IV. INSAC

International Natural and Engineering Sciences Congress

October 11-13, 2019

ISBN: 978-605-7749-48-2

Publication Date
October 22, 2019

Proceedings Book

GCRIS

Toluenin p-ter-Bütilkaliks[4]aren Üzerine Adsorpsiyonunda Merkezi Kompozit Tasarımın Uygulanması (Sinan KUTLUAY, Farabi TEMEL, Orhan BAYTAR, Ömer ŞAHİN, Mustafa TABAKCI)

Toluenin *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren Üzerine Adsorpsiyonunda Merkezi Kompozit Tasarımın Uygulanması

Sinan KUTLUAY[1], Farabi TEMEL[2], Orhan BAYTAR[3], Ömer ŞAHİN[4], Mustafa TABAKCI[5]
[1]*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: kutluays2012@gmail.com*
[2]*Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: ftemel@ktun.edu.tr*
[3]*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: baytarorhan@gmail.com*
[4]*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: omersahin@siirt.edu.tr*
[5]*Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, E-mail: mtabakci@ktun.edu.tr*

Özet: *Bu çalışmada, adsorbent olarak p-ter-bütilkaliks[4]aren kullanılarak toluene karşı gaz adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, merkezi kompozit tasarım (MKT) temelli Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM) uygulanarak, adsorpsiyon prosesi üzerine önemli derecede etkisi bulunan adsorpsiyon süresi (30-70 dk.), başlangıç konsantrasyonu (10-15 ppm) ve sıcaklık (25-40°C) gibi adsorpsiyon koşullarının deneysel tasarımı ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. MKT temelli YYM, 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 ($R^2=0,9996$) ile regresyon modelinin tatmin edici öngörüsü türetilmiştir. Çok değişkenli deney tasarımı ile tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum proses koşulları; 69,88 dk. adsorpsiyon süresi, 14,95 ppm başlangıç konsantrasyonu, 28,73°C adsorpsiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. MKT temelli YYM kullanılarak bulunan optimum adsorpsiyon koşulları altında, gaz fazındaki toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 148,46 mg/g olarak tespit edilmiştir.*

Anahtar Kelimeler: *Gaz adsorpsiyonu, merkezi kompozit tasarım, p-ter-kaliks[4]aren, toluen, yanıt yüzeyi metodu.*

Giriş

Teknolojik ve endüstriyel alandaki ilerlemeler yeni ürün ve hizmet sağlamış olmasına rağmen organik kirliliğin artışına da sebep olmuştur. Bilindiği üzere, organik kirliliğin çevre sağlığı açısında hayati önemi vardır. Bu nedenle, bu kirliliğe sebep olan bileşiklerin çevreye salınma konsantrasyonları birçok ülkede yasal zorunluluklarla sınırlandırılmıştır. Bu bileşikler arasında, organik kirleticilerin bir grubu olan uçucu organik bileşikler (UOB'ler) kolayca atmosfere salınmaktadır. Kozmetik, gıda ve petrokimya sektörü gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Önemli organik bileşiklerden biri olan toluenin, çevreye salınmasına neden olacak olası kaynakları; bitki örtüsü, bakteri, petrol ve endüstriyel uygulamalar olarak sınıflandırılabilir [2].

Sentetik makro moleküller arasında, kaliksarenler, taç eterler ve siklodekstrinlerin yanı sıra önemli bir sınıfı temsil etmektedirler. Son zamanlarda, modifikasyon ve hazırlanışlarındaki basitlikleri nedeniyle konuk-konak kimyasındaki birçok uygulamada ilgi odağı olmuştur [3]. Kaliksarenler, *p-tert*-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu kolayca elde edilebilirler [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 literatürdeki metotlara göre *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin hazırlanması ve en önemli UOB'lerden biri olan toluene karşı adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, bu çalışma ile ilk kez, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren üzerine gaz-fazı toluen adsorpsiyonu prosesinde kilit rol oynayan parametreleri optimize etmek amacıyla Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşıma dayalı Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM) kullanılmıştır.

MATERYAL VE METOT

➢ Adsorbentin sentezlenmesi

Toluenin gaz fazı adsorpsiyon uygulamasında adsorbent olarak kullanılan *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 sağlandığı görüldü.. 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=X_1), başlangıç konsantrasyonu (B=X_2) ve sıcaklık (C=X_3) 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. Prosesin ağımsız değişkenleri ve seviyeleri (3 faktör, 3 merkezi nokta).

Bağımsız değişkenler	Sembol	Merkezi kompozit tasarımdaki seviyeler				
		-α (-1,682)	-1	0	+1	+α (+1,682)
Adsorpsiyon süresi (dk.)	A	16,36	30	50	70	83,64
Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B	8,30	10	12,5	15	16,70
Sıcaklık (°C)	C	19,87	25	32,5	40	45,11

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 önemli UOB'lerden biri olan toluenin gaz-fazı adsorpsiyonu için *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevi literatürde belirtilen yöntemle sentezlenerek yapısı ^{1}H NMR

spektroskopisi ile karakterize edilmiştir [7]. Daha sonra, toluenin gaz-fazı adsorpsiyon prosesi üzerine önemli derecede etkisi bulunan; adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyon koşullarının MKT temelli YYM yardımıyla deneysel tasarımı ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Box-Behnken yaklaşımı ile oluşturulan deney tasarımına göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Gaz-fazı toluen 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 toluenin adsorpsiyon kapasitesi ANOVA sonuçları ile belirlenen modelin 65,26 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 toluen çalışmasından elde edilen modele göre *p* değerlerinin 0,1'den küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermiştir. Gaz fazındaki toluen adsorpsiyonu için 0,9731 olan $R^2_{tahmini}$ değeri ile 0,9104 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, 27,464 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	83,64	12,5	32,5	145,63
2	70	10	25	139,74
3	70	10	40	113,42
4	50	12,5	45,11	90,63
5	50	12,5	32,5	109,32
6	30	15	40	50,68
7	50	12,5	32,5	109,63
8	50	16,71	32,5	116,94
9	70	15	25	150,34
10	50	12,5	32,5	110,03
11	70	15	40	135,27
12	30	10	25	60,34
13	50	8,30	32,5	96,34
14	30	10	40	44,74
15	16,36	12,5	32,5	30,58
16	30	15	25	58,94
17	50	12,5	19,89	98,89

Deneysel 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:

$$q_t = 109{,}8 + 37{,}9A + 5{,}3B - 5{,}8C + 3{,}5AB - 2{,}2AC + 2{,}3BC - 7{,}9A^2 - 1{,}4B^2 - 5{,}6C^2 \quad (2)$$

Eşitlikte, q_t [mg/g] prosesin yanıtı olan toluenin adsorpsiyon kapasitesini, A, B ve C ise daha önce Tablo 2'de de belirtildiği üzere bağımsız değişkenleri ifade etmektedir. Bu modelin geçerliliğini göstermek için, $q_{t\,(exp)}$ ve $q_{t(mod)}$ sırasıyla deneysel ve modele göre belirlenen toluen adsorpsiyon

kapasiteleri (mg/g) sonuçları karşılaştırılmıştır. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasite sonuçlarına göre önerilen modelin deneysel verileri önemli derecede temsil ettiği söylenebilir (Şekil 1).

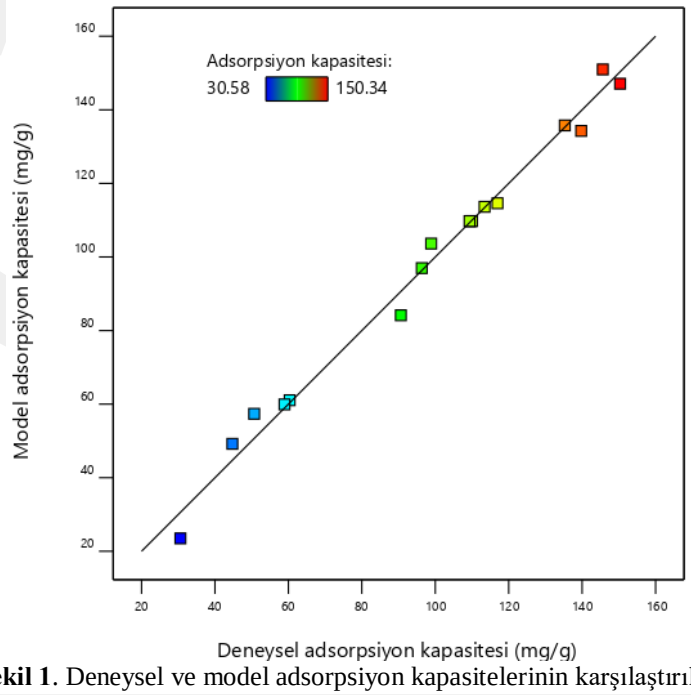
Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler toplamı	*F*-değeri	*p*-değeri	
Model	21509,50	9	2389,94	65,26	< 0,0001	anlamlı
A-Süre (dk)	19614,23	1	19614,23	535,56	< 0,0001	
B-Konsantrasyon (ppm)	375,75	1	375,75	10,26	0,0150	
C-Sıcaklık (°C)	458,63	1	458,63	12,52	0,0095	
AB	97,37	1	97,37	2,66	0,1470	
AC	38,41	1	38,41	1,05	0,3399	
BC	43,20	1	43,20	1,18	0,3134	
A²	713,98	1	713,98	19,50	0,0031	
B²	22,26	1	22,26	0,6077	0,4612	
C²	354,21	1	354,21	9,67	0,0171	
Kalıntı	256,37	7	36,62			
Model uygunsuzluğu	256,11	5	51,22	404,28	0,0025	anlamlı
Saf Hata	0,2534	2	0,1267			
Toplam	21765,87	16				

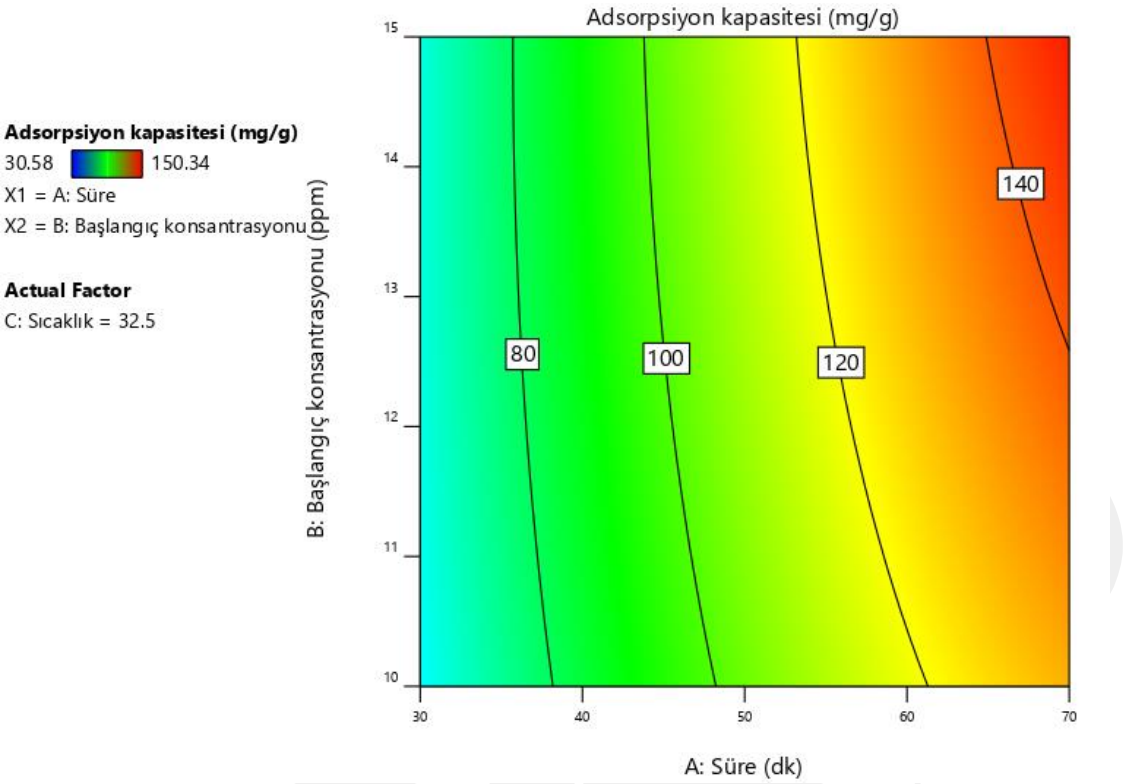
R^2=0,9882, $R^2_{düzeltilmiş}$=0,9731, $R^2_{tahmini}$=0,9104, yeterli hassasiyet (Adeq precision)=27,464

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

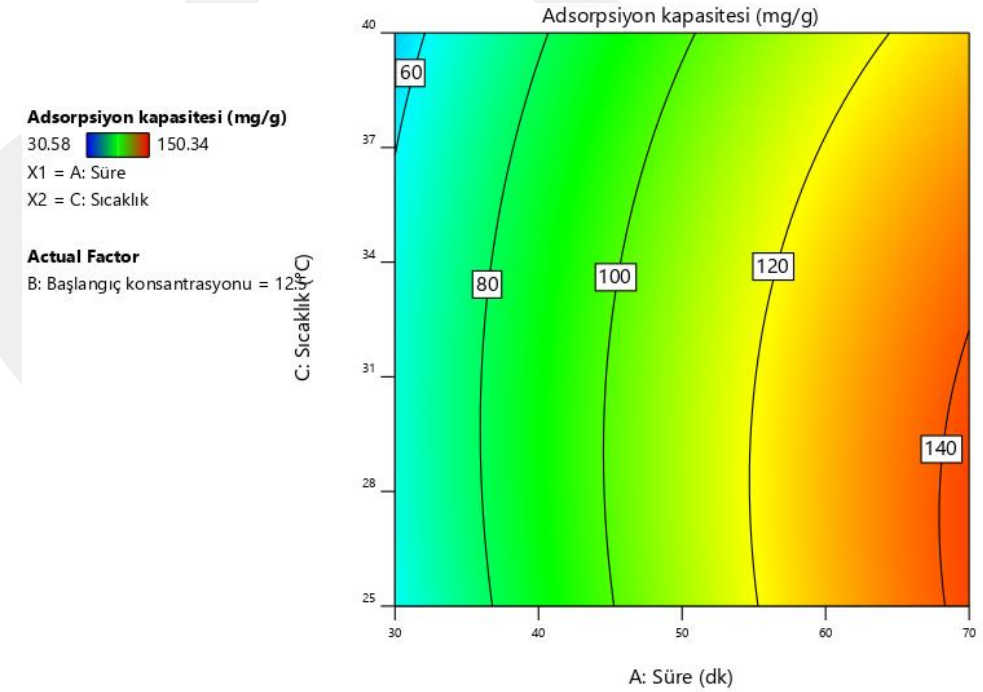
Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü üzere, artan adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Ortaya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



Şekil 1. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 2. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,30 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)



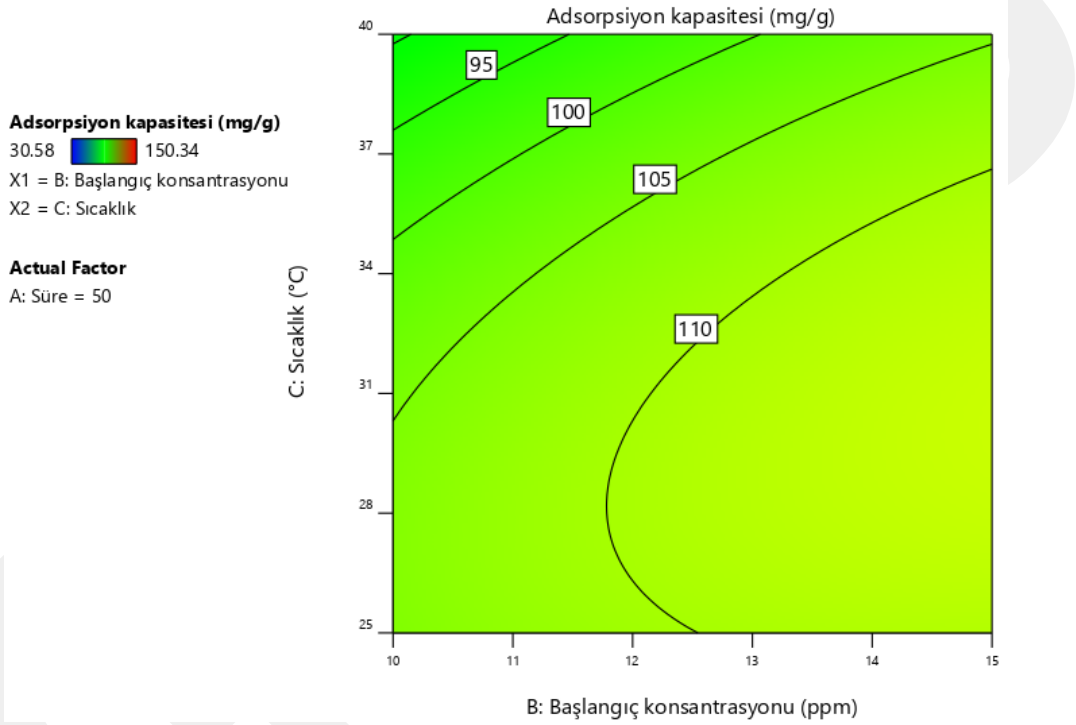
Şekil 3. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve sıcaklığın etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,30 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)

Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın toluen 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 toluenin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediğini açıkça göstermektedir.

Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

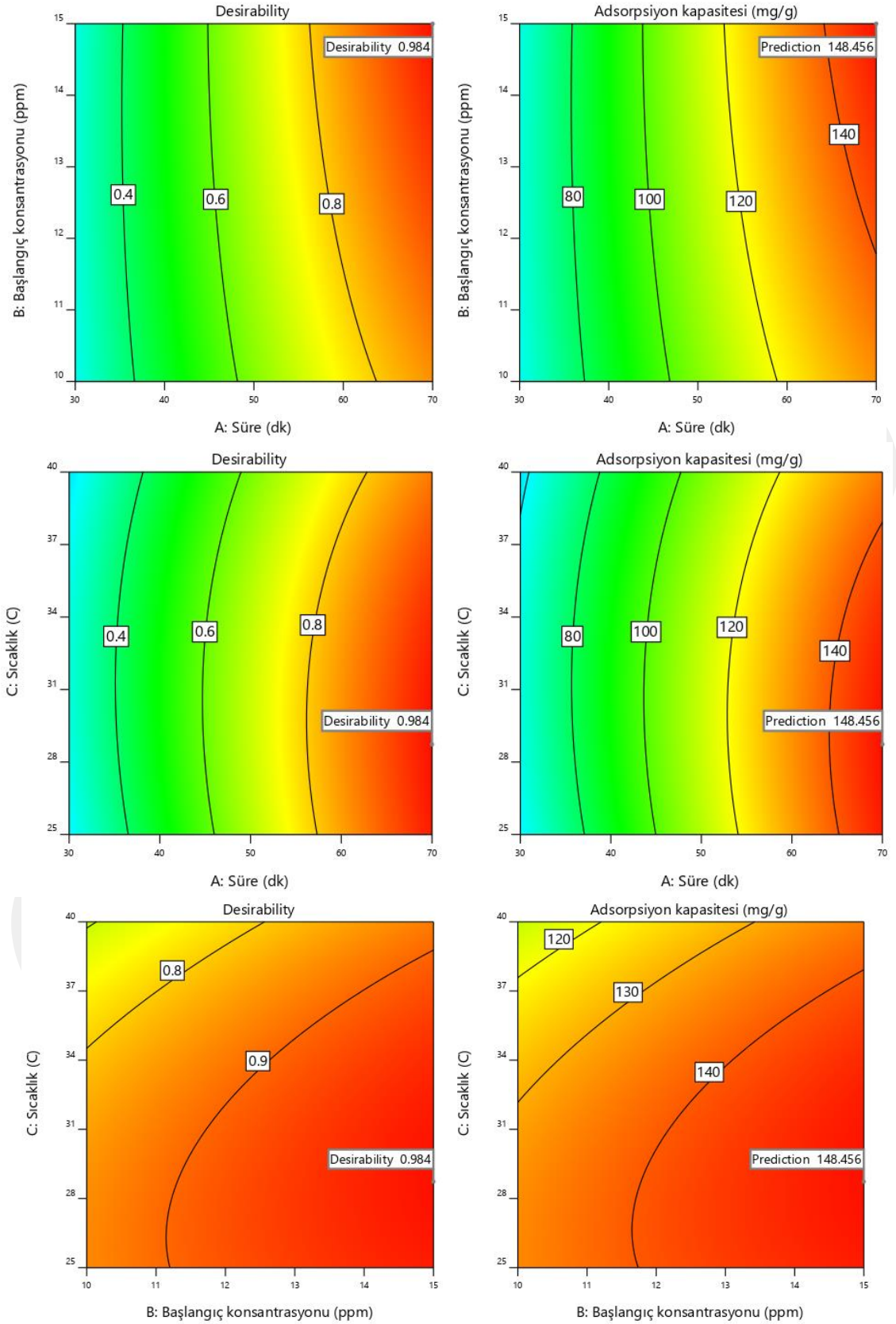
Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın toluenin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü üzere, adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir.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



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesine; başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Adsorbent miktarı=0,30 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk)

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 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. Gaz adsorpsiyon prosesinde, toluen için *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak amacıyla Box-Behnken tasarım metodu etkili bir araç olarak uygulanarak optimum parametrelerin numerik değerleri belirlenmiştir (Şekil. 5). Belirlenen optimum proses koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 148.46 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç esas alındığında, önerilen model çıktısının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tamamen uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5. Adsorpsiyon prosesinin optimum parametreleri

SONUÇLAR

Bu çalışmada, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin toluene karşı gaz adsorpsiyon özellikleri incelendi. Bu amaçla, MKT temelli YYM uygulanarak, adsorpsiyon prosesi üzerine önemli derecede etkisi bulunan adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyon koşullarının deneysel tasarımı ve optimizasyonu gerçekleştirildi. MKT temelli YYM, 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=0,9996) ile regresyon modelinin tatmin edici öngörüsü türetildi. Çok değişkenli deney tasarımı ile tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, 69,88 dakika adsorpsiyon süresi, 14,95 ppm başlangıç toluen konsantrasyonu ve 28,73°C adsorpsiyon sıcaklığı olan optimum proses koşullar altında belirlendi. MKT temelli YYM kullanılarak bulunan optimum adsorpsiyon koşulları altında, gaz fazındaki toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 148,46 mg/g olarak tespit edildi.

Kaynaklar

[1] Latif, U., Rohrer, A., Lieberzeit, P. A., Dickert, F. L. (2011). QCM gas phase detection with ceramic materials-VOCs and oil vapors, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 400, 2457-2462.

[2] Xiaodong, Z., Yang, Y., Xutian, L., Yuxin, W., Ning, L., Dan, C., Lifeng, C. (2019). Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework, Journal of Hazardous Materials 366, 140–150.

[3] Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Akpinar, 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.

[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., 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.