber tasarımları, karakterizasyonları, üretimleri ve uygulamaları” olarak da tanımlanmaktadır [36].

Nanomalzemelerin, diğer yaygın malzemelerle boyut karşılaştırılması şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Nanomalzemelerin, diğer yaygın malzemelerle boyut karşılaştırılması[37].

1.2.2. Manyetik nanomalzemeler

Son on yılda, çeşitli nanomalzemeler, toplu muadillerinden oldukça farklı olan katalitik, optik, elektrik, optoelektronik, mekanik, termodinamik, manyetik özellikleri, dolayısıyla nanocihazlardaki geniş potansiyel uygulamaları için kapsamlı bir şekilde araştırmalarda kullanılmışlardır. Yukarıda belirtilen tüm özellikler arasında, manyetizma, nanofazın boyutuna önemli ölçüde bağımlı olmaktadır. Ferromanyetik malzemeler, alan duvarlarıyla ayrılmış, tümü aynı yöne işaret eden spin grupları olan alanlardan oluşur. Parçacık boyutu kritik bir değere doğru

azaldıkça, alan duvarlarının oluşumu enerjik olarak elverişsiz hale gelir ve parçacıklar tek manyetik alandan oluşur, bu nedenle süperparamanyetik fenomen ve manyetizasyonun kuantum tünellenmesi meydana gelir[38].

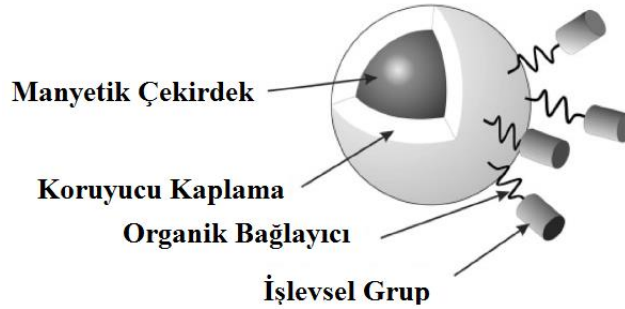
Manyetik nanomalzemeler, bir manyetik alan kullanılarak manipüle edilebilen bir nanomalzemeler sınıfıdır. Bu tür malzemeler genellikle demir, nikel ve kobalt gibi manyetik elementlerden ve bunların kimyasal bileşiklerinden oluşur. Çoğu durumda, boyut olarak 1 ila 100 nm arasında değişen parçacıklar süperparamanyetizma gösterebilir. Süperparamanyetizma, Curie sıcaklığının altında paramanyetik davranış sergileyen küçük ferromanyetik veya ferrimanyetik nanoparçacıklarda görülen bir manyetizma şeklidir. Harici bir manyetik alanın yokluğunda, nanoparçacıkların manyetizasyonu ortalama sıfır olarak görünmektedir. Harici bir manyetik alanın uygulanması üzerine, bir paramagnete benzer şekilde manyetize edebilirler. Bununla birlikte, manyetik duyarlılıkları paramagnetlerinkinden çok daha büyüktür [39].

Nano ölçekte manyetik malzemelerin sentezi, atomlar ve yığın katılar arasındaki geçiş bölgesinde yer alan kuantum boyutlarındaki parçacıkların gösterdiği yeni mikroskobik özellikler nedeniyle önemli bir konudur. Çünkü nano malzemeler, ne atomun ne de kütle karşılıklarının karakteristiği olan fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Kuantum boyutu etkileri ve manyetik nano malzemelerin geniş yüzey alanı, bazı manyetik özellikleri önemli ölçüde değiştirir ve kritik bir boyutun altında nano malzemeler tek alan haline geldiği için süperparamanyetik fenomenler ve manyetizasyonun kuantum tünellenmesi sergiler. Süperparamanyetik nano malzemeler eşsiz fiziksel özellik sergilerler. Farklı alanlarda çeşitli uygulamalar için büyük potansiyele sahiptir. Kritik bir boyutun altında nano malzemeler süperparamanyetizma davranışı sergilemektedir. Histerezis döngüsü parçacıkların süperparamanyetizmasını incelemek için kullanılır. Histerezis döngüsü bir eğri gösterdiğinde, manyetik malzemelerin süperparamanyetizmaya sahip olduğunu gösterir [40].

Nanomalzemeler içerisinde manyetik nanomalzemeler, demir, nikel, kobalt, manyetit (Fe_3O_4) veya maghemit (Fe_2O_3) gibi çok çeşitli malzemelerden ve bunların

kimyasal bileşikleri tarafından sentezlenir. Manyetik nanomalzemelerden demir oksitler (Fe_2O_3 ve Fe_3O_4) ve bunlara karşılık gelen ferritler (örn. $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$), diğerlerine (havada hızlı oksidasyona ve/veya potansiyel sitotoksositeye sahip Mn_3O_4 , Co, Ni, FePt ve FePd gibi metaller ve alaşımlar) kıyasla yüksek manyetik momentleri, biyolojik uyumlulukları ve hazırlama işlemlerinin basitliği nedeniyle çok yaygın olarak kullanılır. Ferrit oksit manyetit (Fe_3O_4), yeryüzünde doğal olarak oluşan tüm minerallerin en güçlü manyetik malzemesi olduğu ve birçok farklı uygulama için süperparamanyetik nanomalzemeler şeklinde yaygın olarak kullanıldığı için birçok yeni çalışmanın odak noktası olmuştur. Fe_3O_4 manyetik nanomalzemeler, kullanımını, kullanım kolaylığı ile üretim yöntemlerinin basitliği, küçük miktarlarda numunelerin işlenmesi olasılığına izin vermesi, geniş yüzey alanı, yüksek sorpsiyon yetenekleri ve uygulanan bir manyetik alan altında malzemelerin güçlü tepki sağlaması avantajı sayesinde, geleneksel sistemlerle karşılaştırıldığında avantajlı durumlar sağlamaktadırlar [12].

Manyetik nanomalzemeler, manyetik çekirdek, koruyucu bir kaplama ve işlevsel grubu bağlayan bir bağlayıcıdan da oluşturulabilir [41]. Manyetik bir nanomalzemenin yapısının basit bir şematik diyagramı şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Manyetik bir nanomalzemenin yapısının basit bir şematik diyagramı[41].

1.2.3. Fe_3O_4 manyetik nanomalzemelerin özellikleri ve üretim yöntemleri

Fe_3O_4 , hem demirli (indirgenmiş) hem de demirli (oksitlenmiş) demir türlerini içeren manyetit çoğu zaman demir II, III oksit olarak tanımlanır. Fe_3O_4 'ün kristal yapısı, değişen oktahedral ve tetrahedral-oktahedral katmanları ile ters bir spinel modeli izler. Fe_3O_4 , doğal ve sentezlenmiş manyetit mikro ölçekli kristaller, metalik parlaklık ve opak jet siyahı renk sergiler. Fe_3O_4 'ün yoğunluğu $5,18 \text{ g/cm}^3$ olarak

belirlenmiştir, kırmızımsı kahverengi hematitten biraz daha hafiftir (α -Fe₂O₃; 5,26 g/cm³) ve sarımsı-turuncu ferrihidritten biraz daha ağırdır (α -FeOOH; 4,26 g/cm³); saf demir (α -Fe) 7,87 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Ortam sıcaklıklarında, manyetit parçacıkları, camla aynı olan 5.5'lik bir sertlik sergiler. Fe₃O₄'ün etkin yüzey alanları, belirli prosedürler daha kaba/ince parçacıklar ürettiğinden sentez yöntemine göre değişir; bununla birlikte, yaklaşık 0,2 μ m çapa sahip tipik mikro ölçekli partiküller, yaklaşık 6 m²g⁻¹ yüzey alanı sergiler. Manyetit parçacıkları gözenekli değildir. Standart Gibbs'in manyetit oluşumunun serbest enerjisi -1012,6 kJ/mol'dür, bu nedenle manyetit oluşumu termodinamik olarak uygundur Fe₃O₄'ün oluşumunun standart entalpisi ve entropisi sırasıyla -1115,7 kJ/mol ve 146,1 kJ/mol/K'dir. Çözünürlük ürünleri, uygulanabilir çözünme reaksiyonuna bağlı olarak farklılık gösterir; bununla birlikte manyetit çözünmesi diğer saf demir oksitlerden çok daha hızlıdır. Fe₃O₄'ün erime/kaynama noktaları sırasıyla 1590 °C ve 2623 °C'de gözlenir. Füzyon, bozunma ve buharlaşma ısıları sırasıyla 138,16, 605,0 ve 298,0 kJ/mol'dür (2623 °C'de). Fe₃O₄'ün Curie sıcaklığı (Curie sıcaklığı/noktası, kritik bir sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta ferromanyetik bir madde, kalıcı mıknatıslığını yitirir ve paramanyetik hale geçer. Bu sıcaklığının üstüne çıkıldığında, ısı enerjisinin etkisiyle, manyetik momentlerde rastgele yönelmeler gerçekleşir ve madde paramanyetik hale geçer.) 850 K'de gözlenir. Curie sıcaklığının altında, demir türleri tarafından işgal edilen tetrahedral bölgelerdeki manyetik momentler ferromanyetik olarak hizalanırken, demirli ve demirli türler tarafından işgal edilen oktahedral bölgelerdeki manyetik momentler antiferromanyetik ve birbirini iptal eder; bu tür birleşik davranışa ferrimanyetik denir. Bu nedenle, oda sıcaklığında Fe₃O₄ ferrimanyetikdir. Dört yüzlü bölgelerin ferro-manyetik davranışını gösterir ve oktahedral bölgelerin antiferromanyetik davranışı sözkonusudur. Sıcaklıklar Curie sıcaklığına yükseldikçe, termal dalgalanmalar tetrahedral bölgelerdeki manyetik momentlerin ferromanyetik hizalamasını bozar; dolayısıyla ferrimanyetik kuvvet azalır. Curie sıcaklığına ulaşıldığında net manyetizasyon sıfır olur ve süperparamanyetik davranış gözlemlenir. Zorlayıcılık, manyetik doygunluktan sonra sıfır manyetizasyon için gerekli olan uygulanan manyetik alanın büyüklüğü (histerezis döngülerinden belirlenir), manyetit çökeltme reaksiyonları sırasında kontrol edilebilir. Fe₃O₄, ters misel, kopolimer jeller, birlikte çökeltme, solvotermal indirgeme ve iyon değişim

reçinesi gibi yöntemlerle sentezlenebilir. Ters misel yöntemi, temel olarak, çeşitli fizikokimyasal işlemler için nanoreaktörler olarak işlev gören ters miseller üreten yağ içinde su emülsiyonlarıdır. Bu özel durumda, tipik yüzey aktif madde misellerinin tersine çevrilmesiyle bir ters misel çözeltisi oluşturulur. Kopolimer, genellikle iyon değişim reçineleridir; yaygın olarak gözlemlenen örnekler, divinilbenzen çapraz bağlantılı mikro ölçekli stiren boncuklarını içerir. Reçineler mezogözeneklidir (2-50 nm arasında değişen gözenek çapı) ve kation değişim yeteneklerine sahiptir (yani, sülfonik gruplar gibi negatif yüklü fonksiyonel gruplar, kation sorpsiyonuna/desorpsiyonuna izin verir). Kopolimer şablonları güçlü (yüksek değerlik durumu, büyük tür boyutu), pozitif elektrolitler içeren çözeltiye daldırılması, söz konusu elektrolitlerin sülfonik gruplar tarafından emilmesiyle sonuçlanır. Reçineleri ve aynı zamanda reçine gözeneklerini demir ile yükleyip manyetit sentezi yapabilen nanoreaktörler üretir. Fe_3O_4 'ün sentezine yönelik kontrollü birlikte çöktürme teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniği demirli türlerin alkinizasyonunu içerir[42]. Kimyasal birlikte çöktürme yöntemi, basitliği, kolaylığı, üstün kristallik ve manyetik davranışlara sahip yüksek ürün verimi, düşük sıcaklık ve reaksiyon süresi ve inorganik reaktan kullanımı gibi avantajları nedeniyle tercih edilen yoldur[43].

1.3. Fe_3O_4 manyetik nanomalzemelerin üretim yöntemleri

1.3.1. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, öncü çözeltinin kimyasal madde ile inorganik bir katıya dönüşmesini içeren kimyasal çözelti biriktirme yöntemi olarak da bilinir [44]. Malzeme bilimi, sol-jel işlemi, materyalleri hazırlamak ve çok spesifik özelliklere sahip cihazlar hazırlamak için iyi çalışılmış ve gelişmiş bir prosedürdür [45]. Sol-jel yöntemi, nano yapıları metal oksitlerin sentezi için uygundur. Sıvılarda polikondens etkileşimler yoluyla inorganik bileşiklerin oluşumudur. Sol, bir çözelti içinde parçacıkların koloidal bir dağılımıdır ve bir jel formunda yoğunlaşır. Başlangıç ham maddeleri genellikle metal tuzlardır, damıtılmış su veya diğer çözücüler içinde birlikte çözülür ve dispersiyonu homojenleştirmek için karıştırılır. Sol partiküller, van der Waals kuvvetleri aracılığıyla etkileşir; bazen etilen glikol olarak organik bir

kompleks ajanın eklenmesi ve sıcak bir plaka üzerinde ısıtılarak etkileşim sıcaklığının artırılması gerekir. Ardından, tüm organik bileşiklerin tamamen buharlaştığından emin olmak için jelin birkaç saat boyunca minimum 400 °C'de kurutulması ve ısıtılması gerekir. Daha sonra elde edilen sonuç kullanıma hazır hale gelir veya hazırlanan malzemeye göre başka bir işleme tabi tutulabilir. Sol-jel yöntemin avantajları birlikte çökelme problemlerini önlemesidir ve nanogözenekli malzemeler, ince filmler ve toz gibi çeşitli nano yapılar için uygundur [46].

1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme, oda sıcaklıklarında veya yükseltilmiş bir sıcaklıkta inert bir atmosfer altında bir baz ekleyerek sulu tuz çözeltilerinden demir oksit nanoparçacıkların sentezlemenin çok basit ve uygun bir yolu olarak kabul edilir. Demir oksit nanoparçacıkları (Fe_3O_4 veya Fe_2O_3) ve ferritler genellikle sulu bir ortamda hazırlanır [47]. Bu en geleneksel yöntemdir ve ayrıca birkaç ticari üretim tesisi tarafından manyetik veya siyah demir oksitlerin sentezi için kullanılır. Bu yöntem, güçlü bazik koşullarda demir (Fe(III)) ve demir iyonlarının (Fe(II)) karıştırılmasından oluşur. Ortamın pH'ı, iyonik gücü ve tuzların oranı hazırlanan nanoparçacıkların kalitesini etkileyen faktörlerdir. Bununla birlikte, son zamanlarda, boyut ve manyetik özellikler üzerinde iyi bir kontrolün elde edildiği yerlerde bu işlemin çeşitli uygun modifikasyonları gözlemlenmiştir. Stabilize edilmiş nanopartiküller oluşturmak için reaksiyon ortamına yüzey aktif madde veya stabilizatörler de eklenebilir [48-50].

1.3.3. Termal Bozunma

Bu yöntemde bir organik çözelti fazı ayrıştırma yolu kullanılır. Demir (II) oleat, Fe (Cup)₃, Fe(CO)₅, Fe(acac)₃ termal bozunma için yaygın olarak kullanılan komplekslerdir. Bu yöntem, monodispers nanopartiküller üretir. [51, 52].

1.3.4. Mikroemülsiyon yöntem

Yağ içinde su mikro emülsiyonları, demir oksit nanoparçacıklarının sentezi ile çok ünlüdür. Bu yöntemde stabilizatörlerin in situ kaplanması, partiküllerin topaklaşmasını önleyerek elde edilir. Son zamanlarda basitlik, tekrarlanabilirlik ve

yüksek verim erdemlerine sahip hızlı ve tekrarlanabilir bir yöntem olan mikroemülsiyon yöntemi ile 4-9 nm'lik demir oksit nanoparçacıklarının sentezlenebilir. Hazırlama koşulları değiştirilerek nanoparçacıkların boyutu uyarlanabilir[53, 54]. Mikroemülsiyonlar şeffaf, izotropik ve termodinamik olarak kararlı sistemlerdir. Sistem, genellikle su ve yağ ile karışmayan iki sıvıdan ve bir yüzey aktif maddeden oluşur. Hidrofilik lipofilik dengeli (HLB) özelliklere sahip yüzey aktif madde moleküllerinin varlığı nedeniyle sıvılar bir fazda bir arada bulunur[55]. Mikroemülsiyonlarda nanoparçacıkların sentezi, parçacıkların tek dağılımlı boyutunun elde edilmesini ve bazı durumlarda mikroemülsiyon damlacık yarıçapının ve öncül konsantrasyonlarının boyutunun değiştirilmesiyle parçacıkların boyutunun kontrol edilmesini sağlar[56].

1.3.5. Hidrotermal sentez yöntemi

Yüksek kristalli ve saf demir oksit nanopartiküller bu yöntemle elde edilir. Son zamanlarda, yüksek boyut kontrollü küresel ferrik oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi için basit, çevre dostu bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Elde edilen parçacıkların ve kristallerin saflığı, manyetik özellikleri büyük ölçüde etkiler [54, 57].

1.3.6. Sonokimyasal sentez yöntemi

Fe (II) veya Fe (III) komplekslerinin veya tuzlarının inert atmosfer altında sonikasyonu veya demir karbonil öncülerinin ultrasonik ayrışması, dar partikül boyutu dağılımına sahip amorf nanopartiküllere yol açar. Su miktarı ve sonikasyon hızı, nihai parçacık boyutunu ve manyetik özellikleri etkiler [58, 59].

1.4. Manyetizma

1.4.1. Diamanyetizma

Diamanyetik malzemeler bir manyetik alan tarafından itilir; Uygulanan bir manyetik alan, içlerinde ters yönde indüklenmiş bir manyetik alan oluşturarak itici bir kuvvete neden olur. Buna karşılık, paramanyetik ve ferromanyetik malzemeler bir manyetik alan tarafından çekilir. Diamanyetizma, tüm malzemelerde meydana gelen kuantum mekaniksel bir etkidir; manyetizmaya tek katkısı olduğunda, malzemeye

diyamanyetik denir. Paramanyetik ve ferromanyetik maddelerde, malzemedeki manyetik dipollerin çekici kuvveti, zayıf diamanyetik kuvvetin üstesinden gelir. Çoğu malzemede diamanyetizma, yalnızca hassas laboratuvar aletleriyle saptanabilen zayıf bir etkidir, ancak bir süperiletken, güçlü bir diamagnet görevi görür, çünkü manyetik alanı tamamen kendi içinden iter. Diamanyetik malzemeleri bir manyetik alanda tutarken, elektron yörüngesi hareket, manyetik dipol momentlerinin atomlar / moleküller üzerinde, dış manyetik alana zıt yönde indüklenecek şekilde değişir [60, 61].

1.4.2. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerin mıknatıslanma vektörü ile atomların manyetik momentleri arasında bir ilişki kuruyoruz. Paramanyetizma olgusu, alüminyum (Al) ve sodyum (Na) atomları gibi, her atomdaki elektronların hareketinden kaynaklanan dipol momenti sıfır olmadığına gözlemlenir. Genel olarak, tek sayıda elektrona sahip herhangi bir atomun manyetik bir momenti vardır. Örneğin, sodyum atomunda, doldurulmamış kabuğunda bir elektron vardır ve açısal momentumu ve manyetik momenti sağlar. Moleküller oluştuğunda, farklı atomların dış kabuklarında fazladan elektronlar (değerlik elektronları) birbirleriyle etkileşime girer. Genellikle manyetik momentleri büyüklük bakımından eşittir ancak zıt yönlere sahiptir; yani birbirlerini iptal ederler. İstisnalar olmasına rağmen moleküllerin manyetik momentinin çoğu zaman sıfır olmasının nedeni budur. Çoğu durumda, atomların iç elektron kabuğunun doldurulmadığı ve sonuçta bir açısal momentum ve manyetik momentin olduğu bu tür maddelerde paramanyetizma gözlenir. Ortamdaki manyetik alan dışsal magnetik alan yokluğunda, bu atomik manyetik dipoller rastgele yönlendirilir. Buna uygun olarak, bir oda sıcaklığında her temel hacmin bileşke manyetik momenti sıfırdır. Dış manyetik alan ortaya çıktığında, bu momentler dışsal manyetik alan alanı boyunca hizalanma eğilimindedir ve ortamın manyetizasyonu gerçekleşir. Dipoller, manyetik alanla hizalanır. Bazı dipoller düzenli olarak yönlendirildiğinden, bir manyetizasyon gözlemlenir ve diamanyetizmanın aksine, bu manyetik momentler ve alan aynı yönde yönlendirilir. Atomların dipol momentlerinin varlığı paramanyetik maddelerin en temel özelliğidir. Ayrıca bu dipollerin neden olduğu manyetik alanın,

manyetizasyona neden olan ortam alanından birkaç kat daha küçük olduğu varsayılır [62].

1.4.3. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizma sergileyen malzemelerde, atomların veya moleküllerin, genellikle elektronların dönüşleriyle ilgili manyetik momentleri, zıt yönleri gösteren komşu dönüşlerle (farklı alt örgüler üzerinde) düzenli bir düzende hizalanır. Bu, ferromanyetizma ve ferrimanyetizma gibi, düzenli manyetizmanın bir tezahürüdür. Genel olarak, antiferromanyetik düzen yeterince düşük sıcaklıklarda mevcut olabilir, ancak Néel sıcaklığında (kritik bir sıcaklıktır, antiferromanyetik malzemeler bu sıcaklıkta, paramanyetik hale geçer) ve üzerinde kaybolur (bu tür manyetik düzeni ilk kez tanımlayan Louis Néel'in adını almıştır) [63]. Hiçbir dış alan uygulanmadığında, antiferromanyetik yapı, kaybolan bir toplam manyetizasyona karşılık gelir. Harici bir manyetik alanda, antiferromanyetik fazda bir tür ferrimanyetik davranış görüntülenebilir, alt kafes manyetizasyonlarından birinin mutlak değeri diğer alt kafesinkinden farklıdır, bu da sıfır olmayan bir net manyetizasyonla sonuçlanır. Mutlak sıfır sıcaklığında net mıknatıslanmanın sıfır olması gerekse de, dönme hareketinin etkisi, örneğin hematitte görüldüğü gibi, genellikle küçük bir net mıknatıslanmanın gelişmesine neden olur. Bir antiferromanyetik malzemenin manyetik duyarlılığı tipik olarak Néel sıcaklığında bir maksimum gösterir. Tersine, ferromanyetikten paramanyetik fazlara geçişte duyarlılık farklılaşacaktır. Antiferromanyetik durumda, kademeli duyarlılıkta bir sapma gözlemlenir. Manyetik momentler veya dönüşler arasındaki çeşitli mikroskobik (değişim) etkileşimler antiferromanyetik yapılara yol açabilir. En basit durumda, iki parçalı bir kafes üzerinde bir Ising modeli düşünülebilir, örn. basit kübik kafes, en yakın komşu bölgelerdeki dönüşler arasında bağlantılarla. Bu etkileşimin işaretine bağlı olarak, ferromanyetik veya antiferromanyetik düzen ortaya çıkacaktır. Geometrik engel veya rekabet halindeki ferromanyetik ve antiferromanyetik etkileşimler, farklı ve belki de daha karmaşık manyetik yapılara yol açabilir. Mıknatıslanma ve mıknatıslanma alanı arasındaki ilişki, ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi doğrusal değildir. Bu gerçek, histerezis döngüsünün katkısından kaynaklanmaktadır[64]. Antiferromanyetik yapılar ilk olarak nikel,

demir ve manganez oksitler gibi geçiş metal oksitlerinin nötron kırınımı yoluyla gösterildi. Clifford Shull tarafından gerçekleştirilen deneyler, manyetik dipollerin antiferromanyetik bir yapıda yönlendirilebileceğini gösteren ilk sonuçları verdi. Antiferromanyetik malzemeler, geçiş metali bileşikleri, özellikle oksitler arasında yaygın olarak bulunur. Örnekler arasında hematit, krom gibi metaller, demir manganez (FeMn) gibi alaşımlar ve nikel oksit (NiO) gibi oksitler bulunur. Nükleerliği yüksek metal kümeleri arasında da sayısız örnek vardır. Organik moleküller nadir durumlarda antiferromanyetik eşleşme sergileyebilir. Antiferromanyetikler, örneğin, ferromanyetik filmin ya büyüdüğü değişim yanlılığı olarak bilinen bir mekanizma yoluyla ferromanyetiklere bağlanabilir. antiferromanyetik yüzey atomlarının antiferromanyetik yüzey atomları ile hizalanmasına neden olacak şekilde hizalanan bir manyetik alanda tavlınır. Bu, modern sabit disk sürücüsü okuma kafaları dahil olmak üzere manyetik sensörlerin temeli olan spin valflerin ana kullanımlarından birini sağlayan bir ferromanyetik filmin oryantasyonunu "sabitlenme" yeteneği sağlar. Bir antiferromanyetik katmanın, bitişik bir ferromanyetik katmanın manyetizasyon yönünü "sabitlenme" yeteneğini kaybettiği veya üzerindeki sıcaklığa, o katmanın engelleme sıcaklığı denir ve genellikle Néel sıcaklığından daha düşüktür[65].

1.4.4. Ferrimanyetizma

Ferromanyetizma gibi, ferrimanyetler de alan yokluğunda manyetizasyonlarını korurlar. Bununla birlikte, antiferromanyetikler gibi, komşu elektron spin çiftleri zıt yönleri gösterme eğilimindedir. Bu iki özellik çelişkili değildir, çünkü optimal geometrik düzenlemede, bir yönü işaret eden elektronların alt örgüsünden, zıt yönü işaret eden alt örgüden daha fazla manyetik moment vardır. Çoğu ferrit ferrimanyetiktir. İlk keşfedilen manyetik madde olan manyetit, bir ferrittir ve başlangıçta bir ferromanyetik olduğuna inanılıyordu; Ancak Louis Néel, ferrimanyetizmayı keşfettikten sonra bunu çürüttü. Ferrimanyetik malzeme, antiferromanyetizmada olduğu gibi zıt manyetik momentlere sahip atom popülasyonlarına sahip bir malzemedir. Ferrimanyetik malzemeler için bu momentler büyüklük olarak eşit değildir. Ferrimanyetizma, tek tek atomlarla ilişkili manyetik alanların kendiliğinden, bazılarının paralel veya aynı yönde (ferromanyetizmada

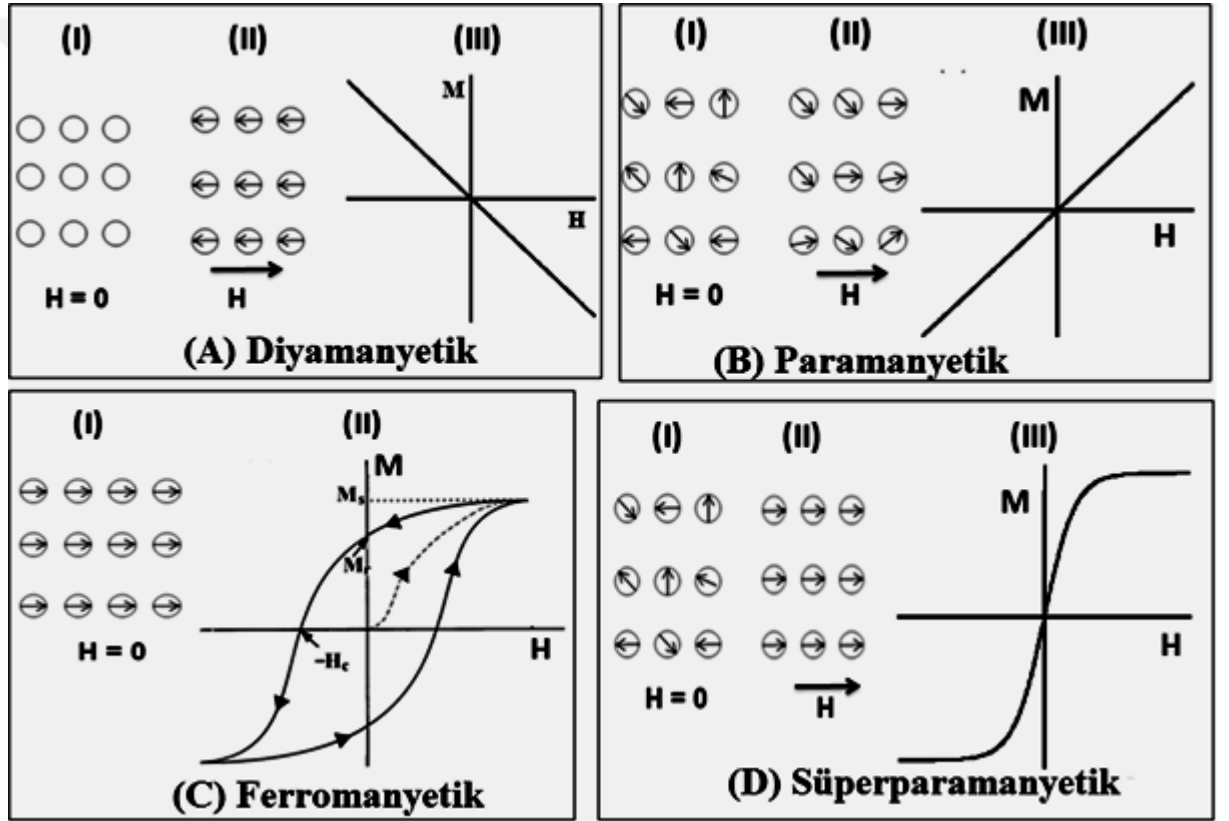
olduğu gibi) ve diğerlerinin genel olarak antiparalel veya zıt yönlerde eşleştiği katılarda meydana gelen kalıcı manyetizma türüdür. Ferrimanyetik malzemelerin tek kristallerinin manyetik davranışı paralel hizalamaya bağlanabilir; antiparalel düzende bu atomların seyreltici etkisi, bu malzemelerin manyetik gücünü, metalik demir gibi tamamen ferromanyetik katılarınkinden genellikle daha az tutar. Ferrimanyetizma esas olarak ferrit olarak bilinen manyetik oksitlerde meydana gelir. Kimyasal olarak Fe_3O_4 olarak formüle edilen manyetit kristallerinde her dört oksijen iyonu için iki demir(III) iyonu ve bir demir(II) iyonu vardır. Demir(III) iyonları zıt yönlerde eşleşir, harici manyetik alan oluşturmaz, ancak demir(II) iyonlarının tümü, dış manyetizmayı hesaba katarak aynı yönde hizalanır [66].

1.4.5. Süperparamanyetizma

Ferromanyetik maddelerin boyutları küçüldüğünde ortamdaki ısı enerjisi manyetik enerjilere üstün gelir. Bunun sonucunda kristaldeki momentler paramanyetiklikteki gibi birbirinden bağımsız hareket etmeye başlarlar. Madde ferromanyetik özelliklerini kaybeder. Bu olaya süperparamagnetizm denir. Süperparamanyetizma, küçük ferromanyetik veya ferrimanyetik nanoparçacıklarda görülen bir manyetizma şeklidir. Yeterince küçük nanoparçacıklarda, manyetizasyon sıcaklığın etkisi altında rastgele yön değiştirebilir. İki vuruş arasındaki tipik süre, Néel gevşeme süresi olarak adlandırılır. Harici bir manyetik alanın yokluğunda, nanoparçacıkların manyetizasyonunu ölçmek için kullanılan süre, Néel gevşeme süresinden çok daha uzun olduğunda, manyetizasyonları ortalama sıfır gibi görünür; süperparamanyetik durumda oldukları söylenir. Bu durumda, harici bir manyetik alan, bir paramagnete benzer şekilde nanoparçacıkları manyetize edebilir. Bununla birlikte, manyetik duyarlılıkları paramagnetlerinkinden çok daha büyüktür. Normal olarak, herhangi bir ferromanyetik veya ferrimanyetik malzeme, Curie sıcaklığının üzerinde bir paramanyetik duruma geçişe uğrar. Süperparamanyetizma, malzemenin Curie sıcaklığının altında gerçekleştiği için bu standart geçişten farklıdır. Süperparamanyetizma, tek alanlı yani tek bir manyetik alandan oluşan nanoparçacıklarda oluşur. Bu, malzemeye bağlı olarak çapları 3-50 nm'nin altında olduğunda mümkündür. Bu durumda, nanoparçacıkların manyetizasyonunun, nanoparçacığın atomları tarafından taşınan tüm bireysel manyetik momentlerin

toplamı olan tek bir dev manyetik moment olduğu kabul edilir. Nanoparçacığın manyetik anizotropisi nedeniyle, manyetik moment genellikle bir enerji bariyeri ile ayrılmış, birbirine antiparalel sadece iki kararlı yönetime sahiptir. Kararlı yönler, nanoparçacığın "kolay eksen" olarak adlandırılan yönünü tanımlar. Sonlu sıcaklıkta, manyetizasyonun yönünü değiştirmesi ve tersine çevirmesi için sonlu bir olasılık vardır [67].

M manyetik momentinin harici manyetik alan H ve M-H eğrisi ile etkileşiminin şematik gösterimi Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4.: M manyetik momentinin harici manyetik alan H ve M-H eğrisi ile etkileşiminin şematik gösterimi (A) M manyetik momentinin uygulanan manyetik alanına zıt yönde hareket ettiği ve H dış manyetik alanının artmasıyla azaldığı diyamanyetik malzeme. (B) Paramanyetik malzeme, M alanın yönü ile kısmen hizalanır ve H'deki artışla artar. (C) Ferromanyetik malzeme, manyetik alan yokluğunda M paralel hizalanır. Bu nedenle histeresis döngüsü, kalıcılık (M_r) ve zorlayıcılık (M_c) ile gözlenir. (D) Ferromanyetik madde ile benzer sigmoidal şekil

gösteren ancak histerezis döngüsü, kalıcılık ve zorlayıcılığın olmadığı süperparamanyetik malzeme [68].

1.5. ADSORPSİYON

1.5.1 Adsorpsiyon süreçleri

"Adsorpsiyon" terimi, bir maddenin bir etkileşim yaratarak bir yüzeye tutunmasını tanımlamak için kullanılır. Adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimlerin türüne bağlı olarak, adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya elektrostatik terimlere ayrılabilir [69].

1.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon, elektron değişiminin gözlemlenmediği zayıf fiziksel etkileşimlerin oluşumunu içerir. Ayrıca, yüzey ile adsorbat arasında ve ayrıca adsorbat türleri arasında yalnızca nispeten zayıf uzun menzilli van der Waals kuvvetleri oluşur. Adsorbat-yüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, bu tip adsorpsiyon ısıtma ile kolaylıkla tersine çevrilebilir. Fizisorpsiyon genellikle 15 ila 30 kJ/mol arasında değişen düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir; dolayısıyla bu tür adsorpsiyon sadece 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda stabildir. Adsorbat ve adsorbent arasındaki zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle, adsorplanan moleküller için yanal etkileşimler çok önemlidir [70].

1.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon, adsorbat ve yüzey bölgesi arasında yeni kimyasal bağların oluşumunu içerir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe edilen molekül ile yüzey bölgesi arasında bir elektron değişimi gerçekleşir. Bu adsorpsiyon mekanizması, güçlü kimyasal bağlara (≥ 100 kJ/mol) eşdeğer daha yüksek etkileşim enerjisi ile karakterize edilir ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olabilir [70].

1.5.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon, adsorbe edilmiş iyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekimlerinin oluşumunu içerir. "Elektrostatik adsorpsiyon" terimi özellikle iyon değişimini belirtmek için kullanılır. "Adsorpsiyon" terimi, katıların dış veya iç yüzeylerinde adsorbat (gaz halinde, sıvı veya katı) alımını tanımlamak için kullanılır. Termodinamiğin ikinci yasasına göre, katının serbest

yüzey enerjisini azaltmak için maddelerin katılar üzerinde adsorpsiyonu gerçekleşir[71].

1.5.2. Adsorpsiyon modeli izotermi

Adsorpsiyon izotermi genellikle farklı adsorbatların bir adsorbentle nasıl etkileşime girdiğini, sabit sıcaklık ve pH'da iki parametre olan q_e ve C_e arasındaki ilişki ile açıklar. İzotermden elde edilen bilgiler şu anda adsorbentlerin kapasiteleri, adsorpsiyon fenomeni, yüzey özelliklerinin ifadesi, adsorpsiyon mekanizması yollarının optimizasyonu ve etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir ticari arıtma sisteminin tasarımı hakkında bilgi elde etmek için kullanılmaktadır. Sonuçları karşılaştırmak ve adsorpsiyon mekanizmaları hakkında ön bilgi elde etmeye çalışmak için kullanılan birçok izoterm modeli vardır. Literatürde birçok farklı izoterm modeli vardır (Langmuir, Freundlich, Dubinine-Radushkevich vb). Bazıları sağlam teorik temellere sahipken, diğerleri ampirik nitelikte olan yıllar boyunca kullanılmıştır. Bunlar arasında, Langmuir, Freundlich modelleri, Dubinine-Radushkevich, adsorpsiyon verilerinin tanımlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır [72].

1.5.2.1. Langmuir modeli

Tek tabakalı adsorpsiyon ve Langmuir modelinde, adsorbent ve adsorbat dinamik dengededir. Langmuir adsorpsiyon izotermi ilk olarak gazdan katı faza adsorpsiyonları tanımlamak için geliştirildi, ancak daha sonra katı-sıvı arayüzünde düşünüldü[73, 74]. Yüzey kaplamasının kapsamı, fraksiyonel kaplama olarak ifade edilir ve adsorbat konsantrasyonuna bağlıdır. Daha sonra matematiksel gelişme, çeşitli varsayımlarla ilişkili olarak mekanizmaların fiziksel basitliğine dayanır [72]:

(1) yüzey homojendir, bu da tüm alanların enerjisel olarak eşdeğer olduğu anlamına gelir;

(2) adsorpsiyon tek tabakalı bir işlemdir ve her bölge yalnızca bir adsorbat adsorbe edebilir.

molekül;

(3) adsorplanan moleküller arasında yanıl etkileşim yoktur ve

(4) adsorpsiyon tersinirdir[72].

Langmuir izoterminin ifadesi aşağıdaki eşitlik (1) ile temsil edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1)$$

Burada q_{max} (mg/g veya mol/g) ve C_e (mol/L) sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve dengedeki konsantrasyondur ve K_L , adsorpsiyon enerjisini veya adsorbat emici dengesinin denge sabitini temsil eden Langmuir sabitidir. (q_{max} ve C_e birimine bağlı olarak L/g veya L/mol). [72].

Eşitlik (1)'de, C_e/q_e 'nin C_e 'nin fonksiyonu olarak grafiği, Langmuir sabitlerinin belirlenmesine izin verir [72].

Langmuir izoterm modeli, çok çeşitli izoterm deneysel verilerine uyması için muhtemelen en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan izoterm modellerinden biridir. Bununla birlikte, varsayımlar herhangi bir sonuca varmadan önce doğrulanmalıdır[72].

Langmuir izoterminin adsorpsiyon özellikleri,eşitlik (2)'deki boyutsuz sabit R_L cinsinden açıklanabilir. R_L veya ayırma faktörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_e) \quad (2)$$

R_L faktörü, adsorpsiyon işleminin tercih edilip edilmediğini gösterir. $0 < R_L < 1$ ise, adsorpsiyon uygun olarak kabul edilir. $R_L = 0$ için tersinmez, $R_L > 1$ için elverişsiz ve $R_L = 1$ olduğunda lineer adsorpsiyon[72].

1.5.2.2. Freundlich modeli

Freundlich izotermi, heterojen bir yüzeyde ideal olmayan, çok katmanlı, tersinir adsorpsiyon tanımlayabilir. İzoterm ayrıca tüm adsorpsiyon bölgelerinin farklı bağlanma enerjilerine sahip olduğunu varsaymıştır. Adsorptif siteler için enerji dağılımı (Freundlich izoterminde), tek bir enerji yerine farklı bağlanma enerjilerinin spektrumunu sergiler ve gerçek duruma yakın olan üstel tipte bir işlevi takip eder [72].

Feundlich izotermi eşitlik (3) ile temsil edilir [75]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Burada C_e , adsorbatın denge konsantrasyonudur (mol/L). K_F ve $1/n$ sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden sabitlerdir. [76]

1.5.2.3. Dubinin-Radushkevich modeli

Dubinin-Radushkevich(D-R) izoterminde, adsorbe edilen miktar aşağıdaki eşitlik (4) ifade edilir[77]:

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (4)$$

eşitlik (5)'te verilen ε adsorpsiyon potansiyeli ile,

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

K , dökme çözülden katı yüzeye aktarıldığı andaki ortalama sorpsiyon serbest enerjisini E (kJ/mol) verir. E eşitlik (6)'daki gibi hesaplanır:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (6)$$

E (kJ/mol): adsorpsiyon serbest enerjisi, $8 < E < 16$ kJ/mol ve $E > 16$ kJ/mol, sırasıyla iyon değişimi ve difüzyonu gösterirken, $E < 8$ kJ/mol, fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu gösterir. Belirli bir malzeme üzerinde adsorbe edilen kirleticilerin belirli bir sistemi için çeşitli adsorpsiyon izotermelerinin kullanımı bazen araştırılır. Amaç, adsorpsiyon verilerini tanımlayabilen farklı adsorpsiyon modellerinin bir karşılaştırmasını yapmak ve örneğin Langmuir izotermine referansla her bir izoterm verimliliğini belirlemektir [78].

1.6. Adsorpsiyon kinetik modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işlemi için dengeye ulaşmak için gereken süreyi belirleyen adsorpsiyon oranını da kontrol eder. Kinetik modeller, adsorpsiyon yolları ve ilgili olası mekanizma hakkında bilgi verebilir. Bu aynı zamanda prosesin gelişimi ve adsorpsiyon sistemi tasarımı için de önemli bir veridir. Katı-sıvı arayüzünde, adsorpsiyon ve site adsorpsiyonuna erişilebilirlik aşağıdaki adımlarla açıklanabilir [79, 80].

1. Adsorbatın çözeltilinin kütesinden katı adsorbenti çevreleyen sıvı filme taşındığı toplu difüzyon
2. Dış difüzyon, adsorbat katı parçacıkları çevreleyen yüzey sıvı filmi boyunca yayılmak zorunda kaldığında
3. Adsorbatın sıvı filmden yüzeye partikül içi difüzyonu (iç). Bu adım iki mekanizma ile gerçekleşir: (a) gözenek difüzyonu ve (b) yüzey difüzyonu. Parçacık gözenekliliği (dağılım, morfoloji) ve kıvrımlılık, gözenek difüzyonunu etkileyen temel faktörlerdir.
4. Fiziksel veya kimyasal absorpsiyon yoluyla yüzey bölgeleriyle etkileşim. Tersinir adsorpsiyon durumunda, adsorbat yüzeyinden adsorbat desorpsiyonunun da dahil edilmesi gerekir [81].

Adsorpsiyon sürecinin ayrıntılı özelliklerini anlamak için, çeşitli kinetik modeller, yani sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve partikül içi difüzyonu, adsorpsiyon sürecinin dinamiklerini tanımlamak için genellikle uygulanır. Bazen, karmaşık sistem için, iki veya daha fazla adımın birleşimi genel orandan sorumlu olabilir. Çeşitli modeller için adsorpsiyonun kinetik sabitleri hesaplandı ve en uygun modeli değerlendirmek için lineer regresyon korelasyon katsayısı (R^2) değerleri karşılaştırıldı [81].

1.6.1. Sözde birinci dereceden kinetik model

Lagergren sözde birinci dereceden model [81], genellikle bir adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında uygulanabilir olan, zamanla çözünen alımının değişim hızının, doyma konsantrasyonundaki fark ve zamanla katı alımı miktarı ile doğru orantılı olduğu varsayımına dayanır. Adsorpsiyon ara yüzey boyunca difüzyon yoluyla gerçekleştiğinde, kinetiklerin bu Lagergren yalancı birinci dereceden hız denklemini takip ettiği yaygın olarak gözlenir. Lagergren sözde birinci dereceden model, aşağıdaki doğrusal form gösteren eşitlik (7) ile tanımlanabilir [79]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Burada, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarın miktarlarıdır; k_1 , sözde birinci dereceden modeldeki (L/dak) denge hız sabitidir. k_1 'in değeri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana (t) karşı doğrusal çizimlerinden bulunur.[72, 79, 82].

1.6.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model

Sözde ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon veya kemisorpsiyon olduğu varsayımına dayanır ve tüm adsorpsiyon aralığında davranışı tahmin eder. Bu durumda, adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonuna değil adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır [83, 84]. Bu modelin Lagergren birinci mertebesine göre önemli bir avantajı, denge adsorpsiyon kapasitesinin modelden hesaplanabilmesidir; bu nedenle, teorik olarak deneyden adsorpsiyon denge kapasitesini değerlendirmeye gerek yoktur. Sözde ikinci dereceden kinetik için diferansiyel hesaplama eşitlik (8)'deki şekilde ifade edilir [72]:

Sözde ikinci dereceden kinetik için diferansiyel hesaplama eşitlik (8)'deki şekilde ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Zamanın bir fonksiyonu olarak t/q_t grafiği doğrusal bir ilişki vermelidir. $1/q_e$ eğiminden ve $1/h$ veya $1/(k_2 q_e^2)$ kesişiminden, dengede adsorbe edilen adsorbat miktarını hesaplayabiliriz ve ikinci dereceden hız katsayısı olan k_2 'yi verebiliriz [72].

1.6.3. Partikül içi difüzyon kinetik modeli

Adsorpsiyondaki difüzyon mekanizmasını tanımlamak için Weber ve Morris tarafından partikül içi kütle transfer difüzyon modeli önerilmiştir [85]. Hesaplama eşitlik (9)'da verilmiştir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (9)$$

Burada, k_{id} ((mg/g dakika^{-1/2}) partikül içi difüzyon kinetik modelin hız sabitidir.

Adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyon söz konusuysa, $t^{0.5}$ 'in bir fonksiyonu olarak q_t 'nin çizimleri düz çizgileri temsil etmelidir. Hız sabitleri k_{id} ve C_i (mg/g), regresyon çizgisinin eğiminden ve kesişim noktasından değerlendirilir. C değerleri

sınır tabakanın kalınlığı hakkında bilgi verir. Daha büyük C, sınır tabakasının daha büyük etkisini gösterir.

Ancak bazen doğrusal olmama gözlemlenir. Bu, birden fazla işlemin genel adsorpsiyon oranını sınırladığı anlamına gelir. Özellikle, veriler çok doğrusal grafikler gösteriyorsa, bu, birden fazla işlemin adsorpsiyondan etkilendiğini gösterir. Bu nedenle, bu hız sınırlayıcı süreçler, tüm süreç üzerinde kontrolü uyguladıkları zaman içinde verilerin farklı doğrusal parçalarına ayrılabilir[86].

Genel adsorpsiyon prosesinde ve özellikle partikül içi difüzyon prosesinde yer alan gerçek hız kontrol adımını oluşturmak için, kinetik veriler Boyd kinetik modeli kullanılarak da analiz edilebilir[87]. Çeşitli difüzyon etkileri, özellikle 2D veya 3D nanomalzemeler için malzemelerin nanoyapısından da güçlü bir şekilde etkilenir[88].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Ece ve Kutluay (2022), birçok endüstriyel sürecin, çok bileşenli sistemler içinde UOB kirleticilerini ürettiğini, bu nedenle UOB'in karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonunun araştırılması hem pratik hem de bilimsel açıdan ilgi çekici olduğunu ifade ettiler. Yaptıkları çalışma ile doğal selülozla modifiye edilmiş Fe_3O_4 (D.S.- Fe_3O_4) nanoparçacıkları üzerine UOB olarak hedeflenen gaz halindeki toluen, etilbenzen ve ksilenin (TEX) adsorpsiyon davranışını açıkladılar. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezledikleri D.C.- Fe_3O_4 'ün karakterizasyonunu BET, SEM, EDS, FTIR ve TGA-DTA gibi analiz teknikleri ile gerçekleştirdiler. Tek bileşenli olarak TEX'in D.C.- Fe_3O_4 (20 mg L^{-1} TEX başlangıç konsantrasyonu için) üzerine adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 477, 550 ve 578 mgg^{-1} olarak buldular. Buna karşılık, ikili bileşenli bir sistemde TEX ile, T'nin adsorpsiyon kapasitesi (sırasıyla 10 mg L^{-1} E, 10 mg L^{-1} X ve 20 mg L^{-1} T için) adsorpsiyon bölgeleri için E ve X ile rekabet nedeniyle T-E ve T-X ikili karışımları için sırasıyla yaklaşık %43 ve %50 azaldığını, benzer şekilde, E'nin adsorpsiyon kapasitesi (10 mg L^{-1} X ile 20 mg L^{-1} E için), adsorpsiyon bölgeleri için X ile rekabet nedeniyle yaklaşık %46 azaldığını, üçlü bileşenli bir sistemde TEX ile, X'in adsorpsiyon kapasitesi, E ve T üzerindeki rekabetçi baskınlığını gösterdiğini, D.S.- Fe_3O_4 'ün adsorpsiyon kapasitesi, tek bileşenli sistem için adsorpsiyon sonuçlarıyla uyumlu olan üçlü bileşenli sistemde $X > E > T$ sırasını izlediğini rapor ettiler. TEX'in adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon verilerinin çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uyarlanmasıyla açıkladılar. Hem yeniden kullanım verimliliği hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından üstün bir performansa sahip olan D.S.- Fe_3O_4 , UOB kirleticilerin verimli bir şekilde artırılması için umut verici ve yenilenebilir bir adsorbent olarak kullanılabileceğini ifade ettiler [89].

Ece (2021), sentezlediği $Fe_3O_4/AC@SiO_2@Sulfanilamid$ manyetik nanoparçacıkları toluen ve benzenin gideriminde kullandı. Adsorpsiyon etkileyen parametreleri optimize etmek için yanıt yüzeyi metodunu kullandı. Optimum koşulları benzen için 55 dk, 28°C ve 15 mg/L , 59 dk, 25°C ve 18 mg/L , olarak tespit etti. Optimal proses koşulları altında Toluene ve benzen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 612 ve 557 mg/g buldu. $Fe_3O_4/AC@SiO_2@Sulfanilamid$ 'in beş ardışık tekrardan

sonra bile yüksek tekrarlanabilirlik gösterdiğini, toluen ve benzen için ilk adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla %89 ve %88'ini koruduğunu tespit etti [90].

Şahin ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada, adsorbent olarak sentezlenen 3,4-diaminobenzofenon (DABP)-fonksiyonelleştirilmiş $Fe_3O_4/AC@SiO_2$ ($Fe_3O_4/AC@SiO_2@DABP$) manyetik nanoadsorbentleri, benzen ve toluen gideriminde kullandılar. Benzen ve toluenin adsorpsiyon ve desorpsiyonunda kullanılan $Fe_3O_4/AC@SiO_2@DABP$ manyetik nanoadsorbentleri birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleriyle sentezlediler. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin optimizasyonu, yanıt yüzeyi metodolojisi uygulayarak gerçekleştirdiler. $Fe_3O_4/AC@SiO_2@DABP$ MNP'leri yüksek tekrarlanabilirlik adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi sergilediğini, beşinci adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerinden sonra sırasıyla benzen ve toluen için ilk adsorpsiyon kapasitesinin %94,4'ünü ve %95,4'ünü koruduğunu rapor ettiler [91].

Ece ve arkadaşları (2020), adsorbentlerin yüzeyine kirleticilerin adsorpsiyonu, hava temizleme uygulamaları için adsorpsiyon teknolojisinin etkinliğinde kritik bir rol oynadığını rapor ettiler. 1,4-diaminoantrakinon (1,4-DAAQ), yani Fe_3O_4 /aktif karbon (AC)@ $SiO_2@1,4-DAAQ$ ile işlevselleştirilmiş yeni manyetik nanoparçacıklar, birlikte çöktürme ve sol-jel teknikleri ile yenilikçi bir şekilde sentezlediler. Bundan sonra, bu nanopartiküller, UOB (yani, benzen ve toluen) yüksek verimli bir şekilde çıkarılması için kullandılar. Sentezlenen nanopartiküller, Fourier transform IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz, taramalı elektron mikroskobu ve Brunauer-Emmett-Teller analizi gibi çeşitli tekniklerle karakterize ettiler. UOB'in dinamik adsorpsiyon süreci, çalışma parametrelerine göre optimize ettiler. Adsorpsiyon deneyleri, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ 'nun UOB'in uzaklaştırılması için olağanüstü performans gösterdiğini ortaya koydular. Benzen için Fe_3O_4 , AC, Fe_3O_4/AC , $Fe_3O_4/AC@SiO_2$ ve $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ 'nun sırasıyla 180,25, 228,87, 295,84, 382,10 ve 1232,77 mg/g 'lik dinamik adsorpsiyon kapasiteleri sergilediği gözlemlenildi. Ayrıca toluen için sırasıyla 191,08, 274,53, 310,26, 421,30 ve 1352,16 mg/g dinamik adsorpsiyon kapasiteleri sergilediler. Bu sayede, 1,4-DAAQ modifikasyonunun UOB için $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ 'nun dinamik adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde artırabileceğini gösterdiler. UOB'in

giderilmesinde görünen adsorpsiyon davranışına ek olarak, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ yüksek tekrarlanabilirlik sergilediğini ifade ettiler. 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 koruduğunu gösterdiler. Karakterizasyon sonuçlarına göre $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ için ortalama gözenek çapı 24.46 nm ve mezogözenek aralığında olduğunu tespit ettiler. UOB'in $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ üzerindeki adsorpsiyon mekanizması, izoterm ve kinetik kriterler detaylı olarak incelendiler. İzoterm modelleri, UOB'in adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğunu öne sürdüler. Ayrıca, difüzyona dayalı hız sınırlayıcı kinetik modellerin analizinden elde edilen bulgular, UOB'in adsorpsiyon süreci boyunca partikül içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonunun bir kombinasyonunu ortaya koymaktadır. Ayrıca kütle transferi modeli faktörlerinin analizinden küresel kütle transferi ve iç difüzyonun film difüzyonundan daha etkili olduğu sonucuna vardılar. Sonuçlar, $Fe_3O_4/AC@SiO_2@1,4-DAAQ$ nanoadsorbentinin UOB'in etkin bir şekilde uzaklaştırılması için umut verici bir malzeme olduğunu gösterdiler [92].

Baytar ve arkadaşları (2020), son yıllarda, UOB, insan sağlığını ve ekolojik çevreyi tehlikeye atan bir grup önemli kirleticiler olduğunu söylediler. Bu çalışmanın temel amacı, *Elaeagnus angustifolia* tohumlarından üretilen aktif karbon (AC) üzerinde önemli UOB olan benzen ve toluenin gaz fazında adsorpsiyon işlemlerini fiziksel aktivasyon yöntemiyle incelediler. Bu bağlamda, AC adsorbenti tarafından benzen ve toluen adsorpsiyonu üzerinde proses parametrelerinin etkilerini incelemek ve optimize etmek için merkezi kompozit tasarım (CCD) yaklaşımına dayalı yanıt yüzeyi metodolojisini (RSM) uyguladılar. Üretilen AC'nin karakterizasyonu, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı, taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınım analizi ile gerçekleştirmişlerdir. Benzen için optimum proses parametrelerine (adsorpsiyon süresi 74.98 dakika, başlangıç benzen konsantrasyonu 16.68 ppm ve sıcaklık 26.97 °C ve adsorpsiyon süresi 73.26 dakika, başlangıç toluen konsantrasyonu 18.46 ppm ve sıcaklık 29.80 °C) elde edildi ve benzen ve sırasıyla toluen. Optimum parametreler altında benzen ve toluenin AC üzerine maksimum adsorpsiyon

kapasiteleri sırasıyla 437,36 ve 512,03 mg/g olarak belirlediler. Adsorpsiyon işlemi kinetiği ve denge izotermi de değerlendirdiler. Ayrıca, benzen ve toluenin gaz fazında adsorpsiyon ve desorpsiyonu için AC yeniden kullanılabilirlik çalışmaları beş kez gerçekleştirmişler. Beş döngüden sonra, AC'nin benzen ve toluen adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla %8.10 ve %7.42 oranında hafifçe azaldığı gözlemlenildi. Sonuçlar, üretilen AC'nin yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek yeniden kullanılabilirlik performansı nedeniyle gaz fazlı adsorpsiyon sistemlerinde benzen ve toluenin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koydular. Ayrıca benzen ve toluenin adsorpsiyon prosesleri hem tek bileşenli hem de ikili karışım halinde incelemiştirler. Benzen ve toluenin AC'ye karşı adsorpsiyon davranışlarının, rekabet halindeyken (ikili karışımda) ve rekabetsizken (tek bileşenler) oldukça farklı olduğu sonucuna varmışlardır [93].

Kutluay ve arkadaşları (2019), hava temizleme sistemlerinde kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çok önemlidir. Bu çalışmada, *elaegnus angustifolia* tohumlarından üretilen aktif karbon üzerine gaz fazında benzenin dinamik adsorpsiyonu, atmosfer basıncı altında laboratuvar ölçekli sürekli akışlı sabit yataklı bir reaktör sistemi kullanılarak incelemiştirler. Aktif karbon partikül boyutu (180–500 µm) gibi adsorpsiyon koşullarının etkileri, nitrojen (N₂) gaz akış hızı (0,050–0,120 L min⁻¹), gaz fazı taşıyıcısında benzen olarak, aktif karbon miktarı (0.10–0.75 g), gaz fazındaki benzen başlangıç konsantrasyonu (9.95–14.85 ppm), adsorpsiyon sıcaklığı (293-323 K) hem adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi incelenmiştir. Adsorpsiyon verimi, çeşitli adsorpsiyon koşulları altında %100'e kadar elde etmişler. Adsorpsiyon kinetiği verileri, Söзде Birinci Derece ve Söзде İkinci Derece kinetik modelleri kullanılarak analiz ettiler. Adsorpsiyon izotermilerinin analizi için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullandılar. Sonuçlar, Langmuir izotermi ve Pseudo-Second Order modellerinin diğer modellere kıyasla deneysel verileri daha iyi tanımladığını gösterdiler. Aktif karbonun maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 303 K için 99.8 mg g⁻¹ olarak belirlediler. Termodinamik analizler, benzenin gaz fazında aktif karbon üzerine adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$), ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) ve fiziksel ($\Delta H^\circ < 20$ kJ mol⁻¹) [94].

Kutluay ve arkadaşları (2021), bir adsorbent olarak diasit kaliks[4]aren bağı silika (DACTS), kaliks[4]aren karboksilik asit türevinin 3-glisidoksi propil bağı sabit faz (GBS) üzerine bağlanmasıyla elde ettiler. Karakterizasyonlar FT-IR, XRD, EDS, SEM ve BET gibi bazı analiz teknikleri ile gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan adsorbentin adsorpsiyon davranışı, ksilen ve toluen gazları gibi uçucu UOB'in dinamik adsorpsiyonuna yönelik olarak incelemişlerdir. Proses parametrelerinin optimizasyonu için yanıt yüzeyi metodolojisi (YYM) ve Box-Behnken tasarımı (BBT) uyguladılar. Adsorpsiyon sonuçları kinetik ve izotermal koşullar açısından değerlendirdiler. Bu nedenle, DACTS, ksilen ve toluen gazlarına karşı önemli adsorpsiyon performansı göstermişlerdir. Ksilen gazı için öncül kaliksaren, GBS ve DACTS'nin adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 441.43, 542.98 ve 882.94 mg/g olduğu gözlemlendi. Ayrıca toluen gazına karşı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 300.50, 398.14 ve 660.87 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu nedenle, kaliksaren birimlerinin GBS'ye bağlanması, hazırlanan adsorbentin ksilen ve toluen gazlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırabilirler. Ek olarak, ksilen ve toluen gazlarına karşı mükemmel adsorpsiyon davranışının yanı sıra DACTS adsorbenti, UOB'e karşı üstün bir rejenerasyon ve tekrarlanabilirlik performansına sahiptirler. Olası adsorpsiyon mekanizması, kaliksaren parçası üzerindeki UOB ve benzen halkaları arasındaki π - π ve van der Waals etkileşimleri ile açıklayabilirler. Bu çalışmanın bulguları, başarılı bir şekilde sentezlenen DACTS adsorbenti, UOB için mükemmel adsorpsiyon kapasitesine ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir, bu da birçok alan için yararlı bir adsorbenti olacağı anlamına getirmiştir [95].

3. METOT VE YÖNTEMLER

3.1. Kimyasallar ve çözeltiler

Reaksiyonlarda kullanılan tüm kimyasallar ve solventler analitik saflıktadır. Demir(III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %99.9) ve 4-klorobenzofenon ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$, %99) MERCK Chemical şirketinden, demir(II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %98) Alfa Aesar Kimya Şirketinden, 3-aminopropiltrioksolan ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, %98) Tokyo Kimyasal Endüstrisi şirketinden, Amonyak (NH_3 , %28.0), etilbenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ %99.0) VWR şirketinden, etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, %99.9), benzen (C_6H_6 %99.7) İSOLAB şirketinden, ve ksilen ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ %98.5) J.T.Baker şirketinden, şirketinden temin edildi.

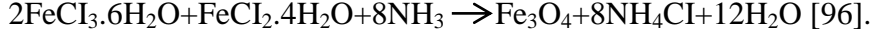
3.2. Manyetik nanoadsorbentlerin sentezi

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezleri ileri derecede yükseltgenmenin önlenmesi için inert ortamda (argon gazı) yapıldı. Sentez öncesinde manyetik nanoadsorbentler sonike edildi. Isıtıcı karıştırıcı 1000 rpm'de çalıştırıldı. Manyetik nanoadsorbentlerin ortamdaki izolasyonları, güçlü bir mıknatıs yardımıyla manyetik ayırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Manyetik nanoadsorbentlerin yıkanmaları, önce su (3 kez) ile daha sonra etil alkol (3 kez) ile yapıldı. Manyetik nanoadsorbentlerin kurutulması etüvde 5 saat boyunca 80°C 'de gerçekleştirildi. Manyetik nanoadsorbentlerin kapalı kaplarda serin ortamda muhafaza edildi.

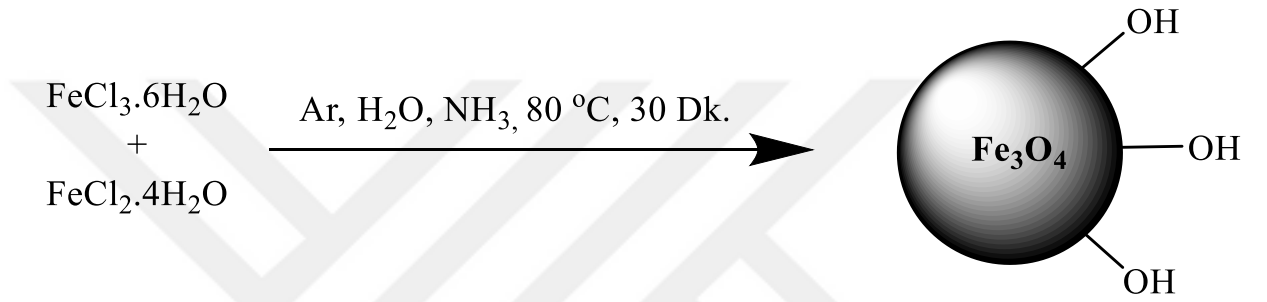
3.2.1. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin sentezi

Denklem (1)'de belirtilen stokiometrik orana göre $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1880 mg, 8 mmol) ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (780 mg, 4 mmol) iki boyunlu balonda bulunan 40 ml saf su içerisinde oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Sistemin sıcaklığı 80°C ye çıkartıldı. Birlikte çökelmenin gerçekleşebilmesi için çözelti üzerine 10 mL 8 M NH_3 eklendi (Çözelti ilk başta turuncu renkte iken NH_3 eklenmesiyle siyah renge dönüştü). Oluşan siyah manyetit (Fe_3O_4) nanoadsorbentler 30 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sistemi soğutulduktan sonra Fe_3O_4

manyetik nanoadsorbentler ortamdan izole edildi. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin yıkanmaları gerçekleştirilip kurutma işlemi yapıldı [96].



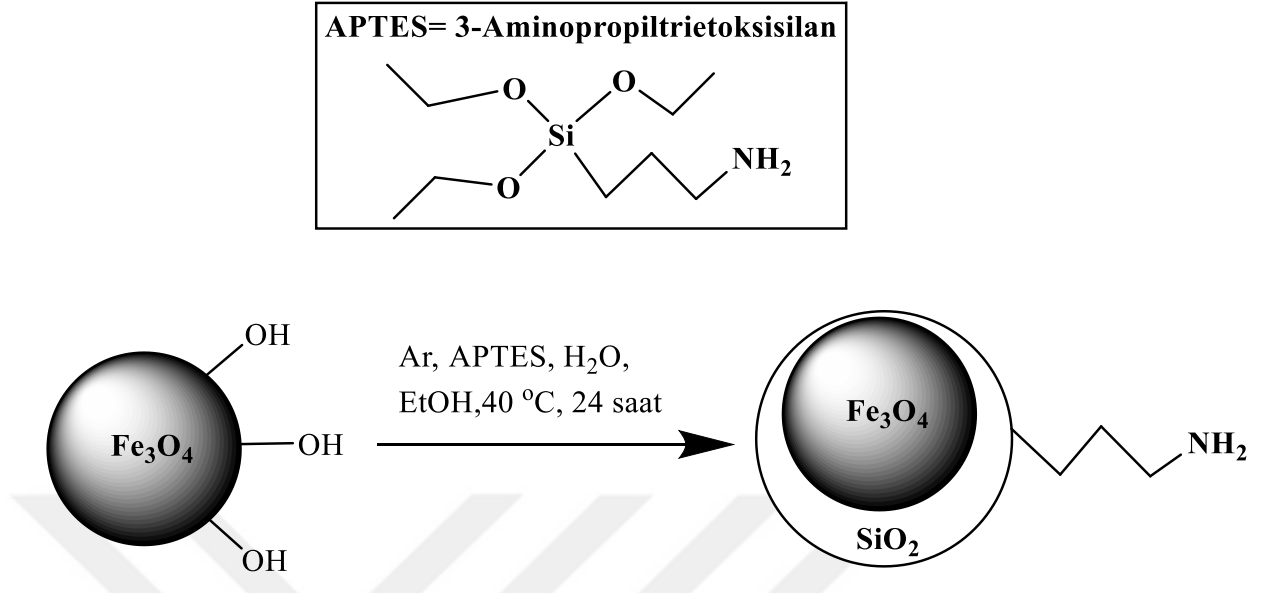
Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezi

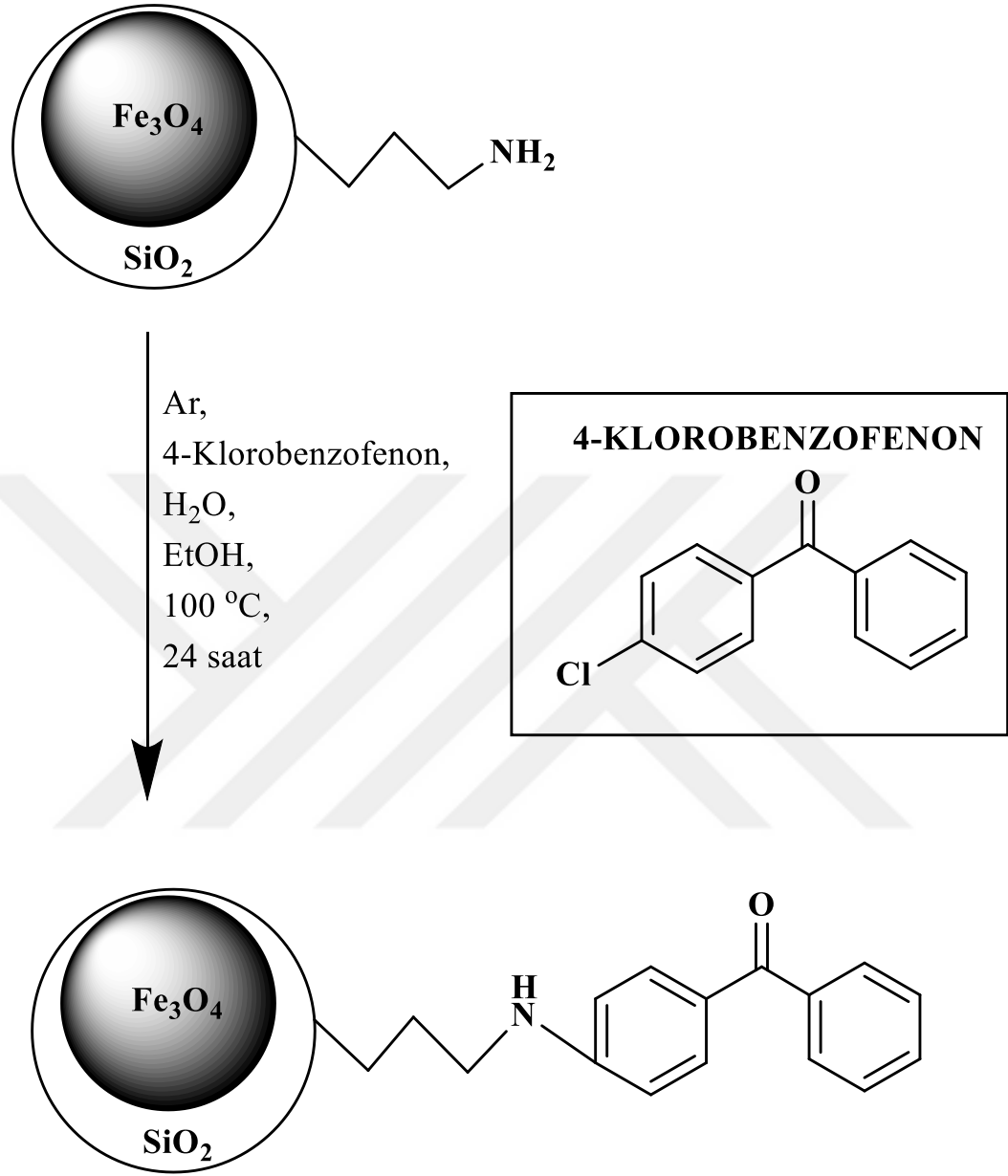
Elde edilen Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentler (1 g), iki boyunlu balonda bulunan 150 mL etanol/su (hacim oranı, 1:1) çözeltisi içinde sonikasyon yoluyla 30 dakika boyunca dağıtıldı. Daha sonra karışıma 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) (3 mL) ilave edildi. Ardından elde edilen karışım, $40^\circ C$ 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sistemi soğutulduktan sonra elde edilen $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentler ortamdan izole edildi. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentlerin yıkanmaları gerçekleştirilip kurutma işlemi yapıldı [97]. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi

3.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezi

Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentleri (1 g), iki boyunlu balonda bulunan 200 mL su (hacim oranı, 1:1) çözeltisi içinde sonikasyon yoluyla 30 dakika boyunca dağıtıldı. Daha sonra karışıma 4-klorobenzofenon (1 g) ilave edildi. Ardından elde edilen karışım, 100°C 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sistemi soğutulduktan sonra elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ ortamdan izole edildi. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin yıkanmaları gerçekleştirilip kurutma işlemi yapıldı[98]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin sentezinin şematik gösterimi

3.3. Gaz-fazı adsorpsiyon ve desorpsiyon prosedürü

Gaz-fazı adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri için kullanılan sistem ve prosedür, daha önce yayınlanmış çalışmalarda verilmiştir [99, 100]. Gaz-fazı benzen, ksilenin ve etilbenzenin adsorpsiyonu, atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Tezde kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde, öncelikle yaklaşık 300 mL adsorbat (benzen, ksilen veya etilbenzen)

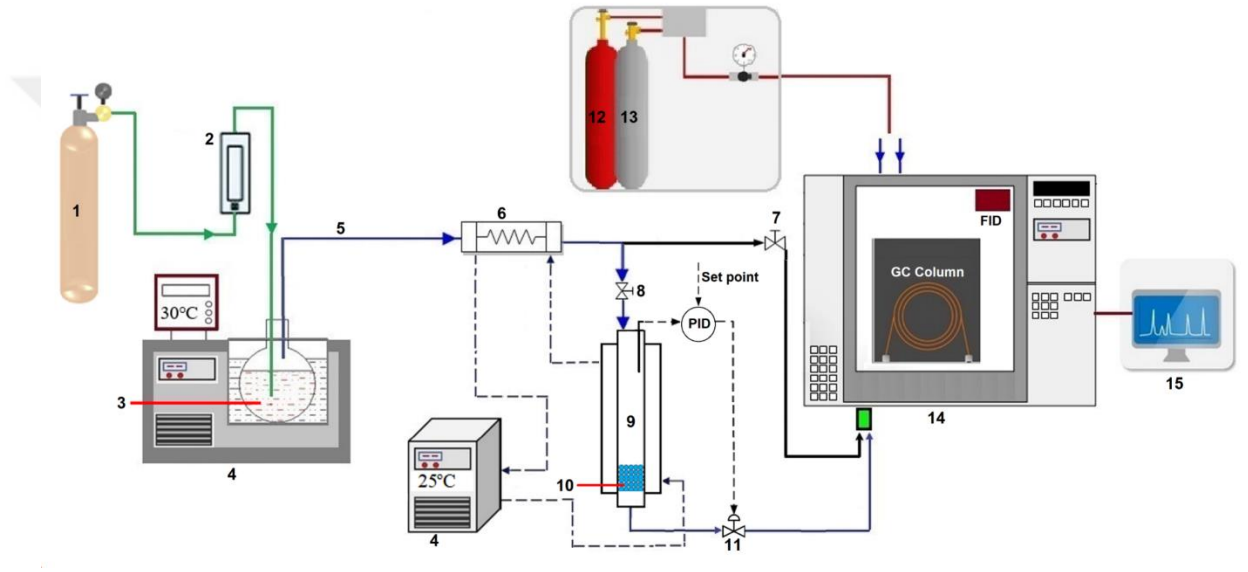
çözeltisi 500 mL hacimli bir erlene aktarılır, daha sonra bu erlen, çalışma sıcaklığına ayarlanmış bir termostat içerisine yerleştirilir. Adsorbat yüklü gaz akışları, erlende bulunan sıvı-faz bileşiklerin buharlaştırılmasıyla üretilir. 10, 20 ve 30 mg/L adsorbat (benzen, ksilen veya etilbenzen) giriş konsantrasyonları ($C_{giriş}$, mg/L), oransal-integral-türevsel (PID) kontrollü ısıtmalı termostat kullanılarak elde edilir. Her adsorbatın çıkış konsantrasyonu ($C_{çıkış}$, mg/L) giriş konsantrasyonu değerine ulaştığında adsorpsiyon ve desorpsiyonun gerçekleştiği sabit yatak doygunluğu elde edilir. Giriş ve çıkış konsantrasyonlarını analiz etmek için bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış bir gaz kromatografi (GC) cihazı kullanıldı. GC çalışma koşulları olarak 300 °C fırın sıcaklığı ve 450 °C dedektör sıcaklığı kullanılır. Taşıyıcı gazların akışı yüksek hassasiyetli basınç regülatörü ile kontrol edilir (helyum = 28 psi, hidrojen = 5 psi ve hava (fan ile sağlanan) = 20 psi). Adsorpsiyon deneyleri, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı (m) ve 100 mL/dakika taşıyıcı gaz akış hızı (F) koşullarında yapılmıştır. Benzen, etilbenzen ve ksilenin desorpsiyonu, adsorbent üzerinden N₂ geçirilerek 120 dakika temas süresi (t) için sağlanmıştır. Adsorpsiyon prosesleri sırasında giriş ve çıkış konsantrasyonlarını ölçmek için bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış bir gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, taşıyıcı gaz olarak N₂ ile 100 mL/dakika besleme akış hızında (F) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştıktan sonra, adsorbent üzerinden temizleme gazı olarak N₂ geçirilerek 120 dakika temas süresi (t) için gaz-fazı adsorbatın desorpsiyonu sağlanmıştır. Desorpsiyon sıcaklıkları olarak benzen (80 °C), ksilenin (140 °C) ve etilbenzen (136 °C) kaynama noktaları esas alınmıştır. Tekrarlanabilirlik testleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde adsorbentler ardışık 5 döngü için kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g), denge anında giriş ve çıkış konsantrasyonları arasındaki değer farkı kullanılarak Eşitlik (10) ile hesaplanmıştır [101]:

$$q = \frac{F}{m} \left(C_{giriş} t - \int_0^t C_{çıkış} dt \right) \quad (10)$$

Yeniden kullanım verimliliği (RE), Eşitlik (11) ile hesaplanmıştır [102]:

$$RE (\%) = \frac{q_e(n)}{q_i} \times 100 \quad (11)$$

Bu eşitlikte, RE (%), q_i (mg/g) ve $q_e(n)$ (mg/g) sırasıyla n'inci döngüden sonra yeniden kullanım verimliliğini, Eşitlik (10)'da ilk döngüden önceki ilk adsorpsiyon kapasitesini ve Eşitlik (10)'da n'inci döngüdeki adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir.



Şekil 3.4. Gaz-fazı adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri için kullanılan sistemin şematik gösterimi [99, 100] (1) N₂ gazı (2) Akış-ölçer (3) Sıvı-faz adsorbat (4) Kriyostat (5) Gaz-fazı adsorbat (6) Isı değiştirici (7) Valf-1 (8) Valf-2 (9) Sabit yatak reaktörü (10) Adsorbent (11) H₂ (12) He (13) Gaz kromatografisi (GC) (14) Veri sistemi

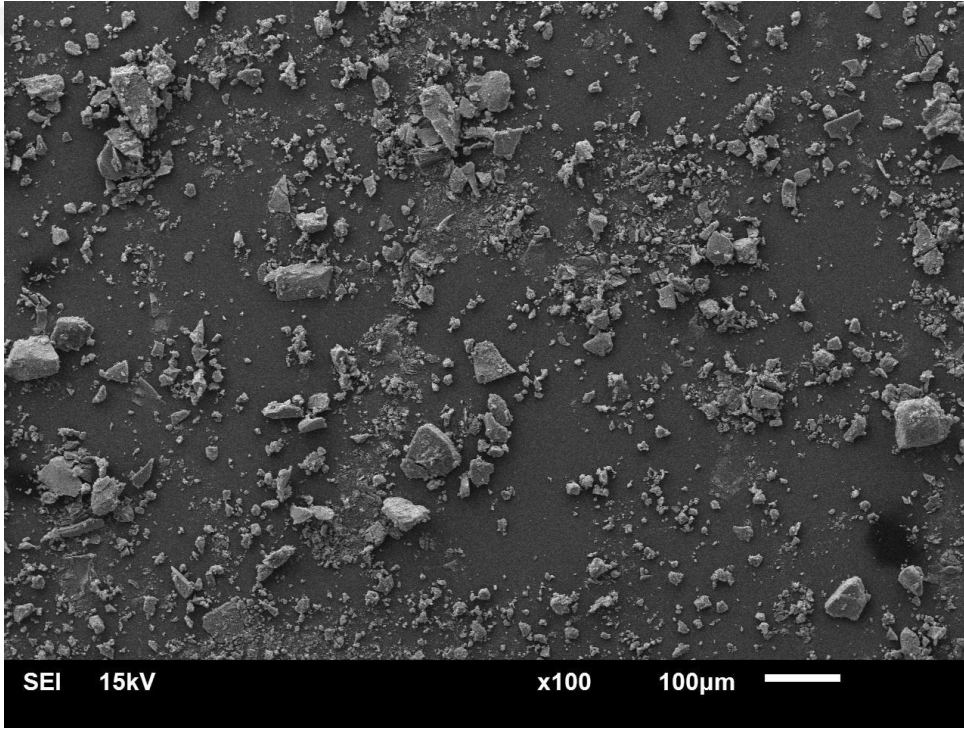
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SEM Analizi

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin şekilleri, boyutları, yüzey morfolojilerini karakterize etmek için sentezlenen manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizleri yapılmıştır.

4.1.1. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi

Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları şekil 4.1’de gösterilmiştir.

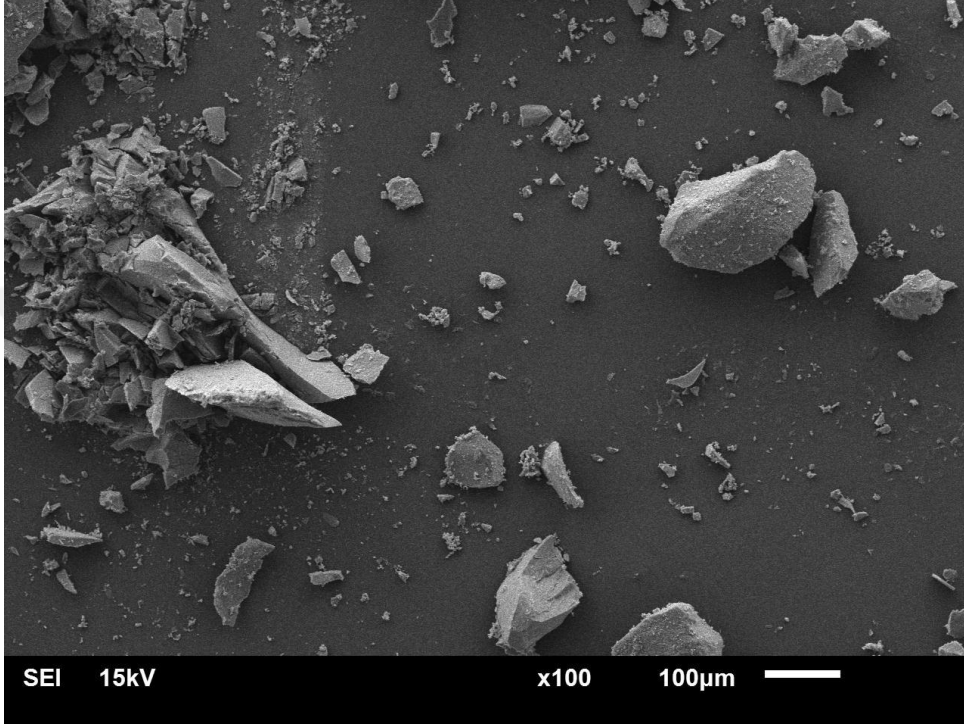


Şekil 4.1. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları

Şekil 4.1’de gösterilen Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografında renk olarak gri renk ve homojenlik egemendir. Mikrografta daha ince parçacıklarla birlikte dağınık küme oluşturan nanoparçacıklar görülmektedir. Morfolojik koşullarına bakıldığında boyut olarak birkaç μm 'lik parçalar, az da olsa yer yer kayalara benzer çeşitli boyutlardaki küçük topaklanmaların olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [103] uyumludur.

4.1.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları şekil 4.2’de gösterilmiştir.

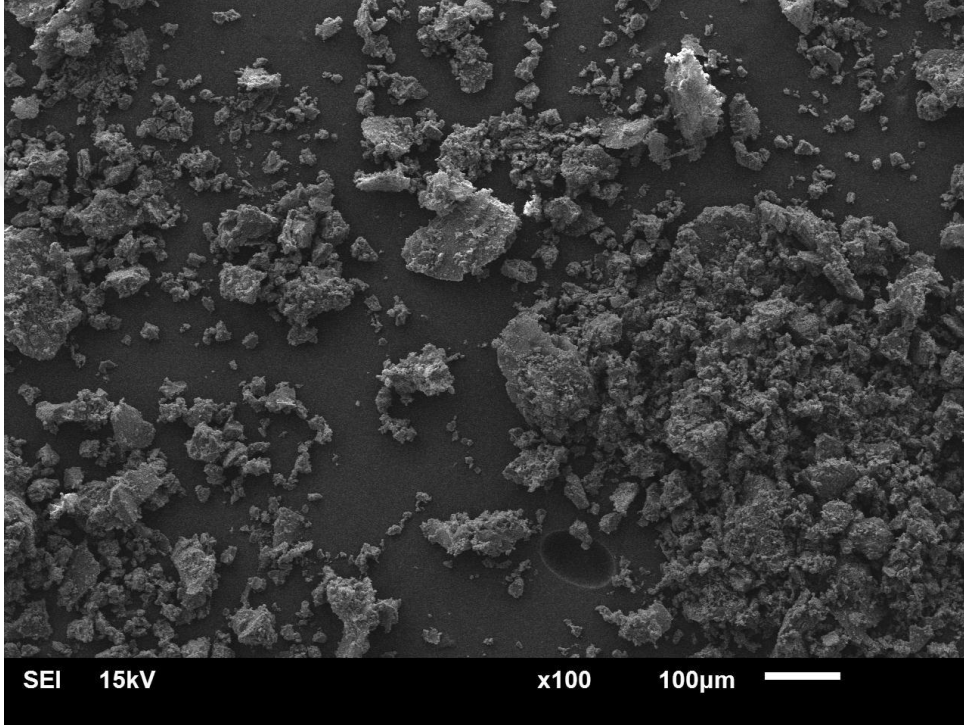


Şekil 4.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları

Şekil 4.2’de gösterilen Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentler SEM mikrografı, Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografıyla karşılaştırıldığında APTES kaplanması sebebiyle gri rengin kaybolduğu beyazımsı tonun egemen olduğu anlaşılmaktadır. Mikrografta daha ince parçacıklarla birlikte dağınık küme oluşturan nanoparçacıklar görülmektedir. Morfolojik koşullarına bakıldığında boyut olarak birkaç µm’lik parçalar, az da olsa yer yer kayalara benzer çeşitli boyutlardaki küçük topaklanmaların olduğu görülmektedir. APTES kaplanması, mikrografa nanoparçacıkların üzerine kar serpilmiş gibi görünüm kazandırmıştır. Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin yüzeylerinde APTES biriktirmiştir. Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografıyla olan farklılıklar Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin APTES ile kaplandığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [104] uyumludur.

4.1.3. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM analizi

Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Fe₃O₄@SiO₂-NH-BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografları

Şekil 4.3'te gösterilen Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrografı, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM mikrograflarıyla karşılaştırıldığında 4-Klorobenzofenon kaplanması sebebiyle gri rengin koyulaştığı anlaşılmaktadır. Mikrografta dağınık küme oluşturan nanoparçacıklar görülmektedir. Morfolojik koşullarına bakıldığında boyut olarak birkaç µm boyutlardaki küçük topaklanmaların üzerinde küreciklerin olduğu görülmektedir. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin yüzeylerinde 4-Klorobenzofenon biriktirmiştir. Oyuklar ve çıkıntılar sebebiyle yüzeyde pürüzlülük artmıştır. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM

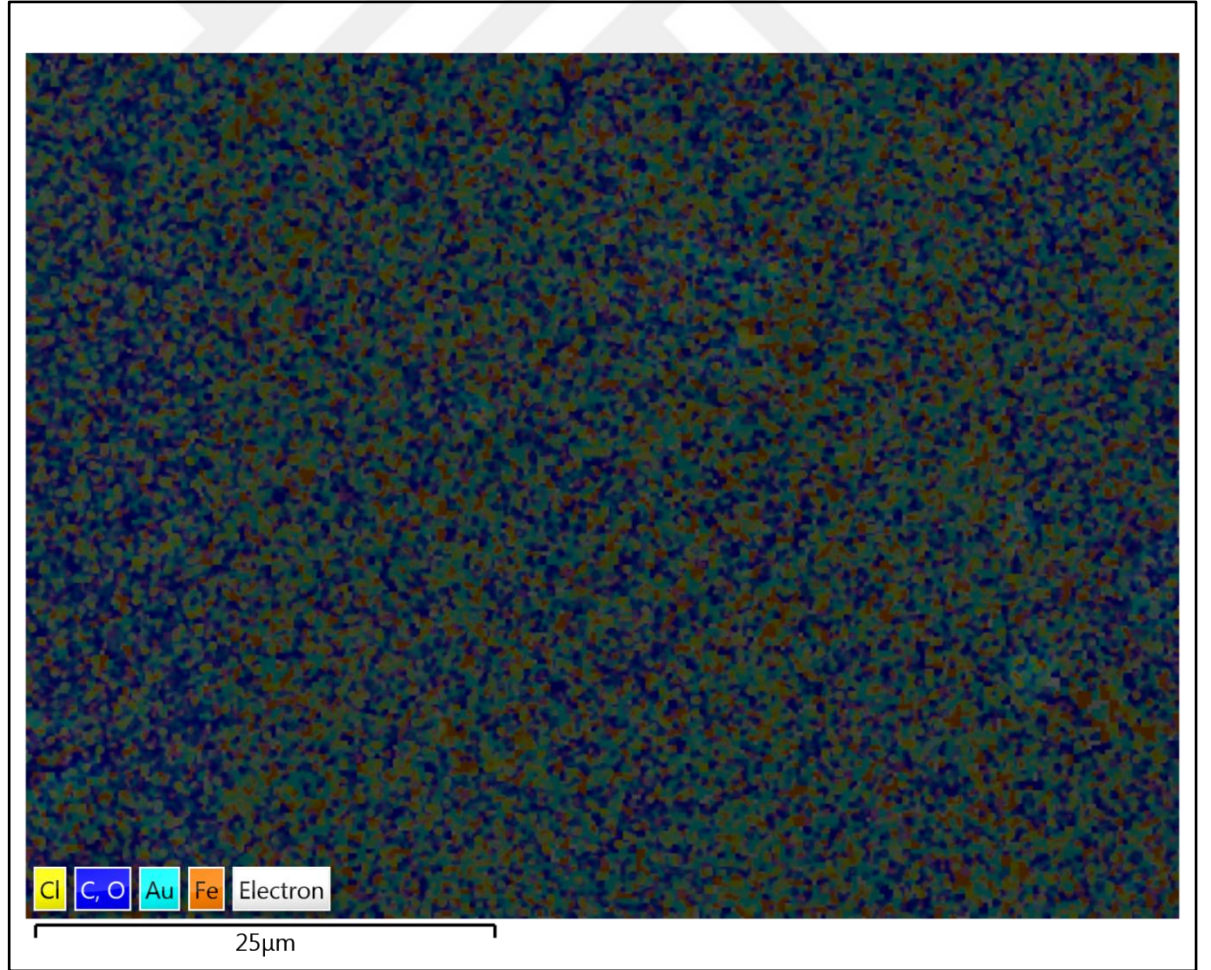
mikrografıyla olan farklılıklar $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin 4-Klorobenzofenon ile kaplandığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [105] uyumludur.

4.2. SEM-EDS Analizi

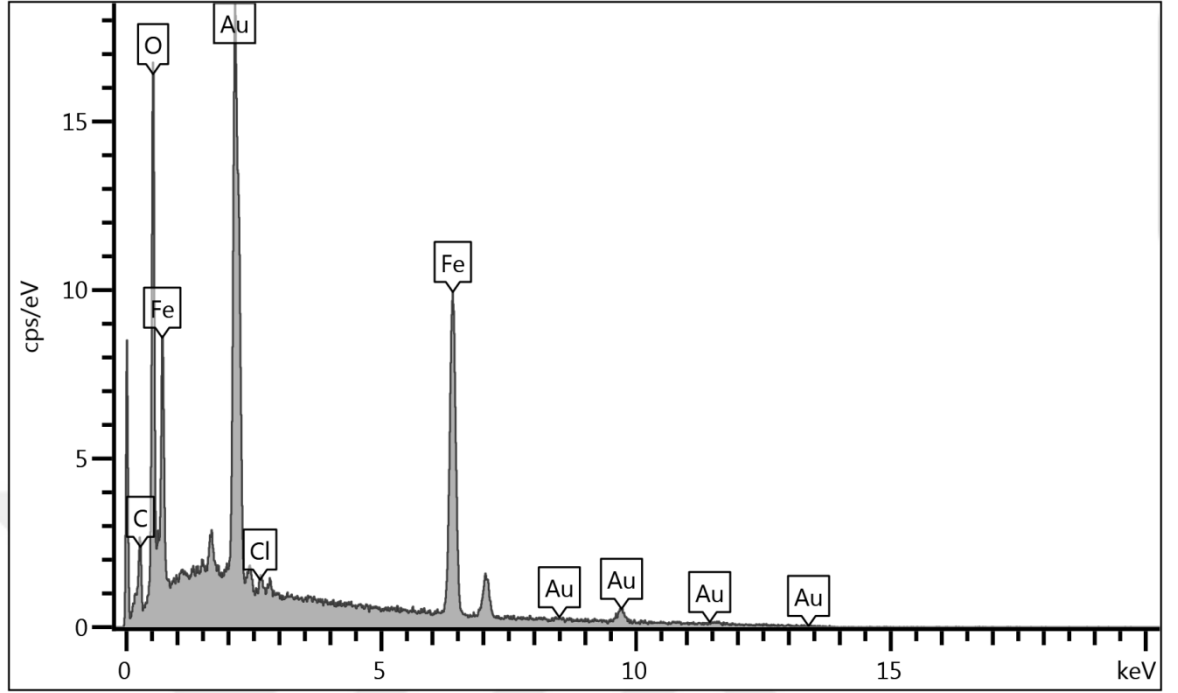
Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin temel elementel bileşimlerini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı Spektroskopi ile manyetik nanoadsorbentlerin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

4.2.1. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi

Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanmasını Şekil 4.4'te, temel element bileşenlerine ait fraksiyonu Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması

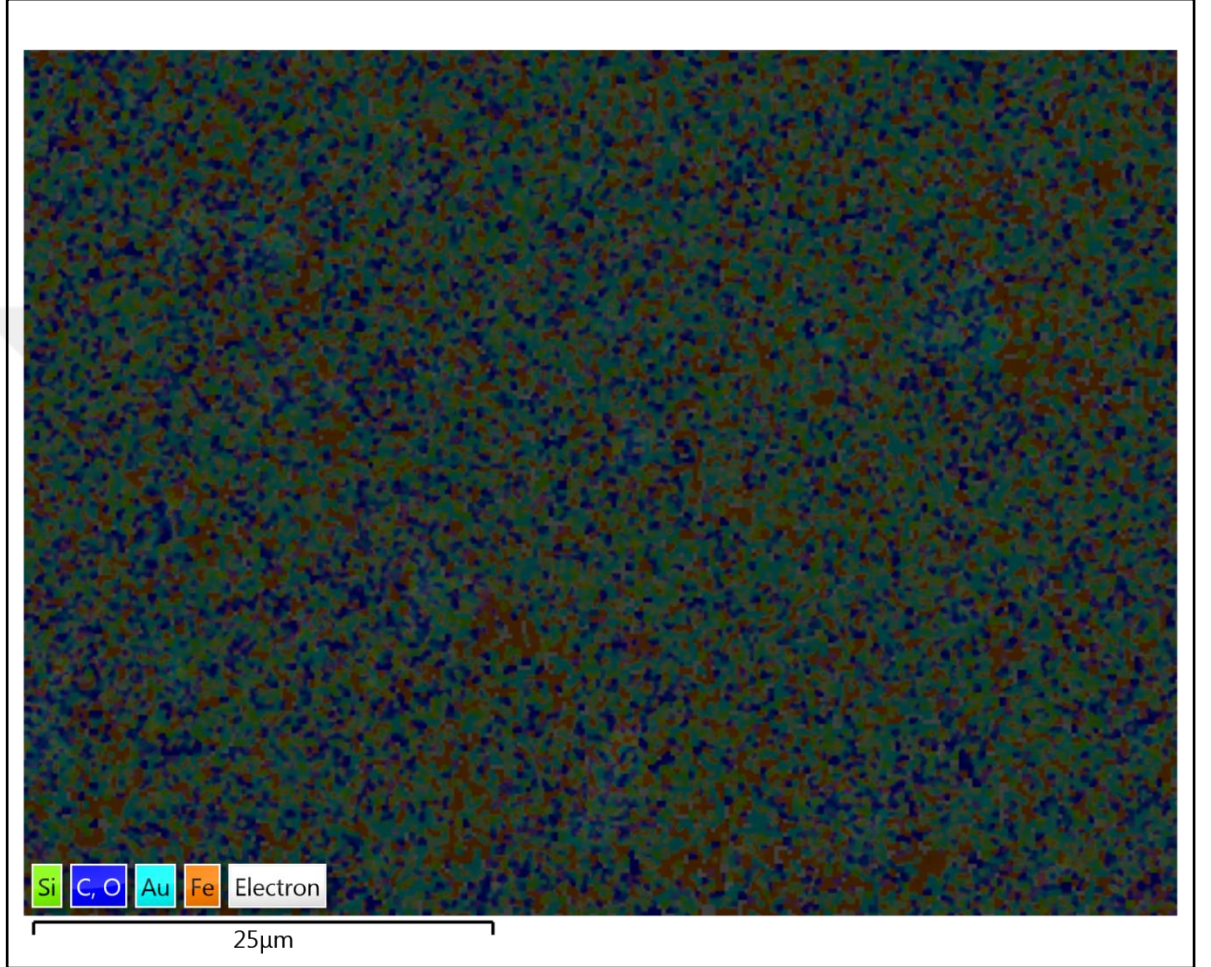


Şekil 4.5. Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu

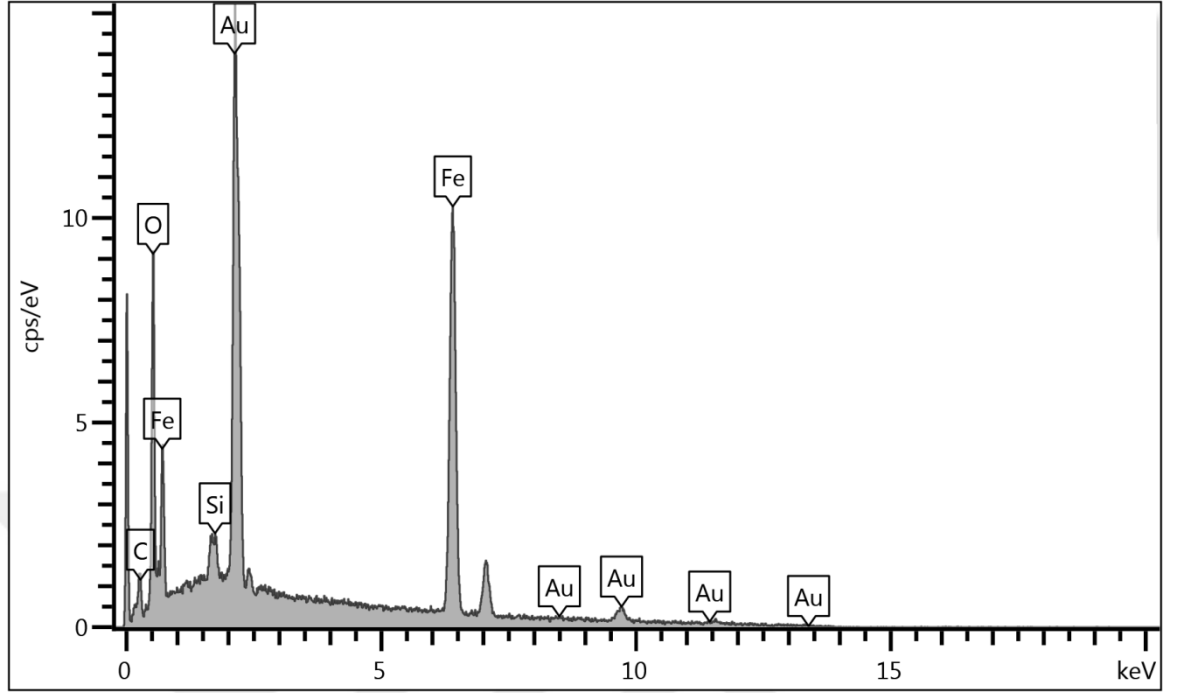
Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.4'te verilen elementel haritalanmasında, Fe ve O elementlerinin kendi yapısı içinde düzgün bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Manyetik nanoparçacıkların bu dağılımında homojenliğin iyi olduğu anlaşılmaktadır. Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.5'te verilen temel element bileşenlerinin fraksiyonunda yapıda Fe ve O elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. Cl, Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin sentezinde kullanılıp izole olamamış demir tuzlarından kaynaklanmaktadır. C, Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin sentezi sırasında yıkamalarda kullanılan ve yapıdan izole olamamış çözücünden (etil alkol) kaynaklanmaktadır. C ve Cl elementlerinin varlığı ihmal edildiğinde Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin %66.01 Fe, %33.99 O elementlerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Elementel haritalanma ve temel element bileşenlerinin fraksiyonu Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [106] uyumludur.

4.2.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalamasını Şekil 4.6'da, temel element bileşenlerine ait fraksiyonu Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması

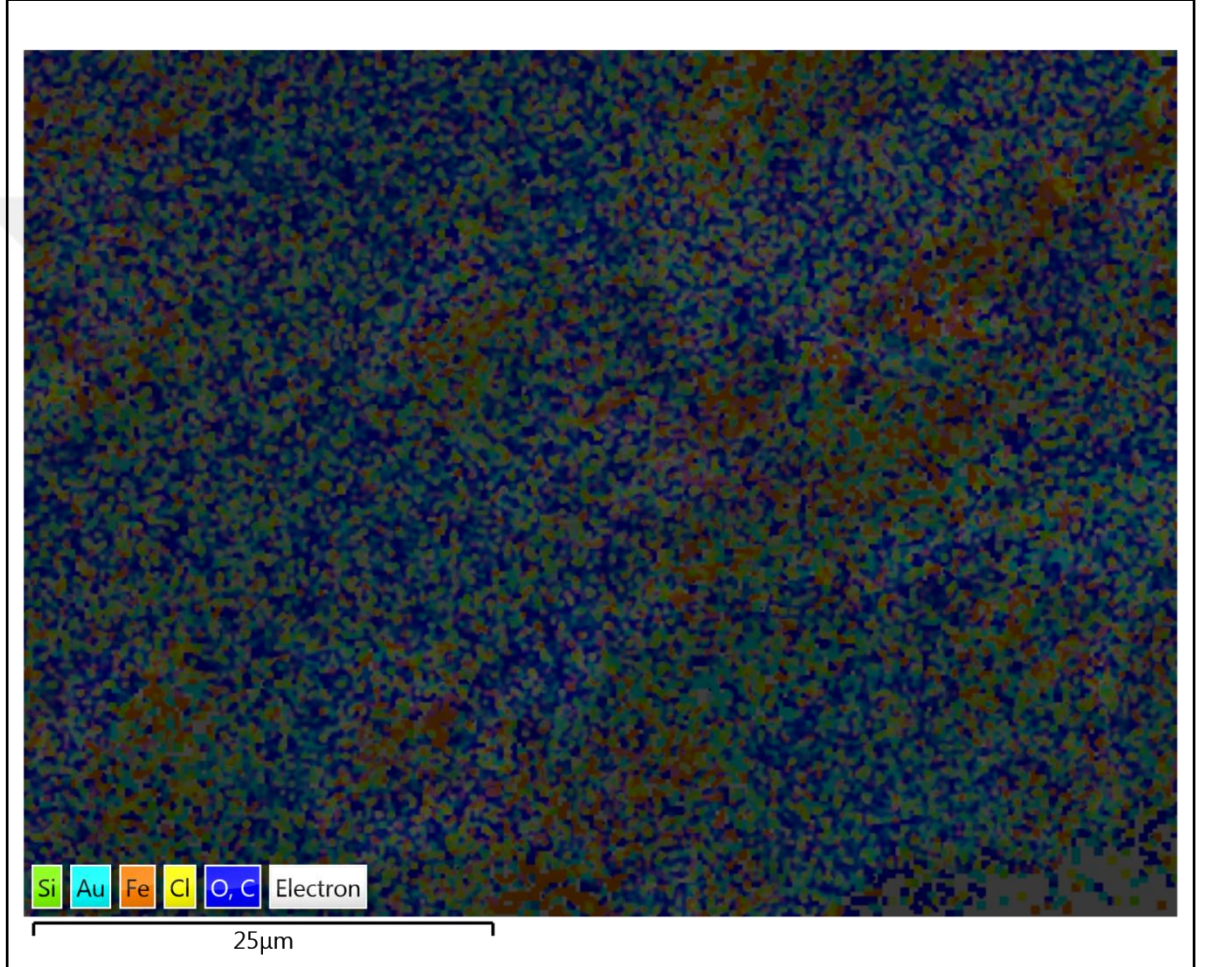


Şekil 4.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu

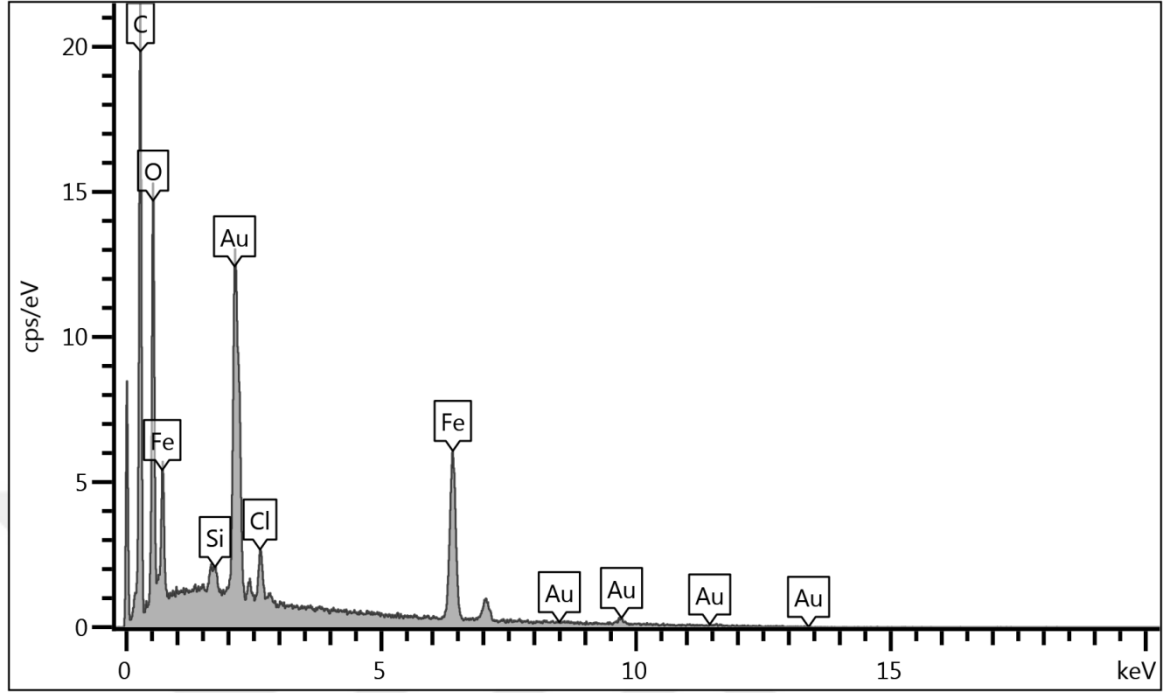
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.6’da verilen elementel haritalanmasında, Fe, O, Si, N, ve C elementlerinin kendi yapısı içinde düzgün bir şekilde dağıldığını göstermektedir. (Şekil 4.7’de verilen temel element bileşenlerinin fraksiyonunda $K\alpha=0.392$ piki N’a aittir, cihaz tarafından yazılmamıştır.) Manyetik nanoparçacıkların bu dağılımında homojenliğin iyi olduğu anlaşılmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.7’de verilen temel element bileşenlerinin fraksiyonunda yapıda Fe, O, Si, C ve N elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin %72.1 Fe, %19.1 O, %7.9 C, %0.9 Si elementlerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Elementel haritalanma ve temel element bileşenlerinin fraksiyonu, Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin APTES ile kaplandığını, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [97] uyumludur.

4.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin SEM-EDS analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalamasını Şekil 4.8'de, temel element bileşenlerine ait fraksiyonu Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin elementel haritalanması



Şekil 4.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin temel element bileşenlerinin fraksiyonu

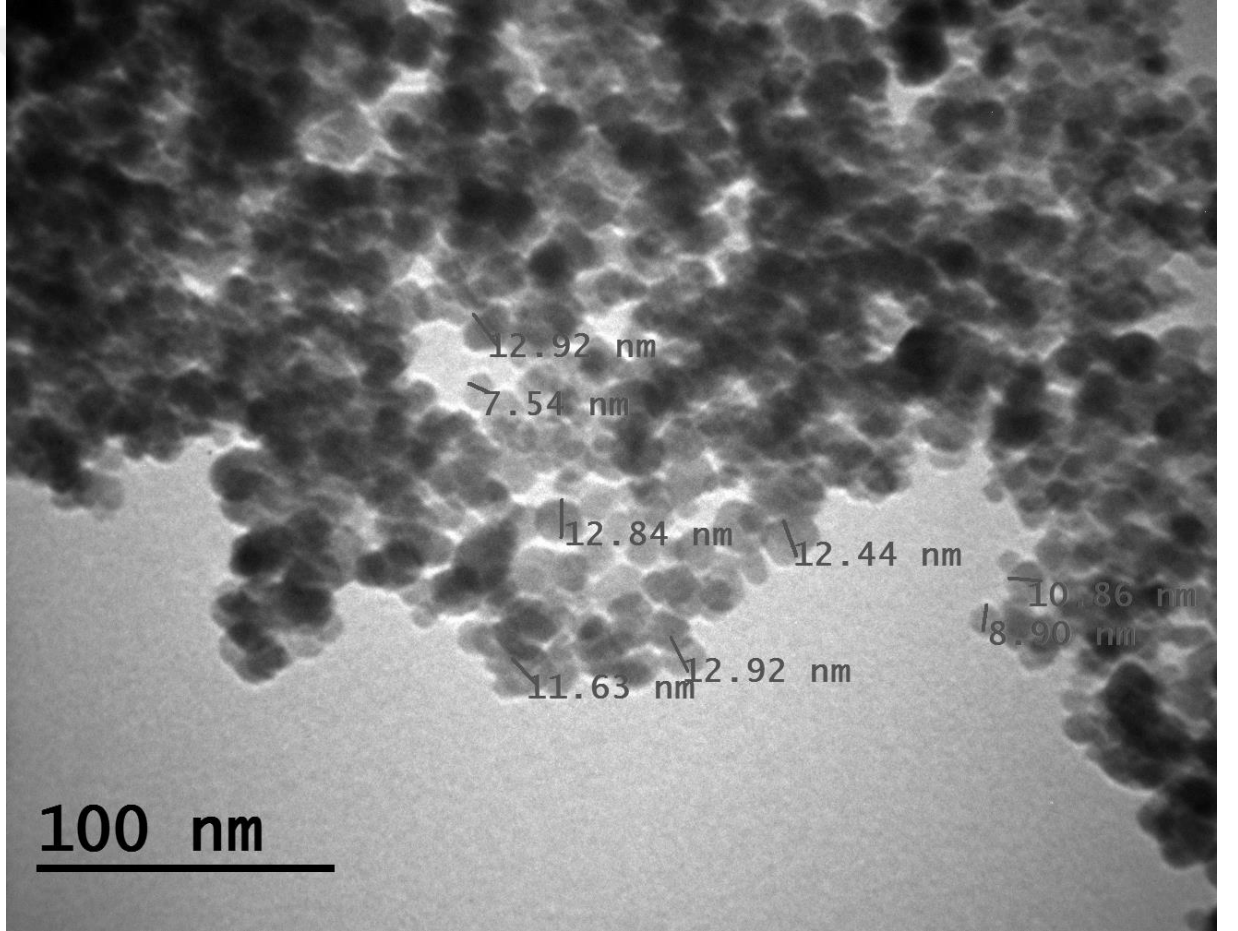
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.8’de verilen elementel haritalanmasında, Fe, O, Si, N, ve C elementlerinin kendi yapısı içinde düzgün bir şekilde dağıldığını göstermektedir. (Şekil 4.9’da verilen temel element bileşenlerinin fraksiyonunda $K\alpha=0.39$ piki N’a aittir, cihaz tarafından yazılmamıştır.) Manyetik nanoparçacıkların bu dağılımında homojenliğin iyi olduğu anlaşılmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin Şekil 4.9’da verilen temel element bileşenlerinin fraksiyonunda yapıda Fe, O, Si, C ve N elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. Cl, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ sentezinde kullanılıp izole olamamış 4-Klorobenzofenon’dan kaynaklanmaktadır. Cl elementlerinin varlığı ihmal edildiğinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin %48 C, %29 O, %22,5 Fe, %0,5 Si elementlerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Elementel haritalanma ve temel element bileşenlerinin fraksiyonu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin BENZOFENON ile kaplandığını, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [107] uyumludur.

4.3. TEM Analizi

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin morfolojisi, partikül boyutu, yapı içindeki dağılımının değerlendirilebilmesi, yüzey ve ince yapılarının ayrıntılı olarak karakterize edilebilmesi için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Fe_3O_4 Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM Analizi

Fe_3O_4 Manyetik nanoadsorbentlerin TEM analizi şekil 4.10'da gösterilmiştir.

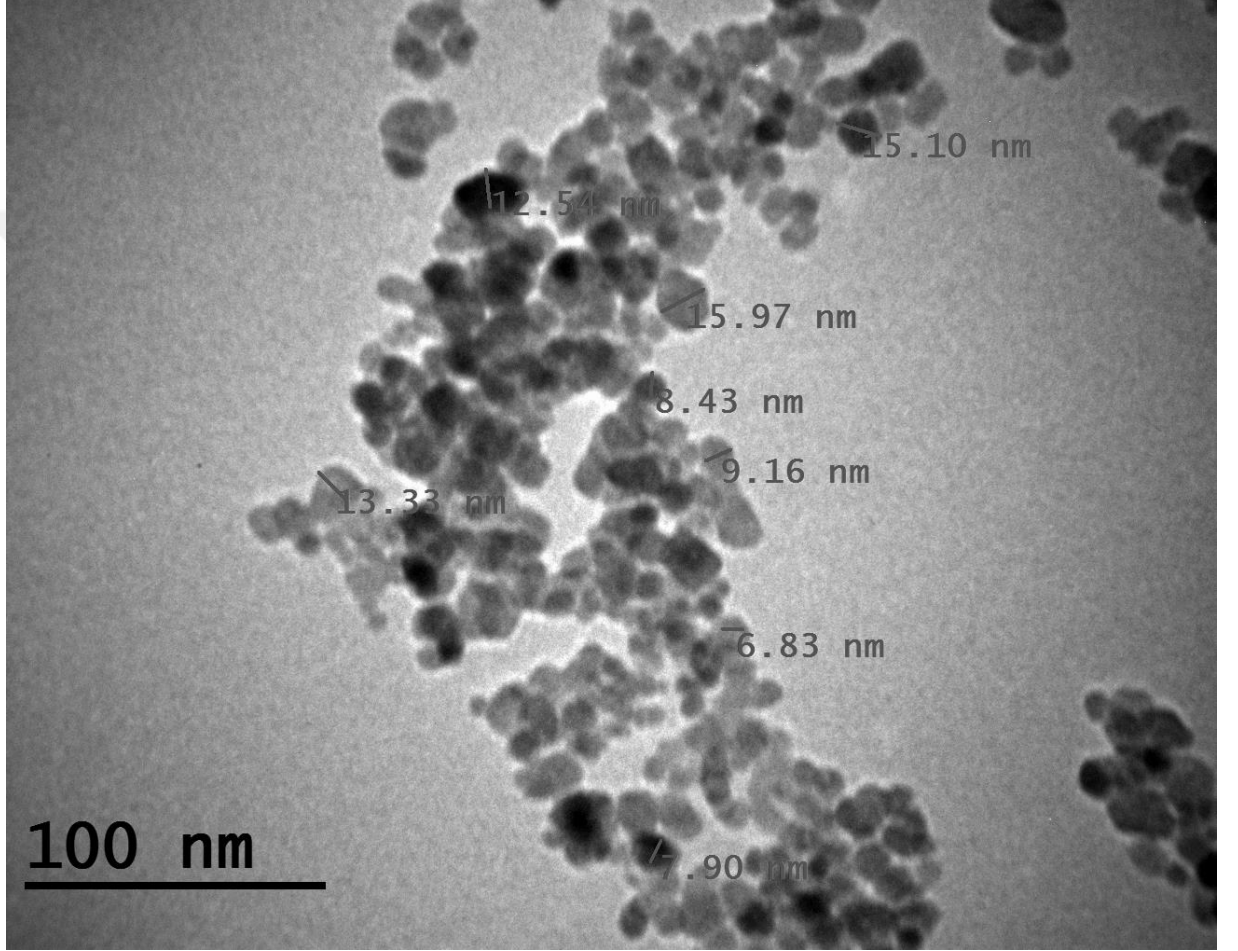


Şekil 4.10. Fe_3O_4 Manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri

Şekil 4.10'da gösterilen Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntülerinde, Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin nanometre boyutunda olan kristalleri düzenli küresel yapılara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda manyetodipol etkileşimler nedeniyle aglomerasyon mevcuttur. Elde edilen sonuçlar literatürle [108] uyumludur.

4.3.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Manyetik nanoadsorbentlerin TEM Analizi

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Manyetik nanoadsorbentlerin TEM analizi şekil 4.11’de gösterilmiştir.



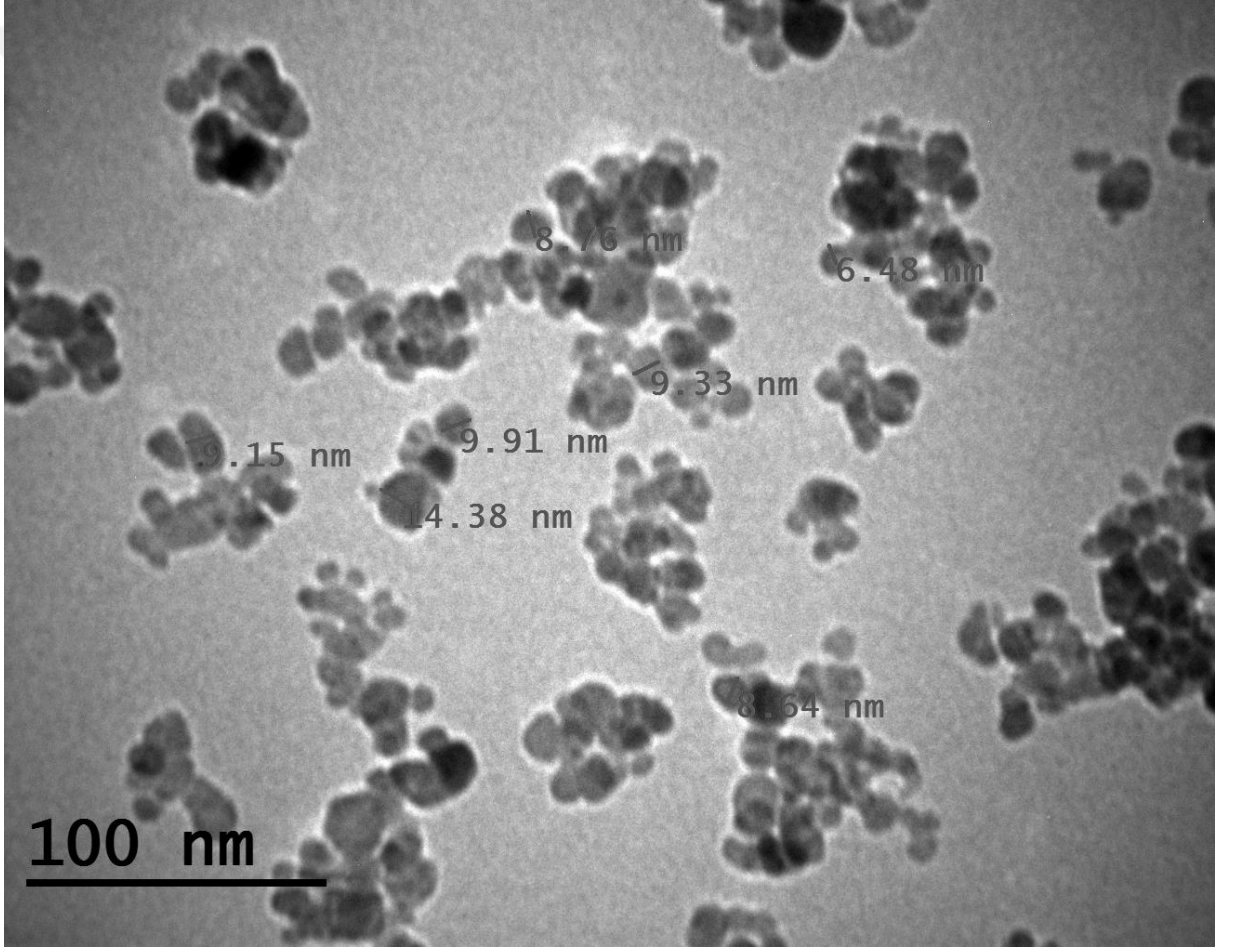
Şekil 4.11. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri

Şekil 4.11’de gösterilen Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntülerinde, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ manyetik nanoadsorbentlerin nanometre boyutunda olan kristalleri düzenli küresel yapılara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin yüzeyinde modifiye edilmiş APTES’in amino grupları arasındaki elektrostatik direnç nedeniyle yapıda aglomerasyon varlığı, Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlere nispeten azalmış, iyi bir dağılım göstermiştir. Bu

durum, Fe_3O_4 'ü kaplamada APTES'in, aglomerasyonu azaltıcı etkisinin olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [109] uyumludur.

4.3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ Manyetik Nanoadsorbentlerin TEM Analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin TEM analizi şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntüleri

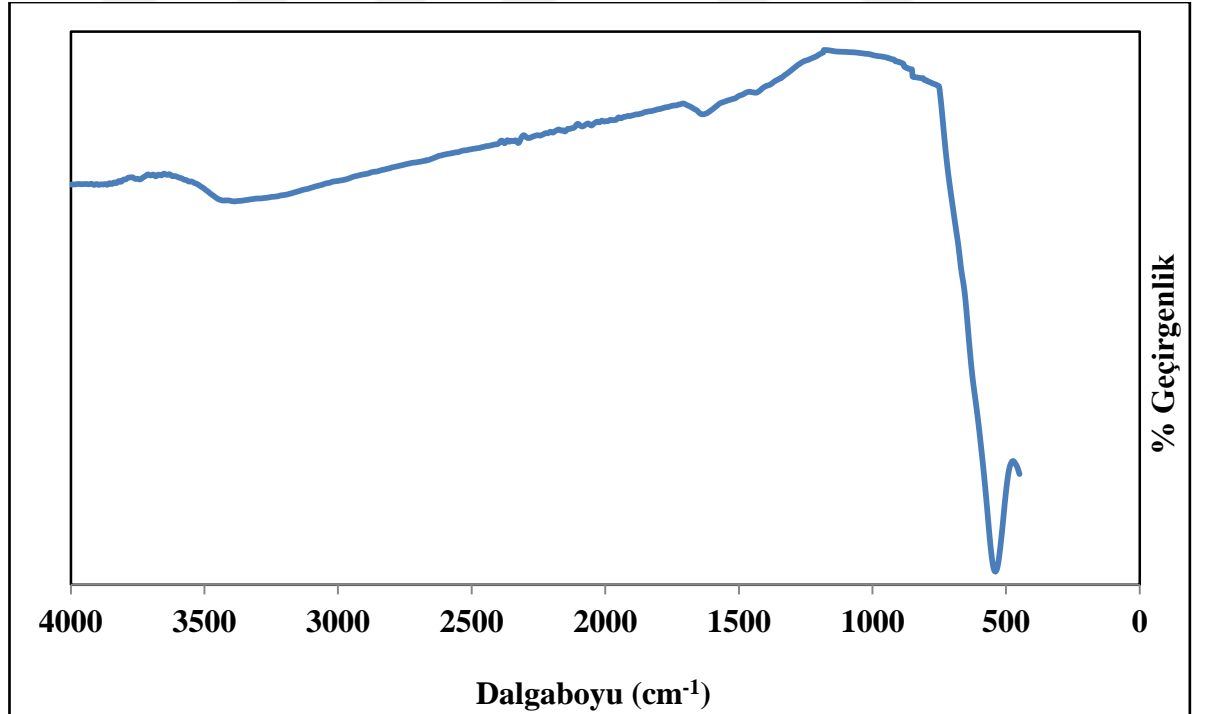
Şekil 4.12’de gösterilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin TEM görüntülerinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin nanometre boyutunda olan kristalleri düzenli küresel yapılara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda aglomerasyon varlığı, Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlere nispeten çok çok azalmıştır. Bu durum, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ’ü kaplamada 4-klorobenzofenon’un, aglomerasyonu azaltıcı etkisinin olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [110] uyumludur.

4.4. FTIR Analizi

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerdeki fonksiyonel grupların incelenmesi FTIR Analizi yapılmıştır.

4.4.1. Fe_3O_4 Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi

Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu şekil 4.13’te verilmiştir.

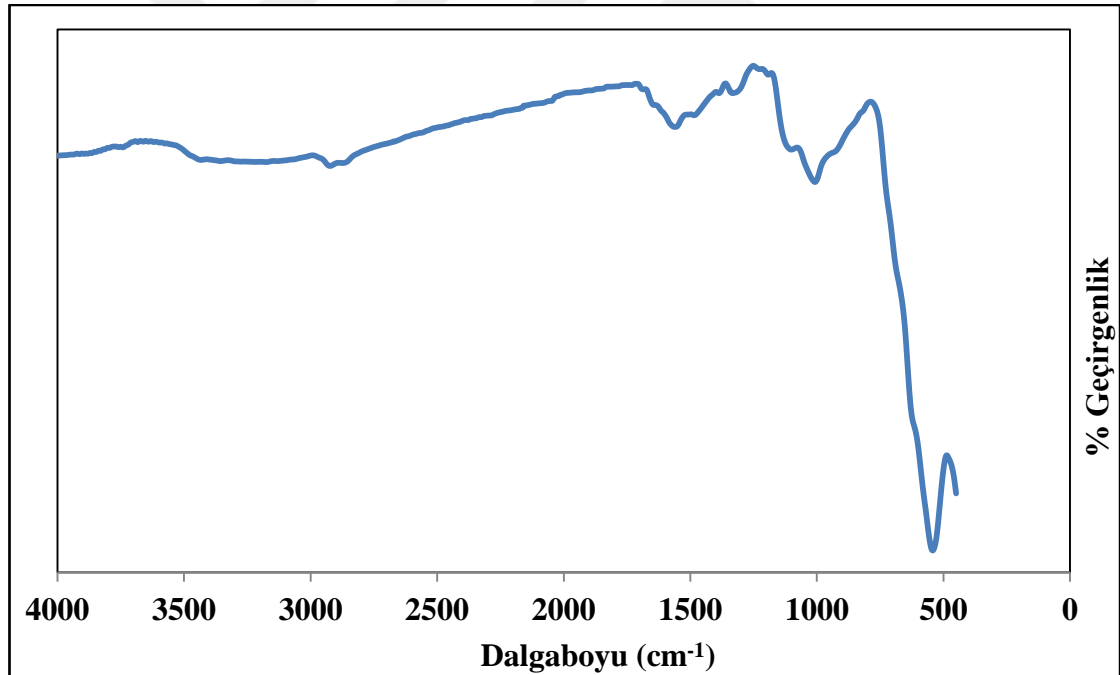


Şekil 4.13. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu

Şekil 4.13'te gösterilen Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumunda 548 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik Fe-O bağının karakteristik gerilme titreşimine aittir. 3430 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen geniş yayvan pik O-H bağının gerilme titreşimlerine aittir. 3430 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş yayvan bu pik, Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin üzerinde adsorbe edilen su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 548 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik, Fe-O bağı için karakteristik piktir, Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin yapısını karakterize etmektedir. Elde edilen pikler literatürle [111] uyumludur.

4.4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu şekil 4.14'te verilmiştir.



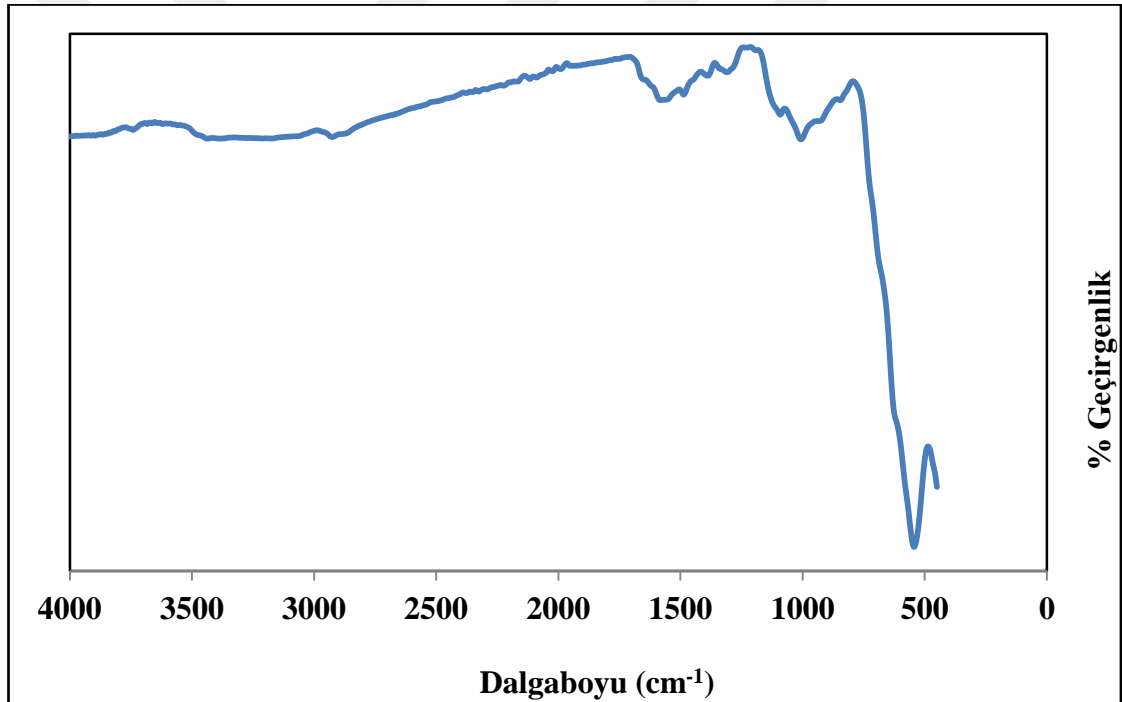
Şekil:4.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumunda 556 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik Fe-O bağının karakteristik gerilme titreşimine aittir. Si-OH'nin eğilme titreşimi absorpsiyon piki 962 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Si-O-Si bağının simetrik olmayan piki 1083 cm^{-1} gözlemlendi. C-N gerilme titreşimleri piki 1354 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. CH_2 eğilme titreşimi absorpsiyon piki 1434 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. N-H'nin

deformasyon titreşim absorpsiyon piki 1582 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. 3484 cm^{-1} cm^{-1} 'deki pik, serbest NH_2 grubunun N-H germe titreşimi titreşimine aittirler. Antisimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2940 cm^{-1} ve 2904 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. Elde edilen pikler Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin APTES ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) ile kaplandığını göstermektedir. Elde edilen pikler literatürle [112] uyumludur.

4.4.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ Manyetik Nanoadsorbentlerin FTIR Analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu şekil 4.15'te verilmiştir.



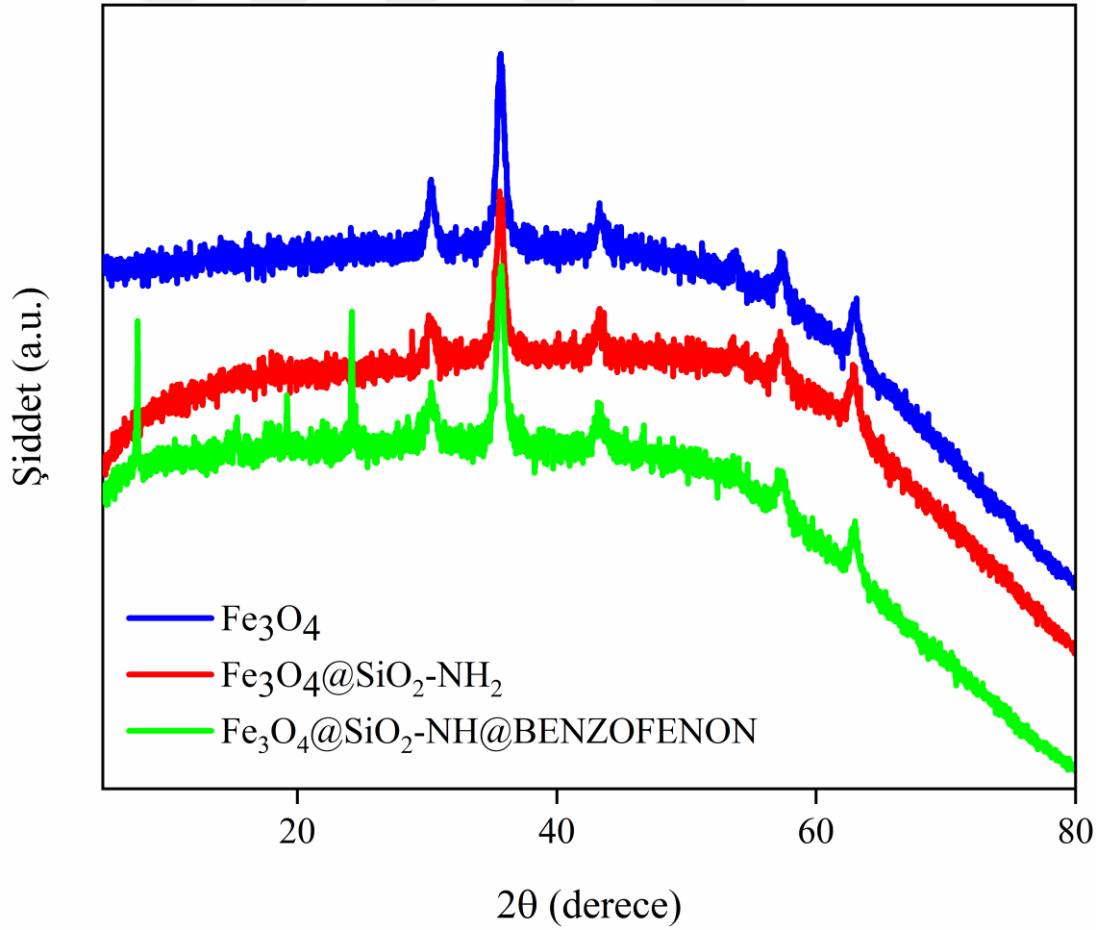
Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin FTIR spektrumu

552 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik Fe-O bağına aittir. Si-OH'nin eğilme titreşimi absorpsiyon piki 960 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 1024 cm^{-1} 'deki keskin pik, Si-O gerilme titreşimine aittir, bu pikin =C-H gerilme pikini örtüğünü düşündürmektedir. 1110 cm^{-1} 'deki pik, NH_2 düzlem içi titreşimine aittir. 1346 cm^{-1} 'deki pik, C-H deformasyonuna aittir. 1422 cm^{-1} 'deki pik, C-N germe pikine aittir. N-H'nin deformasyon titreşim absorpsiyon piki 1528 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. 1594 cm^{-1} 'deki pik

C-N germe titreşimine aittir. C=O gerilme piki 1666 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir, bu pikin C=C gerilme pikini örtüğünü düşündürmektedir. Antisimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2970 cm^{-1} ve 2888 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. 3454 cm^{-1} 'deki geniş bant, N-H germe titreşimine aittir. Elde edilen pikler $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ manyetik nanoadsorbentlerin 4-klorobenzofenon ile kaplandığını göstermektedir. Elde edilen pikler literatürle [112-114] uyumludur.

4.5. XRD Analizi

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin kristal yapı özellikleri XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumları şekil 4.16'da verilmiştir.



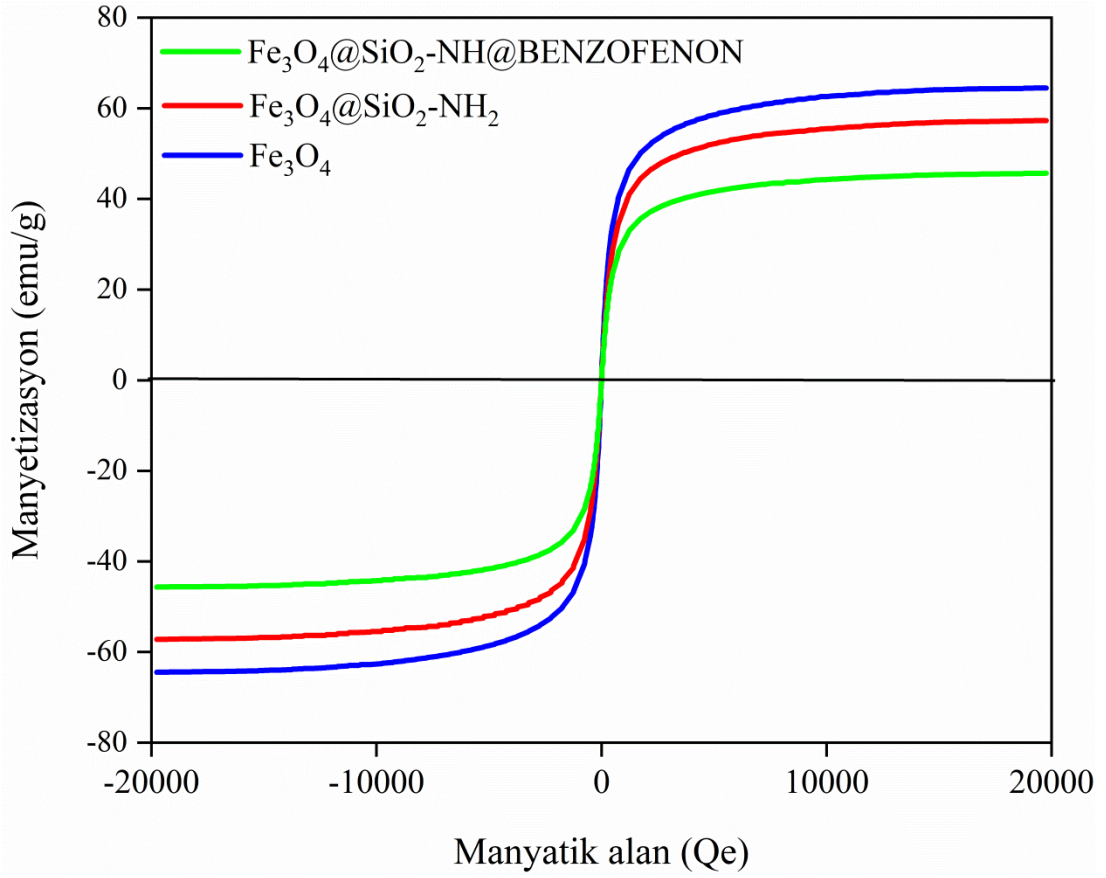
Şekil 4.16. Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumları

Şekil 4.16'da verilen Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumundaki $2\theta = 30.6^\circ$, 35.7° , 43.2° , 57.3° , ve 62.9° deki pikler sırasıyla (220), (311), (400), (511), (440) kristal düzlemleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu pikler, standart Fe_3O_4 (kübik faz) XRD spektrumunun karakteristik pikleri ile uyumludur. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumunda elde edilen pikler, hem $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumunda hem de $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumunda mevcuttur. Bu piklerin mevcudiyeti kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin kristal yapısının kaplama işlemi sırasında değişmediğini, Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin yüzey modifikasyonunun ve konjugasyonunun Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin fiziksel özelliklerini etkilemediğini gösterdi. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin XRD spektrumlarında gözlemlenen $2\theta=24^\circ$ 'de mevcut olan pik amorf SiO_2 varlığına bağlanabilir. Elde edilen sonuçlar literatürle [107, 112] uyumludur.

4.6. VSM Analizi

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin manyetizasyonları VSM (titreşimli numune manyetometresi) analizi ile karakterize edilmiştir.

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin VSM analizleri şekil 4.17'de verilmiştir.



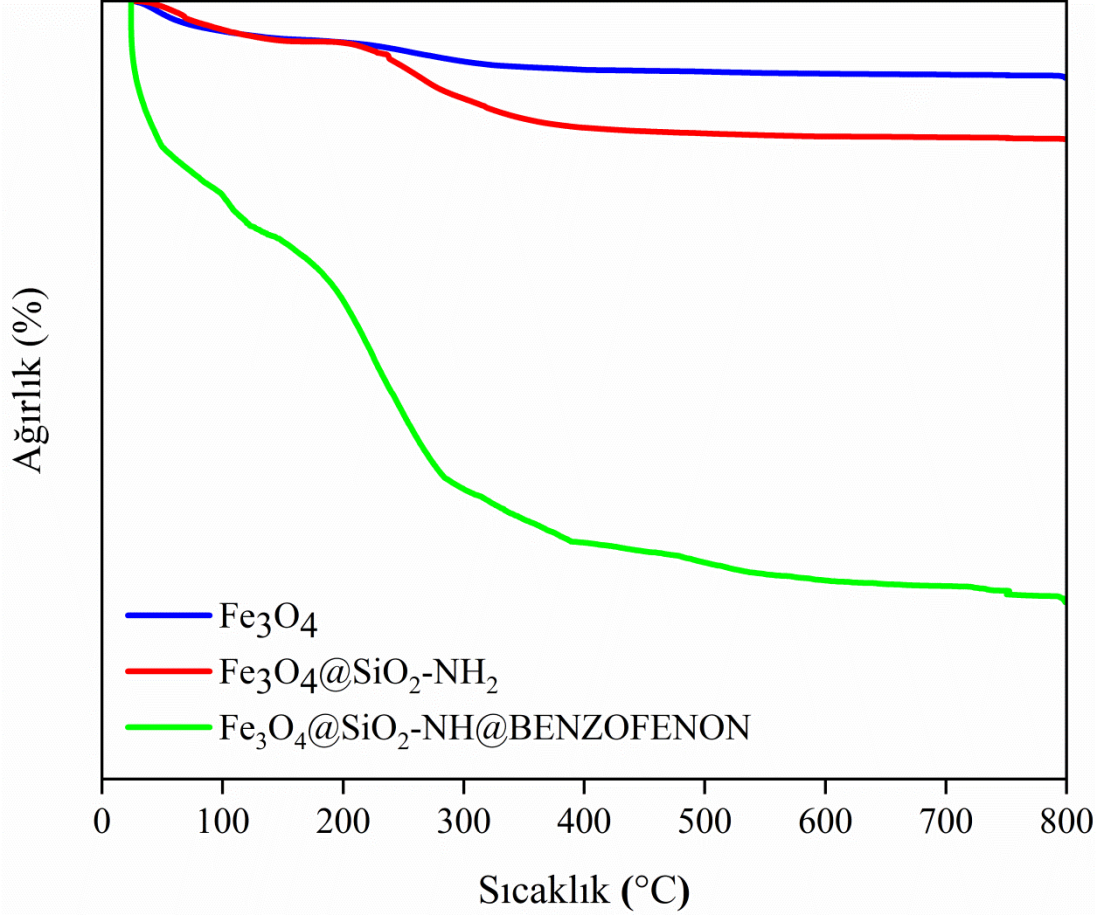
Şekil 4.17. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin VSM analizleri

Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin doyma manyetizasyon değerleri sırasıyla 64,4, 57,2, 45,6 emu/g olarak ölçüldü. Doygunluk manyetizasyon değerindeki sıralı azalma Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin yüzeyinin sıralı modifikasyonunun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürle [115] uyumludur.

4.7. TGA Analizi

Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin sıcaklığa karşı ağırlık kayıpları oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar termogravimetrik analiz (TGA) yoluyla ölçülmüştür.

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin, ağırlıklarının sıcaklıkla değişimlerini gösteren TGA eğrileri şekil 4.18'de gösterilmiştir.



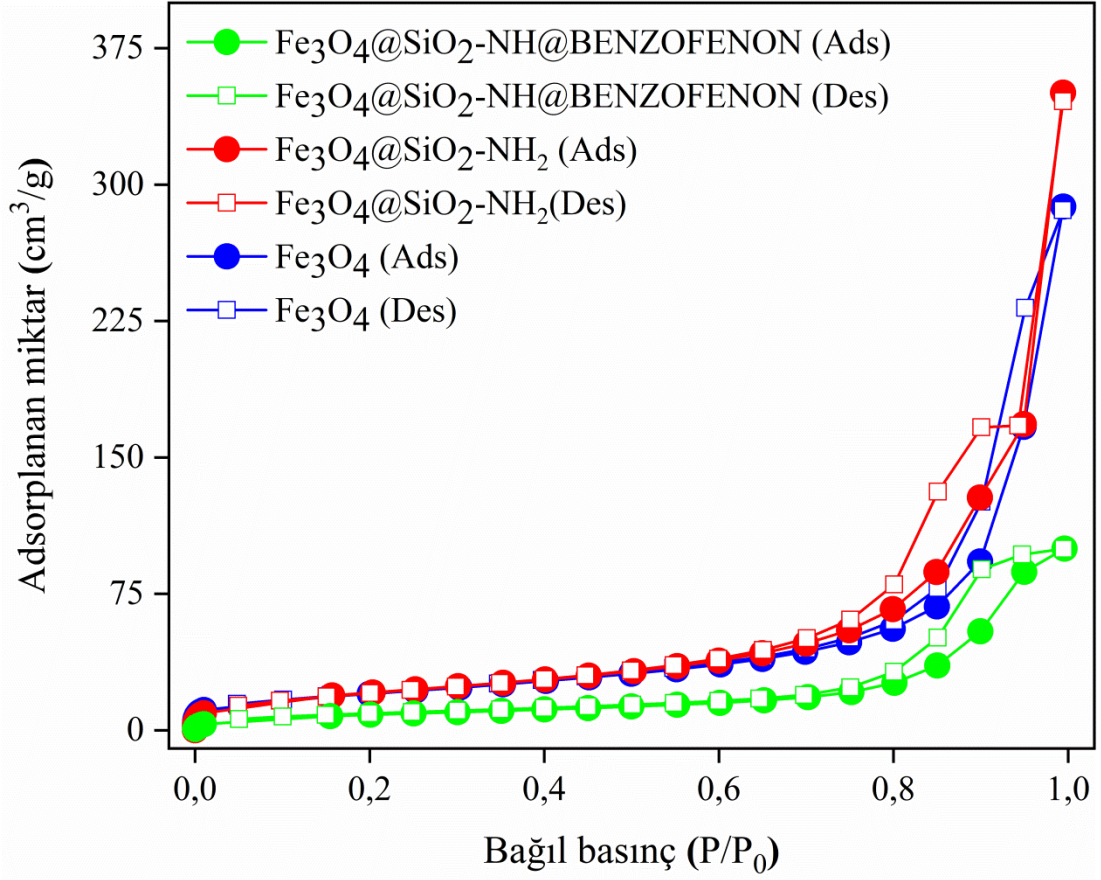
Şekil 4.18. Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin TGA eğrileri

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin organik maddeleri ve manyetitleri tamamen yakılarak gaz ürünleri elde edilmiş ve sırasıyla yüksek sıcaklıklarda Fe_2O_3 'e dönüşmüştür. Fe_3O_4 manyetik nanoadsorbentlerin ağırlık kaybı %4,5'dir. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ manyetik nanoadsorbentlerin ağırlık kaybı yaklaşık %8'dir. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin ağırlık kaybı %34,7'dir. Manyetik nanoadsorbentlerin 200 °C altındaki sıcaklıklardaki ilk ağırlık kayıpları

adsorplanan fiziksel ve kimyasal suyun uzaklaştırılmasına, gaz moleküllerinin buharlaşmasına atfedilebilir. 140 ve 210 °C arasındaki ağırlık kaybı ayrıca Fe₃O₄'ün Fe₂O₃'e oksidasyonuna atfedilebilir. 200 °C üstündeki sıcaklıklarda özellikle Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri için organik kısmının ayrışmasına (Benzofenon Kaynama noktası: 305,4 °C) atfedilebilir. Bununla beraber 200 ve 450 °C arasındaki ağırlık kaybı, kararsız oksijen içeren fonksiyonel grupların yok edilmesine atfedilebilir. 550 ila 800 °C arasında numunelerin neredeyse hiç ağırlık kaybı gerçekleşmedi. Elde edilen sonuçlar literatürle [116, 117], uyumludur.

4.8. BET Analizi

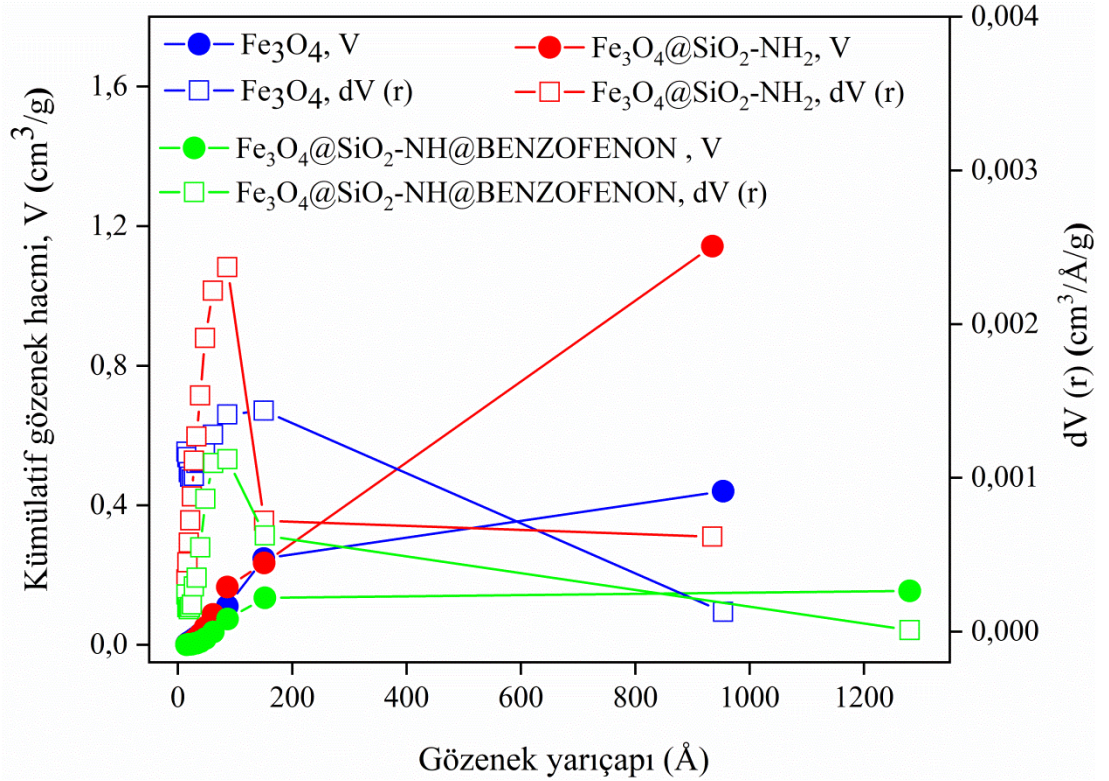
Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin mezo gözenekli bir malzemenin özelliği olan numunelerin yüzeyi ile nitrojen arasındaki nispeten güçlü etkileşimi temsil eden tip IV histerezis (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) sınıflamasına göre H3 histerezis döngüleri sunduğu görülmüştür [89]. Mezo gözenekli malzemeler Tip IV fizyiorpsiyon (adsorpsiyon/desorpsiyon) izotermi verir ve Tip IV izotermi [118], pürüzsüz, gözeneksiz bir yüzey üzerinde katman bazında adsorpsiyonu temsil eder. Tip H3 histerezis döngüsü, muhtemelen paralel katmanlar arasındaki yarık şekilli gözeneklerle ilişkili olabilir [119].



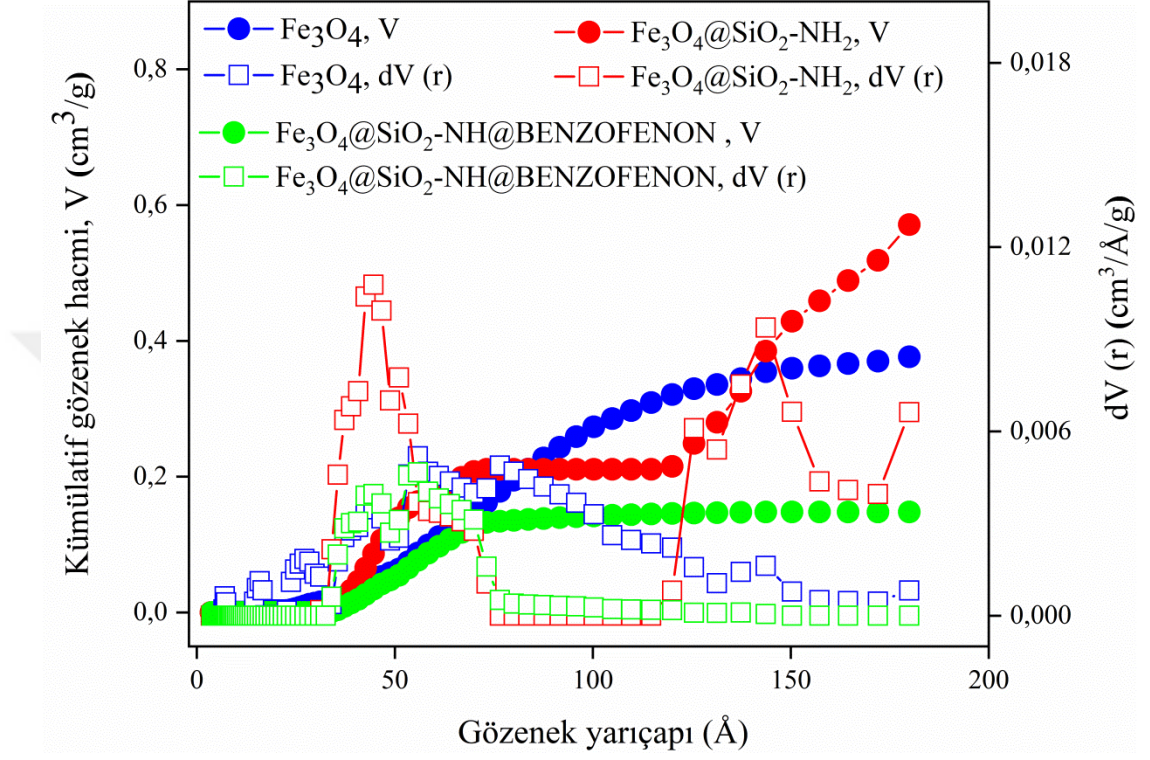
Şekil 4.19. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.20'de ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Bu manyetik nanoadsorbentlerin BET, BJH ve DFT yöntemleri ile hesaplanan dokusal özellikleri ise Tablo 4.1'de sunulmuştur. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri için BET spesifik yüzey alanı sırasıyla 71,36 m²/g, 74,26 m²/g ve 30,88 m²/g olarak bulunmuştur. IUPAC gözenekleri boyutlarına göre makro gözenekler (d > 50 nm), mezo gözenekler (2 < d < 50 nm) ve mikro gözenekler (d < 2 nm) olarak üç kategoride sınıflandırılır. BJH yöntemi adsorpsiyon ile hesaplanan sırasıyla 15,04 nm, 8,64 nm ve

8,69 nm gözenek çapına sahip olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri mezo gözenekler aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca, birim miktarda (1 g) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin BJH yöntemi ile hesaplanan mezo gözenek çaplarına karşılık gelen boş hacimleri sırasıyla $0,44 \text{ cm}^3$, $1,14 \text{ cm}^3$ ve $0,16 \text{ cm}^3$ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen değerler literatüre [120] uygundur. Öte yandan, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin DFT yöntemi adsorpsiyon ile hesaplanan baskın gözenek genişliği sırasıyla 5.58 nm, 4,46 nm ve 5.59 nm olarak bulunmuştur. Birim miktarda (1 g) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin DFT yöntemi ile hesaplanan baskın gözenek genişliğine karşılık gelen boş hacimleri sırasıyla $0,38 \text{ cm}^3$, $0,57 \text{ cm}^3$ ve $0,15 \text{ cm}^3$ olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler literatüre [121] uygundur.



Şekil 4.20. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin BJH yöntemi adsorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımları



Şekil 4.21. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin DFT yöntemi adsorpsiyon ile belirlenen gözenek boyut dağılımları

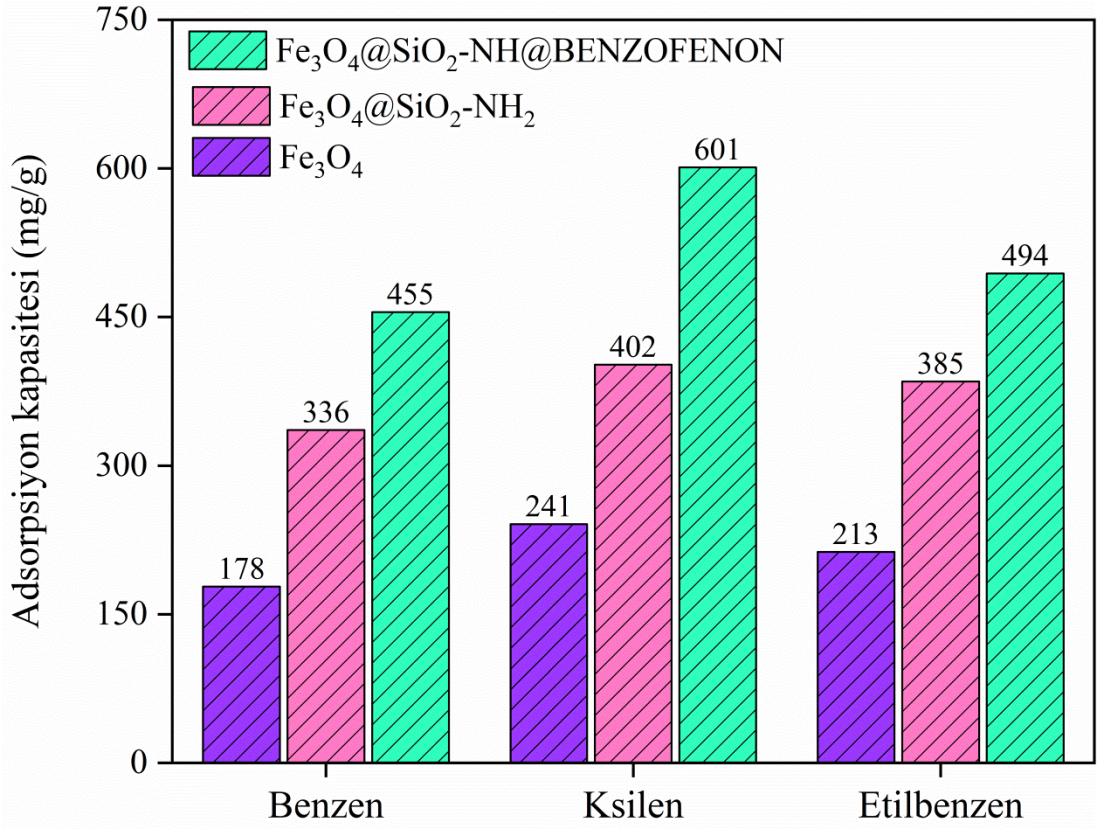
Tablo 4.1. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin dokusal özellikleri

Özellikler	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$
Spesifik yüzey alanı (BET) (m ² /g)	71,36	74,26	30,88
Toplam gözenek hacmi (BJH) (cm ³ /g)	0,44	1,14	0,16
Mezo gözenek hacmi/fraksiyon (D-R) (cm ³ /g)	0,44/% 100	1,14/% 100	0,16/% 100
Ortalama gözenek çapı (BJH) (nm)	15,04	8,64	8,69
Yüzey alanı (BJH) (m ² /g)	68,15	87,31	32,67
Yüzey alanı (DFT) (m ² /g)	54,55	68,18	26,96
Gözenek hacmi (DFT) (cm ³ /g)	0,38	0,57	0,15
Gözenek genişliği (DFT) (nm)	5,58	4,46	5,59

4.9. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Gaz-fazı benzen, ksilenin ve etilbenzen için Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması Şekil 4.22'de verilmiştir. Sonuçlar, Fe₃O₄ manyetik nanoadsorbentlerin, SiO₂-NH₂ ile kaplanması ve BENZOFENON ile işlevselleştirilmesi işleminin, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için oldukça verimli bir proses olduğunu göstermektedir. Bu davranış, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin kimyasal yapısındaki -NH fonksiyonel grubunun varlığından dolayı adsorpsiyon mekanizmasındaki p-p bağları, elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları gibi etkileşimlerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmasıyla [122, 123] açıklanabilir.

Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin çalışılan adsorbentler arasında en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle, yarışmalı adsorpsiyon, kinetik, izoterm ve yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin temel alınmıştır.



Şekil 4.22. Gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen için Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması

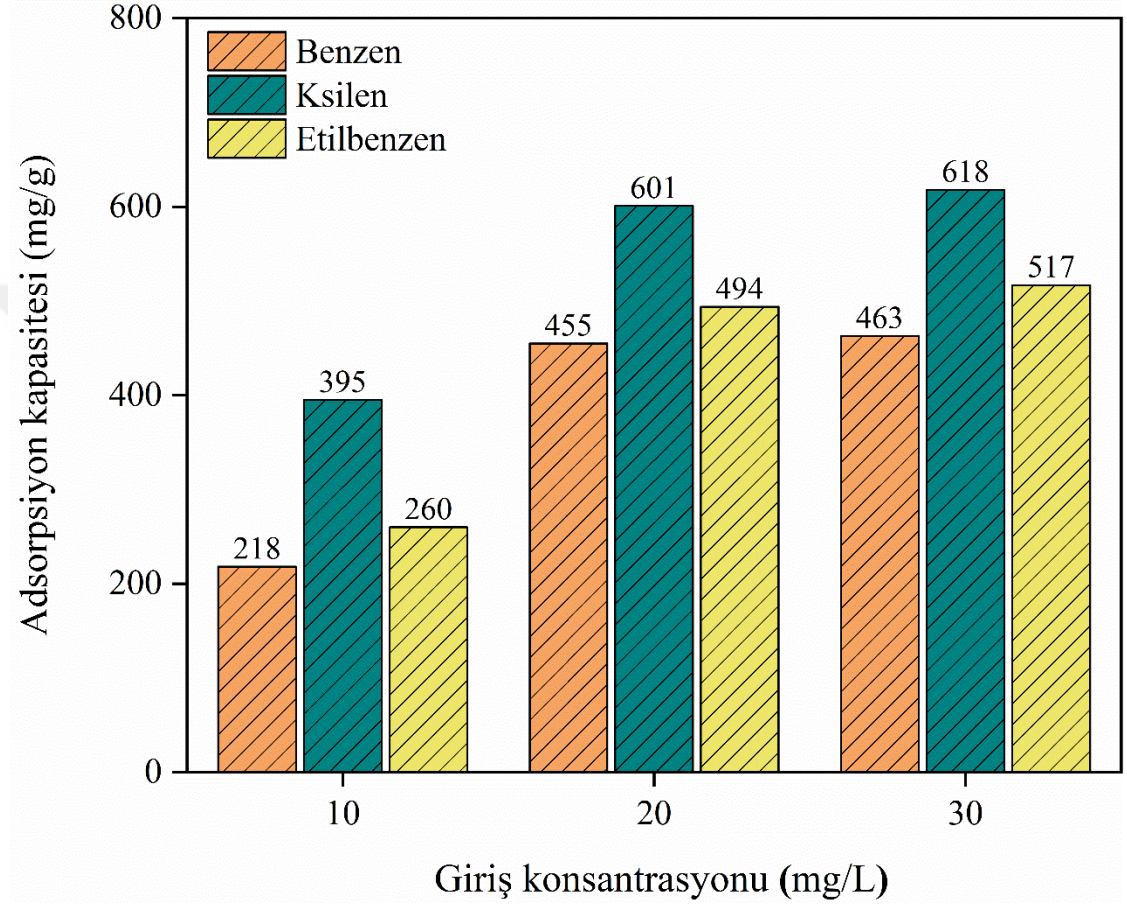
4.10. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin tekli ve çoklu bileşenli adsorpsiyonu

Literatürde, karışık bir UOB kirleticinin adsorpsiyon davranışı genellikle tekli UOB bileşiklerinin deneysel verileri (adsorpsiyon davranışı) kullanılarak tahmin edilmiştir. Bununla birlikte, çok az çalışmada, ikili karışımların adsorpsiyonu, özellikle düşük konsantrasyonlarda araştırılmıştır [124].

Tekli ve çoklu bileşenli olarak benzen, ksilen ve etilbenzenin, farklı giriş konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Şekil 4.23., Şekil 4.24.-4.26. ve Şekil 4.27’de verilmiştir.

Şekil 4.23’te, tekli bileşenli olarak benzen, ksilen ve etilbenzenin, 10, 20 ve 30 mg/L giriş konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, benzen için sırasıyla

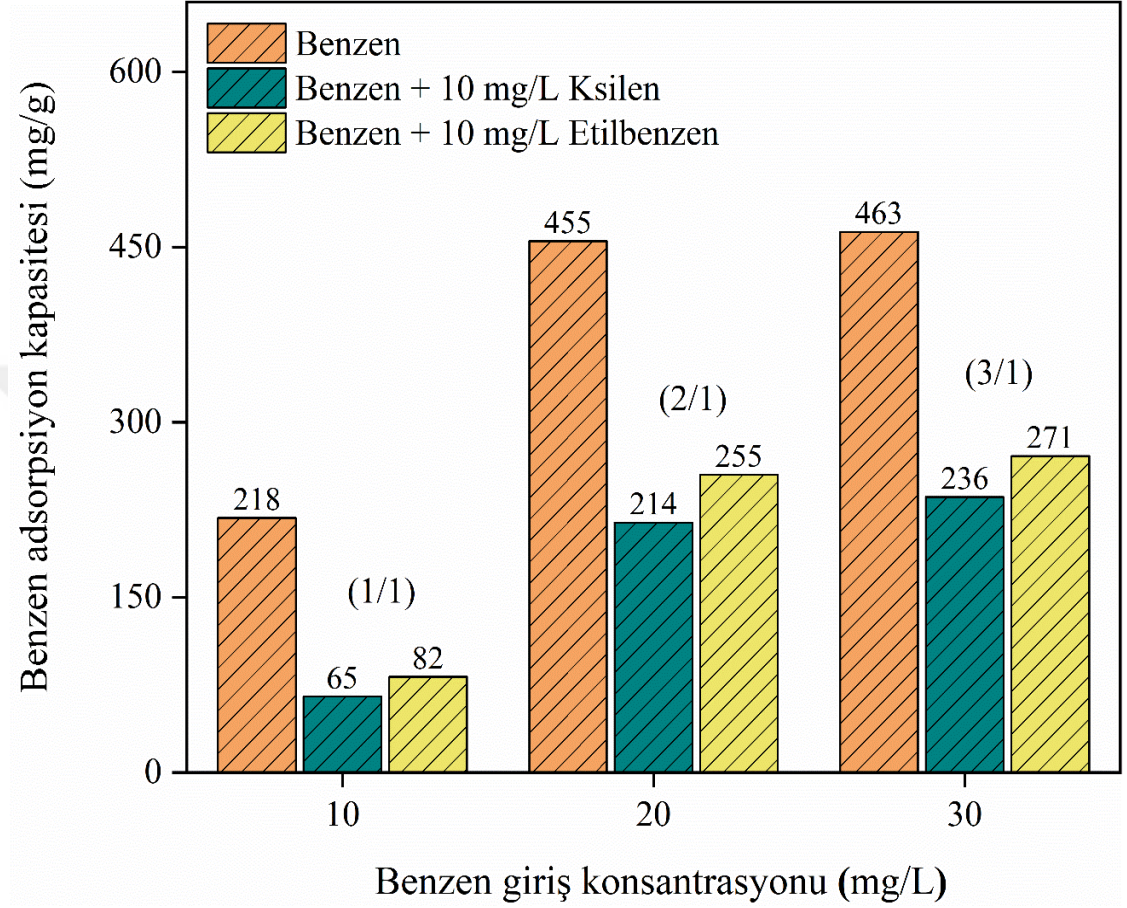
218, 455 ve 463 mg/g; ksilen için sırasıyla 395, 601 ve 618 mg/g; ve etilbenzen için sırasıyla 260, 494 ve 517 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin ile tekli bileşenli olarak benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kapasiteleri

Şekil 4.24'ten, ikili bileşenli (benzen-ksilen veya benzen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, benzenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 10 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %70 ve %62 azaldığı; 20 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 20 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %53 ve %44 azaldığı; ve 30 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 30 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %49 ve %41 azaldığı görülmektedir. Bu davranış, adsorpsiyon bölgeleri için

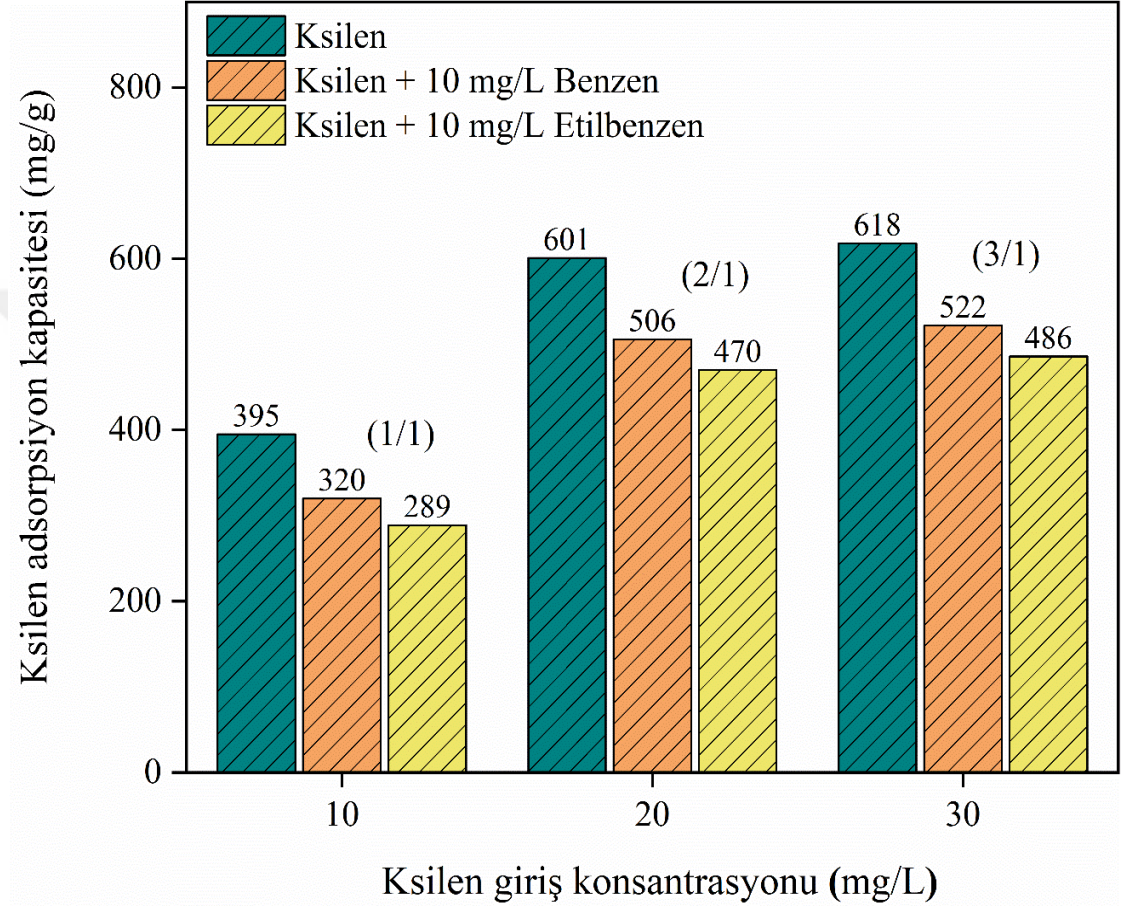
ksilen ve etilbenzenin benzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini ifade etmektedir [89, 100].



Şekil 4.24. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli olarak benzenin adsorpsiyon kapasitesi

Benzer şekilde, Şekil 4.25'den, ikili bileşenli (ksilen-benzen veya ksilen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, ksilenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 10 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %19 ve %27 azaldığı; 20 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 20 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %22 azaldığı; ve 30 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 30 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %21 azaldığı gözlenmektedir. İki bileşenli olarak her iki durumda, ksilenin adsorpsiyon kapasitesinde önemsiz sayılabilecek bir azalış görülmüş ve tutarlı bir

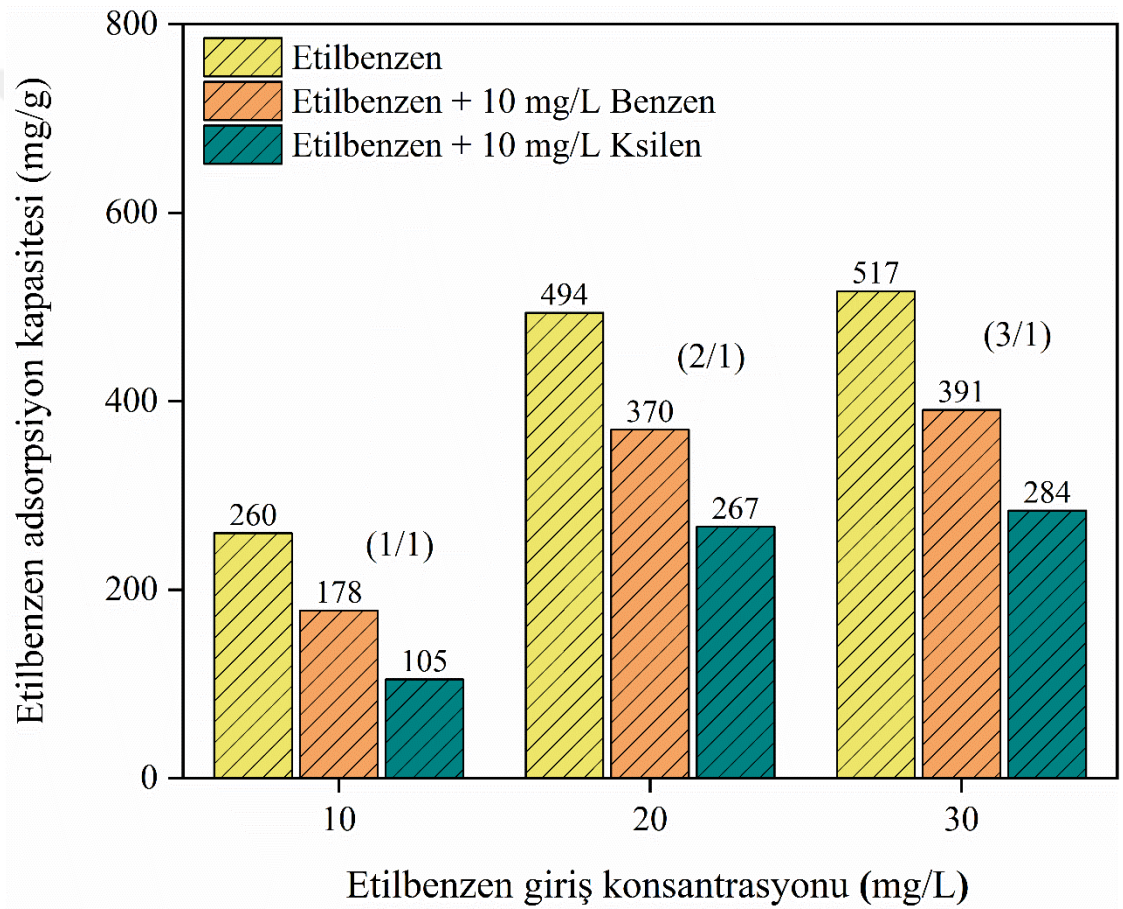
davranış sergilenmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin benzen ve etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyeti gerçeğine atfedilebilir [124].



Şekil 4.25. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli olarak ksilenin adsorpsiyon kapasitesi

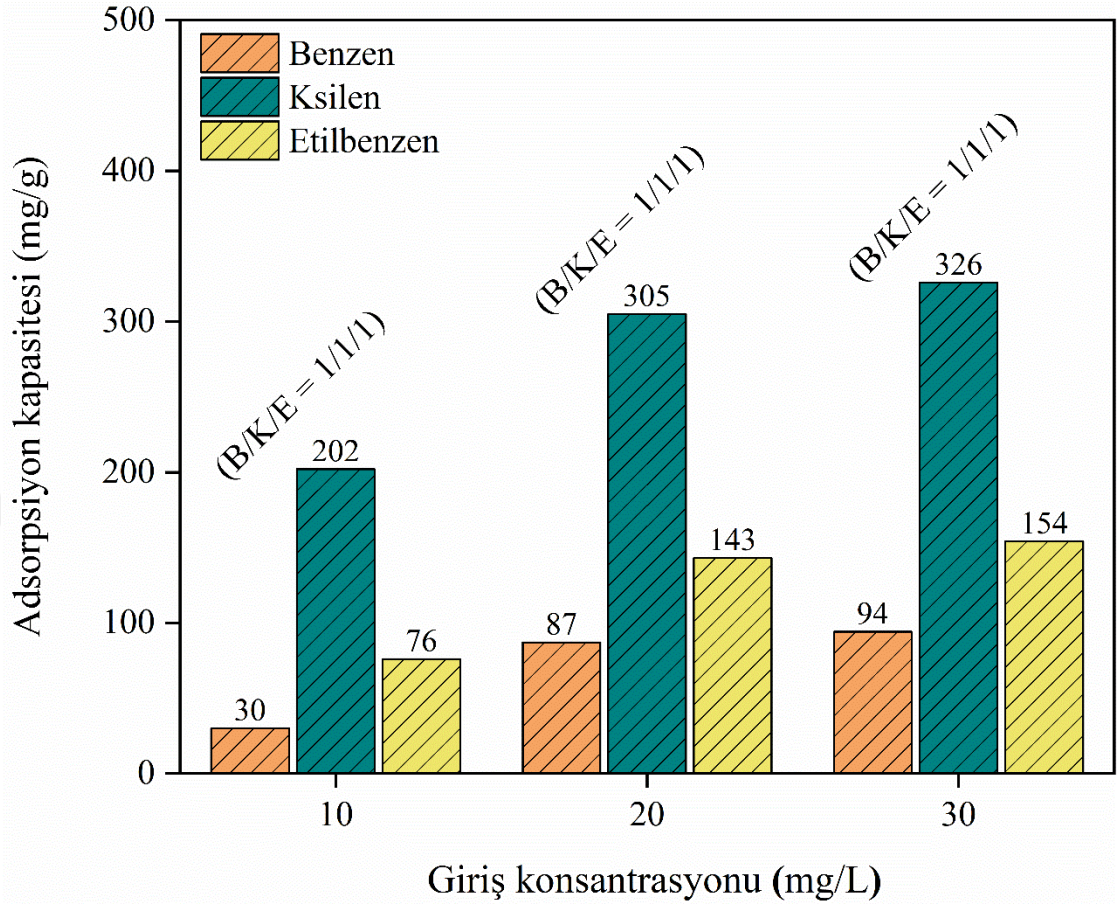
Ayrıca, Şekil 4.26'dan, ikili bileşenli (etilbenzen-benzen veya etilbenzen-ksilen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, ksilenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 10 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %32 ve %60 azaldığı; 20 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 20 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %25 ve %46 azaldığı; ve 30 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 30 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %24 ve %45 azaldığı gözlenmektedir. İkili bileşenli olarak etilbenzen-

benzen varlığında, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen düşük sayılabilecek azalış adsorpsiyon bölgeleri için etilbenzenin benzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini desteklemektedir. Öte yandan, ikili bileşenli olarak etilbenzen-ksilen varlığında, etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen önemli azalış ise adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini destekler niteliktedir [124].



Şekil 4.26. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile ikili bileşenli etilbenzenin adsorpsiyon kapasitesi

Şekil 4.27'den, üçlü bileşenli (benzen-ksilen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, benzen, ksilen ve etilbenzen için adsorpsiyon kapasitesi 10 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olarak) giriş konsantrasyonunda sırasıyla %86, %49 ve %71 azaldığı; 20 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olacak şekilde) giriş konsantrasyonunda sırasıyla %81, %49 ve %71 azaldığı; ve 30 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olacak şekilde) giriş konsantrasyonunda ise sırasıyla %79, %47 ve %70 azaldığı görülmektedir. Bu proseste, üçlü bileşenli olarak gaz-fazı benzen ve ksilen ve etilbenzen, adsorbentin yüzeyine ulaştığında, en kuvvetli adsorbe edilen ksilen, zayıf şekilde adsorbe edilen etilbenzenin yerini alarak tercihen adsorbent yüzeyinde tutunurken, etilbenzen, en zayıf şekilde adsorbe edilen benzenin yerini alarak adsorbent yüzeyine tutunur. Dolayısıyla, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, tekli bileşenli sonuçlar ile uyumlu olarak, ksilen > etilbenzen > benzen sırası şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçlar, gaz-fazı farklı UOB kirleticilerin belirli bir adsorbent üzerine karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının iyi anlaşılması için önemli bir kanıt niteliğindedir. Tekli, ikili ve üçlü bileşenli sistem sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin ksilen için adsorpsiyon seçiciliğinin etilbenzen ve benzeninkinden daha yüksek olduğu söylenebilir. Ayrıca, her üç sistemde adsorpsiyon kapasiteleri için kaydedilen ksilen > etilbenzen > benzen sıralaması, benzen, ksilen ve etilbenzenin sahip olduğu farklı molekül ağırlıkları, metil grupları ve fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjileri gerçeğine atfedilebilir [125, 126].



Şekil 4.27. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile çoklu bileşenli benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kapasiteleri

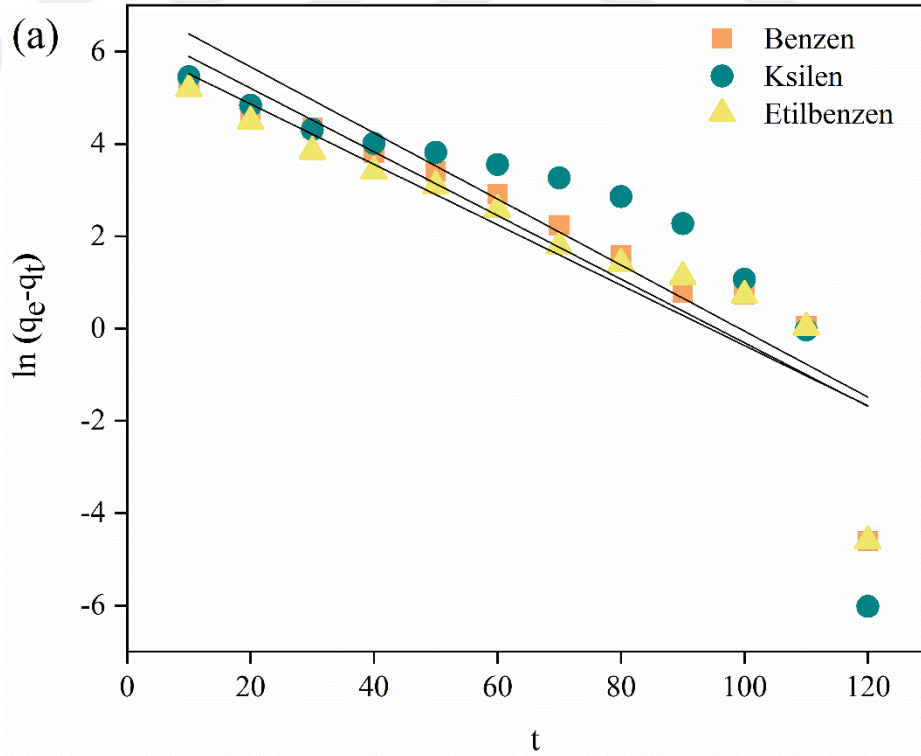
4.11. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kinetiği

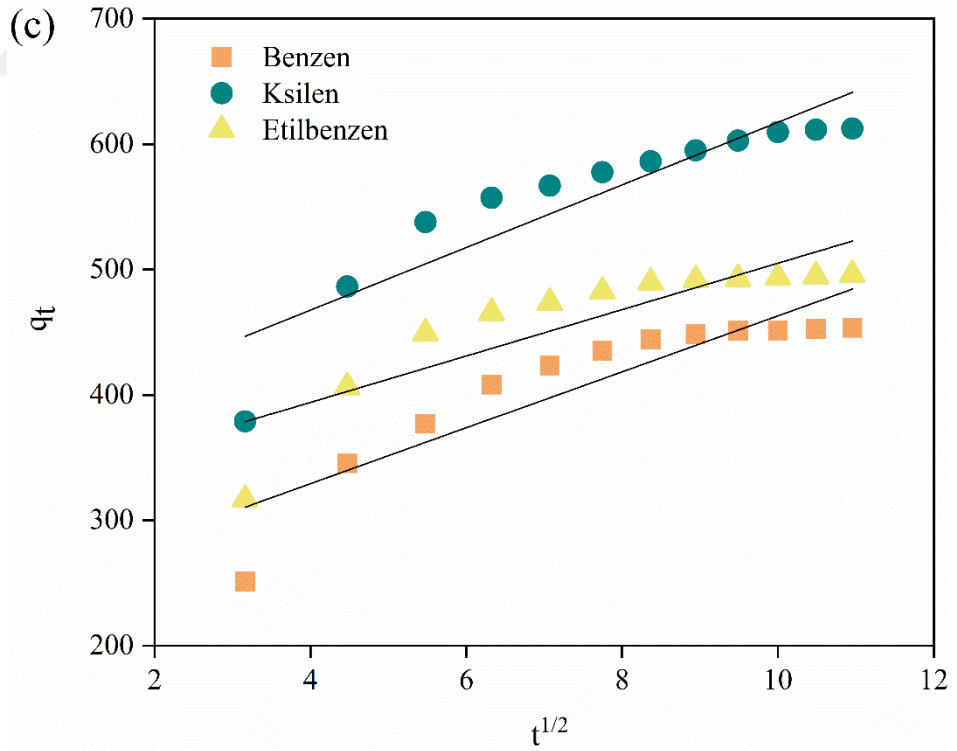
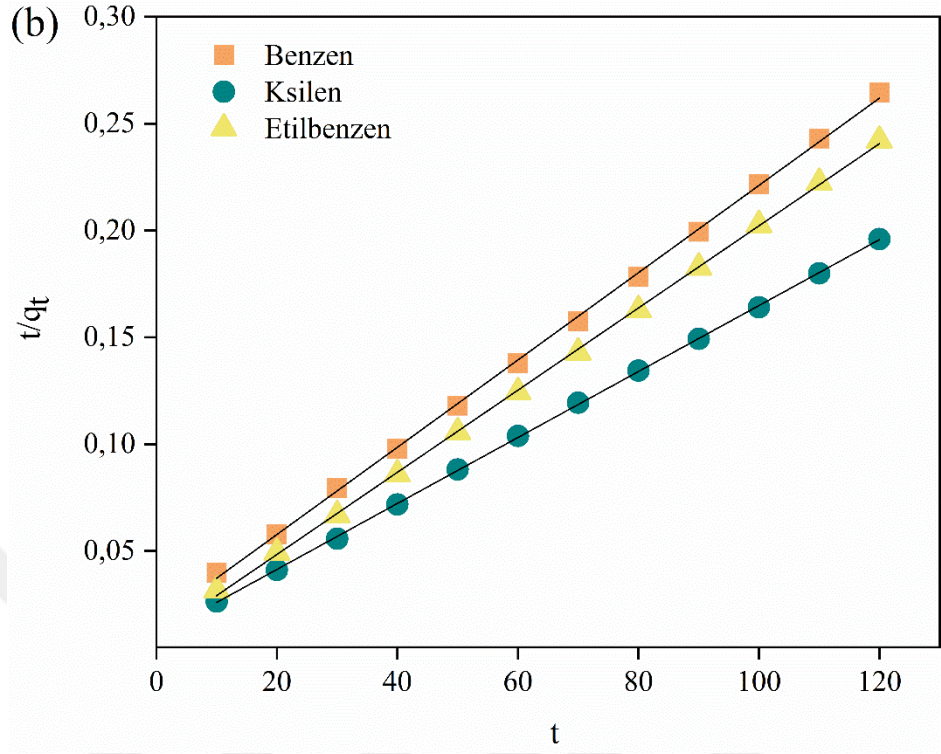
$Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon kinetiği, deneysel adsorpsiyon verilerine sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerin uygulanması ile açıklanmıştır. Benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitlerinin hesaplamak için, deneysel veriler, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg nano-adsorbent miktarı, 20 mg/L adsorbat (benzen, ksilen veya etilbenzen) giriş konsantrasyonu ve farklı temas süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika) gibi koşullar altında elde edilmiştir. Uygulanan

kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.28’de verilmiştir. Kinetik modellere ait sabitler ve regresyon katsayıları Tablo 4.2’de listelenmiştir. Tablo 4.2’den, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için uygulanan sözde ikinci derece kinetik modele ait regresyon katsayılarının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Şekil 4.28a-c’den, sözde ikinci derece kinetik model verilerinin deneysel bulgulara daha yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonunun, adsorbent yüzeyi ve adsorbat molekülleri arasında elektron paylaşımı veya değişimini içeren kimyasal bir prosesi işaret eden [127] sözde ikinci derece kinetik model ile daha iyi tanımlandığı sonucuna varılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon prosesleri üzerinde difüzyon olayının etkisini araştırmak için partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Bu modelin deneysel verileri kullanılarak, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen eğrinin doğrusal olması ve oluşan bu doğrunun orijinden geçmesi durumunda partikül içi difüzyon tek hız kontrol edici basamak olur. Şekil 4.28.c’den, partikül içi difüzyon kinetik modeli temsil eden eğrilerin hem doğrusal olmadığı hem de orjinden geçmediği görülmektedir. Bu davranış, söz konusu adsorpsiyon proseslerinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetildiğini işaret etmektedir [128].

Tablo 4.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model sabitleri

Kinetik modeller/ Parametreler	Benzen	Ksilen	Etilbenzen
Sözde birinci derece modeli			
q _e (mg/g)	453,61	512,43	495,72
k ₁ (1/dakika)	0,089	0,072	0,065
R ²	0,846	0,701	0,832
Sözde ikinci derece modeli			
q _e (mg/g)	490,20	649,35	520,83
k ₂ (g/dakika/mg)	2,5×10 ⁻⁴	2,4×10 ⁻⁴	2,1×10 ⁻⁴
R ²	0,999	0,999	0,999
Partikül içi difüzyon modeli			
k _{id} (mg/g/dakika ^{1/2})	22,33	24,96	18,50
C	239,82	367,80	320,09
R ²	0,814	0,825	0,746





Şekil 4.28. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin

sözde birinci derece (a), sözde ikinci derece (b) ve partikül içi difüzyon (c) kinetik modelleri ile uyumu

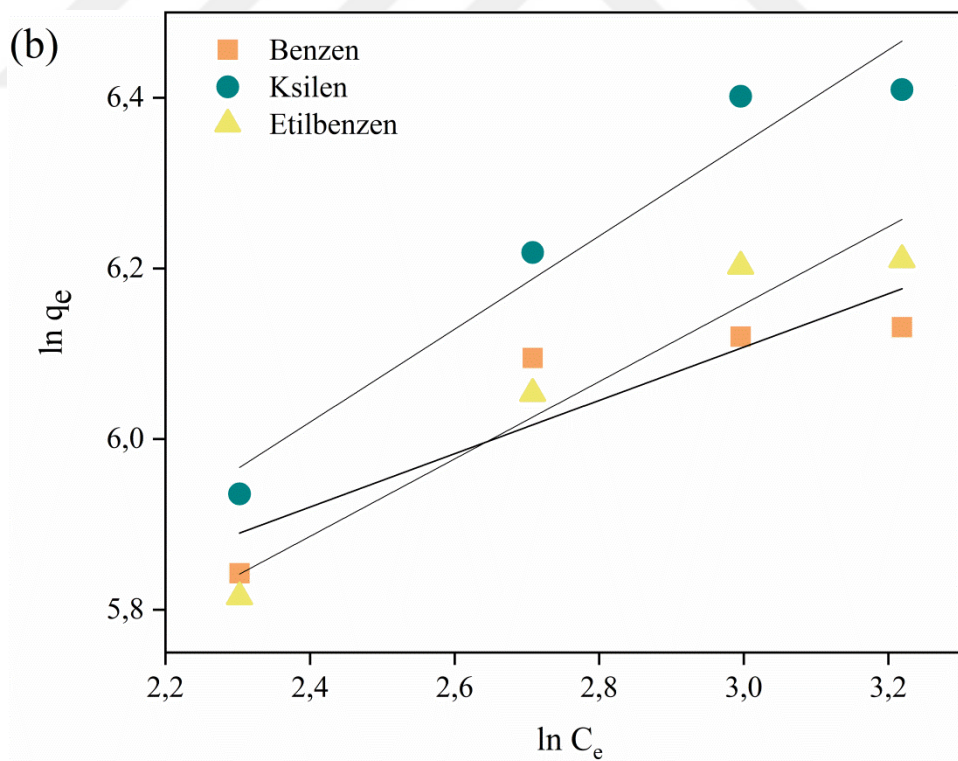
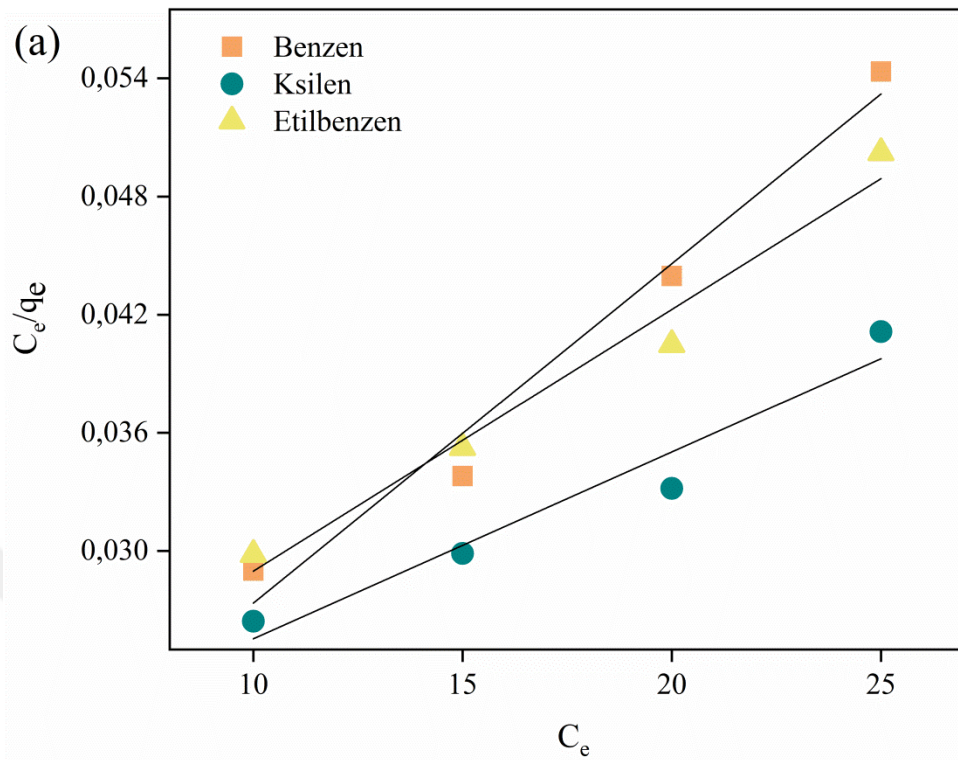
4.12. Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon izotermi

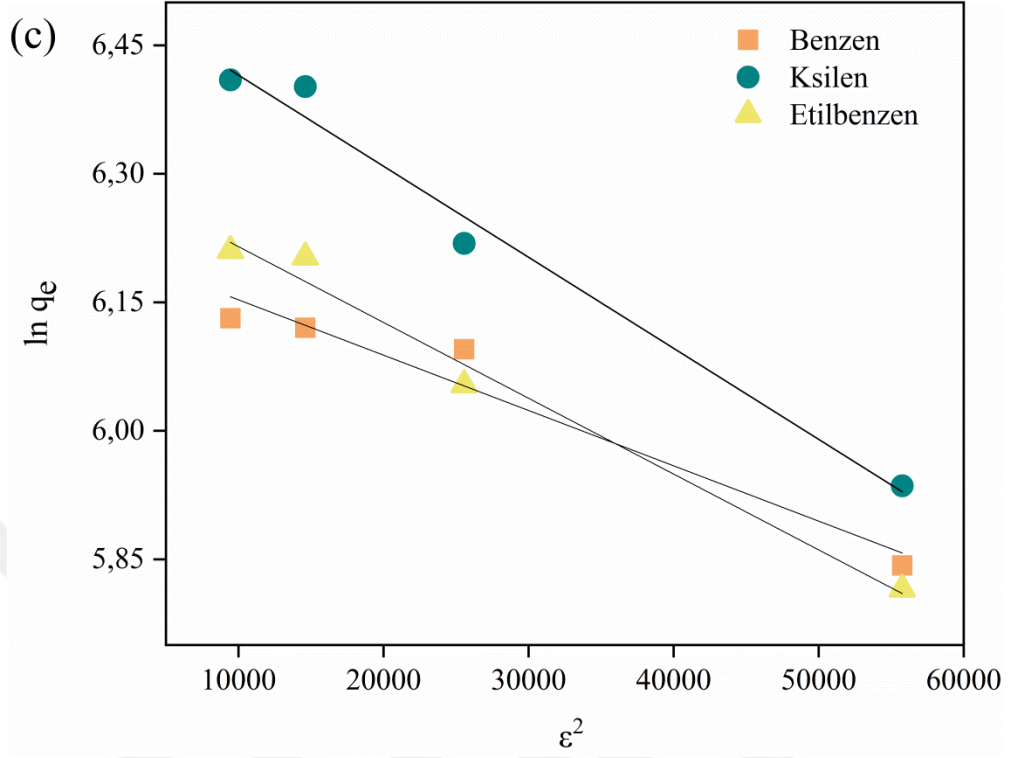
Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon denge mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerin uygulanmasıyla açıklanmıştır. Benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonuna ait izoterm model sabitlerinin hesaplamak için, deneysel veriler, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı, 50 mg adsorbent miktarı, 120 dakika temas süresive ve farklı adsorbat (benzen, ksilen veya etilbenzen) giriş konsantrasyonları (10, 15, 20 ve 25 mg/L) gibi koşullar altında elde edilmiştir. Uygulanan adsorpsiyon izoterm modellere ait grafikler Şekil 4.29'da verilmiştir. İzoterm modellere ait sabitler ve regresyon katsayıları Tablo 4.3'de listelenmiştir. Tablo 4.3'den, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzenin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modele ait regresyon katsayısının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için ise Dubinin-Radushkevich izoterm modele ait regresyon katsayılarının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu davranışlar çerçevesinde, Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen adsorpsiyon prosesinin Langmuir model ile, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon proseslerinin ise Dubinin-Radushkevich izoterm model ile daha iyi tanımlandığı sonucuna varılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) değerleri benzen, ksilen ve etilbenzen için 0-1 aralığında bulunmuştur, bu da uygun bir adsorpsiyon prosesinin olduğunu göstermektedir [129]. Benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için n (Freundlich modeli) değerleri sırasıyla 3,205, 1,835 ve 2,207 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan n değerleri fiziksel adsorpsiyon prosesini, $1/n$ değerleri (0,3-0,6) ise mükemmel ve kolay adsorpsiyon proseslerini göstermektedir [130]. Ayrıca,

hesaplanan E (Dubinin-Radushkevich model) değerlerinin 1'den büyük bulunmuştur, bu da adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşim mekanizması ile gerçekleştiğini işaret etmektedir [131].

Tablo 4.3 Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model sabitleri

İzoterm modeller/ Parametreler	Benzen	Ksilen	Etilbenzen
Langmuir modeli			
q _{max} (mg/g)	581,39	952,38	751,88
K _L (L/mg)	0,170	0,065	0,085
R _L	0,19-0,37	0,33-0,60	0,32-0,54
R ²	0,976	0,947	0,975
Freundlich modeli			
K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	175,82	111,10	121,08
1/n	0,312	0,545	0,453
n	3,205	1,835	2,207
R ²	0,812	0,943	0,942
Dubinin-Radushkevich modeli			
q _m (mg/g)	500,87	678,80	545,85
K (mol ² /J ²)	6,457	10,626	8,848
E (kJ/mol)	2,78	2,16	2,37
R ²	0,952	0,984	0,985



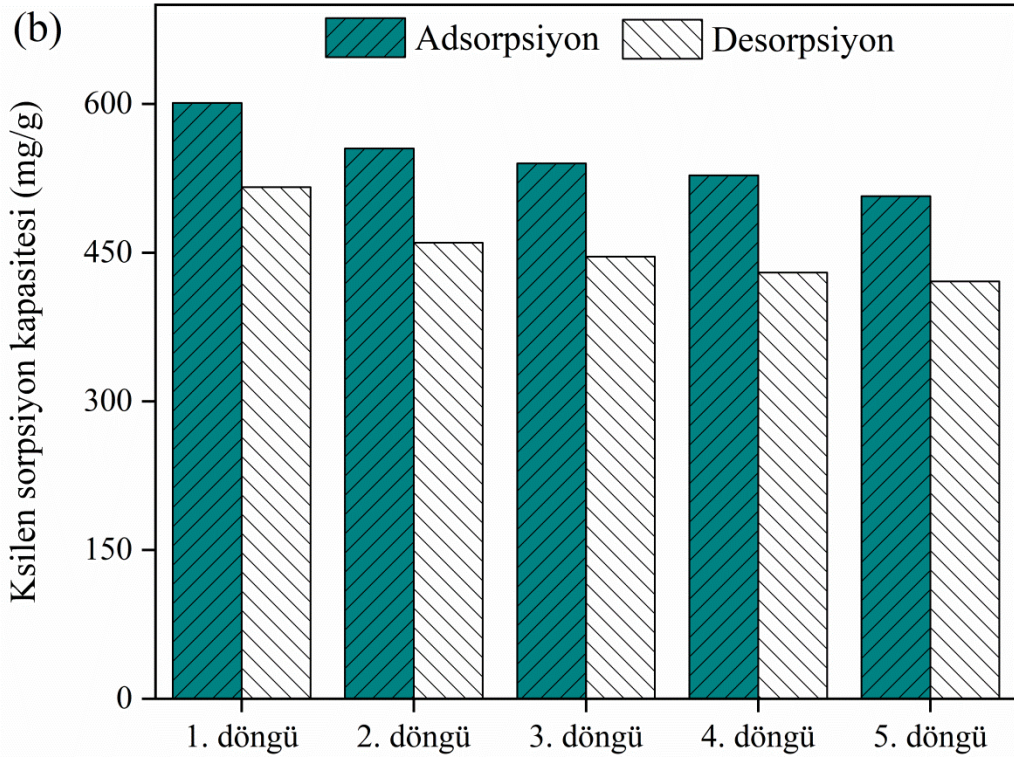
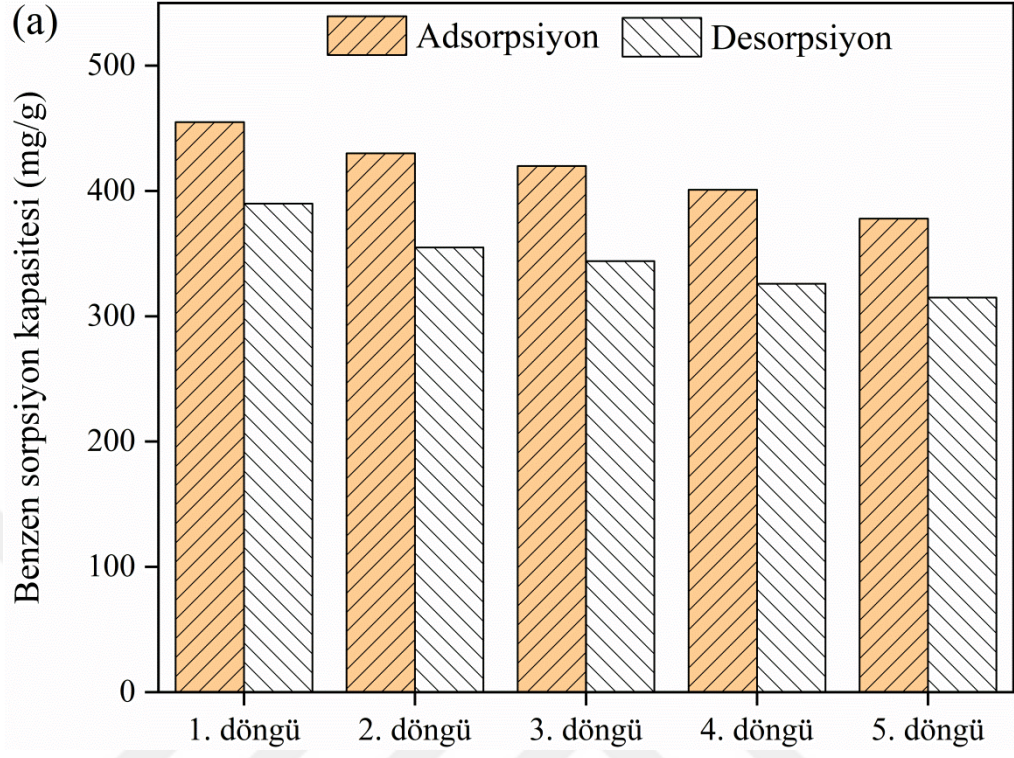


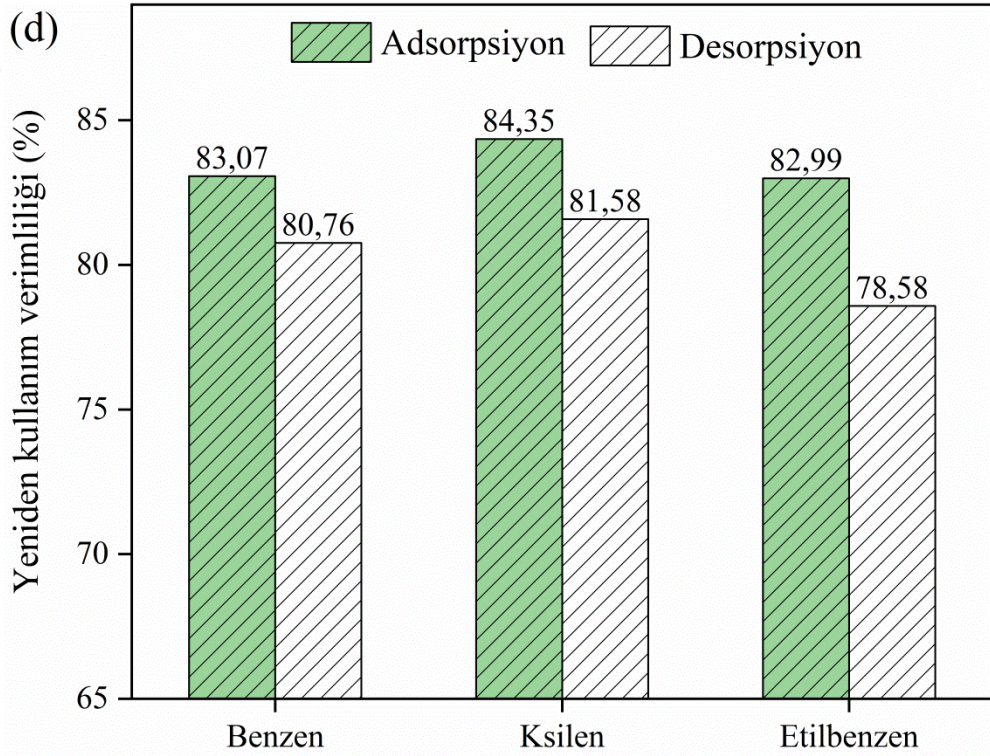
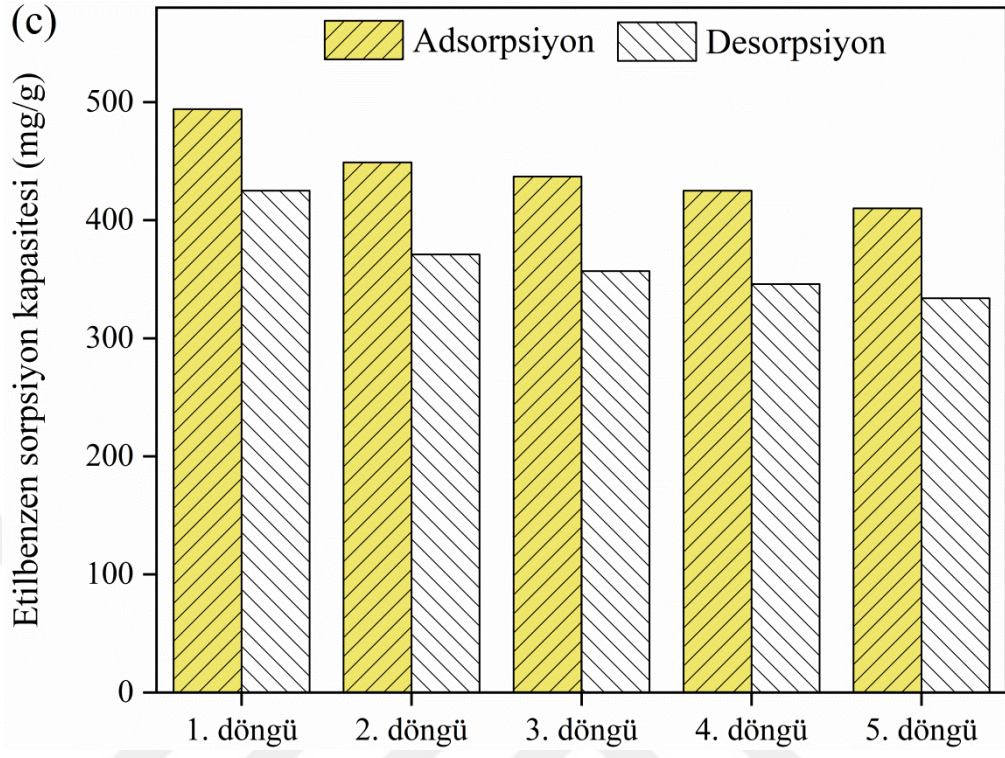
Şekil 4.29. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin Langmuir (a), Freundlich (b) ve Dubinin-Radushkevich (c) izoterm modelleri ile uyumu

4.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri ve yeniden kullanım verimliliği

Geliştirilen adsorbentin sergilediği yeniden kullanım kabiliyeti, önerilen adsorpsiyon yönteminin hem pratik uygulamaları hem de maliyeti ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, geliştirilen adsorbentin yeniden kullanım verimliliğinin belirlenmesi oldukça önemlidir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ve ardışık 5 döngüden sonraki yeniden kullanım verimliliği sonuçları Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Şekil 4.30.a-c'den, hem adsorpsiyonun hem de desorpsiyon kapasitesindeki önemli azalışın birinci döngüden sonra olduğu görülmektedir.

Ayrıca, Şekil 4.30.d'den, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen için 5 döngüden sonra yeniden kullanım verimliliğinin sırasıyla %83,07, %84,35 ve %82,99 olduğu görülmektedir. Yeniden kullanım verimliliğinde gözlenen bu yüksek kapasite, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen adsorbatları arasında van der Waals kuvveti veya $\pi - \pi$ etkileşimlerin olduğunu işaret etmektedir [95, 132]. Yeniden kullanım verimliliğinde gözlenen düşüş ise, desorbe olmamış bazı kimyasal olarak bağlı adsorbatların gözenekleri tıkanması dolayısıyla kalıntı oluşumuna neden olması ile ilgili olabilir [133].





Şekil 4.30. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen (a), ksilen (b) ve etilbenzenin (c) adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ve 5 döngüden sonraki yeniden kullanım verimliliği (d)

4.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentleri ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması

Gazı-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentler ve literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması Tablo 4.4'te listelenmiştir. Tablo 4.4'ten, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde, hem adsorpsiyon kapasitesi ve hem de yeniden kullanım verimliliği açısından yüksek bir potansiyele sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH@BENZOFENON}$ manyetik nanoadsorbentlerin, gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen kirleticilerin verimli bir şekilde giderimi için umut verici bir adsorbent olarak önerilmektedir.

Tablo 4.4 Fe₃O₄@SiO₂-NH@BENZOFENON manyetik nanoadsorbentlerin ile literatürde bildirilen diğer adsorbentler arasında adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması

Adsorbat	Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Benzen	Biochar	54.60	[134]
	Cu-3@MIL-101(Cr)	114.40	[135]
	NHPC	151.00	[136]
	AC	161.42	[137]
	rGO	276.40	[138]
	MFOF-1a	356.18	[139]
	PDMS/AC-250	360.00	[140]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON	455.25	Bu çalışma
Ksilen	Bentonit	110.62	[141]
	Granül aktif karbon	139.00	[142]
	Zn(BDC)-(Dabco) _{0.5}	342.00	[143]
	Aktif karbon	588.23	[144]
	HN-PC	594.50	[145]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON	601.07	Bu çalışma
	MOF-5	99.00	[146]
Etilbenzen	Zn(BDC)-(Dabco) _{0.5}	347.00	[147]
	PCH	451.21	[148]
	MIL-101	1105.00	[149]
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH@BENZOFENON	494.36	Bu çalışma

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, yeni manyetik nanoadsorbentlerle, buhar fazında bulunan benzenin, ksilenin ve etilbenzenin giderimi hedeflendi. Manyetik nanoadsorbentlerin üretiminde, Fe_3O_4 'ün üretimi için birlikte çökeltme yöntemi, $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 'ün üretimi için sol-jel yöntemi kullanıldı. Bu manyetik nanoadsorbentlerin ardından $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri üretildi. Üretilen manyetik nanoadsorbentler, SEM-EDS, TEM, FTIR, XRD, VSM, TGA ve BET analizleriyle karakterize edildi. Bu analizler, Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin üretimlerinin başarıyla gerçekleştiğini ispatladı. Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerle benzen, ksilen ve etilbenzen gideriminin hem tekli, hem ikili hem de çok bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyon davranışları aydınlatıldı. BJH yöntemi adsorpsiyon ile hesaplanan sırasıyla 15,04 nm, 8,64 nm ve 8,69 nm gözenek çapına sahip olan Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin, mezo gözenekli malzemeler olduğu Tip IV, H3 histerezis döngü karakterinde olduğu tespit edildi. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin, diğer çalışılan adsorbentler arasında en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulundu. Bu nedenle yarışmalı adsorpsiyon, kinetik, izoterm ve yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri temel alındı. Tekli bileşenli olarak benzen, ksilen ve etilbenzenin, 10, 20 ve 30 mg/L giriş konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, benzen için sırasıyla 218, 455 ve 463 mg/g; ksilen için sırasıyla 395, 601 ve 618 mg/g; ve etilbenzen için sırasıyla 260, 494 ve 517 mg/g olarak bulundu. İkili bileşenli (benzen-ksilen veya benzen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, benzenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 10 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %70 ve %62 azaldığı; 20 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 20 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %53 ve %44 azaldığı; ve 30 mg/L benzen + 10 mg/L ksilen ve 30 mg/L benzen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %49 ve %41 azaldığı görülmektedir. Bu davranış,

adsorpsiyon bölgeleri için ksilen ve etilbenzenin benzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini gösterdi. İkili bileşenli (ksilen-benzen veya ksilen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, ksilenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 10 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %19 ve %27 azaldığı; 20 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 20 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %22 azaldığı; ve 30 mg/L ksilen + 10 mg/L benzen ve 30 mg/L ksilen + 10 mg/L etilbenzen için sırasıyla %16 ve %21 azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç, adsorpsiyon bölgeleri için ksilenin, benzen ve etilbenzen üzerindeki rekabetçi hakimiyeti gerçeğini destekledi. İkili bileşenli (etilbenzen-benzen veya etilbenzen-ksilen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, ksilenin adsorpsiyon kapasitesininin, 10 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 10 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %32 ve %60 azaldığı; 20 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 20 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %25 ve %46 azaldığı; ve 30 mg/L etilbenzen + 10 mg/L benzen ve 30 mg/L etilbenzen + 10 mg/L ksilen için sırasıyla %24 ve %45 azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç, etilbenzenin, benzen üzerindeki rekabetçi hakimiyetini destekledi. Üçlü bileşenli (benzen-ksilen-etilbenzen olarak) sonuçlar tekli bileşenli sonuçlar ile karşılaştırıldığında, benzen, ksilen ve etilbenzen için adsorpsiyon kapasitesi 10 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olarak) giriş konsantrasyonunda sırasıyla %86, %49 ve %71 azaldığı; 20 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olacak şekilde) giriş konsantrasyonunda sırasıyla %81, %49 ve %71 azaldığı; ve 30 mg/L (B/K/E = 1/1/1 olacak şekilde) giriş konsantrasyonunda ise sırasıyla %79, %47 ve %70 azaldığı görüldü. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, tekli bileşenli sonuçlar ile uyumlu olarak, ksilen > etilbenzen > benzen sırası şeklinde bulundu. Tekli, ikili ve üçlü bileşenli sistem sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin ksilen için adsorpsiyon seçiciliğinin etilbenzen ve benzeninkinden daha yüksek olduğu söylenebilir. Ayrıca, her üç sistemde adsorpsiyon kapasiteleri için kaydedilen ksilen > etilbenzen > benzen sıralaması, benzen, ksilen ve etilbenzenin sahip olduğu farklı molekül ağırlıkları, metil grupları ve fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjileri gerçeğine atfedildi. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için uygulanan sözde ikinci derece

kinetik modele ait regresyon katsayılarının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzenin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modele ait regresyon katsayısının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyonu için ise Dubinin-Radushkevich izoterm modele ait regresyon katsayılarının (R^2) diğer modellerinkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu davranışlar çerçevesinde, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentleri ile gaz-fazı benzen adsorpsiyon prosesinin Langmuir model ile, ksilen ve etilbenzenin adsorpsiyon proseslerinin ise Dubinin-Radushkevich izoterm model ile daha iyi tanımlandığı sonucuna varıldı. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin gaz-fazı benzen, ksilen ve etilbenzen için 5 döngüden sonra yeniden kullanım verimliliğinin sırasıyla %83,07, %84,35 ve %82,99 olduğu görüldü. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görüldü.

5.2. Öneriler

Manyetik nanoadsorbentler yüksek potansiyele sahiptir, uçucu organik bileşiklerin giderimlerinde başarıyla kullanılabilir. $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin literatürde bildirilen diğer adsorbentlere kıyaslandığında önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmesi, $Fe_3O_4@SiO_2-NH@BENZOFENON$ manyetik nanoadsorbentlerin zararlı kirleticilerin giderimlerinde kullanıldığında umut verici nanoadsorbentlerdir. Çok türlü/çok bileşenli sistemler üzerine çalışmalar artırılmalıdır, bu çalışmalarda manyetik nanoadsorbentler uygulanabilir. Rekabetçi ve karşılaştırmalı adsorpsiyonun tanımlanması adsorpsiyonun daha fazla anlaşılmasını sağlar.

KAYNAKÇA

- [1] G.-P. Bălă, R.-M. Râjnoveanu, E. Tudorache, R. Motișan, C. Oancea, Air pollution exposure—the (in) visible risk factor for respiratory diseases, *Environmental Science and Pollution Research* 28(16) (2021) 19615-19628.
- [2] J. Liu, T. Wu, Q. Liu, S. Wu, J.-C. Chen, Air pollution exposure and adverse sleep health across the life course: A systematic review, *Environmental Pollution* 262 (2020) 114263.
- [3] R. Abolhasani, F. Araghi, M. Tabary, A. Aryannejad, B. Mashinchi, R.M. Robati, The impact of air pollution on skin and related disorders: a comprehensive review, *Dermatologic Therapy* 34(2) (2021) e14840.
- [4] X. Yue, N.L. Ma, C. Sonne, R. Guan, S.S. Lam, Q. Van Le, X. Chen, Y. Yang, H. Gu, J. Rinklebe, Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation, *Journal of hazardous materials* 405 (2021) 124138.
- [5] Y. Guo, M. Wen, G. Li, T. An, Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review, *Applied Catalysis B: Environmental* 281 (2021) 119447.
- [6] L. Hui, X. Liu, Q. Tan, M. Feng, J. An, Y. Qu, Y. Zhang, Y. Deng, R. Zhai, Z. Wang, VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China, *Atmospheric environment* 224 (2020) 117340.
- [7] R. Montero-Montoya, R. López-Vargas, O. Arellano-Aguilar, Volatile organic compounds in air: sources, distribution, exposure and associated illnesses in children, *Annals of global health* 84(2) (2018) 225.
- [8] W.K. Pui, R. Yusoff, M.K. Aroua, A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs), *Reviews in Chemical Engineering* 35(5) (2019) 649-668.
- [9] L. Zhu, D. Shen, K.H. Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of hazardous materials* 389 (2020) 122102.
- [10] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z.K. Esfahani, S. Ahmadi, Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review, *Journal of Materials Research and Technology* 14 (2021) 2195-2218.
- [11] K. Jain, A.S. Patel, V.P. Pardhi, S.J.S. Flora, Nanotechnology in wastewater management: a new paradigm towards wastewater treatment, *Molecules* 26(6) (2021) 1797.
- [12] A. Rios, M. Zougagh, Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 84 (2016) 72-83.
- [13] V. Sharma, H. Singh, S. Guleria, N. Bhardwaj, S. Puri, S.K. Arya, M. Khatri, Application of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for heavy metal adsorption: A 10-year meta-analysis, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 18 (2022) 100716.
- [14] K. Zhu, Y. Ju, J. Xu, Z. Yang, S. Gao, Y. Hou, Magnetic nanomaterials: Chemical design, synthesis, and potential applications, *Accounts of chemical research* 51(2) (2018) 404-413.
- [15] J.M. Roberts, PAN and related compounds, *Volatile organic compounds in the atmosphere* (2007) 221-268.

- [16] R.M. Felder, R.W. Rousseau, L.G. Bullard, Elementary principles of chemical processes, John Wiley & Sons 2020.
- [17] M.D. Koretsky, Engineering and chemical thermodynamics, John Wiley & Sons 2012.
- [18] S.S. Zumdahl, S.A. Zumdahl, Chemistry/Steven Zumdahl, Susan Zumdahl, Boston, MA: Houghton Mifflin Co., 2007.
- [19] E. Pichersky, J. Gershenzon, The formation and function of plant volatiles: perfumes for pollinator attraction and defense, *Current opinion in plant biology* 5(3) (2002) 237-243.
- [20] I.F. Kappers, A. Aharoni, T.W. Van Herpen, L.L. Luckerhoff, M. Dicke, H.J. Bouwmeester, Genetic engineering of terpenoid metabolism attracts bodyguards to *Arabidopsis*, *Science* 309(5743) (2005) 2070-2072.
- [21] J. Lavoie, B. Tremblay, E. Rosenblum, Canada Basin hydrography in the CESM-LE and observations: implications for vertical ocean heat transport in a transitioning sea ice cover, *Earth and Space Science Open Archive ESSOAr* (2021).
- [22] H.O. Folkens, Benzene, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
- [23] H.G. Liddell, R. Scott, A Greek-English Lexicon. Perseus Digital Library, Clarendon Press, Oxford, 1940.
- [24] J. Fabri, U. Graeser, T.A. Simo, Xylenes, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
- [25] W.J. Cannella, Xylenes and ethylbenzene, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2000).
- [26] M. Williams, G.D. Todd, H.R. Pohl, J. Taylor, L. Ingerman, H. Carlson-Lynch, C. Hard, M. Citra, Toxicological profile for toluene diisocyanate and methylenediphenyl diisocyanate, (2018).
- [27] H. Abadin, A. Ashizawa, Y. Stevens, F. Lladós, G. Diamond, G. Sage, M. Citra, A. Quinones, S. Bosch, S. Swarts, Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) toxicological profiles, Toxicological Profile for Lead. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US) (2007).
- [28] M. Sittig, Asbestos, *Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens* (1985).
- [29] U.D.o. Health, H. Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry-ATSDR, (1999).
- [30] U.D.o. Health, H. Services, Hazardous substances data bank (HSDB, online database), National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD (1993).
- [31] U.S.E.P. Agency, Integrated risk information system (IRIS), National Center for Environmental Assessment, Office of Research and ..., 1999.
- [32] U. ATSDR, Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, 1995.
- [33] E.J. Calabrese, E. Kenyon, Air toxics and risk assessment, CRC Press 1991.
- [34] N.A. Ochekepe, P.O. Olorunfemi, N.C. Ngwuluka, Nanotechnology and drug delivery part 1: background and applications, *Tropical journal of pharmaceutical research* 8(3) (2009).
- [35] G.A. Mansoori, T.F. Soelaiman, Nanotechnology--An introduction for the standards community, ASTM International 2005.

- [36] A. Albanese, P.S. Tang, W.C. Chan, The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems, *Annual review of biomedical engineering* 14 (2012) 1-16.
- [37] S. Panneerselvam, S. Choi, Nanoinformatics: emerging databases and available tools, *International journal of molecular sciences* 15(5) (2014) 7158-7182.
- [38] Y.-h. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, Y.-s. Wang, Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles, *Materials Research Bulletin* 41(3) (2006) 525-529.
- [39] X.-M. Li, G. Xu, Y. Liu, T. He, Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis and application in water treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 1(1) (2011) 14-24.
- [40] Z. Liu, Y. Liu, K. Yao, Z. Ding, J. Tao, X. Wang, Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of materials synthesis and processing* 10(2) (2002) 83-87.
- [41] E. Bull, S.Y. Madani, R. Sheth, A. Seifalian, M. Green, A.M. Seifalian, Stem cell tracking using iron oxide nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine* 9 (2014) 1641.
- [42] L. Blaney, Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications, (2007).
- [43] M. Sonmez, M. Georgescu, L. Alexandrescu, D. Gurau, A. Ficai, D. Ficai, E. Andronescu, Synthesis and applications of Fe₃O₄/SiO₂ core-shell materials, *Current Pharmaceutical Design* 21(37) (2015) 5324-5335.
- [44] M. Niederberger, Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, *Accounts of chemical research* 40(9) (2007) 793-800.
- [45] R.J. Corriu, D. Leclercq, Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes, *Angewandte Chemie International Edition in English* 35(13-14) (1996) 1420-1436.
- [46] Z. Dai, F. Meiser, H. Möhwald, Nanoengineering of iron oxide and iron oxide/silica hollow spheres by sequential layering combined with a sol-gel process, *Journal of colloid and interface science* 288(1) (2005) 298-300.
- [47] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *Journal of the Iranian Chemical Society* 7(1) (2010) 1-37.
- [48] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thanh, Elucidating the morphological and structural evolution of iron oxide nanoparticles formed by sodium carbonate in aqueous medium, *Journal of Materials Chemistry* 22(25) (2012) 12498-12506.
- [49] N. Ahmed, M. Michelin-Jamois, H. Fessi, A. Elaissari, Modified double emulsion process as a new route to prepare submicron biodegradable magnetic/polycaprolactone particles for in vivo theranostics, *Soft Matter* 8(8) (2012) 2554-2564.
- [50] C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, E. Gyorgy, M. Radu, M. Costache, A. Dinischiotu, P. Le Coustumer, K. Lafdi, D. Predoi, Biomedical properties and preparation of iron oxide-dextran nanostructures by MAPLE technique, *Chemistry Central Journal* 6(1) (2012) 1-12.
- [51] S. A. Jadhav, R. Bongiovanni, Synthesis and organic functionalization approaches for magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, *Advanced Materials Letters* 3(5) (2012) 356-361.

- [52] P. Guardia, N. Pérez, A. Labarta, X. Batlle, Controlled synthesis of iron oxide nanoparticles over a wide size range, *Langmuir* 26(8) (2010) 5843-5847.
- [53] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, Nanoscale size effect on surface spin canting in iron oxide nanoparticles synthesized by the microemulsion method, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45(19) (2012) 195001.
- [54] M.R. Guire, M.Z. Hu, Y. Gogotsi, S.W. Lu, *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology II*, John Wiley & Sons 2012.
- [55] M. Kimata, D. Nakagawa, M. Hasegawa, Preparation of monodisperse magnetic particles by hydrolysis of iron alkoxide, *Powder technology* 132(2-3) (2003) 112-118.
- [56] C. Destree, J.B. Nagy, Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* 123 (2006) 353-367.
- [57] X. Wang, J. Zhou, C. Miao, Y. Wang, H. Wang, C. Ma, S. Sun, Synthesis and size control of ferric oxide nanoparticles via a hydrothermal stripping route, *Journal of Nanoparticle Research* 14(4) (2012) 1-7.
- [58] S. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Liu, Y. Deng, Sonochemical formation of iron oxide nanoparticles in ionic liquids for magnetic liquid marble, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14(15) (2012) 5132-5138.
- [59] A. Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, A. Shokuhfar, Z. Rajabali, Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization, *Particuology* 9(1) (2011) 95-99.
- [60] G. Kustler, Diamagnetic levitation-historical milestones, *Revue Roumaine Des Sciences Techniques Serie Electrotechnique Et Energetique* 52(3) (2007) 265.
- [61] R. Jackson, John Tyndall and the Early History of Diamagnetism, *Annals of Science* 72(4) (2015) 435-489.
- [62] A.A. Kaufman, R.O. Hansen, R.L. Kleinberg, Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism, *Methods in Geochemistry and Geophysics* 42 (2008) 207-254.
- [63] L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Annales de physique*, 1948, pp. 137--198.
- [64] H. František, Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks, *Geophysical Journal International* 150(3) (2002) 715-723.
- [65] C.G. Shull, W. Strauser, E. Wollan, Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances, *Physical Review* 83(2) (1951) 333.
- [66] N.A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*, Cambridge university press 2010.
- [67] L. Néel, Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Ann. géophys.* 5 (1949) 99-136.
- [68] B.K. Sodipo, A.A. Aziz, Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 416 (2016) 275-291.
- [69] S. Pouloupoulos, V. Inglezakis, *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*, Elsevier 2006.
- [70] K.W. Kolasinski, *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*, John Wiley & Sons 2012.

- [71] J. Lennard-Jones, Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) 333-359.
- [72] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*, Elsevier 2020, pp. 161-222.
- [73] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society* 38(11) (1916) 2221-2295.
- [74] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, *Journal of the American chemical society* 39(9) (1917) 1848-1906.
- [75] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. chem* 57(385471) (1906) 1100-1107.
- [76] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *Journal of physical chemistry* 63(6) (1959) 1024-1024.
- [77] P. Ganguly, R. Sarkhel, P. Das, Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis, *Surfaces and Interfaces* 20 (2020) 100616.
- [78] O. Altın, H.Ö. Özbelge, T. Doğu, Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions, *Journal of colloid and interface science* 198(1) (1998) 130-140.
- [79] G.K. Sarma, S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 26(7) (2019) 6245-6278.
- [80] K.D. Hristovski, J. Markovski, Engineering metal (hydr) oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes, *Science of The Total Environment* 598 (2017) 258-271.
- [81] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kunliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [82] Y.-M. Zheng, N. Li, W.-D. Zhang, Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double hydroxides with high adsorption property, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 415 (2012) 195-201.
- [83] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34(5) (1999) 451-465.
- [84] Y.-S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection* 76(2) (1998) 183-191.
- [85] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division* 89(2) (1963) 31-59.
- [86] V. Belessi, G. Romanos, N. Boukos, D. Lambropoulou, C. Trapalis, Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles, *Journal of hazardous materials* 170(2-3) (2009) 836-844.
- [87] G. Boyd, A.W. Adamson, L. Myers Jr, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹, *Journal of the American Chemical Society* 69(11) (1947) 2836-2848.
- [88] P. Zhao, M. Jian, Q. Zhang, R. Xu, R. Liu, X. Zhang, H. Liu, A new paradigm of ultrathin 2D nanomaterial adsorbents in aqueous media: graphene and GO, *MoS₂*,

MXenes, and 2D MOFs, *Journal of Materials Chemistry A* 7(28) (2019) 16598-16621.

[89] M.Ş. Ece, S. Kutluay, Comparative and competitive adsorption of gaseous toluene, ethylbenzene, and xylene onto natural cellulose-modified Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(2) (2022) 107389.

[90] M.Ş. Ece, Synthesis and characterization of activated carbon supported magnetic nanoparticles (Fe₃O₄/AC@ SiO₂@ Sulfanilamide) and its application in removal of toluene and benzene, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 617 (2021) 126231.

[91] Ö. Şahin, S. Kutluay, S. Horoz, M.Ş. Ece, Fabrication and characterization of 3, 4-diaminobenzophenone-functionalized magnetic nano-adsorbent with enhanced VOC adsorption and desorption capacity, *Environmental Science and Pollution Research* 28(5) (2021) 5231-5253.

[92] M.S.a. Ece, S. Kutluay, O.m. Şahin, S. Horoz, 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) (2020) 21106-21123.

[93] O. Baytar, Ö. Şahin, S. Horoz, S. Kutluay, 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) (2020) 26191-26210.

[94] S. Kutluay, O. Baytar, Ö. Şahin, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from *elaegnus angustifolia* seeds, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(2) (2019) 102947.

[95] S. Kutluay, F. Temel, Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 609 (2021) 125848.

[96] B. Tural, S. Tural, A.S. Demir, Carbonylation reactions mediated by benzoylformate decarboxylase immobilized on a magnetic solid support, *Chirality* 25(7) (2013) 415-421.

[97] F. Hosseini, M.S. Sadjadi, N. Farhadyar, Fe₃O₄ nanoparticles modified with APTES as the carrier for (+)-(S)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (Naproxen) and (RS) 2-(3-benzoylphenyl)-propionic acid (Ketoprofen) drug, *Oriental Journal of Chemistry* 30(4) (2014) 1609.

[98] S. Tural, M.Ş. Ece, B. Tural, Synthesis of novel magnetic nano-sorbent functionalized with N-methyl-D-glucamine by click chemistry and removal of boron with magnetic separation method, *Ecotoxicology and environmental safety* 162 (2018) 245-252.

[99] E. Batur, Perlit destekli manyetik nanoparçacıklar ile çok bileşenli bir sistemde uçucu organik bileşiklerin dinamik rekabetçi adsorpsiyon davranışının değerlendirilmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt Üniversitesi*, 2022, pp. 26-27.

[100] E. Batur, S. Kutluay, 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) (2022) 107565.

- [101] Z. Zhao, S. Wang, Y. Yang, X. Li, J. Li, Z. Li, Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1), *Chemical Engineering Journal* 259 (2015) 79-89.
- [102] H. Rajabi, M. Hadi Mosleh, T. Prakoso, N. Ghaemi, P. Mandal, A. Lea-Langton, M. Sedighi, Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar, *Chemosphere* 283 (2021) 131288.
- [103] B. Thangaraj, Z. Jia, L. Dai, D. Liu, W. Du, Lipase NS81006 immobilized on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for biodiesel production, *Ovidius Univ Ann Chem* 27(1) (2016) 13-21.
- [104] L. Bondarenko, E. Illés, E. Tombácz, G. Dzhardimalieva, N. Golubeva, O. Tushavina, Y. Adachi, K. Kydralieva, Fabrication, microstructure and colloidal stability of humic acids loaded Fe₃O₄/APTES nanosorbents for environmental applications, *Nanomaterials* 11(6) (2021) 1418.
- [105] C. Liu, X. Jiang, X. Wang, Q. Wang, L. Li, F. Zhang, W. Liang, Magnetic polyphenol nanocomposite of Fe₃O₄/SiO₂/PP for Cd (II) adsorption from aqueous solution, *Environmental Technology* 43(6) (2022) 935-948.
- [106] A. Elhampour, F. Nemati, H.T. Nahzomi, V. Mohagheghi, Magnetic nanoparticle-supported tetrazole-functionalized palladium catalyst: Synthesis, DFT study and application for Sonogashira and Heck cross-coupling reactions, *Research on Chemical Intermediates* 43(11) (2017) 6737-6761.
- [107] M. Rajabi-Salek, M.A. Zolfigol, M. Zarei, Synthesis of a novel DABCO-based nanomagnetic catalyst with sulfonic acid tags: application to the synthesis of diverse spiropyran, *Research on Chemical Intermediates* 44(9) (2018) 5255-5269.
- [108] V.G. Ribeiro, J.P. Mota, A.E. Costa Junior, N.M. Lima, P.B. Fechine, J.C. Denardin, L. Carbone, E. Bloise, G. Mele, S.E. Mazzetto, Nanomaterials based on Fe₃O₄ and phthalocyanines derived from cashew nut shell liquid, *Molecules* 24(18) (2019) 3284.
- [109] T. Mu, J. Zhao, Y. Guan, J. Tian, M. Yang, C. Guo, J. Xing, Desulfurization with *Thialkalivibrio versutus* immobilized on magnetic nanoparticles modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Biotechnology Letters* 39(6) (2017) 865-871.
- [110] H. Yang, Q. Hou, S. Wang, D. Guo, G. Hu, Y. Xu, J. Tai, X. Wu, D. Yu, J. Wang, Magnetic-responsive switchable emulsions based on Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanoparticles, *Chemical Communications* 54(76) (2018) 10679-10682.
- [111] L.-y. Zhang, X.-j. Zhu, H.-w. Sun, G.-r. Chi, J.-x. Xu, Y.-l. Sun, Control synthesis of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles under UV irradiation in aqueous system, *Current Applied Physics* 10(3) (2010) 828-833.
- [112] J. Xu, C. Ju, J. Sheng, F. Wang, Q. Zhang, G. Sun, M. Sun, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34(8) (2013) 2408-2412.
- [113] A. Bordbar, A. Rastegari, R. Amiri, E. Ranjbakhsh, M. Abbasi, A. Khosropour, Characterization of modified magnetite nanoparticles for albumin immobilization, *Biotechnology research international* 2014 (2014).
- [114] M.A. Habila, Z.A. AlOthman, A.M. El-Toni, S.A. Al-Tamrah, M. Soylak, J.P. Labis, Carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles with surface amido groups for magnetic solid phase extraction of Cr (III), Co (II), Cd (II), Zn (II) and Pb (II) prior to their quantitation by ICP-MS, *Microchimica Acta* 184(8) (2017) 2645-2651.

- [115] C. Hu, Z. Yang, F. Yan, B. Sun, Extraction of the toluene exposure biomarkers hippuric acid and methylhippuric acid using a magnetic molecularly imprinted polymer, and their quantitation by LC-MS/MS, *Microchimica Acta* 186(3) (2019) 1-9.
- [116] N. Arsalani, H. Fattahi, M. Nazarpour, Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an MRI contrast agent, *Express Polym Lett* 4(6) (2010) 329-38.
- [117] Y. Liang, W. Lu, Gamma-irradiation synthesis of Fe₃O₄/rGO nanocomposites as lithium-ion battery anodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31(19) (2020) 17075-17083.
- [118] K.A. Cychosz, M. Thommes, Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials, *Engineering* 4(4) (2018) 559-566.
- [119] G. Bharath, E. Alhseinat, N. Ponpandian, M.A. Khan, M.R. Siddiqui, F. Ahmed, E.H. Alsharaeh, 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 (2017) 206-218.
- [120] H.-Y. Zhu, Y.-Q. Fu, R. Jiang, J.-H. Jiang, L. Xiao, G.-M. Zeng, S.-L. Zhao, Y. Wang, Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 173(2) (2011) 494-502.
- [121] Z. Liu, Z. Zhao, S. Wang, C. Xiong, Solvent-induced synthesis of hollow structured Fe₃O₄-based anode materials for high-performance Li-ion batteries, *Journal of Materiomics* 6(3) (2020) 485-493.
- [122] K. Dashtian, S. Porhemat, A.R. Rezvani, M. Ghaedi, M.M. Sabzehmeidani, Adsorption of semisoft pollutants onto Bi₂S₃/Ag₂S-AC under the influence of ultrasonic waves as external field, *Journal of industrial and engineering chemistry* 60 (2018) 390-400.
- [123] K. Vellingiri, P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 1116-1126.
- [124] H.A. Maitlo, K.-H. Kim, A. Khan, J.E. Szulejko, J.C. Kim, H.N. Song, W.-S. Ahn, Competitive adsorption of gaseous aromatic hydrocarbons in a binary mixture on nanoporous covalent organic polymers at various partial pressures, *Environmental research* 173 (2019) 1-11.
- [125] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *Journal of hazardous materials* 338 (2017) 102-123.
- [126] L. Zhu, D. Shen, K.H. Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of Hazardous Materials* (2020) 122102.
- [127] N. Mokhtar, E.A. Aziz, A. Aris, W. Ishak, N.S.M. Ali, Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema Spinosum*, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(6) (2017) 5721-5731.
- [128] C. Li, X. Wang, D. Meng, L. Zhou, Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of

cationic dyes, *International Journal of Biological Macromolecules* 107 (2018) 1871-1878.

[129] C. Wang, H. Zhong, W. Wu, C. Pan, X. Wei, G. Zhou, F. Yang, Fe₃O₄@ C Core–Shell Carbon Hybrid Materials as Magnetically Separable Adsorbents for the Removal of Dibenzothiophene in Fuels, *ACS Omega* 4(1) (2019) 1652-1661.

[130] W. Zou, B. Gao, Y.S. Ok, L. Dong, Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review, *Chemosphere* 218 (2019) 845-859.

[131] B. Sadeghalvad, A. Azadmehr, A. Hezarkhani, Enhancing adsorptive removal of sulfate by metal layered double hydroxide functionalized Quartz-Albitophire iron ore waste: preparation, characterization and properties, *RSC Advances* 6(72) (2016) 67630-67642.

[132] F. Gan, B. Cheng, Z. Jin, Z. Dai, B. Wang, L. Yang, X. Jiang, Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene, *Chemosphere* 279 (2021) 130514.

[133] M. Auta, B. Hameed, Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed, *Chemical Engineering Journal* 253 (2014) 350-355.

[134] A. Kumar, E. Singh, A. Khapre, N. Bordoloi, S. Kumar, Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar, *Bioresource Technology* 297 (2020) 122469.

[135] D. Wang, G. Wu, Y. Zhao, L. Cui, C.-H. Shin, M.-H. Ryu, J. Cai, Study on the copper (II)-doped MIL-101 (Cr) and its performance in VOCs adsorption, *Environmental Science and Pollution Research* 25(28) (2018) 28109-28119.

[136] M. Tang, X. Huang, Y. Peng, S. Lu, Hierarchical porous carbon as a highly efficient adsorbent for toluene and benzene, *Fuel* 270 (2020) 117478.

[137] C.-M. Wang, K.-S. Chang, T.-W. Chung, H. Wu, Adsorption equilibria of aromatic compounds on activated carbon, silica gel, and 13X zeolite, *Journal of Chemical & Engineering Data* 49(3) (2004) 527-531.

[138] L. Yu, L. Wang, W. Xu, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide, *Journal of Environmental Sciences* 67 (2018) 171-178.

[139] L. Zhang, W. Yang, X.Y. Wu, C.Z. Lu, W.Z. Chen, A Hydrophobic Metal–Organic Framework Based on Cubane-Type [Co₄(μ₃-F)₃(μ₃-SO₄)₃]⁺ Clusters for Gas Storage and Adsorption Selectivity of Benzene over Cyclohexane, *Chemistry–A European Journal* 22(32) (2016) 11283-11290.

[140] H.-B. Liu, B. Yang, N.-D. Xue, Enhanced adsorption of benzene vapor on granular activated carbon under humid conditions due to shifts in hydrophobicity and total micropore volume, *Journal of hazardous materials* 318 (2016) 425-432.

[141] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina, *Journal of Hazardous Materials* 153(1) (2008) 852-859.

[142] K.N. Gupta, N.J. Rao, G.K. Agarwal, Gaseous phase adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Chemical Engineering Communications* 202(3) (2015) 384-401.

[143] M.P. Nicolau, P.S. Bárçia, J.M. Gallegos, J.A. Silva, A.r.E. Rodrigues, B. Chen, 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) (2009) 13173-13179.

[144] D. Saha, N. Mirando, A. Levchenko, Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study, *Journal of cleaner production* 182 (2018) 372-378.

[145] M. Zhu, K. Zhou, X. Sun, Z. Zhao, Z. Tong, Z. Zhao, Hydrophobic N-doped porous biocarbon from dopamine for high selective adsorption of p-Xylene under humid conditions, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 660-672.

[146] Z.-Y. Gu, D.-Q. Jiang, H.-F. Wang, X.-Y. Cui, X.-P. Yan, Adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene on two Zn– terephthalate metal– organic frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C* 114(1) (2010) 311-316.

[147] M.P. Nicolau, P.S. Bárcia, J.M. Gallegos, J.A. Silva, A.E. Rodrigues, B. Chen, 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) (2009) 13173-13179.

[148] F. Qu, L. Zhu, K. Yang, Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), *Journal of hazardous materials* 170(1) (2009) 7-12.

[149] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, D. Lin, Adsorption of volatile organic compounds by metal–organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape, *Journal of hazardous materials* 195 (2011) 124-131.