



IV. INSAC

International Natural and Engineering Sciences Congress

October 11-13, 2019



insac

ISBN: 978-605-7749-48-2

Publication Date
October 22, 2019

Proceedings Book

p-ter-Bütikaliks[4]arenin Gaz Fazındaki Benzen Adsorpsiyon
Kapasitesinin İncelenmesi (Farabi TEMEL, Sinan KUTLUAY, Orhan BAYTAR, Mustafa
TABAKCI, Ömer ŞAHİN)

***p*-ter-Bütikaliks[4]arenin Gaz Fazındaki Benzen Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi**

Farabi TEMEL¹, Sinan KUTLUAY², Orhan BAYTAR³, Mustafa TABAKCI⁴, Ömer ŞAHİN⁵

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: ftemel@ktun.edu.tr

²Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: kutluays2012@gmail.com

³Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: baytarorhan@gmail.com

⁴Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: mtabakci@ktun.edu.tr

⁵Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: omersahin@siirt.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, adsorbent olarak *p*-ter-bütikaliks[4]aren hazırlanarak gaz fazındaki benzen adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Daha sonra, adsorpsiyon prosesini en çok etkileyen, adsorpsiyon süresi (40-80 dk.), başlangıç konsantrasyonu (8-18 ppm) ve sıcaklık (25-35°C) gibi parametrelerin deneysel tasarımı ve optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı ve Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM) uygulanmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı ve YYM, optimum proses parametrelerini belirlemek için adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere, >%95 güven düzeyi ($p < 0,05$) ile varyans analizi (ANOVA) kullanılarak başarıyla uygulanmıştır. Çıktı yanıtını tahmin etmek için YYM tarafından bir ampirik model geliştirilmiştir. ANOVA, yüksek bir regresyon katsayısı değeri ($R^2 = 0,9988$) göstermiş ve regresyon modelinin tatmin edici öngörüsü türetilmiştir. Çok değişkenli deney tasarımı ile tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 79,30 dk. adsorpsiyon süresi, 17,84 ppm başlangıç konsantrasyonu, 25,28°C adsorpsiyon sıcaklığı olan optimum proses koşulları altında elde edilmiştir. Box-Behnken tasarım temelli YYM kullanılarak belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları altında, benzen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 130,49 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, benzen, Box-Behnken deneysel tasarım, *p*-ter-kaliks[4]aren, yanıt yüzey metodu.

Giriş

Endüstrideki birçok gelişme, birçok yeni ürün ve hizmeti beraberinde getirmiştir. Bu gelişmeler sadece faydalı teknolojiler üretmesine rağmen, ne yazık ki daha fazla kimyasal kullanımına da neden olmaktadır. Herkesin bildiği gibi, birçok proses, atmosfere salındığında insan sağlığına ve çevreye yeterince zararlı olan kimyasalların kullanımı ve üretimiyle doğrudan ilintilidir. Uçucu organik bileşiklere (UOB'lere) düşük konsantrasyonlarda bile maruz kalmak insan sağlığı üzerine olumsuz etkilere neden olabilir [1]. UOB'ler arasında, benzen, düşük konsantrasyonlarda dahi kanserojen etki gösterilmesi açısından en tehlikeli organik bileşiklerden biri olarak sınıflandırılmaktadır. Benzen, kimya endüstrisinde hammadde ve çözücü olarak yaygın kullanımı nedeniyle çevreye kolayca salınabilmektedir [2].

Kaliksarenler, neredeyse sınırsız türevlendirilme potansiyeli ve kendisine has üç boyutlu yapısı sayesinde olağanüstü moleküler algılama olanakları olan makrosiklik moleküllerden biridir [3]. Kaliksarenler, *p*-tert-bütülfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu kolayca elde edilebilir [4]. Kaliksarenler, hidrojen bağı yapabilme kabiliyetleri ve sahip oldukları boşluklu yapıları sayesinde gaz moleküllerini tutabilmelerinden dolayı gaz algılama çalışmalarında ümit verici malzemeler haline gelmiştir [5, 6].

Bu çalışmada, hayati risk oluşturan benzenin gaz adsorpsiyonu için literatürdeki metotlara göre *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği hazırlanmış ve bu bileşik adsorbent olarak benzen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı temelli Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, Box-Behnken tasarım ve YYM, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır.

MATERYAL VE METOT

➤ Adsorbentin sentezlenmesi

Toluenin gaz fazı adsorpsiyon uygulamasında kullanılan adsorbent, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile literatürde belirtilen yöntemle sentezlendi ve yapısı doğrulandı [7].

➤ Gaz adsorpsiyon prosesi

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 gerçekleştirildi [8]. Adsorpsiyon deneyleri, 16 cm yüksekliğinde ve 0,9 cm'lik iç çapa sahip bir pyrex-glas reaktörünün sabit bir yatağında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirildi. Deneylerdeki analizler üç kez gerçekleştirilerek, iyi bir tekrarlanabilirlik özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 1) kullanılarak hesaplandı [8]:

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

Burada, q_t (mg g⁻¹), adsorpsiyon kapasitesini, m (g) adsorbent miktarını, F (L dk⁻¹) ise gaz akış hızını ifade etmektedir. C_{in} (ppm) ve C_{eff} (ppm), sırasıyla adsorpsiyon sisteminin giriş (adsorpsiyon öncesi) ve çıkışındaki (adsorpsiyon sonrası) gaz fazı toluen konsantrasyonlarını göstermektedir.

➤ Deneysel tasarım

Yanıt yüzey metodu kullanılarak adsorpsiyon süresi (A=X₁), başlangıç konsantrasyonu (B=X₂) ve sıcaklık (C=X₃) bağımsız değişkenleri ile adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) yanıtı arasındaki ilişki modellendi. Deney tasarımında Box-Behnken yaklaşımı kullanıldı. Bağımsız değişkenlerin tasarım noktalarına ait değerleri Tablo 1'de verildi.

Tablo 1. Box-Behnken deneysel tasarım için prosesin bağımsız değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Sembol	Bağımsız değişkenlerin seviyeleri		
		-1	0	+1
Adsorpsiyon süresi (dk.)	X ₁	40	60	80
Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	X ₂	8	13	18
Sıcaklık (°C)	X ₃	25	30	35

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Kaliksarenler, kendine has üç boyutlu yapıları sayesinde nötral moleküller, katyon ve anyonlar, biyolojik moleküller ve UOB'lerin tanınması yada algılanması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, en tehlikeli organik kirleticilerden biri olan benzenin gaz-fazı adsorpsiyonu için *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevi literatürde belirtilen yöntemle sentezlenerek yapısı ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir [7]. Daha sonra, adsorpsiyon prosesini en çok etkileyen; adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin deneysel tasarımı ve optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı ve YYM uygulanmıştır. Bu amaçla, Box-Behnken yaklaşımı ile oluşturulan deney tasarımına göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Gaz-fazı benzen adsorpsiyonu için elde edilen modelin doğruluğunu kontrol etmek için varyans analizi (ANOVA) gibi bazı istatistiksel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin, ANOVA sonuçlarına göre ikinci dereceden (quadratic) eşitliğe uyan bir model olduğu önerilmiştir. Yanıt değişkeni ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki için Box-Behnken yaklaşımı ile önerilen ikinci derece polinom fonksiyonunun ANOVA sonuçları Tablo 3’te verilmiştir. Buna göre, gaz fazındaki benzenin adsorpsiyon kapasitesi ANOVA sonuçları ile belirlenen modelin 451,90 olan *F* değerinin anlamlı olduğu görülmüştür. Ayrıca, modelin *p* değerinin 0,05’ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu, 0,1’den büyük olması ise anlamsız olduğunu ifade etmektedir. Buna göre, gaz fazındaki benzen çalışmasından elde edilen modele göre *p* değerlerinin 0,1’den küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermiştir. Gaz fazındaki benzen adsorpsiyonu için 0,9966 olan $R^2_{tahmini}$ değeri ile 0.9804 olan $R^2_{düzeltilmiş}$ değeri arasında 0,2’den daha az bir fark olması nedeniyle oldukça iyi bir uyum söz konusudur. Bu sonuç, modelin yüksek hassasiyet ve güvenilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, 57,394 olan yeterli hassasiyet değeri de tüm sonuçları desteklemektedir [9].

Tablo 2. Box-Behnken deneysel tasarım ve sonuçları

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
Deney no	A:Süre (dk)	B:Konsantrasyon (ppm)	C:Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
1	40	8	30	16,36
2	60	13	30	49,77
3	80	13	25	128,84
4	80	13	35	117,92
5	60	18	25	56,65
6	60	13	30	49,76
7	60	8	35	38,89
8	60	8	25	45,61
9	80	8	30	120,36
10	40	13	35	18,59
11	60	18	35	52,47
12	40	18	30	20,13
13	80	18	30	130,49
14	40	13	25	23,67
15	60	13	30	49,78

Deneyel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Gaz fazı adsorpsiyon prosesinin, ANOVA sonuçlarına göre ikinci dereceden eşitliğe 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 eşitliği ikinci dereceden model yardımı ile çıkarılmış olup aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 2) verildiği gibidir:

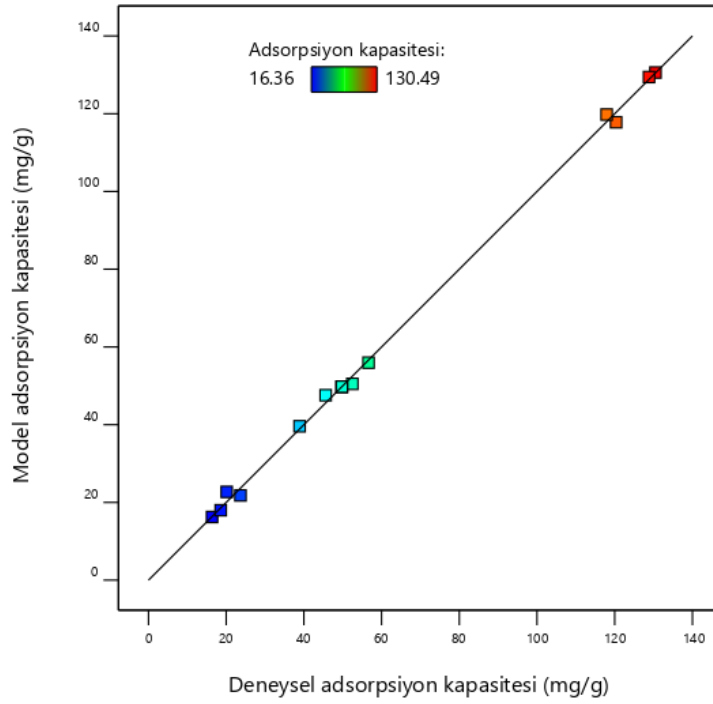
$$q_t = 49,8 + 52,4A + 4,8B - 3,4C + 1,6AB - 1,5AC + 0,6BC + 22,9A^2 - 0,9B^2 - 0,5C^2 \quad (2)$$

Eşitlikte, q_t [mg/g] prosesin yanıtı olan benzenin adsorpsiyon kapasitesini, A, B ve C ise daha önce Tablo 2'de 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 benzen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) sonuçları karşılaştırılmıştır. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasite sonuçlarına göre önerilen modelin deneysel verileri önemli derecede temsil ettiği söylenebilir (Şekil 1).

Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler toplamı	F-değeri	p-değeri	
Model	24214,58	9	2690,51	451,90	< 0,0001	anamlı
A-Süre (dk)	21930,46	1	21930,46	3683,48	< 0,0001	
B-Konsantrasyon (ppm)	185,47	1	185,47	31,15	0,0025	
C-Sıcaklık (°C)	90,45	1	90,45	15,19	0,0114	
AB	10,11	1	10,11	1,70	0,2493	
AC	8,53	1	8,53	1,43	0,2851	
BC	1,61	1	1,61	0,2709	0,6249	
A²	1946,02	1	1946,02	326,86	< 0,0001	
B²	2,94	1	2,94	0,4940	0,5135	
C²	0,8243	1	0,8243	0,1385	0,7251	
Kalıntı	29,77	5	5,95			
Model uygunsuzluğu	29,77	3	9,92	99228,33	< 0,0001	anamlı
Saf Hata	0,0002	2	0,0001			
Toplam	24244,34	14				

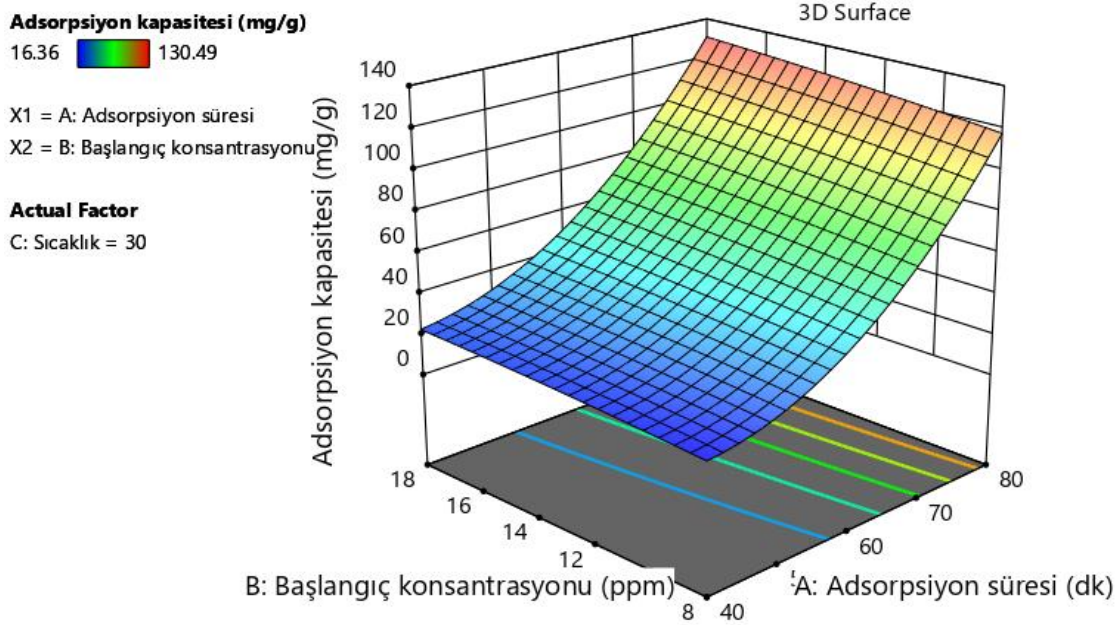
$R^2=0,9988$, $R^2_{\text{düzeltilmiş}}=0,9966$, $R^2_{\text{tahmini}}=0,9804$, yeterli hassasiyet (Adeq precision)=57,394



Şekil 1. Deneyel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

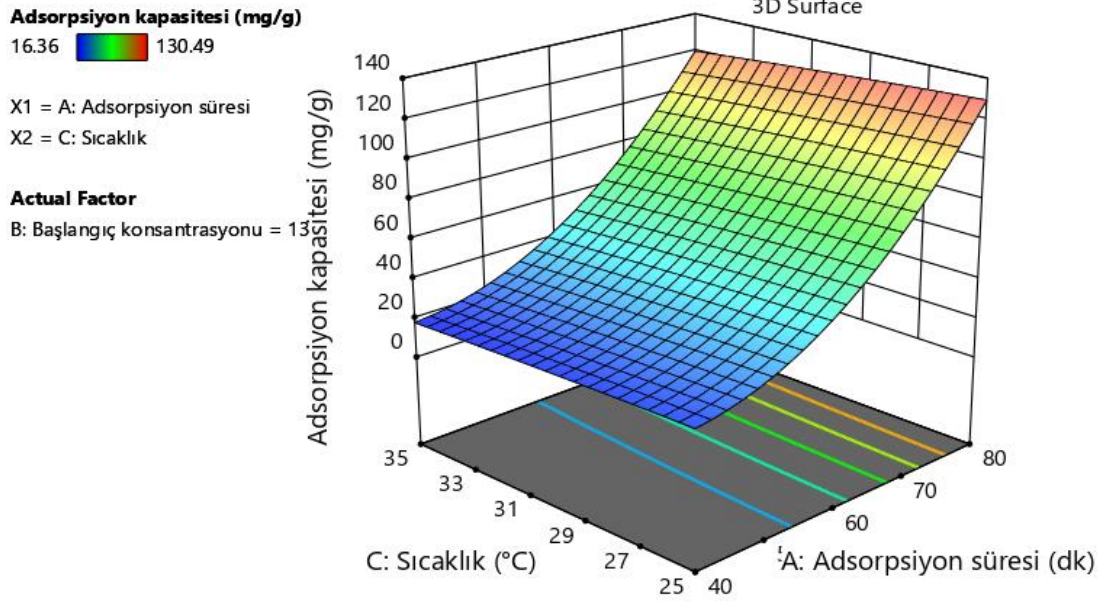
Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü üzere, artan adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin süreye ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,25 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)

Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

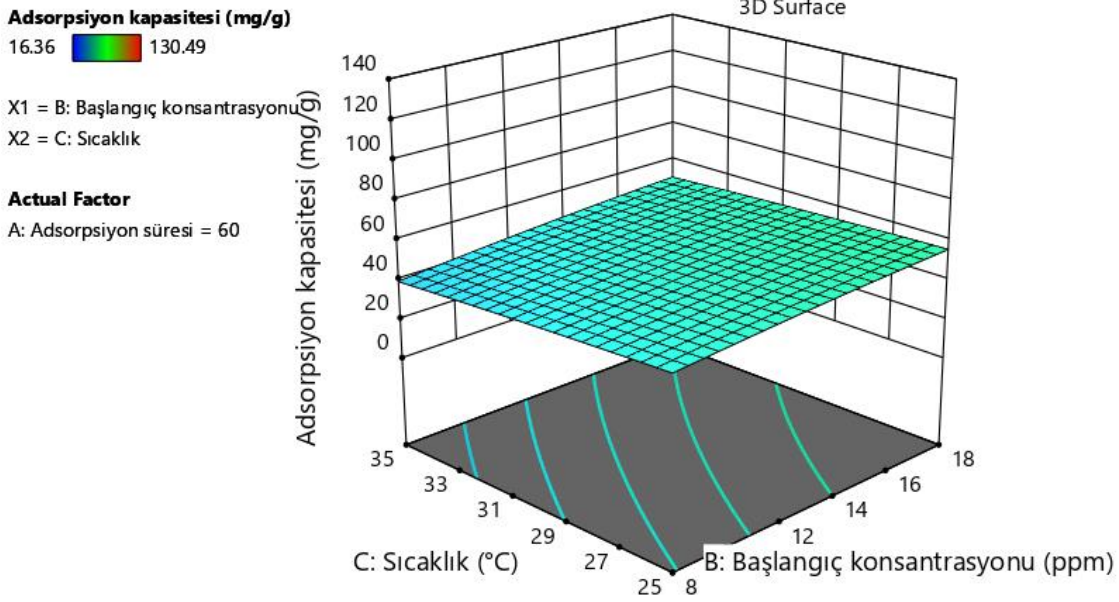
Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te, adsorpsiyon kapasitesinin artan adsorpsiyon süresi ile birlikte arttığı, sıcaklık artışı ile birlikte ise düştüğü görülmektedir. Bu sonuç, hem adsorpsiyon süresi hem de sıcaklığın benzenin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediğini açıkça göstermektedir.



Şekil 3. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve sıcaklığın etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,25 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)

Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

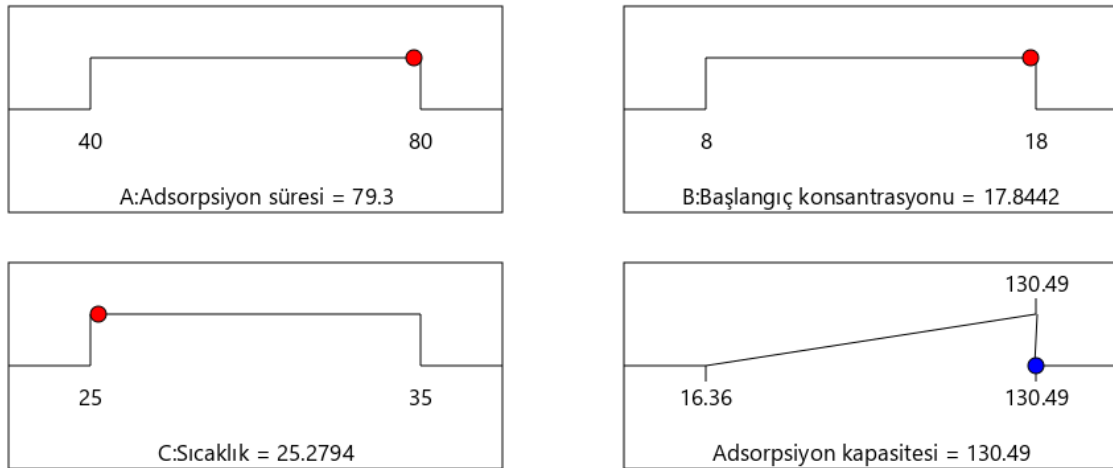
Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın benzenin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü üzere, adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin hem başlangıç konsantrasyonuna hem de sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesine; başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,25 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi için proses parametrelerinin optimizasyonu

Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon prosesinin temel amacı, benzen için maksimum gaz adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin elde edildiği deneysel değişken seviyelerinin bir kombinasyonunu bulmaktır.



Şekil 5. Adsorpsiyon prosesinin optimum parametreleri

Gaz adsorpsiyon prosesinde, benzen için *p-ter*-bütikaliks[4]arenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak amacıyla Box-Behnken tasarım metodu etkili bir araç olarak uygulanarak optimum parametrelerin nümerik değerleri belirlenmiştir (Şekil 5). Belirlenen optimum proses koşulları altında, benzen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 129,87 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç esas alındığında, önerilen model çıktısının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tamamen uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin gaz fazındaki benzen adsorpsiyon kapasitesi incelendi. Bu amaçla, adsorpsiyon prosesini en çok etkileyen; adsorpsiyon süresi (40-80 dk.), başlangıç konsantrasyonu (8-18 ppm) ve sıcaklık (25-35°C) gibi parametrelerin deneysel tasarımı ve optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı ve YYM kullanıldı. Box-Behnken deneysel tasarım yaklaşımı ve YYM, optimum proses parametrelerini belirlemek ve adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere >%95 güven düzeyi ($p < 0,05$) ile ANOVA kullanılarak başarıyla uygulandı. Çıktı yanıtını tahmin etmek için YYM tarafından bir ampirik model geliştirildi. ANOVA, yüksek bir regresyon katsayısı değeri ($R^2=0,9988$) gösterdi. Çok değişkenli deney tasarımı ile tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 79,3 dk. adsorpsiyon süresi, 17,84 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 25,28°C adsorpsiyon sıcaklığı olan optimum proses koşullar altında belirlendi. Box-Behnken tasarım temelli YYM kullanılarak belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları altında, benzen uçucu organik bileşiği için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 130,49 mg/g olarak belirlendi.

Kaynaklar

- [1] Arshad, S., Salleh, M. M., Yahaya, M. (2008). Quartz crystal microbalance gas sensor for detection of volatile organic compounds using titanium dioxide coated with dye-porphyrin, Solid State Science & Technology, 16, 75-84.
- [2] Hindarso, H., Ismajji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, Indraswati, N. (2001). Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon, Journal of Chemical & Engineering Data 46, 788–791.
- [3] Temel, F., Erdemir, S., Ozcelik, E., Tabakci, B., Tabakci, M. (2019). Rapid and real-time detection of arginine enantiomers by QCM sensor having a Calix[4]arene receptor bearing asymmetric centers, Talanta, 204, 172-181.
- [4] Ozcelik, E., Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Tabakci, M. (2019). QCM sensors coated with calix[4]arenes bearing sensitive chiral moieties for chiral discrimination of 1-phenylethylamine enantiomers, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 95, 35-48.
- [5] Temel, F., M, Tabakci. (2016). Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOCemissions: methylene chloride sensing studies, Talanta, 153, 221–227.
- [6] Temel, F., Ozcelik, E., Ture, A.G., Tabakci, M. (2017). Sensing abilities of functionalized calix[4]arene coated QCM sensors towards volatile organic compounds in aqueous media, Applied Surface Science, 412, 238-251.
- [7] Gutsche, C. D. ve Iqbal, M. (1990). *p-tert*-butylcalix[4]arene, Organic Syntheses, 68, 234.
- [8] Kutluay, S., Baytar O., Sahin O. (2019). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of toluene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2), 102947.
- [9] Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Akpınar, M., Tabakci, M. (2019). Selective chiral recognition of alanine enantiomers by chiral calix[4]arene coated quartz crystal microbalance sensors, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 411, 2675-2685.