

Araştırma Makalesi / Research Article

Derik Halhalı Zeytin Çekirdeğinden Çevre Dostu Selülozik Manyetik Nano-Adsorbent Üretimi ve Benzen Gideriminde Kullanılması

Sinan KUTLUAY¹, Mehmet Şakir ECE^{2*}, Ömer ŞAHİN¹, Zafer KAHRAMAN¹, Ferat ÖNAL³, Fesih ATKU¹

¹Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

²Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Mardin

³Derik İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, Mardin

(ORCID: [0000-0001-9493-918X](https://orcid.org/0000-0001-9493-918X)) (ORCID: [0000-0002-9411-314X](https://orcid.org/0000-0002-9411-314X)) (ORCID: [0000-0003-4575-3762](https://orcid.org/0000-0003-4575-3762))

(ORCID: [0000-0003-2337-266X](https://orcid.org/0000-0003-2337-266X)) (ORCID: [0000-0002-0575-0826](https://orcid.org/0000-0002-0575-0826)) (ORCID: [0000-0002-5494-028X](https://orcid.org/0000-0002-5494-028X))

Öz

Uçucu organik bir bileşik (UOB) olan benzen, kimyasal ve petrokimyasal gibi faaliyetlerle sanayiden ve endüstriden atmosfere salınmaktadır. Benzen, canlı sağlığı ve çevre için ağır kirliliklerden biri olup, kanserojen, mutajenik ve oldukça toksik polar olmayan bir kirleticidir. İnsan sağlığı ve ekolojik çevre için bir potansiyel tehlikedir. Bu sebeple benzenin bir kirletici olarak atmosferden uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu çevresel iyileştirme çalışmasında, Derik Halhalı zeytininin çekirdeği bir doğal selüloz (DS) kaynağı olarak manyetit (Fe_3O_4) modifikasyonunda kullanıldı. Başarıyla üretilen Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin benzen giderimine karşı adsorpsiyon özellikleri incelendi. Birlikte çökeltme yöntemiyle elde edilen Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti SEM-EDS, FTIR ve BET analizleri ile karakterize edildi. Benzen giderim sürecinde, benzen başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri değerlendirildi. Optimum değerler olarak belirlenen 90 dakika adsorpsiyon süresi, 15 ppm benzen başlangıç konsantrasyonu, 100 mg adsorbent miktarı ve 25°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi koşullar altında benzen adsorpsiyon kapasitesi 298.15 mg/g olarak bulundu. Bu sonuç, başarıyla üretilen Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin UOB kirleticilerin giderimindeki uygulama potansiyelini ortaya koymaktadır. Öte yandan, Quasi-birinci-dereceden kinetik modeli takip eden gaz halindeki benzenin Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesi fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir. Ayrıca, 1.74 kJ/mol olarak hesaplanan E değeri (Dubinin-Radushkevich model sabiti) adsorpsiyon sürecinin fiziksel etkileşim mekanizması üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. Son olarak, beş döngüden sonra, Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin %90.61'lik bir yeniden kullanım verimini koruduğu bulundu, bu da nano-adsorbentin pratik uygulamalarda büyük bir potansiyele sahip olduğu anlamına geliyor.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Benzen giderimi, Derik Halhalı zeytini, Fe_3O_4/DS , Nano-adsorbent.

Production of Eco-Friendly Cellulosic Magnetic Nano-Adsorbent from Derik Halhali Olive Seed and Its Use in Benzene Removal

Abstract

Benzene, a volatile organic compound (VOC), is released into the atmosphere from industry and industry through chemical and petrochemical activities. Benzene is one of the heavy pollutants for living health and the environment, and it is a carcinogenic, mutagenic and highly toxic non-polar pollutant. It is a potential hazard to human health and the ecological environment. For this reason, it is of great importance to remove benzene from the atmosphere as a pollutant. In this environmental improvement study, Derik Halhali olive seed was used as a natural cellulose (NC) source in the modification of magnetite (Fe_3O_4). The adsorption properties of the successfully produced Fe_3O_4/NC nano-adsorbent against benzene removal were investigated. Fe_3O_4/NC nano-adsorbent obtained by co-precipitation method was characterized by SEM-EDS, FTIR and BET analyses. In the benzene removal process, the effects of different parameters such as benzene initial concentration, adsorbent amount, adsorption time and adsorption temperature were evaluated. Benzene adsorption capacity was found to

*Sorumlu yazar: sakirece@artuklu.edu.tr

Geliş Tarihi: 13.08.2021 Kabul Tarihi: 15.11.2021

be 298.15 mg/g under the optimum values such as 90 min adsorption time, 15 ppm initial concentration of benzene, 100 mg adsorbent amount and 25°C adsorption temperature. This result reveals the application potential of the successfully produced Fe₃O₄/NC nano-adsorbent in the removal of VOC pollutants. On the other hand, the adsorption process of gaseous benzene on Fe₃O₄/NC nano-adsorbent following the Quasi-first-order kinetic model indicates the physical adsorption mechanism. In addition, the E value (Dubinin-Radushkevich model constant) calculated as 1.74 kJ/mol supports that the adsorption process takes place through the physical interaction mechanism. Finally, after five cycles, the Fe₃O₄/NC nano-adsorbent was found to maintain a reuse efficiency of 90.61%, meaning that the nano-adsorbent has great potential in practical applications.

Keywords: Adsorption, Benzene removal, Derik Halhali olive seed, Fe₃O₄/DS, Nano-adsorbent.

1. Giriş

Uçucu organik bileşikler (UOB'ler), hava kirliliğinin ana kaynaklarından biridir. UOB'ler, yüksek oranda buharlaşan organik karbon (karbon, hidrojen, azot veya kükürde bağlı karbon) içeren sıvılar veya katılardır. UOB sadece stratosferik ozonun tükenmesini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda yeraltı suyu ve toprak kirliliği gibi yaygın çevresel kirlenmeye de neden olur. Birkaç çeşit UOB'in kanserojen ve mutajenik etkileri nedeniyle insan sağlığına çok zararlı olduğu iyi bilinmektedir. Doğrudan toksisiteyi ve kötü kokulu olmaları sebebiyle hava kalitesini bozarlar. Asidik yağışa (asit yağmuru), küresel ısınmaya neden olurlar. UOB'ler arasında, benzen önemli bir kimyasal hammaddedir. Doğal ve antropojenik kaynaklı kimyasal bir kirleticidir. Ayrıca, kimyasal yapısı bakımından belirgin bir uçuculuğa, suda düşük çözünürlüğe ve çok yüksek stabiliteye sahiptir. Genellikle petrol depolama tanklarından, kok fırınlarından ve baskı ofislerinden yayılan gazlarda bulunur. Kimyasal işlemlerde bir çözücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek toksisiteye ve kanserojeniteye sahiptir. Bu sebeple birçok araştırmacı çeşitli sistemler kullanarak benzenin giderilmesine odaklanmıştır [1]. UOB'lerin uzaklaştırılması için yoğunlaşma, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon, biyofiltrasyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi bir dizi teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında, adsorpsiyon süreci, daha düşük enerji ve daha ucuz işletme maliyetleri nedeniyle kanıtlanmış, güvenilir bir alternatif ve daha avantajlı bir teknolojidir [2- 4].

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan selülozik maddeler çeşitli doğal kaynaklardan kolaylıkla elde edilebilmektedir ve ucuz adsorbentler olarak kullanılabilir. Doğal polimerler arasında selüloz, hem akademik hem de endüstriyel araştırmalarda yaygın olarak incelenen dünyanın en bol ve yenilenebilir polimerlerinden biridir. Selüloz, temiz ve etkileyici biyopolimer malzemeler üretmek için çeşitli fonksiyonel grupların birleştirilmesiyle etkili bir destek olarak kullanılabilen biyolojik olarak bozunur bir malzemedir. Zeytin çekirdeği, ana bileşenleri hemiselüloz, selüloz ve lignin olan lignoselülozik bir tarımsal atıktır. Bu çalışmada kullanılan selüloz Derik Halhali zeytin çekirdeğinden elde edilmiştir. Zeytin, Akdeniz ülkeleri için en popüler endüstridir. Türkiye, İspanya'dan sonra zeytin ağaçlarına sahip olmada ikinci sıradadır. Derik ilçesi (Mardin ili -TÜRKİYE) önemli bir zeytin yetiştirme alanıdır ve zeytin ağaçlarının anavatanıdır. Derik Halhali zeytini, Derik ilçesinde yetiştirilen altı zeytin çeşidinden (Derik Halhali, Belluti, Hursuki, Mavi, Melkabazi ve Zoncuk) biridir. Yüksek verime sahiptir ve genellikle sofralık zeytin olarak işlenir. Derik Halhali zeytini ekili zeytin çeşitleri arasında en belirgin DNA profiline sahip, en fazla sayıda yeni allel içeren benzersiz ve potansiyel olarak agronomik, morfolojik, fenolojik, pomolojik ve kimyasal özellikleri diğer zeytin türlerinden farklı bir zeytin çeşididir. Derik halhali zeytini, üzerinde son zamanlarda başlayan artan rağbetle araştırmaya yapılan önemli bir zeytin türüdür [5- 8]. Zeytin farmasötik ve nutrasötik özelliklere sahip bir üründür. Zeytinyağı, hayvan yemi, gübre, biyoyakıt gibi sanayinin ilgili pek çok alanında çok değerli doğal bir ürün olmasının yanında bulunabilirliği oldukça ucuz ve boldur. Lignoselülozik matriks, kimyasal işlevselleştirme için bol miktarda reaktif hidroksil grubuna sahiptir. Ayrıca, kimyasal olarak modifiye edilmiş selüloz, saf formundan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemektedir [9, 10].

Manyetik malzemeler içinde ferromagnetik oksit (Fe₃O₄), kolay hazırlanması, düşük maliyetli olması, çevre dostu olması ve iyi manyetik özelliğe sahip olması nedeniyle çok geniş yelpazedeki uygulamalar için iyi bir potansiyel sergilemektedir. Bununla beraber selülozün yüzeyindeki hidroksil grupları sayesinde Fe₃O₄ ile hidrojen bağı yaparak manyetik destekli selülozik malzemeler üretilmekte ve endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin avantajları, iyi stabilite, düşük maliyetli, yüksek verimli, geri kazanım kolaylığı, etkin adsorpsiyon kapasitesi ve iyi manyetik özelliğe sahip olmalarıdır [11]. Diğer nano malzemelerle karşılaştırıldığında, Fe₃O₄ nano-adsorbentin

daha avantajlı ((i) kullanımını ve hazırlanması kolay ve ekonomik; (ii) çok yönlü işlevselleşebilme imkânı ve (iii) harici bir manyetik alan vasıtasıyla geri kazanımı kolay olması) olduğu bilinmektedir [12]. Çok yönlü işlevselleşebilme imkânı bulunan Fe_3O_4 , toksik olmadığından adsorbent açısından yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu bileşik, yüksek verim ve iyi atom ekonomisi ile birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmaktadır. Manyetik nano-adsorbent olarak Fe_3O_4 , özellikle giderimlerde diğer adsorbentlerden daha iyi bir performans göstermektedir. Bunun yanı sıra, Fe_3O_4 , çok sayıda aktif bölge üreten yüksek ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi son derece mükemmel fiziksel özelliklere sahiptir, bu da onu yüksek seçicilik, afinite ve kapasiteye sahip nano-adsorbent olarak endüstriyel uygulamalar için rağbet edilen önemli bir malzeme haline getirmiştir. Bununla birlikte, Fe_3O_4 hazırlanırken gerçekleşen aglomerasyon olayı adsorpsiyon aktif bölgelerinde azalmaya neden olmaktadır. Organik veya inorganik yüzey aktif cisimleri ile kaplama, parçacık yığılmasını önlemenin bir yoludur. Fe_3O_4 nano-adsorbentin fonksiyonel gruplar işlevselleştirilmesi hem aglomerasyonu azaltmakta hem de adsorpsiyon için yeni aktif bölgeler sağlamaktadır [13- 15].

Bu çalışmada, Derik halhalı zeytin çekirdeğinden elde edilen doğal selüloz (DS) ile modifiye edilmiş çevre dostu manyetik Fe_3O_4 (Fe_3O_4/DS) nano-adsorbenti elde edildi. Yüksek adsorpsiyon kapasiteli ve düşük maliyetli bu nano-adsorbent benzen arıtma teknolojisinde kullanıldı. Benzenin adsorpsiyon prosesini aydınlatmak için kinetik ve izoterm çalışmaları yapıldı. Ayrıca, başarıyla sentezlenen nano-adsorbentin uygulama potansiyelini değerlendirmek için ardışık beş yeniden kullanılabilirlik testi gerçekleştirildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve Reaktanlar

Benzen Sigma Aldrich'ten, demir (III) klorür heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) MERCK Chemical Company'den, demir (II) klorür tetrahidrat ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) ALFA AESAR Chemical Company'den temin edildi. Bu çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözücüler analitik saflıktadır. DS kaynağı, Derik halhalı zeytin çekirdeğinin öğütülmesinden elde edildi.

2.2. Manyetik Nano-Adsorbentin Sentezlenmesi

Demir tuzlarının ileri derecede yükseltgenmesini önlemek için N_2 atmosferinde 0.35 g DS kaynağı 10 mL oksijeni giderilmiş damıtılmış su içerisinde 30 dakika boyunca 1000 rpm'de karıştırıldı. Karışımın üzerine Fe/DS stokiometrik oranı 1:1 olması için $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (940 mg, 4 mmol) ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (390 mg, 2 mmol) eklenip 30 dakika boyunca 1000 rpm'de karışmasına $70^\circ C$ sıcaklıkta devam edildi. Bu çözelti üzerine 5 mL NH_3 eklenerek siyah Fe_3O_4/DS parçacıkları oluşturuldu. 30 dakika sonra mıknatıs kullanılarak manyetik olarak parçacıklar çözeltiden ayrıldı. Parçacıkları reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırmak için deiyonize su ve etil alkol kullanılarak 5 kez yıkandı. Elde edilen manyetik Fe_3O_4/DS parçacıkları 10 saat boyunca $60^\circ C$ 'de etüvde kurutuldu [16].

2.3. Karakterizasyon

Sentezlenen manyetik Fe_3O_4/DS partikülleri, farklı spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Sırasıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ölçümleri gibi yüzey karakterizasyonları için bir JEOL/JSM-6610 ve OXFORD Instruments/INCA X-Act kullanıldı. Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektrumları, bir Perkin Elmer 100 FTIR spektrometresi ile kaydedildi. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre manyetik Fe_3O_4/DS parçacıkların gözenek boyutu dağılımını ölçmek için bir QUAN-TACHROME cihazı kullanıldı.

2.4. Gaz Halindeki Benzenin Manyetik Fe_3O_4/DS Nano-Adsorbenti Üzerine Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon ölçümleri için kullanılan aparat ve prosedür, daha önce yayınlanmış çalışmada verilmiştir [17]. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon ölçümleri,

atmosfer basıncı altında gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneylerinde, giriş konsantrasyon değerleri (C_{in} , ppm) sabit tutularak adsorpsiyon kolonu boyunca gaz halindeki benzenin akışı sağlandı. Benzenin adsorpsiyonu için, adsorpsiyon kolonunun çıkışındaki benzenin çıkış konsantrasyon (C_{out} , ppm) değerleri giriş konsantrasyon değerlerine ulaştığında sabit-yatak doygunluğu elde edildi. Adsorpsiyon prosesleri sırasında giriş ve çıkış konsantrasyonlarını ölçmek için bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış bir gaz kromatografi (GC) cihazı (Buck Scientific, GC-910) kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri, 100 mL/min besleme akış hızında (F) gerçekleştirildi. Her adsorpsiyon ve desorpsiyon testi için 100 mg Fe_3O_4/DS (m) kullanıldı. Dinamik adsorpsiyon kapasiteleri atmosferik basınç altında ölçüldü. Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştıktan sonra, Fe_3O_4/DS üzerinden temizleme gazı olarak N_2 geçirilerek 120 dakika temas süresi (t) için gaz halindeki benzenin desorpsiyonu sağlandı. Tekrarlanabilirlik testleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde Fe_3O_4/DS ardışık 5 döngü için kullanıldı. Adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g), denge anında gaz halindeki benzenin giriş ve çıkış konsantrasyonları arasındaki değer farkı kullanılarak Eşitlik (1) ile hesaplandı [18].

$$q = \frac{F}{m} \left(C_{in}t - \int_0^t C_{out} dt \right) \quad (1)$$

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Manyetik Fe_3O_4/DS Nano-Adsorbentin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

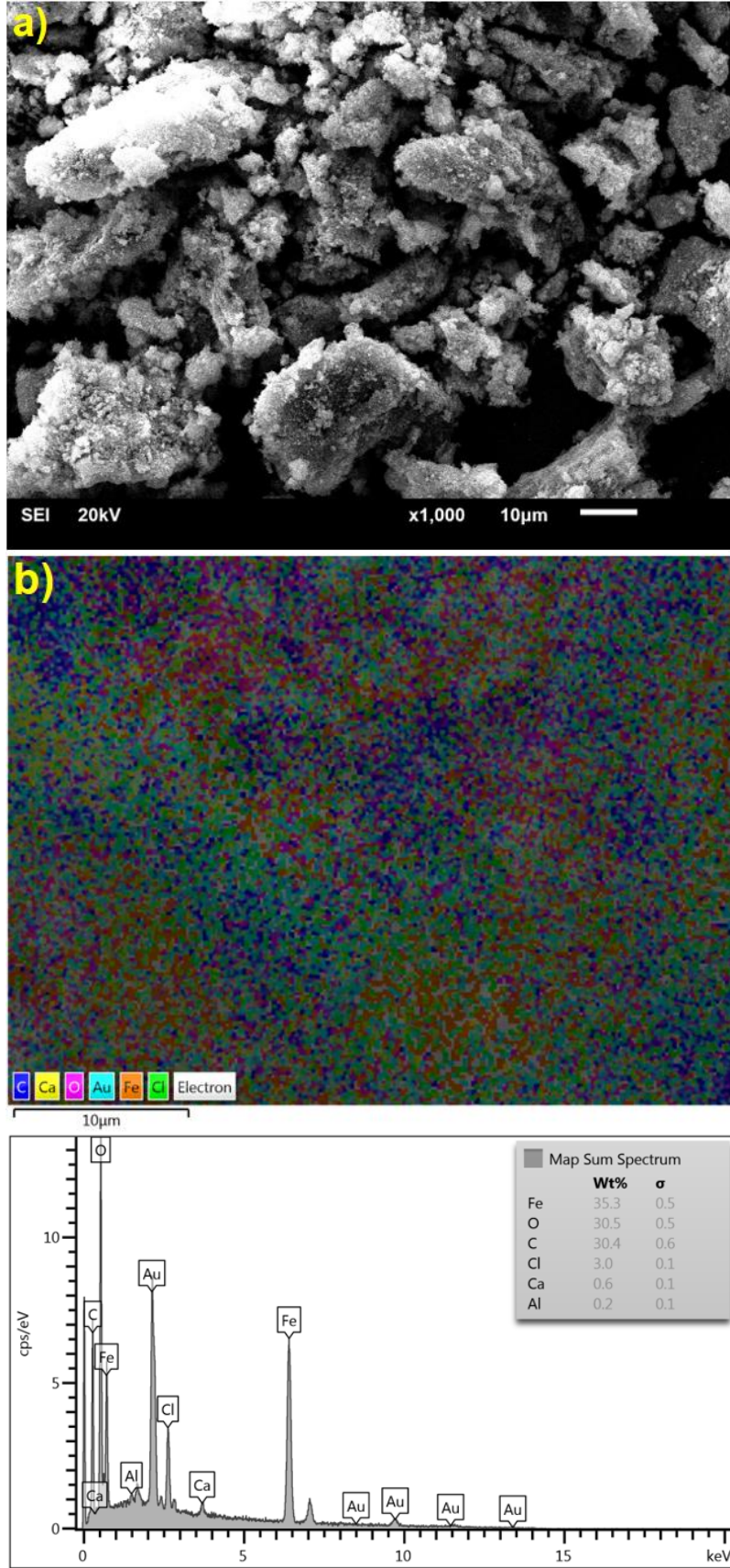
Geleneksel adsorbentlere karşın manyetik nano-adsorbentler, geniş yüzey alanı ve yüksek spesifik afiniteleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yeniden kullanılabilirlikleri, oda sıcaklığında sentezlenmeleri, ekonomiklikleri, ekoloji dostu olmaları, süper manyetizmaları, kuantum hapsedme davranışları gibi benzersiz fiziko-kimyasal özellikleri sebebiyle adsorpsiyon işlemlerinde üstün ve sürdürülebilir avantajlar sağlamaktadır [19].

Bu çalışmada, gaz halindeki benzenin adsorpsiyon prosesini incelemek için manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlandı. Hazırlanan Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin karakterizasyonu SEM-EDX, BET ve FTIR gibi farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıldı.

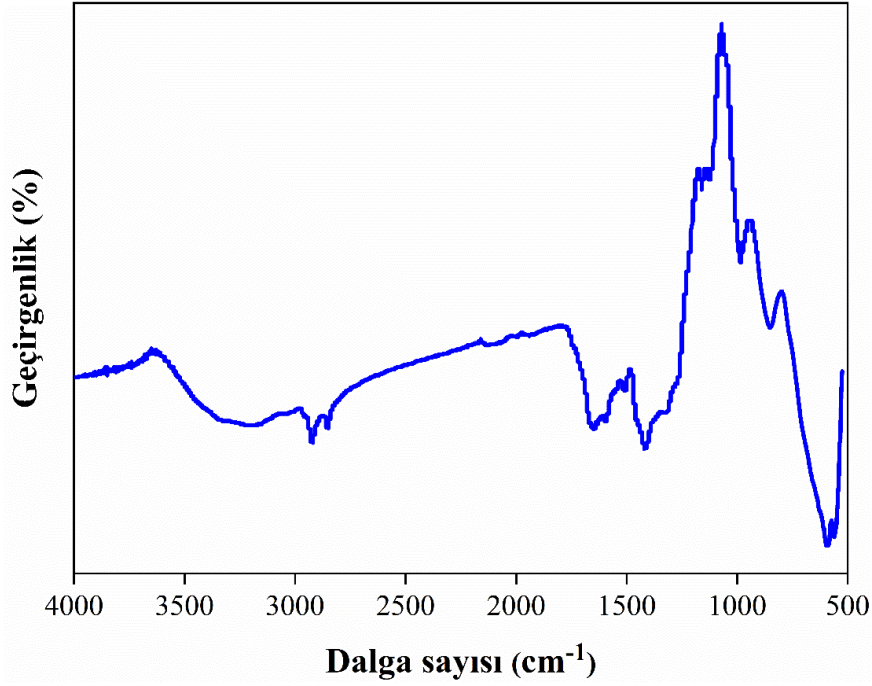
Manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin morfolojisini incelemek için elde edilen SEM görüntüsü Şekil 1a'da gösterilmektedir. Odunumsu çıkıntılar gibi görünen parçacıklar Fe_3O_4 'tür. Doğal selülozün (ışığın açısına göre beyaz ve gri) Fe_3O_4 'ü kapladığı görülmektedir. Fe_3O_4/DS 'ün düzgün ve homojen bir yüzey morfolojisinin olduğu açıktır. Gözenekler ve boşluklar belirgin olup yüzeyin pürüzlü olması adsorpsiyon aktif sahalarını göstermektedir. Gözenekler, boşluklar ve pürüzlü yüzey adsorpsiyon kapasitesinin artması için avantaj olmuştur. Şekil 1b'deki dağılım haritasından Fe elementinin Fe_3O_4/DS parçacıkları içinde düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca, Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin hem homojenliği hem de hapsolünmasının iyi olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 1b'de sunulan EDS kullanılarak Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin karakterizasyonu yapıldı. EDS spektrumunda, Fe, O ve C'nun güçlü pikleri görülmektedir. Birlikte çökelme yöntemiyle sentezlenen Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin bileşenlerinin oranı EDS grafiğinde gösterilmektedir. Bu sonuçlar sentez sonuçlarının saflığını işaret etmektedir [8].

Manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti için BET teorisi esas alınarak hesaplanan spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri sırasıyla 25,052 m²/g, 0,267 cm³/g ve 21,282 nm olarak belirlendi. Gözenekler IUPAC sınıflandırmasına göre, üç tipe (makro gözenekler (d > 50 nm, mezoporlar (2 < d < 50 nm, mikro gözenekler (d < 2 nm)) ayrılmaktadır. BJH yöntemine göre hesaplanan gözenek boyutu dağılımı bulguları gözenek çapının mezopoz aralığında olduğunu gösterdi.

Şekil 2'de sunulan manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbentin FTIR spektrumlarına göre, 582 cm⁻¹'deki pik, Fe-O grubunun bükülme titreşimlerine aittir. 839 cm⁻¹'de elde edilen pik, C-H bağının bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 982 cm⁻¹'deki pik, C-O grubunun eğilme titreşimlerine aittir. 1150 cm⁻¹'deki pik, C-O antisimetrik gerilmesine aittir. 1400 cm⁻¹'de görülen pik, C-H eğilme titreşimine aittir. 1620 cm⁻¹'de görülen pik, emilen suyun H-O-H bükülmesinden kaynaklanır. 2910 cm⁻¹'deki pik, C-H gerilme titreşim pikine aittir. 3250 cm⁻¹'de görülen pik, -OH grubunun gerilme titreşim pikine aittir. Elde edilen pikler literatürle [20] uyumludur.



Şekil 1. Manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin SEM görüntüsü (a) ve EDS haritalaması (b)



Şekil 2. Manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin FTIR spektrumları

3.2. Gaz Halindeki Benzenin Adsorpsiyon Kapasitesine Proses Parametrelerinin Etkilerinin Değerlendirilmesi

Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonda, benzen başlangıç konsantrasyonu (5-20 ppm), adsorbent miktarı (25-150 mg), temas süresi (30-120 dakika) ve adsorpsiyon sıcaklığı (25-40°C) gibi farklı parametrelerin etkileri incelendi.

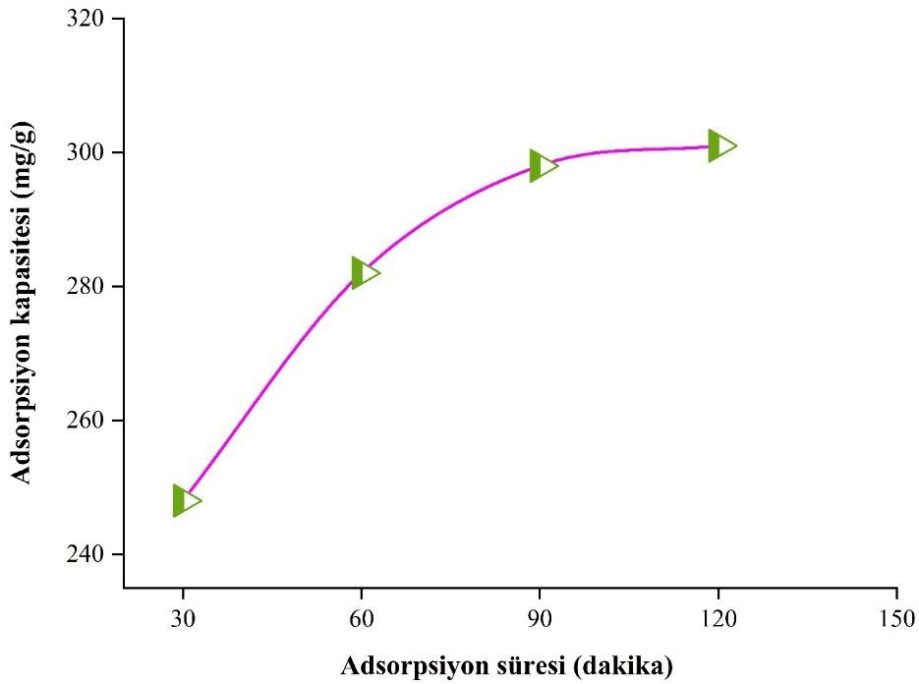
Temas süresi parametresinin gaz halindeki benzenin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini gösteren Şekil 3'te görüldüğü üzere, artan temas süresi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmış ve 90 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin temas süresine bağlı olduğunu göstermektedir. Burada, yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri için temas süresinin, optimum noktayı temsil eden yüksek değerlerinin gerekli olduğu gözlenebilir. Ayrıca, optimum temas süresi değerinden sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmadığı ve maksimum noktaya ulaşıldığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine belli bir temas süresinden sonra ulaşılmasının muhtemel nedeni, mevcut spesifik yüzey alanı ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin sabit olmasıdır [21].

Adsorbent miktarının gaz halindeki benzenin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini temsil eden Şekil 4'te, adsorbent miktarının 25 mg değerinden 100 mg değerine çıkarılması ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Ancak 100 mg değerinden sonra adsorpsiyon kapasitesinin önemli derecede azaldığı görülmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin uygun miktarda adsorbent kullanımına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu açıdan optimum adsorbent miktarının belirlenmesi adsorpsiyon prosesleri için kritik öneme sahiptir. Bu sonucun muhtemel nedenleri olarak; adsorbent miktarının artması ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması, gaz halindeki benzen ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması, ortamda yeteri kadar benzen iyonlarının bulunmaması gösterilebilir [17]. Bu çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen optimum adsorbent miktarı 100 mg'dır.

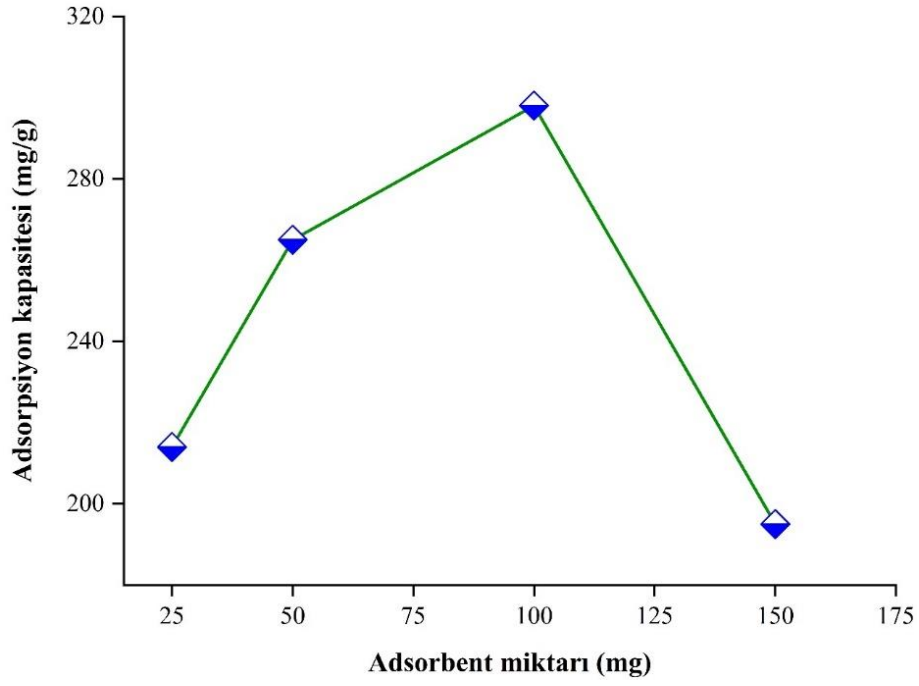
Başlangıç konsantrasyonunun gaz halindeki benzenin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini temsil eden Şekil 5'te görüldüğü gibi, benzenin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmış ve 15 ppm'den sonra dengeye ulaşmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Adsorbentlerin aktif yüzey alanlarının sabit olması nedeniyle, optimum başlangıç konsantrasyonu değerinden daha

yüksek değerler için söz konusu yüzey doygunluğa ulaşır böylece adsorpsiyon kapasitesinde önemli sayılabilecek bir değişim gözlenmez [14, 15, 22, 23].

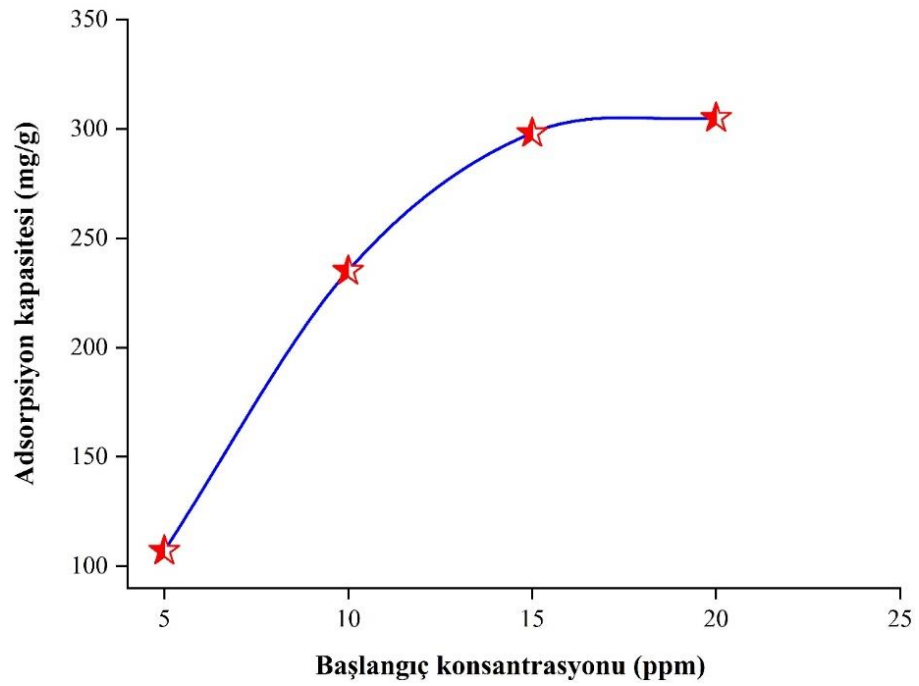
Şekil 6, adsorpsiyon sıcaklığının gaz halindeki benzenin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Burada, sıcaklıktaki artışla birlikte, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin, daha düşük adsorpsiyon sıcaklıklarında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, çoğu gözenekli adsorbentler için, UOB'lerin adsorpsiyonunun esas olarak adsorpsiyon sıcaklığının önemli bir rol oynadığı fiziksel ekzotermik etkileşime bağlı olduğu gerçeğine atfedilebilir [24, 25]. Genel olarak, UOB'lerin adsorpsiyonu, adsorpsiyon sıcaklığının yükselmesiyle azalır. Bununla ilgili olarak, adsorpsiyon sıcaklığı 20°C'den 60°C'ye arttırıldığında, CH₂Cl₂ ve CH₃I'nin adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla %46.2 ve %47.4 azaldığı gösterilmiştir [26]. Toluen, aseton ve bazı alkan, keton ve aromatik bileşiklerin buharlarının adsorpsiyonunda da benzer sonuçlar gözlemlendiği bildirilmiştir [27, 28]. Ayrıca, farklı tip adsorbentler ile yapılan çalışmalarda da sıcaklıkla benzer varyasyon eğilimlerinin görüldüğü ifade edilmiştir [13, 29, 30].



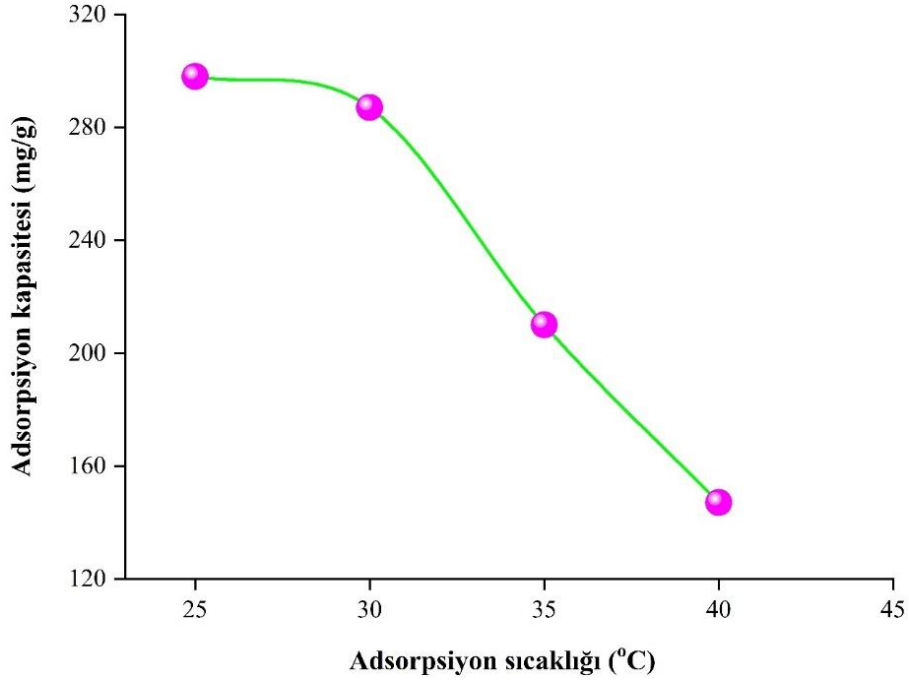
Şekil 3. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4. Adsorbent miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi



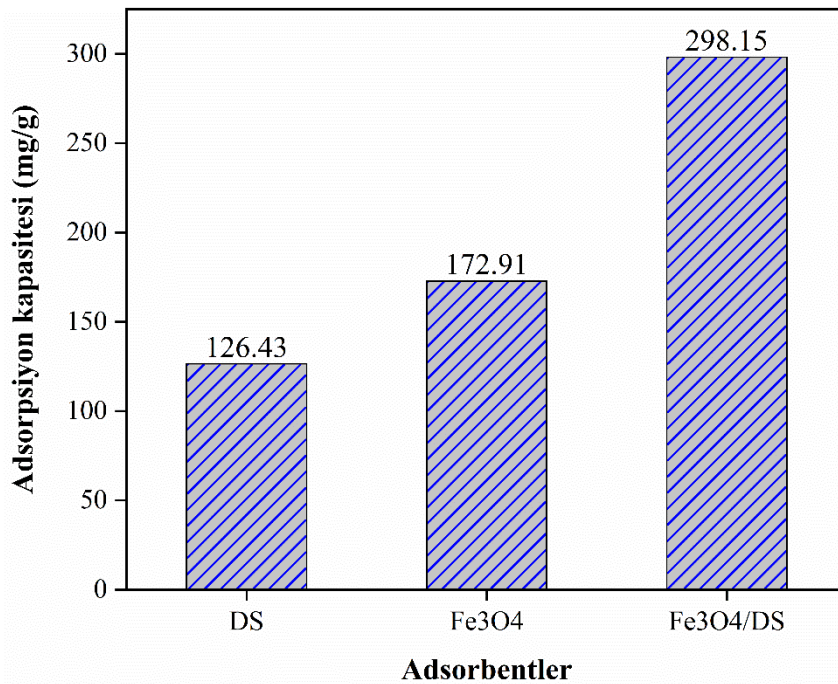
Şekil 5. Benzen başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 6. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

3.3. Gaz Halindeki Benzen için DS, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/DS Adsorbentlerinin Adsorpsiyon Performansı

Bu etapta, optimum proses koşulları olan 90 dakika temas süresi, 100 mg adsorbent miktarı, 15 ppm benzen giriş konsantrasyonu ve 25°C adsorpsiyon sıcaklığı altında gaz halindeki benzen için DS, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/DS adsorbentlerinin adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandı ve elde edilen sonuçlar Şekil 7’de gösterilmektedir. DS, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/DS adsorbentleri için adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 126.43, 172.91 ve 298.15 mg/g olduğu gözlemlendi. Bu durum, Fe₃O₄’ün DS ile modifiye edilmesinin, Fe₃O₄/DS nano-adsorbentinin gaz halindeki benzen için adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir.



Şekil 7. Gaz halindeki benzen için DS, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/DS adsorbentlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin kıyaslanması

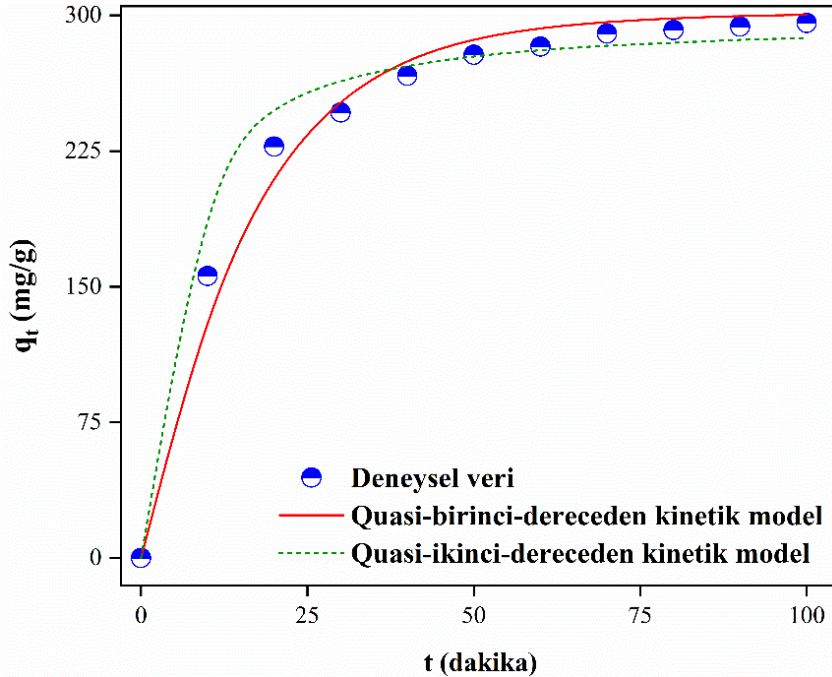
3.4. Gaz Halindeki Benzenin Manyetik Fe₃O₄/DS Nano-Adsorbenti Üzerine Adsorpsiyon Kinetiği

Yararlı bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmek için devam eden adsorpsiyon işleminin kinetiklerini tahmin etmek gereklidir. Literatürde bu amaçla bir dizi kinetik model çalışılmıştır. Önerilen kinetik modeller arasında, adsorpsiyon kinetiğini ve adsorbent-adsorbat etkileşimini daha basit tanımlayan Quasi-birinci-dereceden ve Quasi-ikinci-dereceden kinetik modelleri yaygın şekilde uygulanmaktadır [31, 32]. Quasi-birinci-dereceden kinetik model, başlangıçta adsorban yüzeyinde hiçbir kirletici (adsorbat) iyonunun bulunmadığını varsayarken, zaman geçtikçe adsorbatın adsorbent yüzeyini işgal ettiğini varsayar. Quasi-ikinci-dereceden kinetik model ise, adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon denge kapasitesine dayanmaktadır. Adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyde kullanılmayan site sayısı ile ilgili olduğunu varsayar [33]. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine Quasi-birinci-dereceden ve Quasi-ikinci-dereceden kinetik modellerin uydurulması ile açıklığa kavuşturuldu. Bu kinetik modellerin non-lineer formları sırasıyla Eşitlikler (2) ve (3) ile verilmektedir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

Bu eşitliklerde, q_e (mg/g), q_t (mg/g), k_1 (1/dakika) ve k_2 (g/dakika/mg) sırasıyla, dengede adsorpsiyon kapasitesini, t (dakika) zamanında adsorpsiyon kapasitesini, Quasi-birinci-dereceden kinetik modelin hız sabitini ve Quasi-ikinci-dereceden kinetik modelin hız sabitini tanımlamaktadır.



Şekil 8. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için uydurulan kinetik modeller

Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetik değerlendirmesi için, Quasi-birinci-dereceden ve Quasi-ikinci-dereceden kinetik modelleri optimum proses koşulları olan 100 mg adsorbent miktarı, 15 ppm giriş konsantrasyonu, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı temas süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 dakika) altında elde edilen deneysel verilere uyduruldu. Kinetik modelleri için uydurulan grafik Şekil 8'de

gösterilmektedir. En küçük kareler regresyonu ile hesaplanan kinetik model sabitlerinin ve uydurma verilerinin özeti Tablo 1’de listelenmektedir. Tablo 1 ve Şekil 8 verileri çerçevesinde, Quasi-birinci-dereceden kinetik modelin R^2 değerleri Quasi-ikinci-dereceden kinetik modelin değerlerine göre daha yüksektir, ayrıca hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel sonuçlara daha yakındır, bu bulgular gaz halindeki benzenin adsorpsiyon prosesinin Quasi-birinci-dereceden kinetik model ile daha iyi tanımlandığını göstermektedir. Ek olarak, Quasi-birinci-dereceden kinetik modeli takip eden gaz halindeki benzenin Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesleri fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir [34].

Tablo 1. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için lineer olmayan Quasi-birinci-dereceden ve Quasi-ikinci-dereceden kinetik model sabitlerinin özeti ve bunların uydurma verileri

Kinetik modeller	Parametreler	Değerler
Quasi-birinci-dereceden	q_e (mg/g)	283.10
	k_1 (1/dakika)	0.057
	R^2	0.995
Quasi-ikinci-dereceden	q_e (mg/g)	280.12
	k_2 (g/mg/dakika)	5.36×10^{-4}
	R^2	0.958

3.5. Gaz Halindeki Benzenin Manyetik Fe_3O_4/DS Nano-Adsorbenti Üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Gaz halindeki benzenin manyetik Fe_3O_4/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon denge mekanizmasını tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulandı. Langmuir izoterm modeli, adsorbanın sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren tek tabakalı yüzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiğini bu yüzeyde başka adsorpsiyon olmadığını varsayar. Yüzeyin maksimum adsorpsiyonu, yüzey doygunluğa ulaştığında elde edilebilir. Adsorpsiyon bölgelerinin enerjide eşdeğer tek tip bir yapı olduğunu, maksimum adsorpsiyonun yüzey doygunluğa ulaştığında elde edildiğini ifade eder. Freundlich izoterm modeli, adsorbe edilmiş moleküller ile etkileşime giren heterojen yüzeydeki adsorpsiyon tipini gösterdiğini ifade eder. Adsorpsiyon enerjisi, polimerin adsorpsiyon merkezine göre katlanarak azaldığını, tersinir adsorpsiyonun böylelikle tamamlandığını ve bir tek tabakanın oluşumu ile sınırlı olmadığını varsayar [35]. Dubinin-Radushkevich izotermi, başlangıçta gözenek doldurma mekanizmasının ardından subkritik buharların mikro gözenekli katılara adsorbe edilmesi için tasarlanan ampirik bir modeldir. Genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır. Yaklaşım genellikle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için uygulanmaktadır [36]. Uygulanan izoterm modellerin non-lineer formları sırasıyla Eşitlikler (4), (5) ve (6-8) ile verilmektedir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

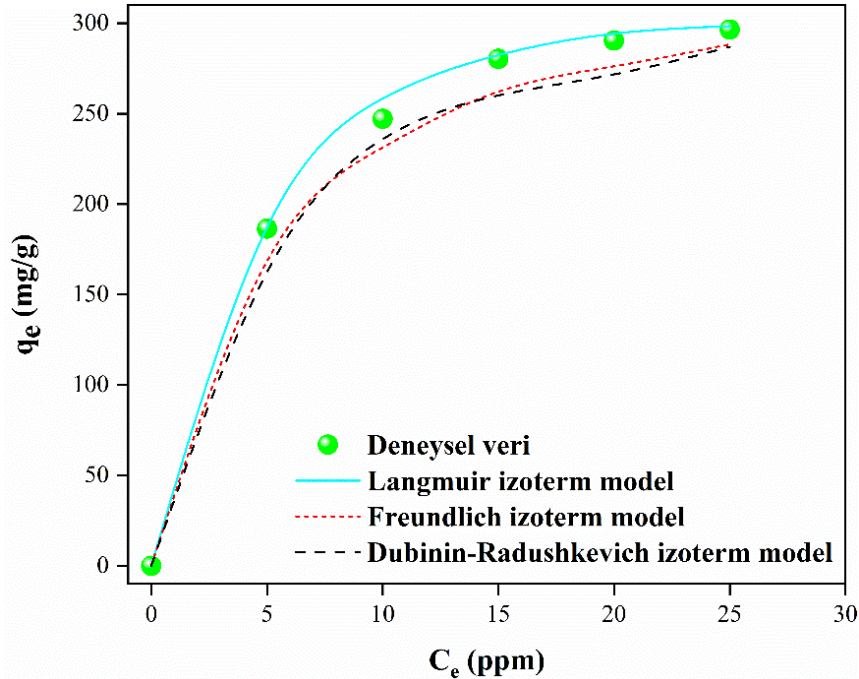
$$q_e = q_s \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

Bu eşitliklerde, K_L (L/mg), C_e (mg/L), q_m (mg/g), q_e (mg/g), K_f (mg/g)(L/mg)^{1/n}, n , q_s (mg/g), β (mol²/kJ), ε (J/mol), R (kJ/mol/K), T (K) ve E (kJ/mol) sırasıyla Langmuir model sabitini, gaz halindeki benzenin denge konsantrasyonunu, maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini, dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, Freundlich model sabitini, adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitini, maksimum adsorpsiyon kapasitesini, adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı sabitini, Polanyi adsorpsiyon potansiyelini, ideal gaz sabitini, mutlak sıcaklığı ve ortalama serbest adsorpsiyon enerjisini tanımlamaktadır [37].

Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesinin denge mekanizmasını değerlendirmek için, izoterm modelleri optimum proses koşulları olan 90 dakika temas süresi, 100 mg adsorbent miktarı, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı giriş konsantrasyonları (5, 10, 15, 20 ve 25 ppm) altında elde edilen deneysel verilere uyduruldu. İzoterm modellerin uydurulan temsili grafiği Şekil 9'da gösterilmektedir. En küçük kareler regresyonu ile hesaplanan izoterm model sabitlerinin ve uydurma verilerinin özeti Tablo 2'de listelenmektedir. Tablo 2 ve Şekil 9 verileri esas alındığında, diğer modellere kıyasla Langmuir modeli deneysel verileri daha iyi tanımlamaktadır. Bu çalışmada, gaz halindeki benzen için 2.12 olarak hesaplanan n değeri (Freundlich model sabiti), adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu işaret etmektedir [38]. Bunun yanı sıra, 1'den büyük n değeri adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu ifade etmektedir [39]. Ayrıca, gaz halindeki benzen için 1.74 kJ/mol olarak hesaplanan E değeri (Dubinin-Radushkevich model sabiti) adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşim mekanizması üzerinden gerçekleştiğini işaret etmektedir [37].



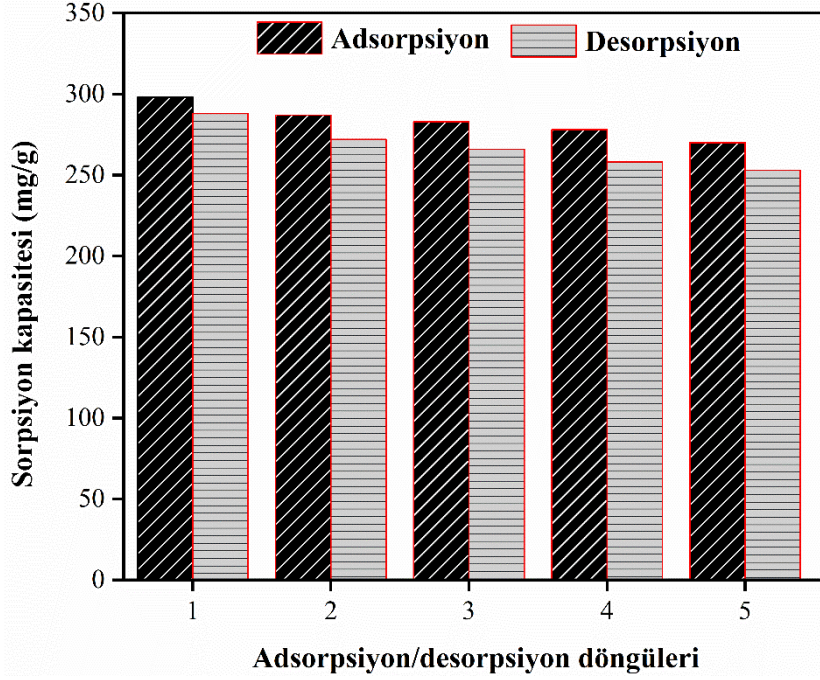
Şekil 9. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için uydurulan izoterm modeller

Tablo 2. Gaz halindeki benzenin manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için lineer olmayan Langmuir, Freundlich and D-R isotherm model sabitlerinin özeti ve bunların uydurma verileri

İzoterm modeller	Parametreler	Değerler
Langmuir	q _{max} (mg/g)	342.70
	K _L (L/mg)	0.14
	R ²	0.998
Fruendlich	K _F [(mg/g) (L/mg) ^{1/n}]	94.23
	n	2.12
	R ²	0.976
D-R	q _s (mg/g)	333.76
	β (mol ² /kJ)	2.32×10 ⁻⁵
	E (kJ/mol)	1.74
	R ²	0.985

3.6. Manyetik Fe₃O₄/DS Nano-Adsorbentin Yeniden Kullanılabilirlik Performansı

Adsorbentler için geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirmesinde, onların sahip olduğu rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği oldukça önemli birer husustur. Ek olarak, pratik uygulamalar ve adsorpsiyon prosesinin maliyeti için en önemli kriter geliştirilen adsorbentlerin sergilediği yeniden kullanım kabiliyetidir. Sentezlenen Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için, beş ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü gerçekleştirildi ve sonuçlar Şekil 10'da sunulmaktadır. Burada, en önemli düşüş ilk döngüden sonra görülürken, sonraki dört döngüde önemli sayılabilecek değişiklikler gözlemlenmedi. Şekil 10'daki bulgularda, Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin, gaz halindeki benzen için beş döngüden sonra %90.61'lik yeniden kullanım verimliliği sürdürdüğü görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen yüksek rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği, Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti ve gaz halindeki benzen arasındaki olası etkileşimlerin van der Waals kuvveti veya π – π etkileşimleri olduğunu işaret etmektedir [40, 41]. Öte yandan, adsorbe edici yüzey üzerinde kalıcı bağların oluşumu ve adsorbe edilen grupların tersinmez bir dönüşümünün gerçekleşmesinin nedeni olarak desorpsiyon/rejenerasyon proseslerinin tamamlanmaması olabilir. Başka bir ifadeyle, desorbe olmayan bazı kimyasal bağlı adsorbatların gözenekleri tıkanması ve böylece kalıntı oluşumuna neden olması muhtemel bir sonuçtur [41, 42]. Bu değerlendirmeler çerçevesinde, inovatif bir şekilde sentezlenen Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti gaz halindeki benzen için mükemmel tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu bulundu, bu da nano-adsorbentin pratik uygulamalarda büyük potansiyele sahip olduğu anlamına gelir.



Şekil 10. Gaz halindeki benzen için manyetik Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin ardışık beş adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra yeniden kullanılabilirliği

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, başarıyla üretilen Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin benzen giderimine karşı adsorpsiyon özellikleri incelendi. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti SEM-EDS, FTIR ve BET analizleri ile karakterize edildi. Benzen giderim sürecinde, benzen başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri değerlendirildi. Optimum değerler olarak belirlenen 90 dakika adsorpsiyon süresi, 15 ppm benzen başlangıç konsantrasyonu, 100 mg adsorbent miktarı ve 25°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi koşullar altında benzen adsorpsiyon kapasitesi 298.15 mg/g olarak bulundu. Bu sonuç, başarıyla üretilen Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin uçucu organik bileşik kirleticilerin giderimindeki uygulama potansiyelini ortaya koymaktadır. Öte yandan, Quasi-birinci-dereceden kinetik modeli takip eden gaz halindeki benzenin Fe₃O₄/DS nano-adsorbenti üzerine adsorpsiyon prosesi fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir. Ayrıca, 1.74 kJ/mol olarak hesaplanan E değeri (Dubinin-Radushkevich model sabiti) adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşim mekanizması üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. Son olarak, beş döngüden sonra, Fe₃O₄/DS nano-adsorbentin %90.61'lik bir yeniden kullanım verimini koruduğu bulundu, bu da nano-adsorbentin pratik uygulamalarda büyük bir potansiyele sahip olduğu anlamına geliyor.

Yazarların Katkısı

Sinan KUTLUAY: Kavramsallaştırma, araştırma, görselleştirme, yazma-inceleme ve düzenleme. Mehmet Şakir ECE: Kavramsallaştırma, araştırma, görselleştirme, yazma-inceleme ve düzenleme. Ömer ŞAHİN: Denetim, gözden geçirme ve araştırma. Zafer KAHRAMAN: Laboratuvar analizleri, literatür tarama. Ferat ÖNAL: Laboratuvar analizleri, literatür tarama. Fesih ATKU: Laboratuvar analizleri, literatür tarama.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Chavadej S., Kiatubolpaiboon W., Rangsunvigit P., Sreethawong T. 2007. A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (1-2): 128-136.
- [2] Batur E., Baytar O., Kutluay S., Horoz S., Şahin Ö. 2021. A comprehensive new study on the removal of pb (ii) from aqueous solution by Şırnak coal-derived char. *Environmental Technology*, 42 (3): 505-520.
- [3] Baytar. O, Şahin Ö., Horoz S., Kutluay S. 2020. High-performance gas-phase adsorption of benzene and toluene on activated carbon: response surface optimization, reusability, equilibrium, kinetic, and competitive adsorption studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (21): 26191-26210.
- [4] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö., Arran A. 2020. Optimization of Process conditions for adsorption of methylene blue on formaldehyde-modified peanut shells using box-behnken experimental design and response surface methodology. *European Journal of Technique*, 10 (1): 131-142.
- [5] Ozkaya M., Cakir E., Gokbayrak Z., Ercan H., Taskin N.. 2006. Morphological and molecular characterization of derik halhali olive (*olea europaea* l.) accessions grown in Derik–Mardin province of Turkey. *Scientia Horticulturae*, 108 (2): 205-209.
- [6] Shendi E.G., Özyay D.S., Özkaya M.T., Üstünel N.F. 2019. Chemical characterization and storage stability of extra virgin olive oil extracted from Derik Halhali cultivar. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 11 (1): 52-58.
- [7] Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M. 2016. A Review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91: 156-173.
- [8] Maleki A., Kamalzare M. 2014. Fe₃O₄@Cellulose composite nanocatalyst: preparation, characterization and application in the synthesis of benzodiazepines. *Catalysis Communications*, 53: 67-71.
- [9] Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M.A., Foul A.A. 2014. Kinetics and equilibrium adsorption of iron (ii), lead (ii), and copper (ii) onto activated carbon prepared from olive stone waste. *Desalination and Water Treatment*, 52 (40-42): 7887-7897.
- [10] Alu'datt M.H., Alli I., Ereifej K., Alhamad M.N., Alsaad A., Rababeh T. 2011. Optimisation and characterisation of various extraction conditions of phenolic compounds and antioxidant activity in olive seeds. *Natural Product Research*, 25 (9): 876-889.
- [11] Cao L., Cheng Z., Yan M., Chen Y. 2019. Anisotropic rubber nanocomposites via magnetic-induced alignment of Fe₃O₄/Cellulose nanocrystals hybrids obtained by templated assembly. *Chemical Engineering Journal*, 363: 203-212.
- [12] De las Nieves Piña M., Rodríguez P., Gutiérrez M.S., Quiñonero D., Morey J., Frontera A. 2018. Adsorption and quantification of volatile organic compounds (VOCs) by using hybrid magnetic nanoparticles. *Chemistry–A European Journal*, 24 (49): 12820-12826.
- [13] Ece M.Ş. 2021. 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: 126231.
- [14] Ece M.Ş., Kutluay S., Şahin Ö., Horoz S. 2020. Development of novel Fe₃O₄/AC@SiO₂@1,4-DAAQ magnetic nanoparticles with outstanding VOC removal capacity: characterization, optimization, reusability, kinetics, and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (48): 21106-21123.
- [15] Kutluay S. 2021. Excellent Adsorptive performance of novel magnetic nano-adsorbent functionalized with 8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic acid for the removal of volatile organic compounds (BTX) vapors. *Fuel*, 287: 119691.
- [16] Low L.E., Tey B.T., Ong B.H., Tang S.Y. 2018. A facile and rapid sonochemical synthesis of monodispersed Fe₃O₄@Cellulose nanocrystal nanocomposites without inert gas protection. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 13 (4): e2209.

- [17] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2): 102947.
- [18] Zhao Z., Wang S., Yang Y., Li X., Li J., Li Z. 2015. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1). *Chemical Engineering Journal*, 259: 79-89.
- [19] Khan N.A., Khan S.U., Ahmed S., Farooqi I.H., Dhingra A., Hussain A., Changani F. 2019. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment: A review. *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, 16 (4): 81-86.
- [20] Azizi A. 2020. Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and its application in preparation of Fe₃O₄/Cellulose magnetic nanocomposite: a suitable proposal for drug delivery systems. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30: 3552–3561.
- [21] De Luna M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.W. 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (4): 646-653.
- [22] Kutluay S., Ece M.Ş., Şahin Ö. 2020. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/AC nanoparticles and its application for the removal of gas-phase toluene by adsorption process. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4 (2): 146-155.
- [23] Şahin Ö., Kutluay S., Horoz S., Ece M.Ş. 2021. 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): 5231-5253.
- [24] Dou B., Hu Q., Li J., Qiao S., Hao Z. 2011. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3): 1615-1624.
- [25] Tsai J.H., Chiang H.M., Huang G.Y., Chiang H.L. 2008. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3): 1183-1191.
- [26] Qian Q., Gong C., Zhang Z., Yuan G. 2015. Removal of VOCs by activated carbon microspheres derived from polymer: a comparative study. *Adsorption*, 21 (4): 333-341.
- [27] Mao H., Huang R., Hashisho Z., Wang S., Chen H., Wang H., Zhou D. 2016. Adsorption of toluene and acetone vapors on microwave-prepared activated carbon from agricultural residues: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Research on Chemical Intermediates*, 42 (4): 3359-3371.
- [28] Ramirez D., Sullivan P.D., Rood M.J., Hay K.J. 2004. Equilibrium adsorption of phenol-, tire-, and coal-derived activated carbons for organic vapors. *Journal of Environmental Engineering*, 130 (3): 231-241.
- [29] Ece M.Ş., Kutluay S., Şahin Ö. 2021. Silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as efficient nano-adsorbents for the improvement of the vapor-phase adsorption of benzene. *International Journal of Chemistry and Technology*, 5 (1): 33 - 41.
- [30] Kutluay S. 2019. Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (4): 1432-1445.
- [31] Freundlich H. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- [32] Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2): 283-291.
- [33] Aziz A., Kim M., Kim S., Kim K.S. 2017. Adsorption and kinetic studies of volatile organic compounds (VOCs) on seed assisted template free ZSM-5 zeolite in air. *Journal of Nanotechnology & Advanced Materials*, 5: 1-9.
- [34] Song G., Zhu X., Chen R., Liao Q., Ding Y.D., Chen L. 2016. An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 283: 175-183.

- [35] Wang Y., Tao H., Yu D., Chang C. 2018. Performance assessment of ordered porous electrospun honeycomb fibers for the removal of atmospheric polar volatile organic compounds. *Nanomaterials*, 8 (5): 350.
- [36] Foo K.Y., Hameed B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1): 2-10.
- [37] Sadeghalvad B., Azadmehr A., Hezarkhani A. 2016. Enhancing adsorptive removal of sulfate by metal layered double hydroxide functionalized quartz-albitophire iron ore waste: preparation, characterization and properties. *RSC Advances*, 6 (72): 67630-67642.
- [38] Wang C., Zhong H., Wu W., Pan C., Wei X., Zhou G., Yang F. 2019. Fe₃O₄@C core-shell carbon hybrid materials as magnetically separable adsorbents for the removal of dibenzothiophene in fuels. *ACS Omega*, 4 (1): 1652-1661.
- [39] Zou W., Gao B., Ok Y.S., Dong L. 2019. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: a critical review. *Chemosphere*, 218: 845-859.
- [40] Gan F., Cheng B., Jin Z., Dai Z., Wang B., Yang L., Jiang X. 2021. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene. *Chemosphere*, 279: 130514.
- [41] Kutluay S., Temel F. 2021. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609: 125848.
- [42] Temel F., Kutluay S. 2020. Investigation of high-performance adsorption for benzene and toluene vapors by calix[4]arene based organosilica (CBOS). *New Journal of Chemistry*, 44 (30): 12949-12961.