
Araştırma Makalesi / Research Article

Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Manyetik Nano-Adsorbentin Sentezlenmesi ve Toluenin Gaz Adsorpsiyonunda Kullanılması

Mehmet Şakir ECE*

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Mardin, Türkiye
ORCID: 0000-0002-9411-314X

Öz

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluenin adsorpsiyonu için nano-teknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe₃O₄'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe₃O₄, önce aktif karbonla, sonra SiO₂ ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pekiyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Toluenin gaz adsorpsiyonunda kullanılan manyetik nano-adsorbent, birlikte çökeltme ve sol-gel yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen manyetik nano-adsorbentin karakterizasyonu ise FTIR ve TGA/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır. MKT ve YYY kullanılarak bulunan 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum adsorpsiyon koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, manyetik Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerinin, toluenin gaz adsorpsiyonunda uygulanabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, MKT, Gaz adsorpsiyonu, YYY, Manyetik nano-adsorbent, Toluen.

Synthesis of Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Magnetic Nano-Adsorbent and Its Use in Gas Adsorption of Toluene

Abstract

This environmental study contributes to the existing toluene adsorption technology by providing a deeper perspective. In this study, nanotechnology was used for the adsorption of toluene which constitutes a vital risk. Although ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) was previously directly bound to Fe₃O₄, this study also covered Fe₃O₄, first with activated carbon, then with SiO₂, then with EDTA, so that synthesis for toluene adsorption was very simple, adsorbent was synthesized, this synthesized nano magnetic adsorbent was applied successfully and efficiently in toluene adsorption. Magnetic nano-adsorbent used in the adsorption of toluene was synthesized by co-precipitation and sol-gel method. Characterization of the synthesized magnetic nano-adsorbent was performed by FTIR and TG/DTA analyzes. Adsorption conditions such as adsorption time, concentration of toluene at the inlet and the adsorption temperature, which play a key role in the adsorption process, were optimized using the Central Composite Design (CCD) approach-based Response Surface Method (RSM). In the experimental design, CCD and RSM has been successfully applied using ANOVA with > 95% confidence level (p<0.05) to develop an approach to better understand the relationship between adsorption conditions and adsorption capacity. The maximum adsorption capacity for toluene was determined as 484.16 mg/g under optimum adsorption conditions such as 53.36 min adsorption time, 18.02 ppm initial concentration and 26.21°C adsorption temperature by using CCD and RSM. The results showed that magnetic Fe₃O₄/AC@ SiO₂ @EDTA nanoparticles can be applied in the gas adsorption of toluene.

Keywords: Nanotechnology, CCD, Gas adsorption, RSM, Magnetic nano-adsorbent, Toluene.

*Sorumlu yazar: sakirece@gmail.com

Geliş Tarihi: 05.08.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

1. Giriş

Nanoteknoloji son yıllarda, çevre araştırmacılarının temel zorluklarını iyileştiren, prosesleri geliştiren/değiştiren, kirleticileri uzaklaştırmak için daha güvenli, daha ucuz ve daha uygun yaklaşımlar sunan en etkili teknoloji olmuştur [1].

Nano manyetik parçacıklar, son derece küçük boyut gibi temel özelliği ile beraber yüksek yüzey alanı-hacim oranı sebebiyle adsorpsiyon çok iyi verimlilik sağlarlar. Nano manyetik parçacıklar, adsorpsiyon çalışmaları için istenilen yapı ve fonksiyonlara sahip malzemeler ve sistemler için geniş bir yelpaze, mükemmel adaylar sağlar. Özellikle demir oksitler (Fe_3O_4 ve Fe_2O_3), manyetik özellikleri sebebiyle büyük ilgi görmüştür. Manyetik alan altında manyetik ayırma gibi avantajlı ayırma tekniği sağlar [2]. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıkları manyetik çekirdekten oluşur. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıklarının yüzeyini işlevselleştiren ve değiştirebilen ve çeşitli uygulamalar için uygun fonksiyonel gruplar bağlayan geniş çapta çalışmalar mevcuttur. Nano manyetik parçacık teknolojisi, adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir yöntemdir. Bu teknolojiye, manyetik parçacıklar, reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir [3]. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıkların aktif karbon (AC) ile kaplama aşağıdaki avantajları sağlar. Birincisi, karbon katmanı Fe_3O_4 morfolojisinin bozulmadan kalmasını ve nano manyetik parçacıkların topaklanmasını engellemeye yararlıdır, ikincisi, karbon katmanı malzemenin elektron iletkenliğini artırır, üçüncüsü, karbon kaplama tabakası, malzemenin yüzeyinde mükemmel kararlılık sağlar [4]. Kabuğu SiO_2 çekirdeği Fe_3O_4 olan nano manyetik parçacıklar, araştırmacıların ilgisini çekmiştir uyandırmıştır. Dışı silika kabuklu çekirdeği demir oksit olan nano manyetik parçacıkları sadece kararlı değil, aynı zamanda uygulamalarda çeşitli yüzey modifikasyonu için malzemeler sağlar [5]. Fe_3O_4 , yüksek afiniteye sahip olduğundan yüzeyini değiştirmek için genellikle bir yüzey aktif madde olarak kullanılır. Bununla beraber Fe_3O_4 , geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptir ve bu yüzden yüzey enerjilerini azaltmak için topaklanma eğilimindedirler. Bu nedenle, manyetik nanopartiküller, içte sterik itmeye neden olmak için yüzey aktif maddelerle kaplanmalıdır [6]. Uçucu organik bileşikler baş ağrısı, göz, burun ve boğaz tahrişi, bulantı, alerjik reaksiyonlar ve hatta kanser gibi olumsuz sağlık etkileri olan başlıca hava kirleticilerdir. Ayrıca, küresel ısınma, stratosferik ozon tabakasının incelmeye, asılı partikül madde ve fotokimyasal smog gibi tehlikeli çevresel sorunlara neden olurlar. Uçucu organik bileşikler arasında toluen, esas olarak otomobillerden, endüstriyel faaliyetlerden, atık sular, boyalardan, yapışkanlardan, yapılan bazı baskı işlemlerinden ve deri tabaklama işlemleri sebebiyle havayı kirletirler. Ayrıca toluen yüksek motilitesi, toksisitesi, kanserojenliği ve teratojenitesi olan bir kimyasaldır. Toluenin havada, besin zincirinde ve yeraltı suyunda birikmesi, hem insanların hem de ekosistemin güvenliğini tehdit etmektedir. WHO 1986 yılında, insan sağlığı üzerindeki kronik etkisinden dolayı toluen konsantrasyonunun 0.2–0.4 ppm’i geçmemesi gerektiğini belirtmiştir. Bu nedenle, hem insan sağlığını ve hem de çevreyi koruma adına toluenin giderilmesi gereklidir [7-10]. Deneysel tasarım, istenen cevapların veya çıktı ölçütlerinin girdi değişkenleri veya faktörler tarafından optimize edildiği bir problemin istatistiksel modellemesi ve sistematik analizi için uygulanır. Ampirik model oluşturma için sayısız deney tasarımlardan biri, öncü süreçlerin geliştirilmesi, yeni ürünlerin tasarım ve formülasyonunun iyileştirilmesi ve performanslarının iyileştirilmesi için belirleyici bir sıralı teknik olarak kabul edilebilecek yanıt yüzey metodolojisidir (RSM). RSM'nin her denemede bir değişkenin geleneksel zaman alan yaklaşımı karşısında en büyük avantajı, değişkenlerin eş zamanlı ve etkileşimi de dahil olmak üzere, seçilen yanıt parametreleri için işlem değişkenlerinin daha hızlı ve daha sistematik olarak araştırılması için gerekli olan deneysel çalışma sayısının azalmasıdır. Merkezi kompozit tasarım (CCD), standart, etkili ve en yaygın kullanılan RSM tasarımıdır. CCD, uyumsuzluğun test edilmesi için makul miktarda bilgi elde etmek için güvenilir bir eğrilik tahmini ile birlikte işlemi bireysel değişkenleri rasyonelleştirilmiş tasarım noktalarının sayısı boyunca bir dizi değerlendirme yapmak için ideal bir yöntemdir [11].

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluen adsorpsiyonu için nanoteknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe_3O_4 'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe_3O_4 , önce aktif karbonla, sonra SiO_2 ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pek iyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Sentezlenen manyetik nano-adsorbent karakterizasyonu ise FTIR ve TG/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli

bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır.

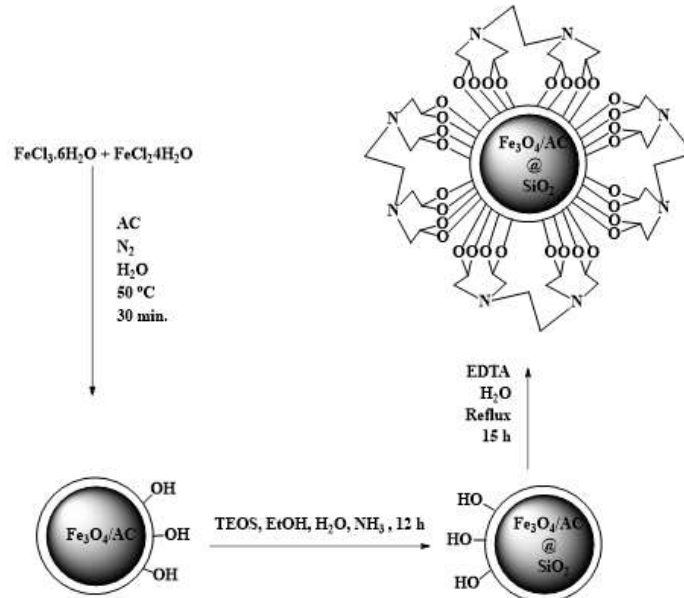
2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Aktif Karbon (AC, Z29C045), Demir (III) Klorür Heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), MERCK Chemical Companies tarafından tedarik edilmiştir. Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Tetraetil ortosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ALFA AESAR Chemical Company'den temin edilmiştir. Amonyak (NH_3) VWR Chemicals'dan satın alınmıştır. Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) SIGMA-ALDRICH Chemical Companies tarafından satın alınmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler analitik saflıktadır. Bu çalışmada kullanılan adsorbat ise analitik derecedeki toluendir (Sigma Aldrich, %99.0).

2.2. Nano-Adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) Sentezi

4 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 2 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 2 : 1$) karışımı, 50 ml deiyonize su içinde dağıtıldı; bunun üzerine bir ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$): (AC) 4: 1 kütle oranı elde edilecek şekilde AC eklendi. 10 dakika sonikasyonu yapılan karışıma, birlikte çökeltme aşaması için pH 11-12 olana kadar 10 ml NH_3 çözeltisi damla damla ilave edildi. Argon gazı atmosferi altında 50°C 'de 30 dakika boyunca karıştırmaya devam edildi. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [12]. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{AC}$, reaksiyon şişesine yerleştirildi ve 50 ml su içinde 10 dakika boyunca 100 ml etil alkol, 30 ml NH_3 ve 4 mmol TEOS ilave edildi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$, sol-gel yöntemiyle kaplandı. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2$, manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [12, 13]. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2$ reaksiyon balonuna aktarıldı ve 10 dakika boyunca 200 ml su içerisinde sonikasyona maruz bırakıldı. Daha sonra üzerine 4 mmol EDTA eklenip 15 saat boyunca 4 mmol geri soğutucu altında refluks edildi. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$ manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [14]. Şekil 1'de manyetik nano-adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) sentez mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1. Manyetik nano-adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) sentezi

2.3. Toluenin Gaz Adsorpsiyonu

Toluenin gaz adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan sistem ve deneysel prosedür, Kutluay ve ark. tarafından yapılan çalışmada detaylı bir şekilde ifade edilen gaz kromatografi yöntemi esas alınarak gerçekleştirilmiştir [15]. Gaz fazı adsorpsiyon deneyleri, 16 cm yüksekliğinde ve 0.9 cm'lik iç çapa sahip bir pyrex-glas reaktörünün sabit bir yatağında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [16]:

$$q_t = \frac{F}{m} \int_0^t (C_{in} - C_{eff}) dt \quad (1)$$

Burada, q_t (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesidir, m (g) adsorbent miktarıdır, F (L.dk^{-1}) gaz akış hızıdır.

2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen parçacıkların yüzey karakteristikleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile aydınlatılmıştır. Manyetik nano-adsorbent oluşumunu ve yüzeye tutturulmuş fonksiyonel grupların miktar farklılıklarının belirlenmesi için TGA ve DTA termogramları yapılmıştır. Deneysel veriler için uygulanan istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon *Design-Expert* paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.5. Deneysel Tasarım

Bu çalışmada, deneysel tasarım kapsamında, adsorpsiyon süresi, girişteki konsantrasyon ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi proses parametreleri ile toluen adsorpsiyon kapasitesi yanıtı arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek amacıyla MKT ve YYY uygulanmıştır. YYY kullanılarak süre (A), konsantrasyon (B) ve sıcaklık (C) bağımsız değişkenleri ile toluen adsorption kapasitesi yanıtı arasındaki ilişki modellendi. Deney tasarımında, merkez noktada 6, faktöriyel ve yıldız noktalarda 1'er tekrarlı olmak üzere toplam 20 deney içeren tasarım oluşturuldu. Bağımsız değişkenlerin tasarım noktalarına ait değerleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Yanıt değişkeni olan toluen adsorpsiyon kapasitesi için bağımsız değişkenlerle (A, B ve C) olan ilişkileri Eşitlik 2 ile verilen kuadratik polinom eşitliği ile temsil edildi. Modelin istatistiksel olarak önem düzeyi %95 güven aralığında F-değeri ($p < 0.05$) ile ölçüldü. Modelin değerlendirmesinde regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj. R^2) ve tahmini regresyon katsayısı (Pred. R^2) parametreleri esas alındı. Deneysel veriler kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen istatistiksel modelin ilgili çalışmaya uygun olup olmadığına ilişkin uygunluk sonuçları, programın hesapladığı p değeri, yeterli hassasiyet (adeq precision), düzeltilmiş ve tahmini regresyon katsayıları (Adj R^2 , Pred R^2) gibi istatistiksel verilere bakılarak değerlendirilir. İstatistiksel olarak elde edilen verilerden, p değerinin 0.05'ten küçük olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, p değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenin yanıt etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu, 0.1'den büyük olması ise değişkenlerin yanıt etkilerinin istatistiksel olarak anlamsız olduğunu gösterir. Ayrıca, yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması, kullanılan modelin tasarım alanı içinde yer alabildiğini ifade etmektedir. Düzeltilmiş regresyon katsayısı ve tahmini regresyon katsayısı değerleri arasındaki farkın 0.2'den daha az olması [(Adj R^2 -Pred R^2)<0.2] ise, modelin uygunluğunu gösteren bir başka kriterdir.

Tablo 1. Bağımsız değişkenli deneysel tasarım seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Sembolü	Merkezi Kompozit Tasarımda Seviyeler				
		$-\alpha$ (-1.682)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.682)
Süre (dk)	A	6.36	20	40	60	73.64
Konsantrasyon (ppm)	B	6.59	10	15	20	23.41
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	C	19.87	25	32.5	40	45.11

Optimizasyon prosesinde, yanıt lineer veya quadratic modeller tarafından seçilen değişkenlerle ilişkilendirilebilir. Quadratic bir model Eşitlik 2 ile verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC + \beta_{AA} A^2 + \beta_{BB} B^2 + \beta_{CC} C^2 \quad (2)$$

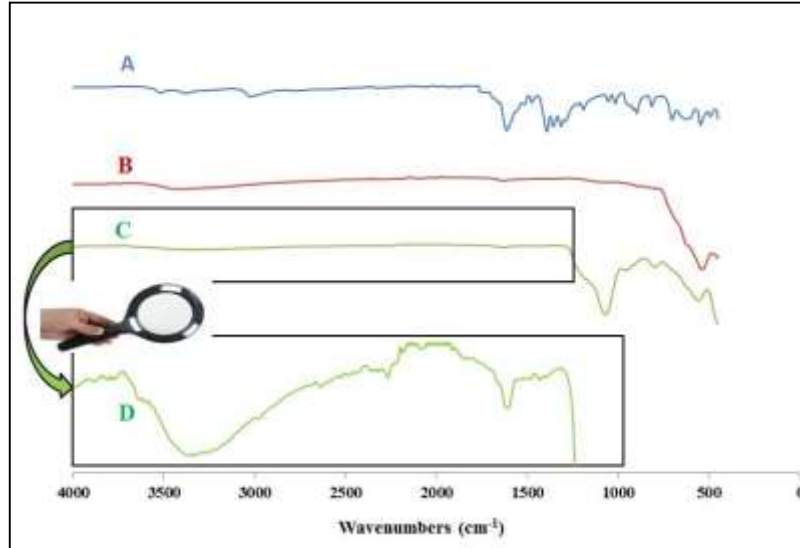
Burada, Y yanıt değişkenini, β ise denklem katsayılarını göstermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Nano-Adsorbentin Karakterizasyonu

Sentezlenen parçacıkların yüzey karakteristikleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile aydınlatılmıştır. Üretilen adsorbentin fonksiyonel grupları 4000-450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur. TGA ve DTA termogramları $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$ nanoparçacıklarının oluşumunu ve yüzeye tutturulmuş fonksiyonel grupların miktar farklılıklarının belirlenmesi için yapılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$ nanoparçacıklarının TGA ve DTA termogramları Şekil 3'te gösterilmiştir.

3.1.1. FT-IR Spektrumu

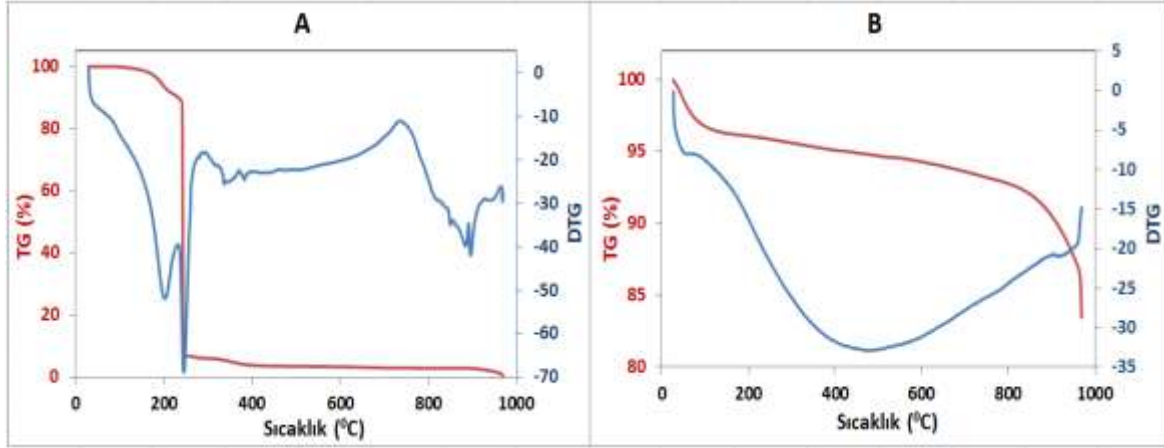


Şekil 2. A) Saf EDTA, B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$, C) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$, D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$ (1000-4000 cm^{-1} aralığında büyütülmüş)

Saf EDTA, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2-A'da saf EDTA'nın FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Şekil 2-B'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ nanopartiküllerin FT-IR Spektrumunda 548 cm^{-1} 'de ölçülen pik değeri Fe-O bağlarının varlığını teyit etmektedir. Bu pik Fe_3O_4 nanopartikülleri için karakteristik piktir. Ayrıca 3450 cm^{-1} ölçülen pik değerleri sırasıyla O-H'a ait gerilme pikini göstermektedir. Şekil 3-C'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@/\text{SiO}_2@/\text{EDTA}$ nanopartikülü için 1084 cm^{-1} karakteristik şiddetli pik Si-O-Si bağlarının varlığını kuvvetle doğrular. Ek olarak, 816 cm^{-1} 'deki tepe noktası, Si-O-Si bağlarının asimetric uzantılarına karşılık gelir. 566 cm^{-1} 'deki bant, Si-O-Fe bağının varlığını onaylar. 980 cm^{-1} 'deki pik, Si-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 3-D'de de, Şekil 3-C'deki spektrum 1000-4000 cm^{-1} aralığında büyütülerek gösterilmiştir. Sırasıyla 1464 cm^{-1} ve 1646 cm^{-1} deki bantlar, C-N bağını göstererek hem EDTA'nın varlığına hem de EDTA'nın başarıyla bağlandığına işaret eder [13, 14].

3.1.2. Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Analizi 25-1000°C aralığında 10°C/dk ısıtma hızında yapılan saf EDTA ve Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerinin TGA ve DTA termogramları Şekil 3'te verilmiştir. EDTA'nın 200-400°C arasındaki bir anda gerçekleşen kütle kaybı ve termal ayrışması Şekil 3-A'da görülmektedir. 200°C'nin altında Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA'nın tarafından adsorbe edilmiş suyun kaybı, yüzeyden emilen organik çözücü ve yüzey hidroksillerinin uzaklaştırılmasından kaynaklandığı Şekil 3-B'de görülmektedir. Ayrıca Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerindeki EDTA'nın saf EDTA'dan daha düşük bir sıcaklıkta ayrışması, EDTA'nın Fe₃O₄/AC@SiO₂ nanopartikülleri ile iyi etkileştiğini ifade etmektedir [14].



Şekil 3. A) Saf EDTA, B) Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA TGA ve DTA termogramları

3.2. Merkezi Kompozit Tasarım ve Yanıt Yüzey Metodu Kullanılarak İstatistiksel Analiz

Deneyisel tasarımda, toluenin gaz adsorpsiyonu için kilit rol oynayan koşulların etkileri istatistiksel olarak analiz edildi ve modellendi. İstatistiksel tasarım, maksimum toluen adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi önemli üç parametre esas alınarak gerçekleştirildi. Gaz adsorpsiyonunda, toluen taşıyıcı olarak kullanılan gaz (N₂) akış hızı 100 L/dk'da sabit tutuldu. Toluene adsorpsiyonu için kullanılan nano-adsorbent miktarı 0.055 g olarak alınmıştır. MKT yaklaşımı ile oluşturulan deney tasarımına göre yapılan deneylerden elde edilen yanıt değişkenlerinin değerleri Tablo 2'de sunulmaktadır.

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte olmak üzere toluen adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için kuadratik model içerisinde ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki ilişki için önerilen kuadratik polinom fonksiyonlarının varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3'te görülmektedir. Bütün yanıt değişkenleri için önerilen model denklemin korelasyon katsayısı (R²) 0.9872 olup 1'e oldukça yakındır. Tablo 2'den görüldüğü gibi, F değeri en yüksek olan değişken 'adsorpsiyon süresi' değişkenidir. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın F değerleri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre olan adsorpsiyon süresi değişmesi adsorpsiyon kapasitesinin önemli oranda değişmesine yol açmaktadır. Tablo 2'de verilen F değerlerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı da görülmektedir. Bu sonuç denklemlerin deneysel verileri temsil etmede gayet başarılı oldukları anlamına gelmektedir. Bütün yanıt değişkenleri için tanımlanan kuadratik denklemlerin p-değerleri önemli düzeyde (p<0.05) olup model denklemlerinin deneysel verileri temsil etmede uygun oldukları anlamına gelmektedir.

Tablo 2. Deneysel tasarım ve sonuçları.

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
Deney no	A: Süre (dk)	B: Konsantrasyon (ppm)	C: Sıcaklık (°C)	Toluen adsorpsiyon kapasitesi, q _t (mg/g)
1	40	6.59	32.5	207
2	40	15	32.5	406
3	20	20	25	328
4	40	15	32.5	406
5	20	10	40	109
6	40	15	32.5	406
7	6.36	15	32.5	132
8	40	15	32.5	406
9	20	10	25	204
10	60	10	25	389
11	60	20	40	369
12	40	15	45.11	295
13	40	15	32.5	406
14	60	10	40	360
15	73.64	15	32.5	427
16	20	20	40	269
17	40	15	19.87	456
18	40	15	32.5	406
19	40	23.41	32.5	412
20	60	20	25	484

Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin varyans analizi (ANOVA).

Kaynak	Sum of Squares	Degree of Freedom (df)	Mean Square	F-değeri	p-değeri	
Model	2.137E+05	9	23741.83	85.71	< 0.0001	Anlamlı
A-Süre	1.034E+05	1	1.034E+05	373.15	< 0.0001	
B-Konsantrasyon	39317.13	1	39317.13	141.93	< 0.0001	
C-Sıcaklık	23687.58	1	23687.58	85.51	< 0.0001	
AB	4050.00	1	4050.00	14.62	0.0034	
AC	12.50	1	12.50	0.0451	0.8360	
BC	312.50	1	312.50	1.13	0.3132	
A ²	29476.10	1	29476.10	106.41	< 0.0001	
B ²	17271.49	1	17271.49	62.35	< 0.0001	
C ²	1835.10	1	1835.10	6.62	0.0277	
Residual	2770.11	10	277.01			
Lack of Fit	2770.11	5	5.02			
Pure Error	0.0000	5	0.0000			
Cor Total	2.164E+05	19				

R²=0.9872, Adj. R²=0.9757, Pred. R²=0.8893, Adeq Precision=30.9804

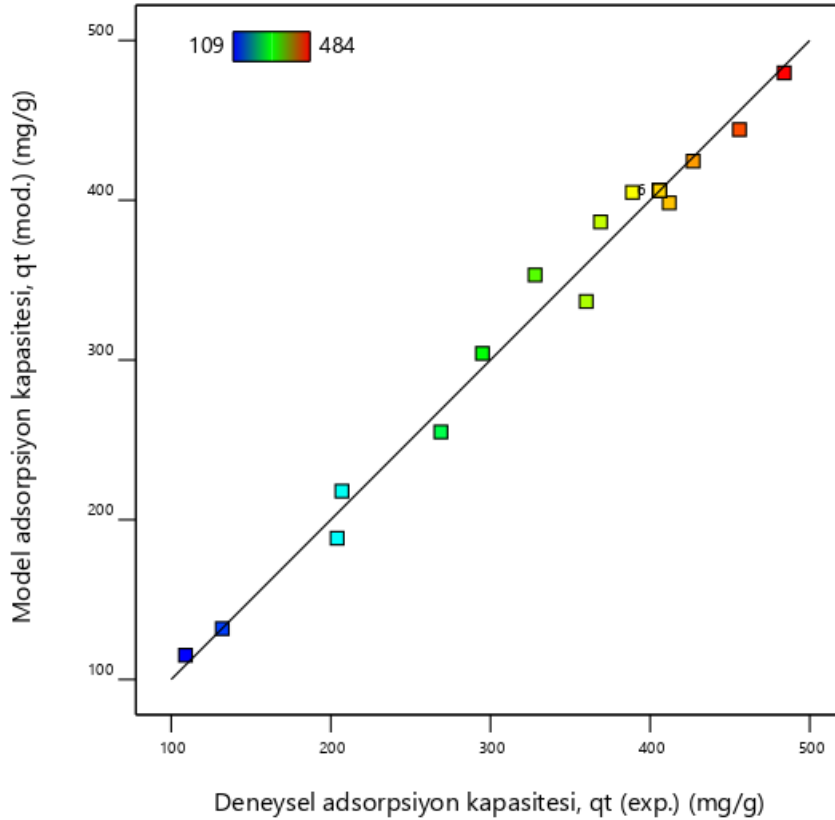
Gaz fazı adsorpsiyon prosesinin, ANOVA sonuçlarına göre quadratic denkleme uyan bir model olduğu önerilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi q_t'nin, süre, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık

parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altındaki değişimini ifade eden model denklem kuadratik model yardımı ile çıkarılmış olup Eşitlik 3'te verildiği gibidir.

$$q_t = 406.08 + 87.00A + 53.66B - 41.65C - 22.50AB + 1.25AC - 6.25BC - 45.23A^2 - 34.62B^2 - 11.28C^2 \quad (3)$$

Eşitlikte, q_t (mg/g) prosesin yanıtı olan toluenin adsorpsiyon kapasitesini, A, B ve C ise daha önce de belirtildiği üzere bağımsız değişkenleri ifade etmektedir.

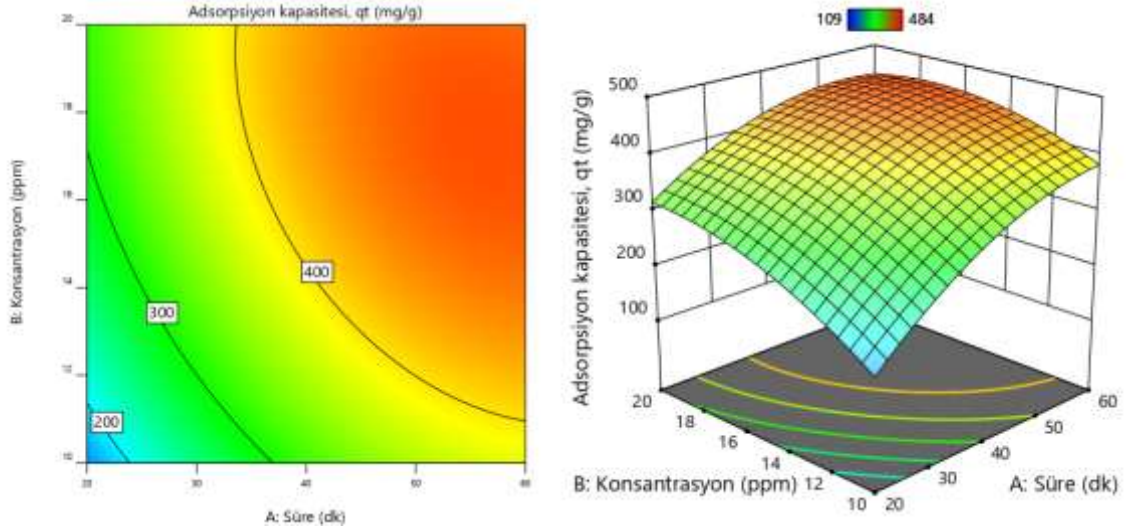
Bu modelin geçerliliğini göstermek için, $q_{t(\text{exp})}$ ve $q_{t(\text{mod})}$ sırasıyla deneysel ve modele göre belirlenen toluen adsorpsiyon kapasiteleri sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil 4). Şekil 4'ten, kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, nano-adsorbent ile toluenin gaz adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 3'te verilen model denklemin güvenle kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 4. Toluenin gaz adsorpsiyon kapasitesi için öngörülen değerlere karşı gerçek değerler grafiği.

3.2.1. Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

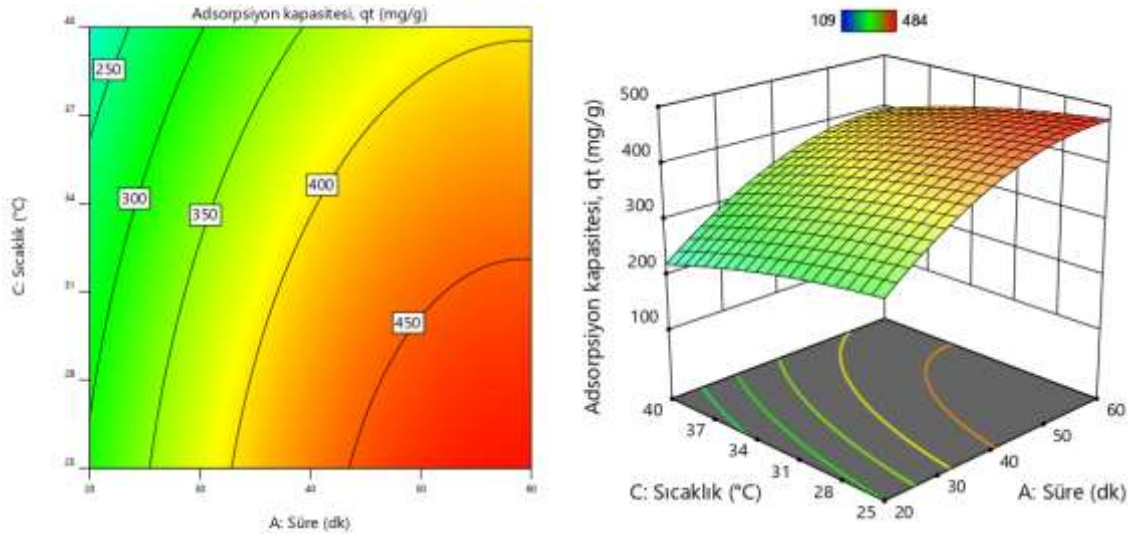
Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten görüleceği gibi artan adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin süreye ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Adsorpsiyon kapasitesine süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.2.2. Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

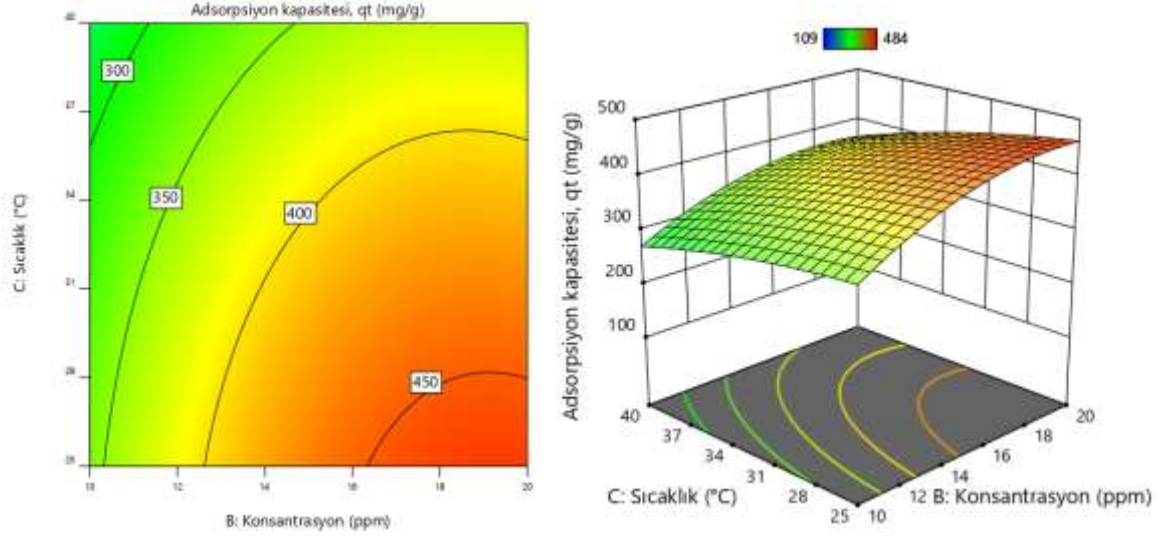
Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği gibi, adsorpsiyon kapasitesinin artan adsorpsiyon süresi ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin hem süreye hem de sıcaklığa bağlı olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 6. Adsorpsiyon kapasitesine süre ve sıcaklık etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.2.3. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

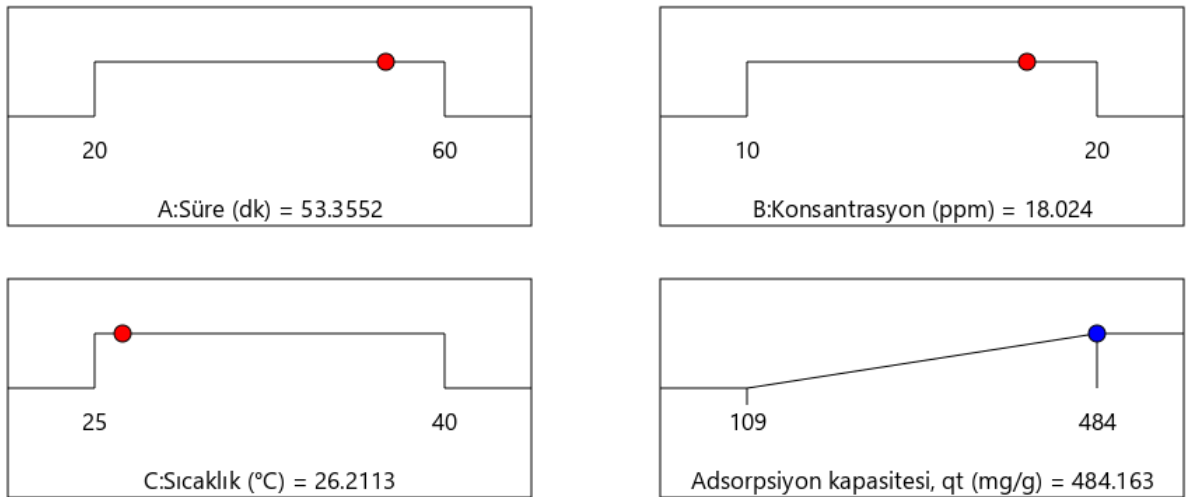
Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüleceği gibi, adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin hem başlangıç konsantrasyonuna hem de sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.3. Toluen adsorpsiyon kapasiteleri için proses parametrelerinin optimizasyonu

Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon prosesinin temel amacı, toluen için maksimum gaz adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin elde edildiği deneysel değişken seviyelerinin bir kombinasyonunu bulmaktır. Nano-adsorbent kullanılarak yürütülen adsorpsiyon prosesinde, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak amacıyla merkezi kompozit tasarım metodu etkili bir araç olarak uygulanarak optimum parametrelerin numerik değerleri belirlenmiştir (Şekil 8). Belirlenen 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum proses koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak bulunmuştur. Bu parametrelerin tamamen arzu edilen veya ideal yanıt değerlerini temsil eden desirability (arzu edilebilirlik faktörü) 0.997 olarak bulundu [17]. Ayrıca, belirlenen optimum proses parametreleri için doğrulama deneyleri yapılmış ve seçilen optimum şartlar altında, toluen için adsorpsiyon kapasitesi 483.05 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuç değerlendirildiğinde, önerilen model çıktısının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tamamen uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 8. Toluenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi için merkezi kompozit İstatistik metodu kullanılarak tasarlanmış optimum proses parametreleri.

4. Sonuçlar

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluenin adsorpsiyonu için nano-teknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe_3O_4 'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe_3O_4 , önce aktif karbonla, sonra SiO_2 ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pekiyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Toluenin gaz adsorpsiyonunda kullanılan manyetik nano-adsorbent, birlikte çökeltme ve sol-gel yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen manyetik nano-adsorbentin karakterizasyonu ise FTIR ve TG/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır. MKT ve YYY kullanılarak bulunan 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum adsorpsiyon koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, manyetik $Fe_3O_4/AC@SiO_2@EDTA$ nanopartiküllerinin, toluenin gaz adsorpsiyonunda uygulanabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışmayı maddi yönden destekleyen Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje no: MAÜ.BAP.18.SHMYO.030) teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Çalışmanın tasarlanmasında, deneylerin yapılması ve yorumlanması %100 yazarın kendisine aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Maham M., Nasrollahzadeh M., Sajadi SM., Nekoei M. 2017. Biosynthesis of Ag/reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 using Lotus garcinii leaf extract and its application as a recyclable nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. Journal of colloid and interface science, 497: 33-42.
- [2] Abdollahi F., Pirisedigh A., Abbasinazari M., Mohammad-Alizadeh A., Azizian H. 2016. Synthesis of novel amino-coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticle functionalized with ciprofloxacin (AF- Fe_3O_4 -NP@ cpf) and study of its effect on Cu (II) and Ni (II) adsorption. Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics, 14 (2): 50-58.
- [3] Dung DTK., Hai TH., Long BD., Truc PN. 2009. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles with chitosan coating. Proc. Journal of Physics: Conference Series, 187: 012036, IOP Publishing.
- [4] Wu Q., Zhao R., Liu W., Zhang X., Shen X., Li W., Diao G., Chen M. 2017. In-depth nanocrystallization enhanced Li-ions batteries performance with nitrogen-doped carbon coated Fe_3O_4 yolk-shell nanocapsules. Journal of Power Sources, 344: 74-84.

- [5] Baby TT., Ramaprabhu S. 2010. SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor. *Talanta*, 80: 2016-2022.
- [6] Yang K., Peng H., Wen Y., Li N. 2010. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied surface science*, 256: 3093-3097.
- [7] Kumar M., Giri BS., Kim K-H., Singh RP., Rene ER. 2019. Performance of a biofilter with compost and activated carbon based packing material for gas-phase toluene removal under extremely high loading rates. *Bioresource technology*, 285: 121317.
- [8] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of gas-phase toluene onto char produced from almond shells. *Research on Engineering Structures & Materials*, 5 (3): 279-298.
- [9] Ryu HW., Song MY., Park JS., Kim JM., Jung S-C. 2019. Removal of toluene using ozone at room temperature over mesoporous Mn/Al₂O₃ catalysts. *Environmental research*, 172: 649-657.
- [10] Xu P., Wei Y., Cheng N., Li S., Li W., Guo T., Wang X. 2019. Evaluation on the removal performance of dichloromethane and toluene from waste gases using an airlift packing reactor. *Journal of hazardous materials*, 366: 105-113.
- [11] Ghelich R., Jahannama MR., Abdizadeh H., Torknik FS., Vaezi MR. 2019. Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB₂-based composite nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, 166: 527-541.
- [12] Qu S., Wang J., Kong J., Yang P., Chen G. 2007. Magnetic loading of carbon nanotube/nano-Fe₃O₄ composite for electrochemical sensing. *Talanta*, 71: 1096-1102.
- [13] Tural S., Ece MŞ., Tural B. 2018. 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: 245-252.
- [14] Mostafalu R., Kaboudin B., Kazemi F., Yokomatsu T. 2014. N-arylation of amines: C–N coupling of amines with arylboronic acids using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles-supported EDTA–Cu (ii) complex in water. *RSC Advances*, 4: 49273-49279.
- [15] 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 *elaegnus angustifolia* seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7: 102947.
- [16] 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.
- [17] Pimenta CD., Silva MB., de Morais Campos RL., de Campos Junior WR. 2018. Desirability and design of experiments applied to the optimization of the reduction of decarburization of the process heat treatment for steel wire SAE 51B35. *American Journal of Theoretical and Applied Statistics*, 7: 35-44.