SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT ORTAMINDA

DOĞAL VE MODİFİYE BENTONİTLER İLE

BENZOİK VE SALİSİLİK ASİTLERİN

ADSORPSİYONU VE DESORPSİYONU

Özer GÖK
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ekim 2011

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 081006

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özer GÖK'ün "**Süperkritik Karbon dioksit Ortamında Doğal ve Modifiye Bentonitler ile Benzoik ve Salisilik Asitlerin Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu**" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi, 07/09/2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	**: Doç. Dr. A. SAFA ÖZCAN**	**…….....**
Üye	**: Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI**	**……....**
Üye	**: Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK**	**……....**
Üye	**: Doç. Dr. SİBEL AKAR**	**……....**
Üye	**: Yard. Doç. Dr. YASEMİN ÇİMEN**	**……....**

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
…….. tarih ve ……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ÖZET

Doktora Tezi

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT ORTAMINDA DOĞAL VE MODİFİYE BENTONİTLER İLE BENZOİK VE SALİSİLİK ASİTLERİN ADSORPSİYONU VE DESORPSİYONU

Özer GÖK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN
2011, 136 sayfa

Bu çalışmada, model ilaç olarak düşünülen benzoik asit ve salisilik asidin süperkritik karbon dioksit (SCO_2) ortamında adsorpsiyon ve desorpsiyonu araştırılmıştır. Bu ortamda adsorban olarak, Çanakkale yöresine ait doğal bentonit ve doğal bentonitin hekzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) bromür ile modifikasyonu sonucu elde edilen organo-kil (HDTMA-bentonit) kullanılmıştır. Doğal bentonitin HDTMA-Br ile modifikasyonunun ve adsorpsiyon davranışının aydınlatılabilmesi amacıyla adsorbanlar için farklı yöntemler (BET, XRF, XRD, SEM, zeta potansiyel ölçümü, FT-IR, TG ve elementel analiz) kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit veya salisilik asit adsorpsiyonuna basıncın, sıcaklığın ve etkileşim zamanının etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak adsorpsiyonun kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri çıkartılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon dengesini belirlemek amacıyla Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece, Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Adsorpsiyon süreci için standart serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri gibi termodinamik parametreler de belirlenmiştir. Kullanılan adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin araştırılması için desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve SCO_2 ortamında desorpsiyona basınç, sıcaklık, CO_2'nin akış hızı ve yardımcı çözücünün (modifier) etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik karbon dioksit; Benzoik asit; Salisilik asit; Bentonit; Organo-kil; Adsorpsiyon; Desorpsiyon

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ABSTRACT

PhD Dissertation

ADSORPTION AND DESORPTION OF BENZOIC AND SALICYLIC ACIDS BY USING NATURAL AND MODIFIED BENTONITES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

Özer GÖK

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. Safa ÖZCAN
2011, 136 pages

In this research, adsorption and desorption of benzoic and salicylic acids, which were thought as model drugs, in SCO_2 medium were carried out. Natural bentonite and organo-clay (HDTMA-bentonite) obtained by the modification of natural bentonite obtained from Çanakkale region with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) bromide were used as adsorbents. The characterization studies by using different methods (BET, XRF, XRD, SEM, zeta potential measurement, FT-IR, TG and elemental analysis) were also carried out to identify the modification of natural bentonite with HDTMA-Br and its adsorption behavior. In this manner, the effects of pressure, temperature and contact time in SCO_2 medium were investigated for the adsorption of benzoic or salicylic acids onto HDTMA-bentonite. Adsorption kinetic, isotherm and thermodynamic parameters were deduced by using experimental data. Lagergren-first-order, pseudo-second-order and Elovich kinetic and intraparticle diffusion models and Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental data to obtain adsorption kinetics and adsorption equilibrium, respectively. Thermodynamic parameters such as the changes in standard free energy, enthalpy and entropy were also determined for the adsorption process. The desorption studies were carried out to obtain information about the reusability of the adsorbents and the effects of pressure, temperature, flow rate of CO_2 and modifier on desorption in SCO_2 medium were also examined.

Keywords: Supercritical carbon dioxide; Benzoic acid; Salicylic acid; Bentonite; Organo-clay; Adsorption; Desorption

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimin her aşamasında sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen, özellikle tez sürecinde değerli önerileriyle beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan Danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında her zaman bilgi ve yardımlarıyla bana destek olan Hocam Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Tez İzleme Komitemde yer alarak beni destekleyen ve değerli önerileriyle tezime katkıda bulunan Hocalarım Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI ve Prof. Dr. Hayrettin TÜRK'e,

Doktora tez çalışmam sırasında Kimya Bölümü ve Fen Fakültesi olanaklarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve Fen Fakültesi Dekanlığı'na,

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na,

Nezaket göstererek tez savunma jürimde yer alan değerli Hocalarım Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR ve Sayın Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN'e,

SEM görüntülerinin elde edilmesinde yardımını esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Özlem Biçen ÜNLÜER başta olmak üzere tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleriyle yanımda olan tüm bölüm arkadaşlarıma,

Manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme,

En içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Özer GÖK

Ekim 2011

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR **3**
2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri 6
2.1.1. Yoğunluk 8
2.1.2. Difüzyon ve viskozite 9
2.1.3. Dielektrik sabiti 11
2.1.4. Çözme gücü ve süperkritik akışkan ortamında çözünürlük 12
2.1.4.1. Yardımcı çözücünün çözünürlüğe olan etkisi 16
2.1.5. Süperkritik akışkanların diğer özellikleri 17
2.2. Süperkritik Akışkanların Tarihsel Gelişimi 20

3. ADSORPSİYON **23**
3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler 24
3.2. Adsorpsiyon Kinetiği 25
3.3. Adsorpsiyon İzotermleri 27
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi 29
3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi 32
3.3.3. BET adsorpsiyon izotermi 33
3.4. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorpsiyon ve Desorpsiyon 34
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 36

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4. KİLLER ve KİL MİNERALLERİ **38**
4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması 39
4.2. Montmorillonit ve Bentonit 40
4.3. Killerin Özelliklerine Etki Eden Faktörler 43
4.4. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) 45
4.5. Killerin Modifikasyonu 47
4.6. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler 48
4.6.1. X-ışınları kırınımı (XRD) ve floresansı (XRF) 48
4.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 49
4.6.3. Termal analiz 50
4.6.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) 51
4.6.5. BET yüzey alanı ölçüm yöntemi 51
4.6.6. Yüzey yükü ölçüm yöntemi 52
4.6.7. Elementel analiz 52
4.7. Killerin İlaç Sektöründe Kullanımı 52

5. BENZOİK ASİT ve SALİSİLİK ASİT **55**
5.1. Benzoik Asit 55
5.1.1. Benzoik asidin kullanım alanları 56
5.2. Salisilik Asit 58
5.2.1. Salisilik asidin kullanım alanları 59

6. LİTERATÜR ÖZETİ **61**

7. DENEYSEL BÖLÜM **67**
7.1. Doğal Bentonitin Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi 67
7.2. Doğal Bentonitin Modifikasyonu 68
7.3. Killerin Karakterizasyonu 68
7.3.1. Killerin özgül yüzey alanlarının belirlenmesi 68
7.3.2. Doğal bentonitin metal oksit bileşimi 69
7.3.3. Killerin XRD analizleri 69
7.3.4. Killerin SEM analizleri 69

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.3.5. Killerin yüzey yüklerinin (Zeta potansiyeli) belirlenmesi 70
7.3.6. Killerin FT-IR analizleri 70
7.3.7. Killerin termogravimetrik analizleri 70
7.3.8. Killerin elementel analizleri..... 71
7.4. SCO_2 Ortamında Adsorpsiyon Deneyleri 71
7.4.1. Adsorpsiyon deneylerinin yapılışı 71
7.4.2. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması 72
7.5. SCO_2 Ortamında Desorpsiyon Deneyleri 74

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 76
8.1. Killerin Karakterizasyonu 76
8.1.1. Doğal Bentonitin metal oksit bileşimi 76
8.1.2. Özgül yüzey alanları 76
8.1.3. Elementel analizleri 77
8.1.4. XRD analizleri 78
8.1.5. SEM görüntüleri 83
8.1.6. Zeta potansiyelleri 87
8.1.7. FT-IR analizleri 90
8.1.8. Termal analizler 94
8.2. SCO_2 Ortamında Benzoik Asit Adsorpsiyonu 99
8.2.1. Benzoik asidin adsorpsiyon kinetiği 99
8.2.2. Benzoik asidin adsorpsiyon izotermi 104
8.3. SCO_2 Ortamında Salisilik Asit Adsorpsiyonu 106
8.3.1. Salisilik asidin adsorpsiyon kinetiği 106
8.3.2. Salisilik asidin adsorpsiyon izotermi 111
8.3.3. Salisilik asidin adsorpsiyon termodinamiği 113
8.4. SCO_2 Ortamında Desorpsiyon 115
8.4.1. Benzoik asidin desorpsiyonu 115
8.4.2. Salisilik asidin desorpsiyonu 118
8.5. Sonuç 121

KAYNAKLAR 126

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. CO_2'ye ait sıcaklık-basınç faz diyagramı 4
2.2. Süperkritik akışkanın elde edilişi 5
2.3. Süperkritik akışkanların genel özelliklerinin şematik gösterimi 7
2.4. Farklı indirgenmiş sıcaklıklarda(T_r), indirgenmiş basınç (P_r)-indirgenmiş yoğunluk (ρ_r) diyagramı 9
2.5. Farklı basınçlarda CO_2'nin difüzyonunun sıcaklıkla değişimi 10
2.6. Farklı sıcaklıklarda CO_2'nin viskozitesinin basınçla değişimi 11
2.7. Sabit sıcaklıkta basıncın, SCO_2 yoğunluğuna ve dielektrik sabitine etkisi 12
2.8. Sabit sıcaklıkta süperkritik akışkan ortamında çözünürlüğün basınçla değişimi 13
2.9. Sabit basınçta süperkritik akışkan ortamında çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi 14
2.10. SCO_2'deki benzoik asidin çözünürlüğünün sıcaklık ve basınç ile değişimi 15
2.11. SCO_2'deki salisilik asidin çözünürlüğünün sıcaklık ve basınç ile değişimi 16
2.12. SCO_2 ortamında benzoik asidin çözünürlüğüne yardımcı çözücü (metanol) etkisi 17
3.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri 24
3.2. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri 28
4.1. Tetrahedral yapı: (a) Tetrahedral birim, (b) Tetrahedral birimlerin tabaka yapısı 38
4.2. Oktahedral yapı: (a) Oktahedral birim, (b) Oktahedral birimlerin tabaka yapısı 39
4.3. Montmorillonitin birim hücre yapısı 41
4.4. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı 48
5.1. Benzoik asidin kimyasal yapısı 55
5.2. Salisilik asidin kimyasal yapısı 58
7.1. SCO_2 ortamında adsorpsiyon deneyleri için kullanılan düzenek 71
7.2. Metanoldeki benzoik asit çözeltisine ait UV spektrumu 73

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.3. Metanoldeki salisilik asit çözeltisine ait UV spektrumu 73
7.4. SCO_2 ortamında desorpsiyon deneylerinde kullanılan düzenek 74
8.1. Doğal bentonitin XRD spektrumu 78
8.2. HDTMA-bentonitin XRD spektrumu 79
8.3. SCO_2'de bekletilmiş doğal-bentonitin XRD spektrumu 80
8.4. SCO_2'de bekletilmiş HDTMA-bentonitin XRD spektrumu 80
8.5. Benzoik asidin XRD spektrumu 81
8.6. Salisilik asidin XRD spektrumu 81
8.7. BA-HDTMA-bentonitin XRD spektrumu 82
8.8. SA-HDTMA-bentonitin XRD spektrumu 82
8.9. Doğal-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 84
8.10. HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 85
8.11. SCO_2'de (250 bar ve 45 ^oC) bekletilmiş doğal-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 85
8.12. SCO_2'de (250 bar ve 45 ^oC) bekletilmiş HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 86
8.13. SCO_2'de (250 bar ve 45 ^oC) benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 86
8.14. SCO_2'de (250 bar ve 45 ^oC) salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri 87
8.15. Doğal-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi 88
8.16. HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi 88
8.17. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi 89
8.18. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi 90
8.19. Doğal-bentonitin FT-IR spektrumu 90
8.20. HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu 91
8.21. Benzoik asidin FT-IR spektrumu 91
8.22. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu 91
8.23. Salisilik asidin FT-IR spektrumu 92

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.24. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu 92
8.25. Doğal bentonit için TG-dTG eğrileri 94
8.26. HDTMA-bromür için TG-dTG eğrileri 95
8.27. HDTMA- bentonit için TG-dTG eğrileri 95
8.28. Benzoik asit için TG-dTG eğrileri 96
8.29. Salisilik asit için TG-dTG eğrileri 96
8.30. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri 97
8.31. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri 97
8.32. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de doğal-bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun basınç ile değişimi 99
8.33. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun zamanla değişimi 100
8.34. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun Lagergren birinci dereceden kinetiği 101
8.35. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği 101
8.36. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun Elovich grafiği 102
8.37. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği 102
8.38. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun derişimle değişimi 104
8.39. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi 105
8.40. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi 105
8.41. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun basınç ile değişimi 107

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.42. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun zamanla değişimi 108
8.43. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun Lagergren birinci dereceden kinetiği 108
8.44. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği 109
8.45. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun Elovich grafiği 109
8.46. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği 110
8.47. SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun derişimle değişimi 111
8.48. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi 112
8.49. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği 112
8.50. SCO_2 ortamında HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için van’t Hoff grafiği 114
8.51. Benzoik asidin desorpsiyonuna basıncın etkisi 115
8.52. Benzoik asidin desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 116
8.53. Benzoik asidin desorpsiyonuna SCO_2 akış hızının etkisi 117
8.54. Benzoik asidin desorpsiyonuna yardımcı çözücü (metanol) etkisi 117
8.55. Salisilik asidin desorpsiyonuna basıncın etkisi 118
8.56. Salisilik asidin desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 119
8.57. Salisilik asidin desorpsiyonuna akış hızının etkisi 119
8.58. Salisilik asidin desorpsiyonuna yardımcı çözücü (metanol) etkisi 120

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Bazı çözücülerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri 6
2.2. Süperkritik CO_2 ile gaz ve sıvıların özelliklerinin karşılaştırılması 8
2.3. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları 19
2.4. Süperkritik akışkanların genel uygulamaları 21
4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması 40
4.2. Bazı kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri 45
5.1. Benzoik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri 55
5.2. Salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri 58
8.1. Doğal-bentonitin metal oksit bileşimi 76
8.2. Killerin özgül yüzey alanları 77
8.3. Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin elementel analiz sonuçları 77
8.4. Killerin tabakalar arası boşluk [$d_{(001)}$] değerleri 83
8.5. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler 103
8.6. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu ile ilgili kinetik parametreler 110
8.7. HDTMA-bentonite SCO_2 ortamında salisilik asit adsorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri 113
8.8. SCO_2 ortamında HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için termodinamik parametreler 114

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SCO_2	:	Süperkritik karbon dioksit
FT-IR	:	Fourier transform infrared spektroskopisi
XRD	:	X-ışını kırınımı
XRF	:	X-ışını floresansı
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TG	:	Termogravimetri
TGA	:	Termogravimetrik analiz
DTG	:	Diferansiyel termogravimetrik analiz
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
BA	:	Benzoik asit
SA	:	Salisilik asit
ΔG	:	Serbest enerji değişimi
ΔH	:	Entalpi değişimi
ΔS	:	Entropi değişimi
υ_a	:	Adsorpsiyon hızı
υ_d	:	Desorpsiyon hızı
k_a	:	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	:	Desorpsiyon hız sabiti
q_m	:	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	:	Farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı
q_d	:	Dengedeki adsorplanan maksimum madde miktarı
K_L	:	Langmuir sabiti
K_F ve n	:	Freundlich sabitleri
R	:	Gaz sabiti
D	:	Difüzyon katsayısı
k_p	:	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	:	Lagergren-birinci-dereceden hız sabiti
k_2	:	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

α	:	Adsorpsiyon başlangıç hızı (Elovich eşitliği için)
β	:	Desorpsiyon sabiti (Elovich eşitliği için)
K_d	:	Denge sabiti
C_d	:	Çözeltide kalan madde derişimi
V	:	Adsorplanmış olan gazın hacmi
V_m	:	1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmi
$P°$	:	Deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncı
c	:	Karakteristik bir sabit
KDK	:	Katyon değişim kapasitesi
meq	:	Miliekivalent
HDTMA	:	Hekzadesiltrimetilamonyum
UV	:	Ultraviyole
λ_{mak}	:	Maksimum absorbansdaki dalga boyu
$d_{(001)}$	:	Tabakalar arası uzaklık
pH_{ien}	:	İzoelektronik nokta

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak endüstriyel atıksulardaki zararlı maddeler gün geçtikçe artmakta ve bu zararlı atıkların atıksu olarak çevreye verilmesiyle ekolojik denge olumsuz etkilenmektedir. Çevre sorunlarının önlenmesindeki yasal yaptırımlar, atıksu giderimindeki harcamaların artmasına neden olmaktadır. Bu sorunların çözülmesi ve açığa çıkan kirliliğin en aza indirilmesi için alternatif olabilecek bir yöntem, çevre dostu ve farklı fizikokimyasal özelliklere sahip süperkritik akışkan teknolojisidir.

Süperkritik akışkan, bir maddenin kritik sıcaklık ve kritik basıncının üzerindeki hali olarak tanımlanmaktadır. Bu koşullarda akışkan, eşsiz bir özelliğe sahip olmakta ve bu durumda akışkan buharlaştırılamamakta veya yoğunlaştırılamamaktadır. Birçok madde süperkritik akışkan olarak kullanılmasına karşın, bunlar içinde karbon dioksit; ucuz olması, apolar olması, yanıcı olmaması, toksik olmaması, kritik nokta değerlerinin düşük olması (31,1 °C ve 73,0 atm), kolayca geri kazanılabilmesi vb. gibi nedenlerden dolayı en çok tercih edilen akışkandır.

Süperkritik akışkan teknolojisi, diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir. Bunlar; atık maddeleri içeren atıksuyun üretilmemesi ve sulu ortamda organik maddeleri çözmek için kullanılan oldukça zararlı etkilere sahip olan yardımcı kimyasal maddelerin burada kullanılmamasıdır. Bu ortamda, çözünürlük basınçla denetlenebilmekte ve bu da maddenin desorpsiyonunun kontrol edilmesine izin vermektedir. Süperkritik akışkanlardaki yüksek difüzyon ve düşük viskozite, kütle transferinin hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Süperkritik karbon dioksit (SCO_2) içerisindeki adsorbanın CO_2'yi tutması az da olsa adsorbanın şişmesine neden olmakta, bu da adsorban içindeki difüzyonun hızlı olmasını sağlamaktadır. Yoğunluk ve viskozite düşük olduğu için sirkülasyon kolayca gerçekleşmektedir. Bu ortamda yüzey geriliminin yokluğu, matriksdeki girişimin hızlı olmasını sağlamaktadır. İşlem sonrası adsorbanın yıkanmasına ve kurutulmasına gerek duyulmamaktadır. Ayrıca, CO_2'nin işlem sonrasında geri dönüşümü sağlanarak hava kirliliğine yol açılmamaktadır. Yöntemin, geleneksel sulu ortamdaki yöntemlere göre; daha kısa sürede gerçekleşmesi, işlem sonrasında adsorbanın kullanıma hazır olması, desorbe olan maddenin çevreye su ile beraber

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

atık olarak verilmemesi, ek kimyasallar gerektirmemesi (gerektiğinde çok az miktarlarda yardımcı çözücüler eklenebilir) vb. gibi üstünlükleri vardır. Buna ek olarak, işlem sırasında suda olduğu gibi organik madde için kullanılan geliştiriciler veya tampon çözeltiler bu işlemde kullanılmamaktadır.

Son yıllarda süperkritik akışkanların; ekstraksiyon, adsorpsiyon, desorpsiyon ve kromatografi gibi süreçlerdeki uygulamaları önem kazanmıştır. Özellikle süperkritik akışkanların kullanıldığı adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri, kontrollü ilaç salınım sistemlerinin tasarlanması, tekstil endüstrisinde zor boyanan liflerin boyanması, nano boyutlu gözeneklere maddelerin depolanması, ayırma süreçlerinin geliştirilmesi ve adsorban rejenerasyonu gibi süreçler bunlara örnek olarak verilebilir. İlaç salınım sistemlerinin geliştirilmesinde süperkritik akışkanlar kullanılmasıyla hem organik çözücülerin hem de ısıtmanın getirdiği olumsuz etkilerin önüne geçilmektedir.

İlaç endüstrisinde killer, hem katkı maddesi hem de aktif madde olarak kullanılmaktadır. 1960'larda killerin bazı ilaçlarda adsorban, düzenleyici veya stabilizör olarak kullanılmasıyla vücuttaki emiliminin kontrollü olarak azaldığı gözlenmiştir.

Literatürde süperkritik ortamda killerin ilaç salınım sistemlerinde kullanımına ilişkin çok az sayıda çalışmaya rastlanmasından dolayı bu tez kapsamında ilk aşamada; model ilaç hammaddesi olarak düşünülen benzoik asit ve salisilik asidin süperkritik karbon dioksit (SCO_2) ortamında modifiye edilmiş bentonite adsorpsiyonuna; basınç, sıcaklık ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon için en uygun koşullar belirlenerek, bu koşullarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği de çıkartılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra kullanılan adsorbanların karakterizasyonu BET yüzey analiz, XRF, XRD, SEM, FT-IR, zetametre ve termal analiz cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise SCO_2 kullanılarak bu model ilaç adsorplanmış adsorbanlardan maddelerin desorpsiyonu incelenmiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

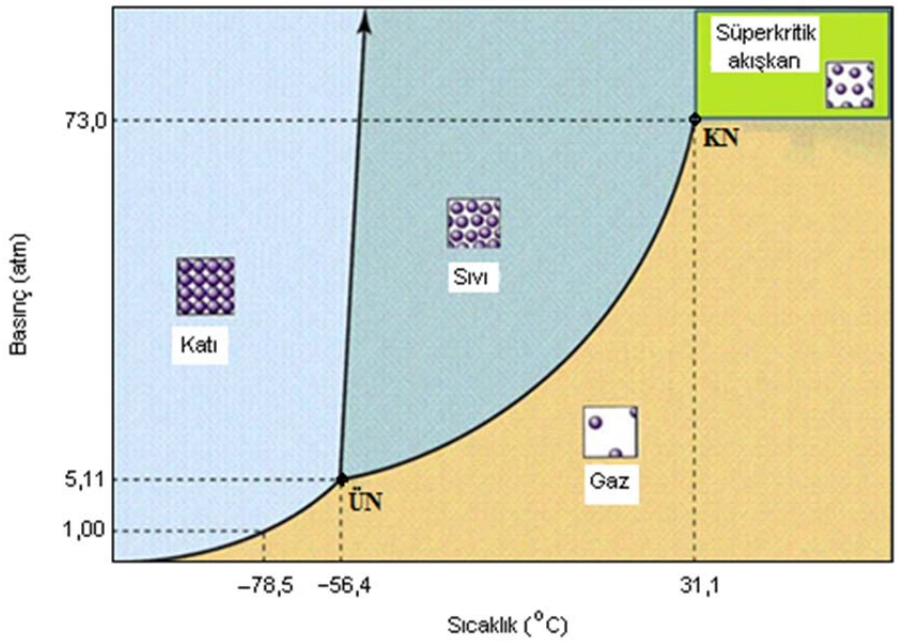
Süperkritik akışkan, bir maddenin kritik sıcaklık ve basıncının üzerindeki halidir. Bir başka deyişle, bu koşullarda akışkan tek düze bir özelliğe sahip olup, sıvı oluşturmak üzere yoğunlaştırılamaz veya gaz oluşturmak üzere buharlaştırılamaz (Atkins, 1998; McHugh ve Krukonis, 1994). Bir madde için *kritik sıcaklık*, basınç ne olursa olsun o sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı sıcaklıktır. Maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncına ise *kritik basınç* denir. Kritik sıcaklığın altında madde, belirli bir basınçta yoğunlaşarak sıvı hale geçer ve görünür bir yüzeyle gaz ve sıvı fazları birbirlerinden ayırt edilebilir. Bununla beraber, sıkıştırma kritik sıcaklıkta yapılırsa, iki fazı ayıran yüzey görülemez (Sarıkaya, 2004).

Katı, sıvı ve gazların tek bir fazda veya birbiriyle dengede birden çok fazda bulunduğu basınç ve sıcaklıkların grafikle gösterimine *faz diyagramı* denir. Süperkritik akışkanı daha iyi kavrayabilmek için faz diyagramlarını incelemek gerekmektedir. Bu amaçla çizilen saf CO_2'nin sıcaklık-basınç faz diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Diyagramda katı, sıvı ve gaz faz bölgeleri belirtilmiştir. Şekil 2.1'den kolayca görülebileceği gibi, eş zamanlı bir şekilde bir gazın sıcaklığı, kritik sıcaklığının üzerinde olacak şekilde ısıtılır ve basıncı da kritik basıncının üzerinde olacak şekilde sıkıştırılırsa süperkritik akışkan elde edilmektedir.

Saf bir maddenin faz diyagramında; sıcaklık ve basınca bağlı olarak katı, sıvı ve gaz şeklinde tekli fazların bulunduğu bölgeler gözlenmektedir. Diyagramın faz sınırlarında ise katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde dengeler bulunmaktadır. Bu faz sınırlarının kesiştiği nokta *üçlü nokta* (ÜN) olarak adlandırılmakta ve bu noktada katı, sıvı ve gaz fazları dengede bulunmaktadır.

Faz diyagramındaki kritik sıcaklık ve basınçtan (kritik nokta: KN) daha yüksek basınçlara çıkıldığında, sıvılaşma veya sıcaklık artışıyla gaz oluşumu gerçekleşmez. Sonuç olarak, kritik sıcaklık ve basıncın üzerindeki bölge süperkritik akışkan bölgesi olarak tanımlanmaktadır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



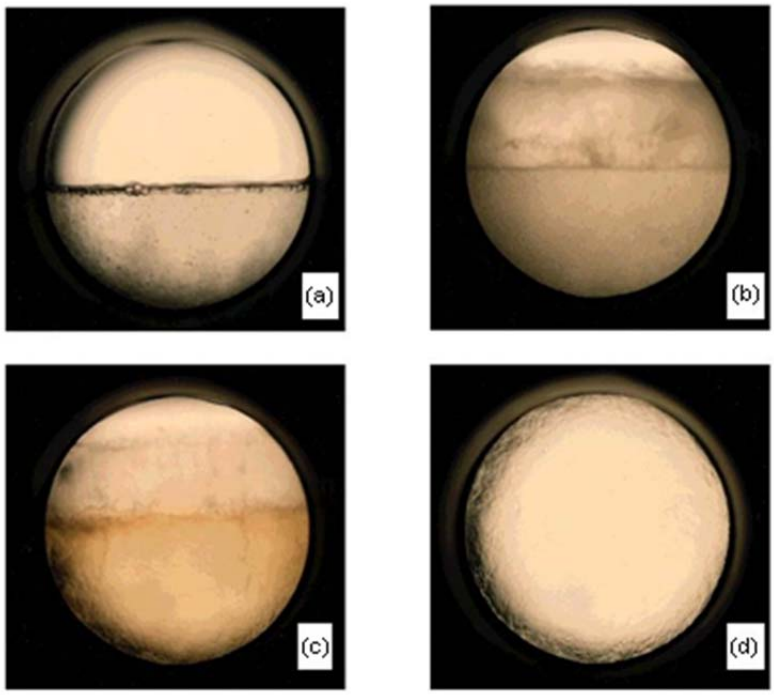
Şekil 2.1. CO_2'ye ait sıcaklık-basınç faz diyagramı

Bir gaz, kritik sıcaklık ve basıncın üzerindeki bir sıcaklığa veya basınca çıkartıldığında süperkritik akışkan oluşmaktadır. CO_2'nin, sıvı fazdan süperkritik faza geçişi Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Burada; kritik noktanın altında sıvı ve gaz olmak üzere iki faz izlenmektedir [Şekil 2.2 (a)]. Kritik noktanın üzerindeki bir noktaya ulaşmak için karışımın sıcaklığı arttırılırsa sıvı genleşmeye başlar ve iki faz arasındaki ayrım azalır [Şekil 2.2 (b)]. Sıcaklık arttırılmaya devam edilirse, gaz ve sıvı yoğunluğu birbirine yaklaşır ancak sıvı-gaz faz ayrımı hala gözlenir [Şekil 2.2 (c)]. Kritik sıcaklık ve basınca ulaşıldıktan sonra iki faz arasındaki ayrım kaybolur ve hem sıvı hem de gazın özelliklerine sahip süperkritik akışkan elde edilir [Şekil 2.2 (d)].

En çok kullanılan akışkanlardan bazılarının kritik sıcaklık ve basınç değerleri Çizelge 2.1'de verilmektedir. Çizelge 2.1 incelendiğinde, hidrokarbonlar için C atomu sayısı arttıkça, kritik sıcaklık değerinin de arttığı görülmektedir. Buna ek olarak, aromatik çözücülerin yüksek kritik sıcaklık ve yoğunluğa sahip oldukları söylenebilir (McHugh ve Krukonis, 1994).

Birçok madde süperkritik akışkan olarak kullanılsa da, CO_2 doğal bir çözücü olması, üretiminin kolay olması, ucuz olması, yanıcı olmaması, toksik

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 2.2. Süperkritik akışkanın elde edilişi (Anonim, 2011a)

olmaması, inert bir gaz olması ve düşük kritik basınç (73 atm) ve kritik sıcaklık (31,1 ^{o}C) değerlerine sahip olması vb. avantajlarından dolayı en çok tercih edilen akışkandır. Bütün bu avantajlarına karşın CO_2, polar bileşikler için uygun bir çözücü değildir (Özcan ve Özcan, 2004).

Kloroflorokarbonların akışkan olarak kullanılması durumunda atmosferdeki ozon tabakası için tehlike oluşturdukları bilinmektedir. Bunun yanında azot dioksit ise bazı koşullarda tutuşma ve bozunma eğilimindedir. Propan birçok durumda en uygun akışkan olarak görülebilir ancak, kolayca tutuşabilmesi ve hava ile karıştırıldığında patlayıcı özellik taşıması propanın dezavantajlarıdır. Ksenonun kullanımı ise maliyeti açısından sınırlıdır. Suyun kritik değerleri ise ekstraksiyon cihazları için uygun değildir. Amonyak, kükürt dioksit gibi polar akışkanlar ise çok reaktif ve zehirlidir. Bunun yanında kükürt hegzaflorürün çözme gücü ise tüm aromatik ve polar bileşikler için yeterli değildir (Taylor, 1996).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 2.1. Bazı çözücülerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri

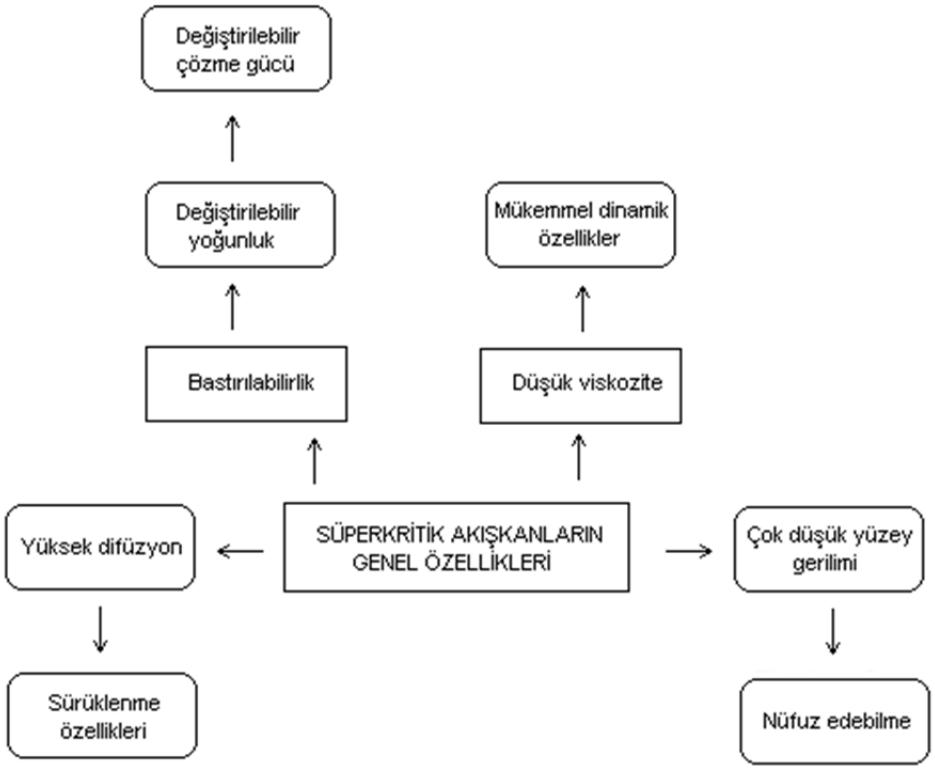
Çözücü	**Kritik sıcaklık (^oC)**	**Kritik basınç (Bar)**
Karbon dioksit	31,1	73,0
Diazot oksit	36,5	70,6
Azot dioksit	158,0	98,7
Amonyak	132,5	109,8
Su	374,2	214,8
Metan	–82,0	46,0
Etan	32,3	47,6
Propan	96,7	42,4
Ksenon	16,6	57,6
n-Bütan	152,0	70,6
n-Pentan	196,0	32,9
Hekzan	234,2	28,9
Propen	92,0	45,4
Benzen	288,9	98,7
Toluen	319,0	41,1
Metanol	239,0	78,9
Etanol	243,4	72,0
Dietil eter	193,6	63,8
Tetrahidrofuran	267,0	50,5
Dikloroflorometan	178,5	32,9
Klorotriflorometan	28,8	214,8
Aseton	235,0	47,0

2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Süperkritik akışkan ortamında bir çözünenin çözünürlüğü; çözünen ve akışkanın yapısına, polaritesine, kritik nokta *T-P* değerlerine, buhar basıncına vb. özelliklerle spesifik çözücü-çözünen etkileşimi gibi faktörlere bağlıdır. Çözünürlüğü etkileyen ana faktör çözünenin buhar basıncı ile akışkanın yoğunluğudur. Bir çözünenin süperkritik akışkan içindeki çözünürlük seviyesi doygunluk dengesinde ekstrakte edilebilecek çözünen miktarının sınırını

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

belirlemektedir (Anitescu ve Tavlarides., 2006). Şekil 2.3'de süperkritik akışkanların genel özellikleri şematik olarak özetlenmektedir.



Şekil 2.3. Süperkritik akışkanların genel özelliklerinin şematik gösterimi

Süperkritik CO_2 ile sıvı ve gazların yoğunluk, difüzyon katsayısı ve viskoziteleri ise Çizelge 2.2'de karşılaştırılmaktadır. Çizelge 2.2'den görüldüğü gibi, sıvıların yoğunlukları her zaman birbirine yakın olmasına karşın, süperkritik akışkanların yoğunluğu, kendilerine uygulanan basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Süperkritik CO_2'nin fizikokimyasal özellikleri gaz ve sıvının sahip olduğu değerler arasındadır (de Castro ve ark., 1994).

Süperkritik CO_2'nin yoğunluğu, sıvıların yoğunluğuna daha yakın olduğu için süperkritik akışkan ve çözünen molekülleri arasındaki kuvvetli etkileşimler nedeniyle, büyük molekülleri daha iyi çözmektedir (Madras, 1994).

Süperkritik akışkanların viskozite değerleri, sıvılar ile gazların arasında ve gazlara daha yakındır. Süperkritik akışkanların çok düşük yüzey gerilimine sahip

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olmaları, akışkanların gözenekli katılara ve paket kolonlara kolayca nüfuz edebilmelerine imkan sağlamaktadır. Bunun yanısıra difüzyon katsayılarının sıvılardan daha yüksek olması nedeniyle, süperkritik akışkanlarda kütle transferi daha hızlı gerçekleşmektedir (de Castro ve ark., 1994).

Çizelge 2.2. Süperkritik CO_2 ile gaz ve sıvıların özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	**Gaz**	**Süperkritik CO_2**	**Sıvı**
Yoğunluk (g cm^{-3})	$(0,1\text{-}2)\times10^{-3}$	0,47-1,0	0,6-1,6
Difüzyon katsayısı (cm^2 s^{-1})	0,1-0,4	$(2\text{-}7)\times10^{-4}$	$(0,2\text{-}2)\times10^{-5}$
Viskozite (g cm^{-1} s^{-1})	$(1\text{-}3)\times10^{-4}$	$3\times10^{-4}\text{-}1\times10^{-3}$	$(0,2\text{-}3)\times10^{-2}$

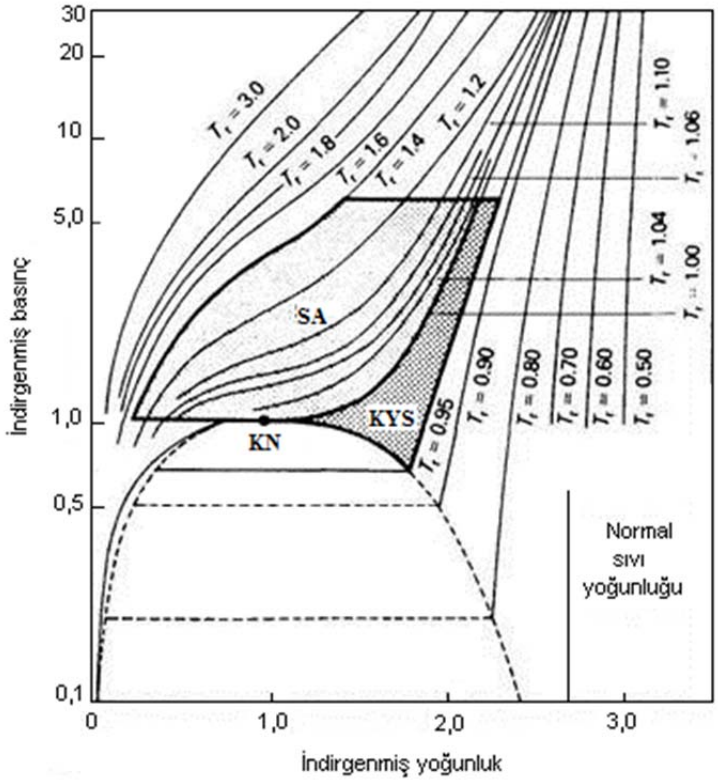
Süperkritik akışkanların özelliklerini etkileyen faktörler (basınç ve sıcaklığın dışında): yoğunluk, difüzyon, viskozite, dielektrik sabiti, çözme gücü, çözünürlük vb.'dir (Taylor, 1996). Bu özellikler sırasıyla aşağıda açıklanmaktadır.

2.1.1. Yoğunluk

Süperkritik akışkanın yoğunluğu, sıcaklık ve basınca bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Bir akışkanın sabit sıcaklıkta, yoğunluğunun basınç ile değişimi doğrusal değildir. Şekil 2.4'de süperkritik akışkan (SA) ve kritik noktaya yakın sıvı (KYS) ve gaz bölgesini gösteren bir faz diyagramı gösterilmektedir. Bu diyagrama göre, süperkritik bölgede yoğunluk, sabit sıcaklıkta basıncın arttırılmasıyla hızlı bir şekilde artmakta ve sabit basınçta sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Kritik nokta yakınlarında basınçtaki çok küçük bir artış, çözücünün yoğunluğunda çok keskin bir artışa neden olmaktadır. Benzer şekilde kritik noktadan uzaklaşıldıkça, bu eğrilerin eğimleri keskin bir şekilde değişmektedir. Kritik noktanın üzerindeki bölgede en büyük yoğunluk değerine ulaşılmakta, bu durumda sıcaklık veya basınçtaki çok küçük değişimde en fazla yoğunluk değişimine neden olmaktadır. Yine Şekil 2.4 dikkatle incelenirse süperkritik bölgenin sol-alt kısmında kalan bölgenin ekstraksiyon işlemleri için önemli

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olduğu söylenebilir, çünkü bu bölgedeki eğrilerin eğimleri süperkritik bölgedeki kadar dik olmayıp basınç ile yoğunluk değişimi önemli bir düzeydedir (Taylor, 1996). Buna göre sabit sıcaklık ve düşük basınçlarda, apolar veya düşük polaritedeki maddelerin çözünmesi uygunken, yüksek basınçlarda polar ve yüksek mol kütleli maddelerin çözünmesinin daha kolay olduğu söylenebilir (Clifford, 1999).



Şekil 2.4. Farklı indirgenmiş sıcaklıklarda (T_r), indirgenmiş basınç (P_r)-indirgenmiş yoğunluk (ρ_r) diyagramı (Clifford, 1999)

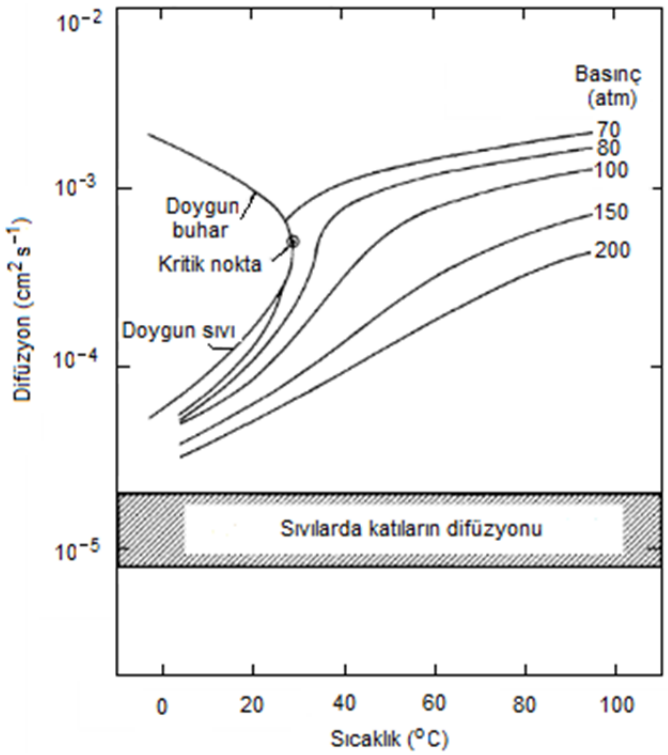
2.1.2. Difüzyon ve Viskozite

Süperkritik akışkan içerisinde çözünen bir maddenin difüzyonu, o maddenin sıvı çözücüdeki difüzyonundan daha fazladır. Örneğin, 50 ile 500 atm arasındaki basınçlarda difüzyon katsayısı 10^{-4}-10^{-13} cm^2 s^{-1} arasında

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

değişmektedir. Benzer şekilde süperkritik akışkanın viskozitesi de sıvılardan 10 ile 100 kat arası daha düşüktür (Çizelge 2.2) (Taylor, 1996).

Süperkritik akışkanın yoğunluğunda olduğu gibi, difüzyon ve viskozitesi de basınca ve sıcaklığa bağlıdır. Süperkritik akışkanın viskozitesi ve difüzyonu, basınç arttırıldığında sıvıların sahip olduğu değerlere yaklaşmaktadır. Bununla birlikte sıcaklığın arttırılması bir gazın viskozitesinde artışa neden olurken, süperkritik akışkan için bu durumun tersi geçerlidir. Bir başka deyişle, artan sıcaklıkla akışkanın difüzyonu da artar. Farklı basınçlarda CO_2 difüzyonunun sıcaklıkla ve farklı sıcaklıklarda viskozitesinin basınçla değişimleri sırasıyla Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilmektedir (McHugh ve Krukonis., 1994; Kamat ve ark., 1993).

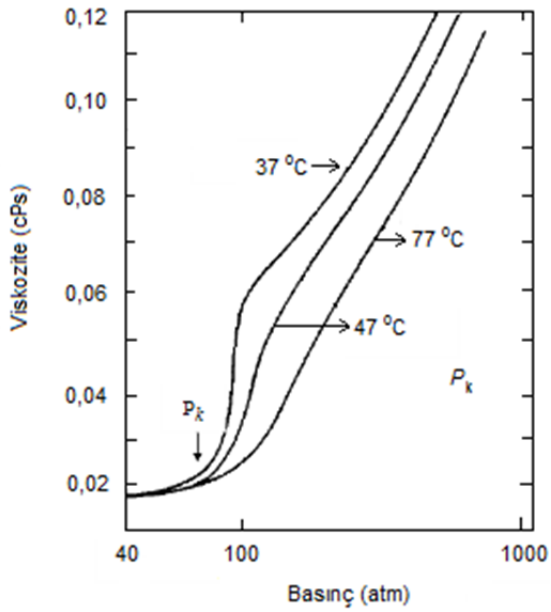


Şekil 2.5. Farklı basınçlarda CO_2'nin difüzyonunun sıcaklıkla değişimi (McHugh ve Krukonis, 1994)

Sıvılara göre, süperkritik akışkanın yüksek difüzyon katsayısına ve düşük viskoziteye sahip olması bu ortam içinde çözünmüş maddenin kütle transferinin

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu da, akışkanların kromatografik ayırmalarda ve ekstraksiyondaki performanslarını arttırmaktadır (McHugh ve Krukonis, 1994).



Şekil 2.6. Farklı sıcaklıklarda CO_2'nin viskozitesinin basınçla değişimi (McHugh ve Krukonis, 1994)

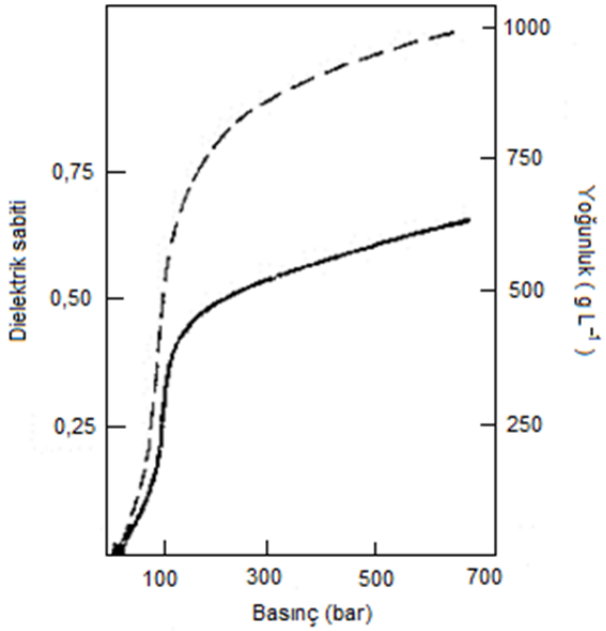
2.1.3. Dielektrik sabiti

Dielektrik sabiti, akışkanların çözünürlüğünün tanımlanmasında kullanılan bir diğer fizikokimyasal parametredir. Bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini ölçmeye yarayan dielektrik sabiti ε ile gösterilir.

Suyun dielektrik sabitinin (ε=78,5; 25 ^{o}C ve 1 atm'de) olduça yüksek olması, oda sıcaklığında yüklü iyonları etkili bir şekilde maskelemeye yol açmakta ve durum da bileşiklerin kolayca çözünmesini sağlamaktadır. Dielektrik sabiti, sıcaklığın ve basıncın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Sıcaklığın arttırılması veya basıncın düşürülmesiyle dielektrik sabiti azalmaktadır. Örneğin; su için 100 ^{o}C'de ε=12 ve 0 ^{o}C'de ε=90 olup, kritik nokta yakınlarında ise ε=6'dır (Shaw ve ark., 1991).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SCO_2 için sabit sıcaklıkta basıncın, yoğunluk ve dielektrik sabitine olan etkisi Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, SCO_2'nin dielektrik sabiti, basınç ve yoğunluk ile artmaktadır. Örneğin; 200 bar basınç ve 40 ^oC sıcaklıkta SCO_2 için ε=1,5'dir. Bu özelliğinden dolayı SCO_2, apolar bir çözücü gibi davranarak, apolar maddeleri kolaylıkla çözebilmektedir.



Şekil 2.7. Sabit sıcaklıkta basıncın, SCO_2'nin yoğunluğuna ve dielektrik sabitine etkisi (de Castro ve ark., 1994)

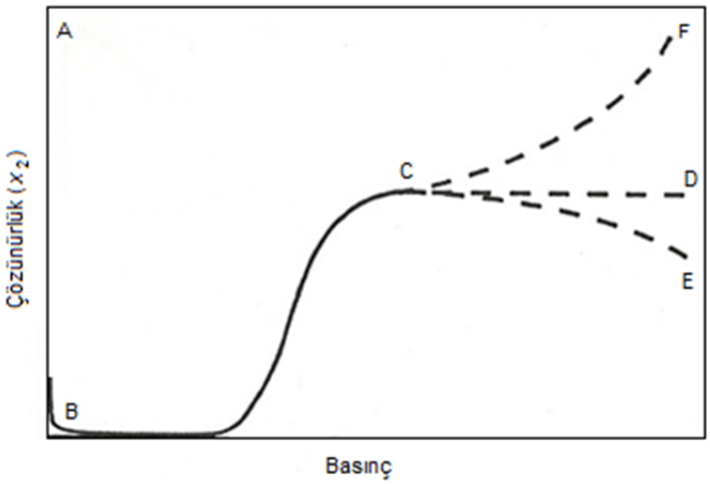
2.1.4. Çözme gücü ve süperkritik akışkan ortamında çözünürlük

Süperkritik akışkanın çözme gücü akışkanın yoğunluğu ile değişmektedir. Süperkritik akışkanın yoğunluğunun, sıcaklık ve basınç ile değişimi ise Bölüm 2.1.1 Yoğunluk kısmında tartışılmıştı. Buna göre sıcaklık ve basıncın uygun bir şekilde düzenlenmesiyle süperkritik akışkanın çözme gücü de arttırılabilir. Örneğin; CO_2'nin oda koşullarında yoğunluğu 2,0 kg m^{-3} iken, kritik noktadaki yoğunluğu 470 kg m^{-3}'dür. Buna bağlı olarak CO_2'nin oda koşullarındaki çözme gücünün kritik noktadaki çözme gücüne göre oldukça düşük olduğu kolaylıkla söylenebilir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Süperkritik akışkan ortamındaki maddelerin çözünürlüklerinin tahmin edilebilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla literatürde, farklı maddelerin SCO_2 ortamındaki çözünürlükleri ile ilgili deneysel ve teorik çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Gupta ve Shim, 2007).

Uçucu olmayan bir maddenin çözünürlük davranışı, sabit sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak Şekil 2.8'de gösterilmektedir. Şekil 2.8 incelendiğinde düşük basınçlardaki çözünürlük düz çizgi ile gösterilirken, daha yüksek basınçlarda çözünürlük alternatif yollar izleyebilmektedir (kesikli çizgiler). Düşük basınçlarda, çözünen maddenin başlangıçtaki çözünürlüğünde keskin bir düşüş vardır (A-B arası). A-B aralığında ortamda çözücü yokken çözünen maddenin çözünürlüğü x_2=1 olup, ortamda sadece çözünenin buhar basıncı bulunmaktadır. Sisteme çözücü eklemeye başlandığında madde tamamen çözünmeden seyrelmeye başlar. Bu durumda çözünürlük (x_2) B noktasına gelinceye kadar düşer. Düşük basınçlarda gözlenen başlangıçtaki bu düşüş çözünenin uçuculuğunun düşük olmasından ve basıncın sıfıra yakın olmasından kaynaklanır. B-C aralığına gelindiğinde çözünürlükte artış gözlenir. Bu aralık tüm çözünürlük verileri için geçerli bir özelliktir. Çözünürlükteki bu artış çözünen-çözücü molekülleri arasındaki çekme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bu aralıkta çözücünün yoğunluğunun kritik basıncının yakınlarında hızlı bir şekilde

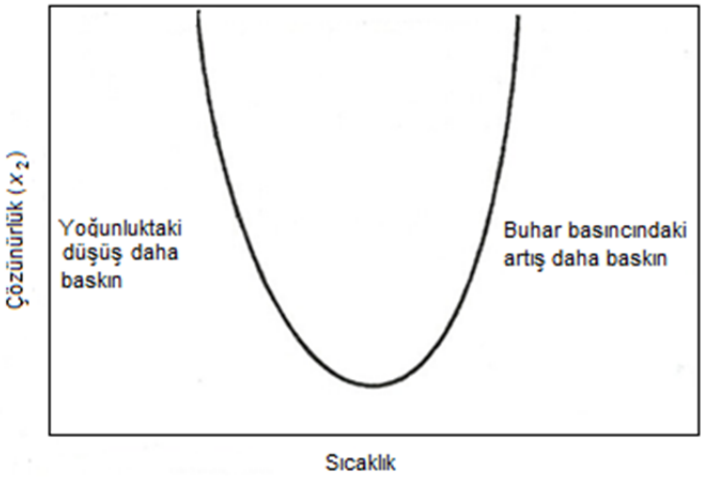


Şekil 2.8. Sabit sıcaklıkta süperkritik akışkan ortamında çözünürlüğün basınçla değişimi (Clifford, 1999)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

arttığı gözlenmektedir. B-C aralığından sonra ise çözünürlük çok fazla değişmemekte (C-D arası), hatta düşebilmekte (C-E arası) veya artabilmektedir (C-F arası). Yüksek basınçlarda çözücü sıkıştırılmış halde olduğundan, çözücü molekülleri ile çözünen molekülleri arasında itme kuvvetleri önem kazanır, çözünenin kimyasal potansiyeli artar yani sistem C-E arasını takip eder, dolayısıyla çözünürlük azalır. Sabit sıcaklıkta, yüksek basınçlarda kritik noktanın olması durumunda çözünürlük C-F arasını izler, yani çözünürlük artar (Clifford, 1999).

Sabit basınçta çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi ise Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Şekil 2.9 incelendiğinde, başlangıçta çözünürlüğün hızlı bir şekilde düşerek, bir minimuma ulaştığı ve daha sonra tekrar arttığı görülmektedir. Bu durum bu koşullardaki tüm bileşikler için geçerli değildir.



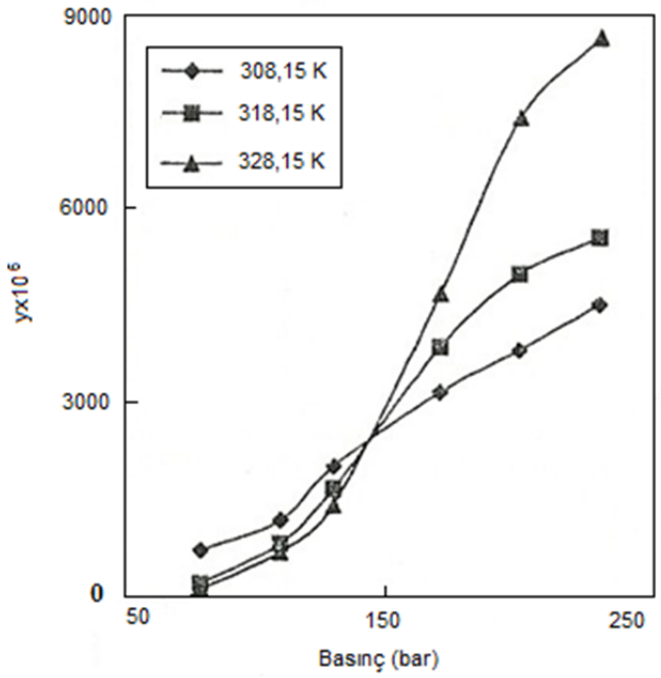
Şekil 2.9. Sabit basınçta süperkritik akışkan ortamında çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi (Clifford, 1999)

Süperkritik akışkan ortamında çözünürlük iki temel faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden ilki, çözünen maddenin buhar basıncı, diğeri ise yoğunluğuna bağlı olarak değişen akışkanın çözme gücüdür. Yoğunluğun ve sıcaklığın düşük olduğu durumlarda çözünürlükteki azalma, çözücünün çözme gücünün azalması ve buhar basıncındaki artışı baskılamasından kaynaklanmaktadır. Buhar basıncı sıcaklığa bağlı olarak değişir ve genellikle üstel olarak artar. Bunun sonucu olarak belirli

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

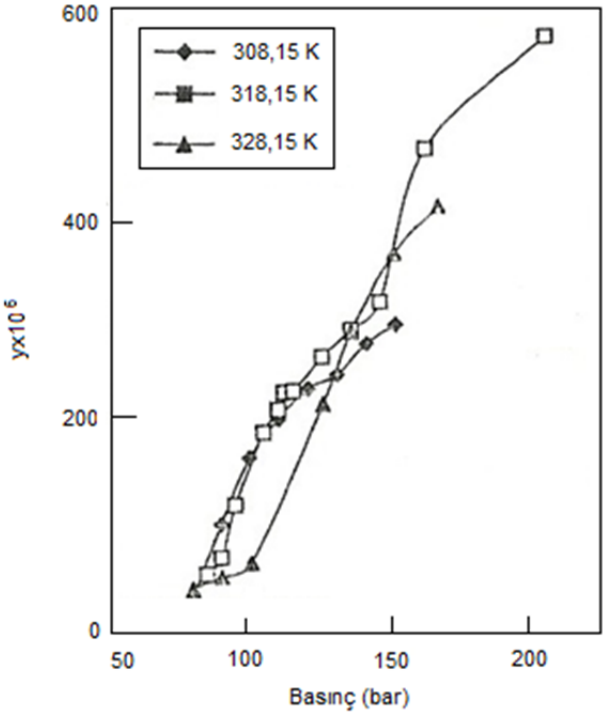
bir noktadan sonra buhar basıncı yoğunluğa göre daha baskın bir hal alır ve çözünürlük artar. Farklı bileşiklerin, farklı sıcaklıklarda çözünürlüklerinin bir minimum değere ulaşması yeniden kristallenmenin bir sonucudur. Genellikle, düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda yoğunluk oldukça fazla değişmektedir. Böylece belirli bir sıcaklık aralığında ve düşük basınçlarda çözünürlük sıcaklıkla azalırken, yüksek basınçlarda ise sıcaklık ile artmaktadır (Clifford, 1999).

Bu tezde deneylerde adsorplanan madde olarak kullanılan benzoik asit ve salisilik asidin SCO_2 ortamında çözünürlüklerinin basınç ve sıcaklıkla değişimi sırasıyla Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi benzoik ve salisilik asitlerin SCO_2 ortamındaki çözünürlükleri sıcaklık ve basınçla artmaktadır (Gupta ve Shim, 2007).



Şekil 2.10. SCO_2'deki benzoik asidin çözünürlüğünün sıcaklık ve basınç ile değişimi (Gupta ve Shim, 2007)

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 2.11. SCO_2'deki salisilik asidin çözünürlüğünün sıcaklık ve basınç ile değişimi (Gupta ve Shim, 2007)

2.1.4.1. Yardımcı çözücünün çözünürlüğe olan etkisi

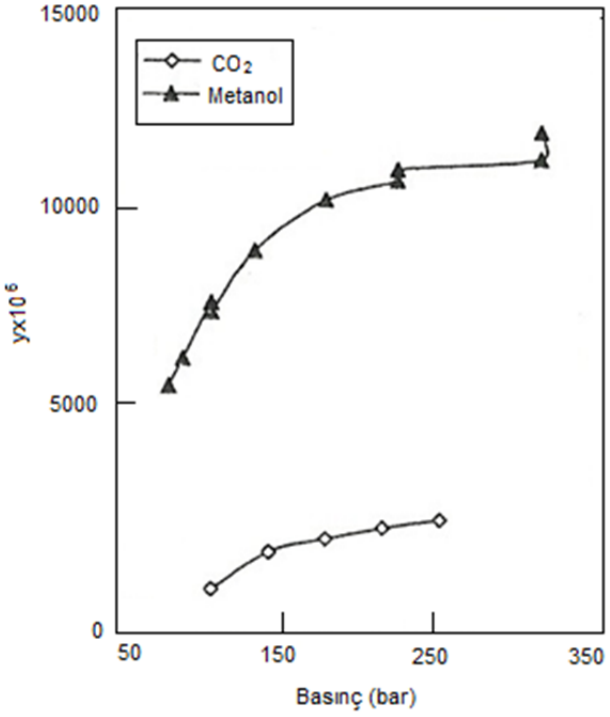
Bir akışkanın çözme gücü, yardımcı çözücü (modifiye edici) eklenmesi ile ayarlanabilir. Pratikte NH_3 gibi bazı polar çözücülerin, süperkritik akışkan çözücü olarak kullanımı kısıtlıdır. Bunun yerine CO_2 gibi düşük polaritedeki çözücülere çözme güçlerini arttırmak amacıyla modifiye edici olarak farklı çözücüler eklenerek elde edilen ikili akışkanlar kullanılmaktadır. Bu tür ikili akışkanlar ektraksiyon veriminde ve ayırımda artışa neden olmaktadır.

CO_2 apolar bir bileşik olup, alkoller, esterler ve aldehitler gibi çeşitli polar organik maddeleri çözmede nispeten yetersizdir. Karbon dioksitin çözme gücünü modifiye etmek için kullanılan birçok madde arasında, düşük mol kütleli alkoller, propilen karbonat, 2-metoksi etanol, metilen klorür ve bazı organik asitler sayılabilir. Bunların arasında en çok kullanılanı ise ≅%1 oranında metanoldür. Yardımcı çözücüler sisteme ikinci bir pompa sistemiyle beslenebilir veya

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ekstraksiyon öncesi numuneye enjekte edilebilir. Burada daha fazla tercih edilen yöntem çözücünün ikinci bir pompa ile sisteme verilmesidir.

Şekil 2.12'de SCO_2 ortamındaki benzoik asidin çözünürlüğüne yardımcı çözücü eklenmesinin etkisi gösterilmektedir. Metanol eklenmesiyle ortamın polaritesinin artması benzoik asidin çözünürlüğünün de artmasına yol açtığı Şekil 2.12'den açıkça görülmektedir.



Şekil 2.12. SCO_2 ortamında benzoik asidin çözünürlüğüne yardımcı çözücü (metanol) etkisi (Gupta ve Shim, 2007)

Ekstraksiyon veriminde akışkanın polaritesi önemli bir faktör olduğu için CO_2, N_2O ve 95:5 CO_2/MeOH gibi bazı süperkritik akışkanlar, ekstraksiyon veriminin ve hızının karşılaştırılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Aminler ve steroidler gibi polar bileşiklerin ekstraksiyon süresini kısaltmak için süperkritik N_2O ve Freon-22 gibi akışkanlar da kullanılmaktadır (Li ve ark., 1990).

2.1.5. Süperkritik akışkanların diğer özellikleri

Bir süperkritik akışkanın çözücü olarak kullanılabilmesi için;

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Sıfır toksisite,
- Düşük maliyet,
- Yüksek çözme gücü,
- Düşük kritik koşullar,
- Yanmazlık ve yüksek saflık,
- Ortam koşullarında gaz halinde bulunma,
- Kullanılan dedektörlerle uyum,
- Korozyona karşı dayanıklılık vb.

özelliklere sahip olması istenir.

Yukarıda belirtilen özelliklerin bazıları tüm çözücüler için geçerli olup, bazıları ise sadece süperkritik akışkanlar için geçerlidir. Süperkritik akışkanların temel özelliklerinden biri düşük veya sıfır toksisiteye sahip olmalarıdır. Aynı zamanda bu akışkanların yanıcı olmamaları da gerekmektedir. Bu iki özellik süperkritik akışkanların gıda ve ilaç endüstrisinde kullanımına olanak sağlamaktadır. Bunun yanında süperkritik metanol gibi bazı çözücüler toksik, düşük mol kütleli hidrokarbonlar da yanıcı özellik göstermektedir.

Analitik amaçlı ekstraksiyonlarda; normal koşullarda gaz halinde ve nispeten düşük kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olan akışkanlar, süperkritik akışkan olarak tercih edilir. Ekstrakte olacak maddenin bozunma sıcaklığı da yine akışkan seçiminde önemli bir faktördür. Bazı süperkritik akışkanların kullanılan cihazlarda korozyona neden olması, daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışmayı gerektirmektedir. Korozyonun önlenmesi için özel alaşıma sahip reaktörler geliştirilse de, bu reaktörlerin kullanımı işlemin maliyetini arttırmaktadır (de Castro ve ark., 1994).

Süperkritik akışkan seçimi yapılırken, çalışma koşullarında analit ile reaksiyon vermeyen bir akışkan tercih edilir. Amonyak gibi polar akışkanlar kritik noktanın üzerinde bazı yararlı özelliklere sahiptir, ancak reaktifliği yüksek olduğu için kullanımında bazı sıkıntılar oluşabilmektedir. Ayrıca, organik maddelerin ekstraksiyonunda akışkan olarak, yüksek sıcaklıklarda iyi bir yükseltgen olan N_2O'nun kullanımı da sınırlıdır.

Atmosfer şartlarında gaz fazında bulunabilen ve süperkritik akışkan olarak kullanılabilen bir madde, sıvı fazdaki bir çözücüye göre daha fazla tercih edilir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bu nedenle, çalışılan sistem üzerindeki basınç düşürüldüğünde süperkritik akışkan gaz fazına geçebilmekte ve ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Bu durumda kullanılan süperkritik akışkanın yüksek saflıkta olması gerektiği de unutulmamalıdır (de Castro ve ark., 1994).

Bazı süperkritik akışkanlar az da olsa çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bununla birlikte, bu akışkanların çoğu geleneksel organik çözücülerin neden olduğu tehlikeli atıkları ve kirlilikleri oluşturmazlar. Örneğin; bazı freonların yerine SCO_2 kullanıldığında freonların neden olduğu sera etkisi ve ozon tabakasının delinmesi gibi olumsuz etkiler gözlenmez (de Castro ve ark., 1994).

Bazı analitiksel uygulamalarda sonuçların doğruluğu için akışkanın, kullanılan detdektörlerle uyumlu olması gerekmektedir. Süperkritik akışkan kromatografisi (SFC) cihazlarında genel olarak sıvı ve gazlarla uyumlu olan FID dedektör kullanılmakta olup, bu dedektör sadece CO_2 gibi az iyonlaşabilen akışkanlarla uyum sağlamaktadır. N_2O'nun akışkan olarak kullanıldığı sistemlerde ise UV dedektör kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisi cihazlarında ise düşük kritik değerlere sahip (T_K= 16,65 ^oC ve P_K= 58,0 atm) ve çözünen maddelerle spesifik olarak etkileşmeyen ksenonun kullanımı yaygındır. Çizelge 2.3'de bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları verilmektedir. Bir çok avantajından dolayı, en çok kullanılan süperkritik akışkanın CO_2 olduğu, Çizelge 2.3'den de kolayca tahmin edilebilir.

Çizelge 2.3. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları (de Castro ve ark., 1994)

	Anorganik				**Organik**		
	CO_2	**NH_3**	**H_2O**	**N_2O**	**CFC***	**HC***	**CH_3OH**
Toksisite	+	−	+		+	+	−
Yanma	+	−	+		+	−	−
Maliyet	+	−	+		+	+	−
Reaktiflik	+	−	−	−	+	+	−
Düşük süperkritik koşullar	+	−	−	+	+	+	−
Çevre ile uyumluluk	+		+		−	−	
Ortam koşullarında gaz halinde bulunma	+		−	+	+	+	−
Dedektörle uyumluluk	+					−	
Polarite	−	+		+	+	−	+

*CFC: Klorofloro karbonlar, HC: Hidrokarbonlar

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

2.2. Süperkritik Akışkanların Tarihsel Gelişimi

Süperkritik fazın varlığı ilk defa Baron Cagniard de la Tour (1822) tarafından rapor edilmiştir. Cagniard, kapalı bir cam kapta maddenin ısıtılması ile gaz-sıvı ara yüzeyinin kaybolduğunu gözlemiştir. Bu ilk deneysel çalışmalarla, maddelerin kritik noktaları keşfedilmeye başlanılmıştır. Hannay ve Hogarth (1879) yılında süperkritik akışkanların katıların çözünmesinde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada; kobalt(II) klorür, demir(III) klorür, potasyum bromür ve potasyum iyodürün süperkritik etanoldeki (T_k=243 ^oC ve P_k=63 atm) çözünürlükleri incelenmiştir. Süperkritik etanol içindeki metal klorür derişiminin, saf etanoldeki hallerine göre daha yüksek olduğu ve artan basınçla çözünürlüklerinin arttığı, basıncın azalmasıyla da kar gibi çöktükleri belirtilmiştir. Buchner (1906) yaptığı çalışmayla, uçucu olmayan bazı organik bileşiklerin SCO_2 koşulları altında çözünürlüklerinin daha fazla olduğu sonucuna varmıştır.

Bir süperkritik akışkanın yoğunluğunun belirlenmesiyle çözme kapasitesinin bulunması ilk yaklaşımlardan biri olsa da, süperkritik akışkan kullanılarak karışımların ayrılması ve ekstraksiyon çalışmaları yirminci yüzyılın başlarında ilgi duyulan konular arasında yer almıştır. Bu süre içinde süperkritik akışkanlara olan ilgi analitik kimya düzeyinde olmayıp sadece proses yönetimi ile ilgili çalışmalardır. Wilson ve ark. (1936) bazı yağların rafine edilmesi için bir süreç geliştirdiler. Bu çalışmada; parafin, mum, asfalt, naftenler ve saf hafif yağın kayganlaştırma yağından seçici ayrımı gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla uygulanan işlem, tam anlamıyla bir süperkritik akışkan ekstraksiyonu değildi, çünkü başlangıç adımı süperkritik koşullarda gerçekleştirilmemiştir. Bununla birlikte, propanın kritik nokta yakınlarındaki sıcaklık ve basıncının değiştirilmesi ile çözme gücünün ayarlanması başarılmıştır. Bu çalışmadan birkaç yıl sonra Dickinson ve Meyers tarafından (1952) sebze ve balık yağlarının ayrılması ve saflaştırılması için Solexol işlemi geliştirilmiştir. Bu işlemde, sebzelerdeki çoklu doymuş trigliseritler ve A vitaminin balık yağından ayrımında propan seçici çözücü olarak kullanılmıştır. 1970'lerde ise Kerr McGee şirketi tarafından hampetrolün arıtımı süperkritik ortamda ekstraksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu uygulama, ham yağ distilasyonundan düşük kaynama noktalı atıkların uzaklaştırılmasında da kullanılmıştır. Yoğun asfaltenlerden hafif bileşenleri izole

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

etmek için, kritik nokta altındaki pentan kullanılarak ve sabit basınçta, sıcaklık arttırılarak süperkritik pentan ortamında bu bileşenlerin ayrımı gerçekleştirilmiştir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu teknolojisindeki önemli gelişmelerden biri de gelecekteki çalışmalara yön verecek olan Zosel'in patentidir. Bu çalışmada Zosel, CO_2 ile yeşil kahve çekirdeklerinden kafeinin giderilmesini sağlamıştır. Bu işlem, su içinde ıslatılmış çekirdeklerin daha sonra SCO_2 ortamına konulması ile gerçekleştirilmiştir. Çekirdeklerdeki kafeinin uzaklaştırılmasında kullanılan ekstraksiyon veriminin arttırılması için suyun gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Zosel, 1964).

1980'li yıllarda şerbetçi otunun (Laws ve ark., 1980), tereyağlarındaki kolesterolün (Krukonis, 1988), parfümlerin ve aromaların (Coenan ve ark., 1983), doğal ürünlerin, monomerlerin polimerlerden (Krukonis, 1985) ve balık yağından doymamış yağ asitlerinin ekstraksiyonunda (Krukonis, 1988) süperkritik akışkan ekstraksiyonunun kullanımı hızlı bir şekilde artmaya başlamıştır. Süperkritik akışkanların farklı kullanım alanları Çizelge 2.4'de özetlenmektedir (Young, 1994).

Çizelge 2.4. Süperkritik akışkanların genel uygulamaları (Young, 1994)

Amaç	**Kullanım alanı**	**Örnekler**
Endüstriyel proses	Gıda sektörü	Kahve çekirdeklerinden kafein giderimi, yağların arıtımı ve ilaç, aroma vb. maddelerin bitkilerden ekstraksiyonu
	Polimer	Polimer sentezi, safsızlıkların uzaklaştırılması, molekül büyüklüğüne göre fraksiyonlama, çöktürme ve polimerizasyon
	Petrol ve ağır hidrokarbonlar	Petrolden deasfaltlama, kömür distilasyonu ve hidrokarbon fraksiyonlanması
Analitiksel	1) Farmosotik 2) Süperkritik akışkan kromatografis (SFC) 3) Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) 4) Diğer alanlar	
Atık uzaklaştırma ve diğer amaçlar	1) Süperkritik koşullarda kristallendirme 2) Adsorban rejenerasyonu 3) Mikrogözenekli katılara madde-lerin depolanması 4) Kritik noktada kurutma 5) Diğer	

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

1990 yılında Amerika'da süperkritik akışkanların uygulamalarını geliştirmek ve çeşitlendirmek için İleri Süperkritik Akışkan Teknolojisi (JAAST) grubu kurulmuştur. Bu grubun amacı; hükümet ve endüstrinin ihtiyaçlarını da gözönünde bulundurarak, çevreye duyarlı ürünlerin üretimini desteklemektir. 1990 verilerine göre, yaklaşık üretilen kloroflorokarbonun (CFC) %20'si temizlik amaçlı kullanılmaktadır. SCO_2 ayrıca gıda ve ilaç endüstrisi için de önemlidir. Örneğin; kanser hastalığının tedavisinde kullanılan taxol maddesi sadece pasifiğin kuzey batısında yetişen porsuk ağacının kabuğundan SCO_2'nin çözücü olarak kullanıldığı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Süperkritik akışkanlar biyokatalitik reaksiyonların gerçekleştiği susuz ortamlara da alternatiftir (Kamat ve ark., 1993).

Günümüzde SCO_2; başta ekstraksiyon olmak üzere, organik sentez, kataliz, biyoteknoloji, polimerizasyon, partikül boyutu, tekstil ürünlerinin boyanması ve ileri düzey malzemelerin geliştirilmesi gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. İnsan yapımı endüstriyel aktivitelerden üretilen aşırı miktardaki CO_2 hiç şüphesiz biyosferin dengesini bozmaktadır. Bu nedenle SCO_2'nin endüstride her alanda kullanılması mümkün değildir. Bununla birlikte, SCO_2 organik çözücülerden kaynaklı CO_2 salınımını azaltıcı bir etki yapmaktadır. Ayrıca, SCO_2 birçok durumda daha verimli, hızlı ve yenilenebilir ürünlerin üretimi için önemlidir. Enerji verimliliği yüksek olan süperkritik akışkan süreçleri kullanılarak organik çözücülerin uzaklaştırılmasında gerekenden daha az enerji kullanılmaktadır (Ramsey ve ark., 2009).

Son on yıldaki çalışmalardan süperkritik akışkanların ticari kimyasallar ve sentetik yakıtlardan daha karışık, yüksek özellikli ve daha değerli ürünlere doğru genişleyeceği öngörülmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3. ADSORPSİYON

Atom, iyon veya moleküllerin bir yüzeyde tutunması *adsorpsiyon*, tutunan atom, iyon veya moleküllerin, bu yüzeyden ayrılması ise *desorpsiyon* olarak tanımlanır. Bir başka deyişle, desorpsiyon, adsorpsiyon işleminin tersidir. Desorpsiyonun olabilmesi için, adsorpsiyonun gerçekleştiği faza enerji verilmesi gerekmektedir. Buna göre desorpsiyon, endotermik bir süreçtir (Atkins, 1998).

Adsorpsiyonda; adsorbe olan (yüzeye tutunan) madde *adsorplanan madde* veya *adsorbat*, adsorbe eden destek katı da *adsorban* olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreci ayırma teknolojilerinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır (Sarıkaya, 2004).

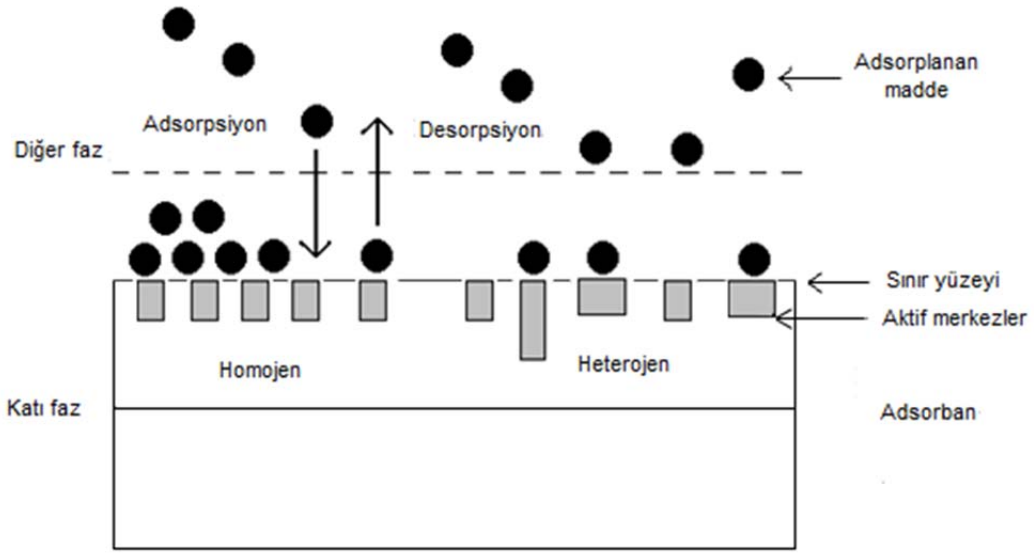
Adsorban yüzeylerde aktif merkez olarak adlandırılan adsorpsiyondan sorumlu bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgelerde; atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Adsorplanan maddenin, adsorbanın aktif merkezleriyle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir.

Kimyasal ve fiziksel olmak üzere başlıca iki tip adsorpsiyon türü vardır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan türler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat, zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon da ise, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarıyla, adsorban arasında kararlı bir bağ oluşumu gerçekleşir ve oluşan bu bağ genellikle kovalent karakterlidir (Sarıkaya, 2004).

Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.

Adsorban yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorban etkin adsorplayabilme özelliğini kaybeder. Adsorbana bu özelliğini yeniden kazandırma işlemine *rejenerasyon* denir. Adsorbanın fiziksel kuvveti, geri kazanım sürecine dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve yapının parçalanması nedeniyle az miktarda adsorban rejenerasyon sırasında kaybolmakta veya aktivitesini yitirmektedir (Sarıkaya, 2004).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 3.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

Ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve genellikle doğal adsorbanların kullanılması gibi nedenlerden ötürü çevresel atıkların giderimi için en uygun yöntemlerden birisi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sürecinde; oldukça geniş yüzey alanına, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey reaktivitesine sahip olması vb. özelliklerinden dolayı aktif karbonun adsorban olarak kullanımı yaygındır. Bununla birlikte aktif karbonun geri kazanım maliyetinin yüksek olmasından dolayı günümüzde araştırmalar, daha ucuz ve kolay elde edilebilir adsorbanların geliştirilmesine odaklanmıştır (Özcan ve Özcan, 2004).

3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Cebe, 1987). Adsorban öğütme vb. işlemlerle ne kadar küçük parçalara ayrılırsa yüzey alanının artması sonucu adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Gazların adsorpsiyonunda adsorpsiyon derecesi, gazın ve adsorbanın türüne bağlı olmasının yanı sıra gazın kısmi basıncına da bağlıdır. Çözeltilerde ise çözünen ve çözücünün türü ile çözelti derişiminden etkilenmektedir (Pekin, 1986).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyon derecesini etkilemektedir. Örneğin; su moleküllerinin silikat yüzeyine adsorpsiyonu, su moleküllerinin silikat tabakaları arasına girmesi ve yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağı yapmasıyla gerçekleşir. Aktif karbon gibi bir adsorban benzen ve aromatik hidrokarbonları suyu adsorpladığından daha büyük bir kuvvet ile adsorplamaktadır. Genel olarak, birçok –OH grubu içeren polar mineral adsorbanlar su gibi polar maddeleri tercihen daha kuvvetli bir şekilde adsorpladıkları halde, aktif karbon gibi apolar adsorbanlar apolar organik maddeleri daha iyi adsorplamaktadırlar. Kaynama noktası da adsorpsiyonu etkileyen önemli bir etmendir. Kaynama noktası düşük maddelerin moleküller arası çekim kuvvetleri daha düşüktür. Bu nedenle kaynama noktası yükseldikçe adsorpsiyon da artacaktır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorbanlar için doğrudur.

Çözeltilerden adsorpsiyon olayı biraz daha karmaşıktır. Bunun nedeni ortamdaki çözücünün de ayrıca adsorplanmasıdır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsoplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatif olur. Çözeltide ve adsorbanın üzerinde iyonların bulunması durumunda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Dean, 1956).

Bütün katılar az veyaa çok adsorplama gücüne sahiptirler. Bir katının adsorban olarak kullanılabilmesi için;

- Ucuz olması ve rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Fiziksel sağlamlığının olması,
- Adsorplanan madde ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Yüksek yüzey alanına sahip olması,
- Karışımdan ayrılması istenen maddelere karşı seçici olması vb. özelliklere sahip olması gerekmektedir (Sarıkaya, 2004).

3.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği hakkında bilgi edinebilmek için adsorplanan madde-adsorban arasındaki etkileşim süresinden yararlanılır. Bir çözeltideki adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorpsiyonu aşağıdaki basamakları içermektedir:

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- ***Film difüzyonu:*** Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorplanan maddenin yığın çözelti fazından adsorbanın dış yüzeyindeki bir film tabakası sınırına doğru difüzyonu gerçekleşir. Bu basamak, adsorpsiyonda kargaşaya neden olduğu için çoğunlukla ihmâl edilir.
- ***Kütle transferi:*** Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- ***Partikül içi difüzyon:*** Adsorplanan madde, adsorbanın gözenekleri içerisinde hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- ***Adsorpsiyon:*** Son olarak, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ilerleyen basamak olduğu için adsorpsiyon hızını belirler. Son basamak ise ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşmektedir. İlk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda, ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyici basamaklar olur. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, bu kez adsorpsiyon hızını etkileyen basamağın üçüncü basamaktır.

Deneysel verileri yorumlayabilmek ve adsorpsiyon hızını belirleyebilmek amacıyla Lagergren birinci dereceden (Lagergren, 1898), yalanci ikinci dereceden (Ho ve McKay, 1999), Elovich kinetik (Low, 1960) ve partikül içi difüzyonu (Weber ve Morriss, 1963) modelleri için geçerli eşitlikler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Birinci dereceden kinetik çalışmalar için, kinetik parametreler basit Lagergren denklemi ile kolayca bulunabilir.

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \qquad (3.1)$$

Burada; q_1 ve q_t dengede ve herhangi bir zamandaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarları (g mg^{-1}), k_1 ise Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir (dk^{-1}). ln(q_1-q_t)'nin t'ye karşı doğrusal grafiğinin çiziminden elde edilen doğrunun eğimi $-k_1$, ordinatı kesim noktası ise lnq_1'dir. Eğer adsorpsiyon birinci-

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

dereceden kinetik göstermiyor ise, yalancı ikinci dereceden kinetik gösterip göstermediği araştırılır.

Adsorpsiyon kinetiği için en çok kullanılan kinetik modellerden bir tanesi yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. Bu model için hız ifadesi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \tag{3.2}$$

şeklinde yazılabilir. Burada; k_2, yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g mg^{-1} dk^{-1}) ve q_2 dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarıdır (g mg^{-1}). Eşitlik 3.2'ye göre; t/q_t'ye karşı t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_2$ ve ordinatı kesim noktası $1/k_2 q_2^2$ olan bir doğru elde edilir.

Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri de adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasına yardımcı olur. Elovich modeli eşitliği için geçerli olan doğrusal ifade aşağıdaki gibi verilebilir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \tag{3.3}$$

Burada; α, başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g^{-1} dk^{-1}) ve β, desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}). q_t'ye karşı ln$t$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğim ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla β ve α değerleri hesaplanır (Low, 1960).

Partikül içi difüzyon eşitliği ise;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \tag{3.4}$$

şeklindedir. Burada; k_p, partikül içi difüzyon hız sabitini (mg g^{-1} dk$^{-1/2}$), C ise bir sabiti ifade eder. Bu eşitliğe göre; q_t'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden k_p ve ordinatı kesim noktasından da C sabiti hesaplanır.

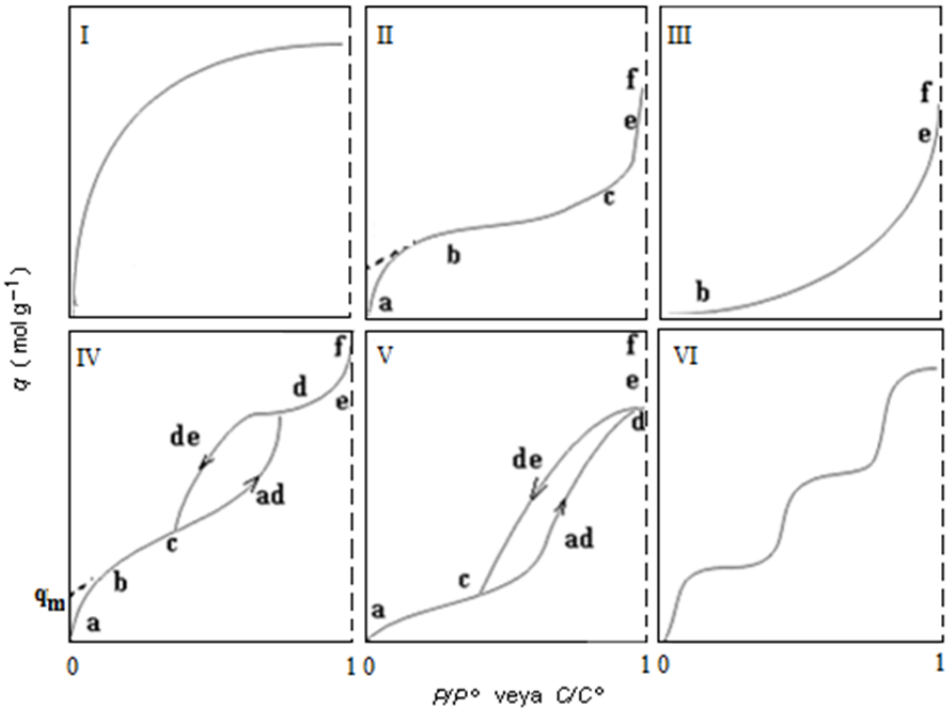
3.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Adsorpsiyonun gaz fazında gerçekleşmesi durumunda adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon için ise derişime bağlıdır. Gaz fazından veya çözeltiden adsorpsiyon için dengedeki adsorplanan madde miktarları (q_d) belirlenerek adsorpsiyon izotermleri çizilir (Sarıkaya, 2004).

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermleri genel olarak altı tip izoterm eğrisinden birine benzer. Bu izotermler Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Şekil 3.2'de; P/P^o, bağıl denge basıncını ve C/C^o ise bağıl denge derişimini ifade etmektedir. Aynı izotermler P/P^o yerine P_d denge basıncı ve C/C^o yerine C_d denge derişimi alınarak da çizilebilir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri (Sarıkaya, 2004)

I. tip izoterm; tek tabakalı olup, mikrogözenekli katılar ve kimyasal adsorpsiyon için uygundur. Langmuir tipi adsorpsiyona karşılık gelen bu tip, katılarda gözenekler üzerinde adsorplanma olayını çok iyi açıklamaktadır.

II. tip izoterm; çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon izotermidir. b noktasında adsorpsiyon tek tabakalıdır ve bu noktadan sonra çok tabakalı adsorpsiyon ve

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

kılcal kondenzasyon sözkonusudur. Doygunluk noktasına gelindiğinde (ef) adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılır.

III. tip; Branuer-Emmett-Teller (BET) modelinin uygulanamadığı izoterm tipidir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Eğrinin diz içermemesi, adsorban-adsorplanan madde arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu, dolayısıyla adsorpsiyonun uygun olmadığı anlamına gelir.

IV. tip; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi; adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine *adsorpsiyon histerisi* denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin, geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanmaktadır. İzotermin b noktasında tek tabaka ve eğimin az olduğu kısımda ise çok tabakalı adsorpsiyon, cd boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Daha sonra ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

V. tip; adsorpsiyon izotermi III. tipe benzemektedir. III. tipten farklı olarak bu tip de, kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu ve adsorpsiyon histerisisinin gerçekleştiği söylenebilir.

VI. tip; nadiren görülen basamaklı izoterm tipidir. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 2004; Cebe, 1987).

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermlerini değerlendirebilmek için farklı adsorpsiyon izoterm modelleri türetilmiştir. Adsorban ve adsorplanan maddenin özelliklerine göre adsorpsiyon, izoterm modellerinden bir veya birkaçına uygun olabilmektedir. En çok kullanılan adsorpsiyon izoterm modellerinden bazıları Langmuir, Freundlich ve BET izotermleridir.

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm denklemi; 1915 yılında Irving Langmuir tarafından türetilmiş olup, gaz ve çözeltiden adsorpsiyon için kolaylıkla uygulanabilmektedir. İdeal adsorpsiyon izotermlerinden tip I'e karşılık gelen Langmuir izotermi aşağıda verilen bazı varsayımlara dayanmaktadır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Gaz molekülleri, adsorpsiyon merkezleri adı verilen ayrı noktalarda adsorplanmaktadır. Her bir merkez yalnızca tek bir maddenin adsorplanması için uygundur.
- Adsorplanan maddenin enerjisi yüzey üzerinde herhangi bir noktada aynı olup, adsorplanmış komşu moleküllerden bağımsızdır. Komşu moleküller arasındaki kuvvetler ise ihmâl edilebilecek kadar küçüktür.
- Olası maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelmektedir.
- Adsorpsiyon lokalize olup, gaz moleküllerinin boş yerlere çarpmasıyla gerçekleşmektedir.
- Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Sarıkaya, 2004).

Langmuir izoterminde yüzeyin kaplanma kesri önemlidir. Dengeye ulaşıldıktan sonra yüzeyin θ kesrinin adsorplanmış moleküller tarafından kaplandığı, (1−θ) kesrinin ise kaplanmadığı varsayılır. Adsorpsiyon hızı (υ_a), gaz fazının basıncı (P) ve kaplanmayan yüzey kesri ile orantılıdır, çünkü Langmuir'e göre adsorpsiyon sadece moleküller çıplak yüzeye saldırdığında gerçekleşmektedir. Bu durum Eşitlik 3.5'deki gibi ifade edilebilir.

$$\upsilon_a = k_a P(1-\theta) \tag{3.5}$$

Burada; k_a, adsorpsiyon süreciyle ilişkili hız sabitidir. Desorpsiyon hızı (υ_d) da, yüzeye saldıran moleküllerin sayısıyla, yani kaplanan yüzeyin kesri ile orantılı olarak;

$$\upsilon_d = k_d\theta \tag{3.6}$$

şeklinde yazılabilir. Burada; k_d, desorpsiyon hız sabitidir. Dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Bu durumda k_a/k_d oranı Langmuir sabiti K_L olarak ifade edilir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

$$k_a P(1-\theta) = k_d \theta \tag{3.7}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P = K_L P \tag{3.8}$$

Düşük basınçlarda K_L ihmâl edilebilir. Bu durumda ifade;

$$1-\theta = \frac{1}{1+K_L P} P \tag{3.9}$$

şeklini alır. Çok yüksek basınçlarda ise Eşitlik 3.10 geçerlidir.

$$1-\theta \approx \frac{1}{K_L P} \tag{3.10}$$

Eşitlik 3.9, Eşitlik 3.8'de yerine konulursa, Eşitlik 3.11 elde edilir (Laidler ve Meiser, 1995).

$$\theta = \frac{K_L P}{1+K_L P} \tag{3.11}$$

Eğer birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı y ile gösterilirse, bu miktar yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olur. Bu durumda Eşitlik 3.12 elde edilir.

$$y = k\theta = \frac{kK_L P}{1+K_L P} \tag{3.12}$$

Burada; kK_L, maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m'ye eşit kabul edilerek, eşitliğin düzenlenmesinden Langmuir adsorpsiyon denklemi elde edilir.

$$y = \frac{q_m P}{1+K_L P} \tag{3.13}$$

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Eğer denklemin her iki tarafı P'ye bölünür ve ters çevrilip düzenlenirse, ikinci dereceden bir denklem olan Eşitlik 3.14 elde edilir.

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{q_{\mathrm{m}}} + \frac{K_{\mathrm{L}}}{q_{\mathrm{m}}} P \tag{3.14}$$

Eşitlik 3.14'e göre P'ye karşı P/y değerleri grafiğe geçilirse, elde edilen doğrunun eğimi $K_{\mathrm{L}}/q_{\mathrm{m}}$'yi, ordinatı kesim noktası ise $1/q_{\mathrm{m}}$'yi verir. Langmuir izoterm denklemi çözeltiden adsorpsiyon için ise Eşitlik 3.15'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C_{\mathrm{d}}}{q_{\mathrm{d}}} = \frac{1}{q_{\mathrm{m}} K_{\mathrm{L}}} + \frac{C_{\mathrm{d}}}{q_{\mathrm{m}}} \tag{3.15}$$

Burada; q_{d}, dengede 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}); C_{d}, çözünmüş maddenin dengede çözeltide kalan derişimi (mg dm^{-3}); K_{L} Langmuir sabiti (dm^3 mg^{-1}), q_{m} ise dengedeki maksimum adsorplanan madde miktarıdır. Eşitlik 3.15'e göre C_{d}'ye karşı $C_{\mathrm{d}}/q_{\mathrm{d}}$ değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_{\mathrm{m}}$'yi, ordinatı kesim noktası da $1/q_{\mathrm{m}}K_{\mathrm{L}}$'yi verir (Langmuir, 1918).

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için geçerlidir. Bu izoterm, gaz ve çözeltiden adsorpsiyon için sırasıyla Eşitlik 3.16 ve Eşitlik 3.17'deki gibi ifade edilebilir.

$$y = K_{\mathrm{F}} P^{1/n} \tag{3.16}$$

$$q_{\mathrm{d}} = K_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{d}}^{1/n} \tag{3.17}$$

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Burada; K_F ($dm^3\ g^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir. Eşitlik 3.17'nin her iki tarafının da doğal logaritması alınırsa,

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \tag{3.18}$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğe göre; $\ln C_d$'ye karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $1/n$'i, ordinatı kesim noktası da $\ln K_F$'yi verir (Sarıkaya, 2004).

3.3.3. BET adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) (1938), tarafından çok tabakalı adsorpsiyon için geliştirilen BET adsorpsiyon izotermi şu varsayımlara dayanmaktadır.

- Katının yüzeyi tek moleküllü bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bazı çok moleküllü tabakalar oluşmaktadır.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için denge hali meydana gelir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

BET izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{P}{V(P^o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P^o} \tag{3.19}$$

Bu eşitliğe göre $P/V(P^o\text{-}P)$'ye karşı P/P^o değerleri grafiğe geçirilerek V_m ve c değerleri hesaplanabilir. Burada; V, adsorplanan gazın hacmini, V_m, 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmini, P^o deneysel koşullarda gazın doygun buhar basıncını, c ise karakteristik bir sabit olup gaz ile adsorbanın etkileşimini ifade etmektedir (Berkem ve Baykut, 1980).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3.4. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorpsiyon ve Desorpsiyon

Süperkritik akışkan ortamında adsorpsiyon ve desorpsiyon genel olarak gaz-katı veya sıvı-katı ortamlarında adsorpsiyon ve desorpsiyonla benzerlik gösterse de, bu ortamda adsorplanan maddenin derişimi yanında basınç ve sıcaklık gibi değişkenlerin etkisinin de bilinmesi gerekmektedir. Süperkritik akışkan ortamında adsorplanan faz, ideal olmayan akışkan çözeltinin kompleks katı yüzeyle etkileşimini içermektedir. Böylece süperkritik akışkan ortamında adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları daha karmaşık bir hal alır. Ortamdaki süperkritik akışkan, yüzeydeki adsorplanan madde molekülleri için çözücü olarak davranır. Akışkan fazdaki moleküllerle yüzeydeki moleküller arasındaki etkileşim kuvvetleri akışkan fazdan moleküllerin adsorpsiyon dengesini belirler (Brunner ve Johannsen, 2006)

Birçok süreçte kullanılan adsorbanların rejenerasyonu sonucu tekrar kullanılabilmeleri, çevresel atıkların azaltılması veya önlenmesinde ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Rejenerasyon için genellikle termal yöntemler kullanılmakta ise de, bu yöntemlerin endüstriyel boyuttaki maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle süperkritik akışkanların kullanıldığı desorpsiyon yöntemi bir zorunluluktur.

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasında, oldukça zayıf olan van der Waals etkileşimlerinin gerçekleşmesiyle fiziksel adsorpsiyon veya adsorplanan madde ve adsorban arasında elektronların paylaşılması sonucu kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Geometri, moleküller arasındaki asitlik-bazlık etkileşim farkı gibi faktörler adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinde farklı etkileşimlere yol açmaktadır.

Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyi ile süperkritik akışkan arasındaki dağılımı dikkate alınarak adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$m\frac{d\theta}{dt} = -\upsilon C \tag{3.20}$$

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Burada; θ ve C sırasıyla katı fazda ve akışkanda adsorplanan maddenin derişimini, m örnek miktarını, υ ise akışkanın akış hızını göstermektedir. Dağılma katsayısı, K, katıdaki adsorplanan madde derişiminin çözeltidekine oranıdır. Adsorbe olan türlerin bağıl derişimleri için Eşitlik 3.20'nin çözümlenmesiyle Eşitlik 3.21 elde edilir.

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \exp(-\frac{\upsilon}{mK}t) \tag{3.21}$$

Burada θ_0 ve θ sırasıyla adsorplanan maddenin başlangıçtaki (t=0) ve herhangi bir t anındaki katı türlerdeki derişimleridir. Bununla beraber bu eşitlik yüzeydeki adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğinden dolayı ara dengeye ulaşmamaktadır.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonda bir katı yüzeyden desorpsiyon, bir enerji bariyeri ile sınırlıdır. Bu bariyerler, ısıl olarak kolaylıkla aşılabilmektedir. Çoğu durumda adsorplanan madde, adsorban yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olmakta ve aktiflenmiş kompleksler aracılığıyla da desorbe olmaktadırlar. Yüksek desorpsiyon aktivasyon enerjisine ve kuvvetli adsorbe olan türlere karşı seçiciliğe sahip çözücü molekülleri ile adsorplanan madde, adsorbanın enerjisini düşürmekte ve böylece adsorplanan madde bağlı olduğu adsorbandan ayrılmaktadır (de Castro ve ark., 1994).

Süperkritik akışkan ortamında adsorban rejenerasyonu ve maddenin katı fazdan geri kazanımı başlıca beş temel adımda gerçekleşir. Bunlar:

- Adsorbanın aktif bölgelerinden adsorplanan maddenin desorpsiyonu,
- Adsorban içinden adsorplanan maddenin yüzeye difüzyonu,
- Adsorplanan maddenin süperkritik akışkan içinde çözünmesi,
- Süperkritik akışkan içinde çözünmüş olan adsorplanan maddenin difüzyonu ve
- Ekstraktın toplanması şeklinde özetlenebilir (Salgın ve ark., 2007).

Kantitatif ve tekrarlanabilir geri kazanım sağlanması, her bir adımın dikkatli bir şekilde kontrolünü ve optimizasyonunu gerektirir. Özellikle ekstraksiyon adımıyla kıyaslandığında genellikle ihmâl edilen ekstraktın toplanması işlemi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Kirliliklerin toprak ve

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

sedimentlerden ekstraksiyonu gibi çevresel uygulamalarda çözünen-adsorban etkileşimini tahmin etmek ve üstesinden gelmek çok zor olduğu için ilk basamak genellikle hız belirleyici basamaktır. Bitkisel materyal gibi matrikslerde ise hız ya çözünürlük ya da difüzyon adımına bağlıdır. Sonuç olarak optimizasyon stratejisi ekstrakte olacak matriksin doğasına bağlıdır (Camel, 2001; Salgın ve ark., 2004b; 2005).

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve analizi için termodinamik parametrelerin çıkartılmasına da ihtiyaç duyulmaktadır. Sabit sıcaklıkta adsorpsiyon denge sabiti (Langmuir sabiti, K_L) ile standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^o = -RT \ln K_L \tag{3.22}$$

Standart Gibbs serbest enerji değişimi ile standart entalpi değişimi (ΔH^o) ve standart entropi değişimi (ΔS^o) arasındaki ilişki ise;

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \tag{3.23}$$

şeklinde verilir. Bu eşitliğe göre kendiliğinden yürüyen bir süreç için; $\Delta G^o<0$ ve $\Delta S^o<0$ olabilmesi için $\Delta H^o<0$ olması gerekir. Bu durum adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu gösterir. Eşitlik 3.22, Eşitlik 3.23'de yerine konularak, eşitliğin tekrar düzenlenmesiyle van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \tag{3.24}$$

Bu eşitliğe göre, $\ln K_L$'nin $1/T$'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^o ve ordinatı kesim noktasından da ΔS^o belirlenir. Genel olarak, ΔG^o değeri, fiziksel adsorpsiyon için –20 ile 0 kJ mol^{-1}, kimyasal adsorpsiyon

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

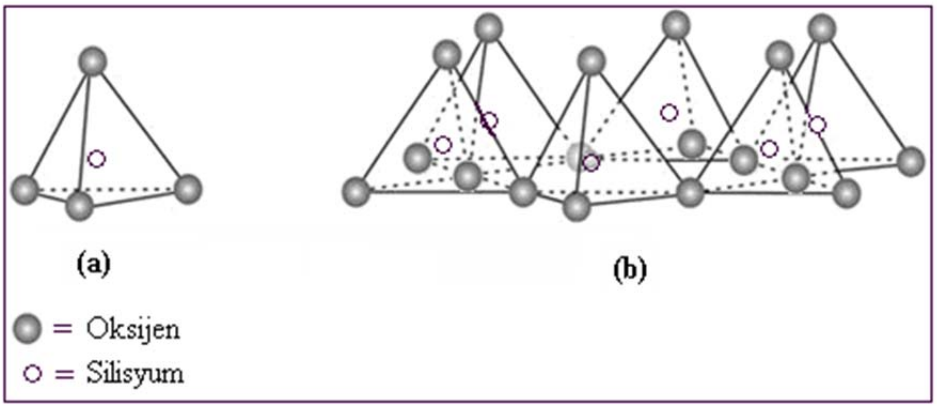
için ise –80-400 kJ mol^{-1} arasında değişmektedir. Bununla beraber ΔH^o'ın negatif ve 40 kJ mol^{-1}'den daha küçük bir değer alması, adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunun bir kanıtıdır. ΔS^o değerinin negatif değer alması ise gaz veya sıvı ortamdaki düzensiz olan taneciklerin, adsorban yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğini ifade etmektedir. Pozitif ΔS^o değeri ise, adsorpsiyon sırasında adsorban-çözelti arasındaki ara yüzeyde düzensizliğin arttığını göstermektedir (Nollet ve ark., 2003).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

4. KİLLER ve KİL MİNERALLERİ

Jeologlar, tanecik boyutu 2 μm'nin altındaki mineralleri kil olarak adlandırmaktadırlar. Kili; inşaat mühendisleri plastiklik özelliği gösteren malzeme, seramikçiler ise yanma-pişme sonucu sertleşme özelliği gösteren malzeme olarak tanımlamaktadırlar. Genel olarak kil; belirli bir kristal yapıya sahip, kimyasal bileşimi sulu Al_2O_3 ve/veya MgO-SiO_2 olan, tanecik boyutu 2 μm'den küçük plastiklik özelliği gösteren doğal maddelere verilen isimdir (Grim, 1968).

Killer tabakalı yapılardan meydana gelmektedir. Kil mineralleri tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ve oktahedral (düzgün sekizyüzlü) olarak adlandırılan kafes şeklinde kristal bir yapıdan oluşmuşlardır. Tetrahedrallerde, silisyum ve oksijenlerden oluşan atom grupları belirli bir düzende birarada bulunmaktadır. Kil minerallerinin tetrahedral tabakaları, 4 oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak şekilde bulunduğu dört yüzlü geometrik bir yapıdadır. Bunun yanında, tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılması ile silikat yapıları oluşmaktadır (Şekil 4.1).

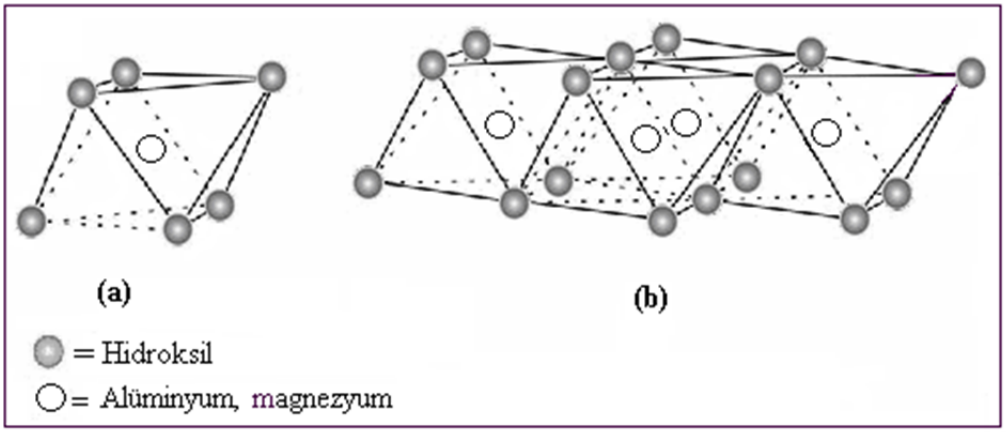


Şekil 4.1. Tetrahedral yapı: (a) Tetrahedral birim, (b) Tetrahedral birimlerin tabaka yapısı (Grim, 1968)

Oktahedral tabakaları ise, alüminyum, demir ve magnezyum gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksit iyonları olacak şekilde sekiz yüzlü geometrik bir

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

yapıdadır. Bunun yanında, oktahedral oksijenlerinin diğer oktahedral birimler ile paylaşılmasından alümina tabakaları oluşmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Oktahedral yapı: (a) Oktahedral birim, (b) Oktahedral birimlerin tabaka yapısı (Grim, 1968)

Kil ve kil mineralleri, endüstriyel olarak oldukça önemli maddelerdir. Killer; endüstriyel süreçlerde, tarımsal uygulamalarda, mühendislik ve yapı uygulamalarında, çevre ıslahında, jeolojide, ilaç sektörü vb. alanlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır (Grim, 1968).

Hidratlaşmış alümina silikatlar olan killer, feldispatlı volkanik kayaçların kimyasal ve mekaniksel bozunması sonucu oluşurlar. Feldispat, doğal olarak K, Na, Ca ve Ba gibi elementleri içeren alümina silikatlara verilen genel bir isimdir. Düşük sıcaklıklarda, feldispatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunması ile kaolin türü kil minerali oluşur. Volkanik küllerin oluşturduğu bazik çözeltilerde volkanik kayaçların bozunmasıyla bentonit türü kil minerali meydana gelir (Albayrak, 1990).

4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve bulundukları ortamlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Grim (1968) farklı tipteki kil minerallerini yapısal özelliklerine göre sınıflandırmıştır. Oldukça yaygın olarak kullanılan bu sınıflama Çizelge 4.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Yapı	**Grup**	**Örnek**
Amorf	Allofan	---
Kristal		
• İki tabakalı olanlar	• Kaolinit grubu • Eş boyutlu olanlar • Bir yönde uzamış olanlar	• Kaolinit, dikit • halloysit
• Üç tabakalı olanlar	• Smektit grubu • İllit grubu • Vermikülit grubu	• Montmorillonit, bentonit • Bediellit, illit • Vermikülit
• Dört tabakalı olanlar	• Klorit grubu	• Klorit
• Zincir yapıda olanlar	• Sepiyolit grubu	• Sepiyolit • Atapulgit • Paligorskit

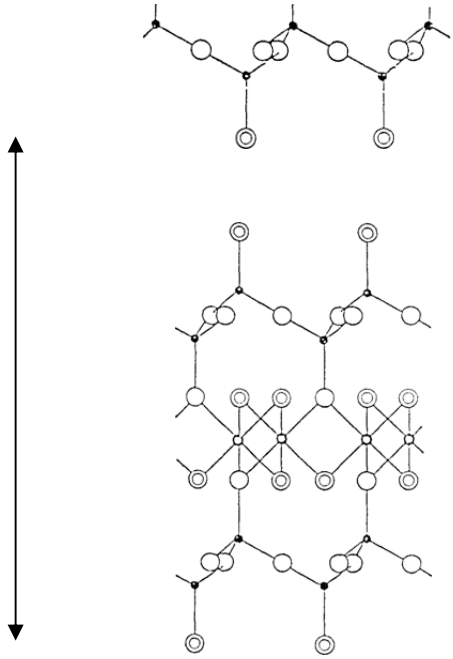
Bu çizelgeye göre kil mineralleri, amorf (allofan) ve kristal yapılı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Kristal yapılı olanlar ise kendi aralarında; iki, üç, dört tabakalı ve zincir yapılı olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

4.2. Montmorillonit ve Bentonit

$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ genel formülüyle gösterilen montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibbsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibbsit tabakaları

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonitin birim hücre yapısı Şekil 4.3'de gösterilmektedir (Erdem, 2010).



Şekil 4.3. Montmorillonitin birim hücre yapısı

Montmorillonitteki tabakalar van der Waals bağlarıyla birarada tutulur. Birimler arasındaki bağlar çok zayıf olduğundan aralarına su veya diğer polar moleküller kolaylıkla girebilirler. En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} katyonları ile gerçekleşmekte olup; Zn^{+2}, Ni^{+2}, Li^{+} ve Cr^{+3} vb. katyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeler sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2}'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, tabakalar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Tabakalar arasında bulunan Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar anorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden, montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir (yaklaşık 0,9 meq g^{-1}) (Erdem, 2010).

Montmorillonitte; Al^{+3}, Zn^{+2} ile yer değiştirirse sosonit, demir ile yer değiştirirse nontronit, Mg^{+2} ile yer değiştirirse hektorit oluşur. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir (Kayıkçı, 1989). Böylece montmorillonit miktarı

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

yüksek olan killer içerdikleri değişebilir katyonların doğasına bağlı olarak önemli miktarlarda şişme veya büzülme gösterir (Yalçın, 1997). Şişme özelliği 200 ^{o}C'ye kadar korunabilir. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler. Montmorillonitin birim tabakaları arasına polar veya iyonik yapıya sahip olan organik bileşikler de girebilir. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu sonucu organo-montmorillonit kompleksi oluşur. Bu komplekste düzgün bölgelerin ve aralıkların oluşması, adsorbe edilen organik moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Organo-montmorillonit komplekslerinin katalizör olarak önemli kullanım alanları vardır. Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise bentonitik kil denir. Kimya kaynaklarında montmorillonit yerine bentonit adı da kullanılmaktadır. Oysa bentonit bir kayanın adı olup kaynağı volkanik küllerdir. Bir bentonitin kolloidal çözeltisi ile bir montmorillonitin kolloidal çözeltisi birbirinin aynıdır, ancak bentonit bir mineral adı değil bir kayanın adıdır. Mineral adı ise montmorillonittir (Öncü, 2006).

Bentonit partikülleri tamamen veya kısmen kolloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler kuru iken gri, koyu gri, yeşil ve krem rengindedir. Şişmeyen bentonitler ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarındaki renklerde olabilirler. Saf beyaz bentonitlere çok az rastlanmaktadır. Bentonitlerin ayırt edici özellikleri; suya karşı duyarlı olmaları, suda kolayca dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, bazik süspansiyonlar oluşturmaları ve benzidin gibi reaktiflerle lacivert renk vermeleridir (Tetik, 2001; Albayrak, 1990).

Tabakalar arasındaki katyonun türüne göre bentonitler; Na-bentonitler, karışık tip bentonitler ve Ca-bentonitler olmak üzere üçe ayrılırlar.

- ***Na-bentonitler:*** Değişebilir katyon olarak Na^{+} bulunduran bu bentonitler, yüksek şişme kapasitesine sahip olup, Wyoming bentoniti

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olarak da adlandırılmaktadır. Bu özelliği ile sondaj çamurunun en önemli malzemesidir.

- ***Karışık tip bentonitler:*** Karışık tip bentonitler; Ca^{+2} ve Na^{+}-smektitlerin karışımından meydana gelir. Bu tür bentonitleri oluşturan smektitlerde 12,5 Å ve 15,5 Å değerinde 2 adet *d*(001) piki gözlenmektedir.
- ***Ca-bentonitler:*** Ca^{+2} iyonlarının değişebilir katyon olarak bulunduğu bu tip bentonitler daha az şişme kapasitesine sahiptir ve bunlar ağartma toprağı olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca bu tür killer Na_2CO_3 ile reaksiyona sokularak Na^{+}/Ca^{+2} iyon değişimi sonucu, şişme kapasiteleri arttırılabilmektedir (Dumlupınar, 2008).

4.3. Killerin Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Killer, mineral yapısı ve bileşimine bağlı olarak farklı özelliklere ve bunun sonucunda da farklı kullanım alanlarına sahip doğal maddelerdir. Killerin özelliklerine etki eden başlıca faktörler;

- Kil mineralinin bileşimi,
- Kil olmayan minerallerin bileşimi,
- Organik maddeler,
- Yer değiştirebilen iyonlar ve çözünebilen tuzların ortamda bulunması,
- Doku olarak verilebilir (Grim, 1968).

Kilin minerolojik bileşimi, bağıl bolluğu ve kil içinde bulunan kil minerallerinin kimliği hakkında önemli bilgiler verir. Örneğin; kaolin kili içinde küçük miktarlarda smektit bulunabilir. Bu durum kilin viskozitesini olumsuz yönde etkiler. Kaolinde bulunan kaolinitin kristallenme derecesi de kaolinin fiziksel özelliklerini değiştirir (Murray, 2000).

Kilin içeriğinde bulunan kil olmayan minerallerin bileşimi de önemlidir, çünkü bu mineraller de kilin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kağıt endüstrisinde kaplama

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

boyası olarak kullanılan kaolinlerde istenmeyen (kil olmayan) minerallerdendir (Murray, 2000).

Kilde bulunan organik maddeler ise kilin renk ve diğer özelliklerini etkiler. Kaolinin içerdiği organik maddelere göre parlaklığı ve beyazlığı değişmektedir. Bunun dışında sodyum montmorillonit gibi killerin organik maddelerle etkileşimi sonucu organofilik veya organofobik olarak adlandırılan killer elde edilmekte ve bu killer özel uygulama alanları bulmaktadır (Jordan, 1949).

Değişebilir iyonlar ve çözünebilir tuzlar da killerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Kil malzemesinin plastiklik, kuruma ve pişme özellikleri, kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratabilir. Bu duruma, kalsiyum-bentonitin, sodyum-bentonite göre daha farklı viskozitede ve jelleşme karakterinde olduğu örneği verilebilir. Ayrıca, killerde bulunan bazı çözünebilir tuzların varlığı kili topaklaştırabilir. Halbuki, bazı endüstriyel kullanımlarda taneciklerin birbirinden ayrı olması istenir.

Killerde taneciklerin birbirleriyle olan ilişkileri olarak ifade edilebilen doku, bileşenlerinin tanecik boyutu dağılımı, tanecik şekli, taneciklerin yönlenmesi ve tanecikleri birbirine bağlayan kuvvetler hakkında bilgi verir. Tanecik boyutu seramikte, kağıt endüstrisinde, kaplamada ve dolguda önemlidir.

Killerin bileşimine etki eden bazı safsızlıklar killerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

- ***Serbest silis:*** Serbest silisin, plastikliği, kuruma ve pişme sırasında küçülmeyi, iri taneli killerin kırılma kuvvetini ve refrakterliğini azaltıcı etkisi vardır.
- ***Alüminyum bileşikleri:*** Alüminyum bileşiklerinin, plastikliği azaltıcı ve refrakterliği arttırıcı etkileri vardır.
- ***Alkali bileşikleri:*** Alkali bileşikler, vitrifikasyon ve refrakterlik ısısını azaltır, bu tür bileşiklerin ayrıca küçülmeyi önleyici, kurumayı kolaylaştırıcı ve plastikliği arttırıcı etkileri vardır.
- ***Kalsiyum bileşikleri:*** Kalsiyum bileşiklerinin, renk ağartıcı, kurumayı kolaylaştırıcı, kireç olarak havadaki nemi tutma ve porselen çamur ve sırlarında eritici etkisi vardır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- ***Demir bileşikleri:*** Demir bileşikleri, pişme rengini etkiler ve refrakterliğini azaltırlar.
- ***Titanyum bileşikleri:*** TiO_2 rengi etkiler, alüminyum ile beraber erime noktasını yükseltirler (Akıncı, 1968).

4.4. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Bir katyonun yerini diğer katyonun alması, *katyon değişimi* olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı *katyon değişim kapasitesi* (KDK) olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekivalent değeri (meq/100 g) olarak ifade edilmektedir. Bazı kil minerallerinin KDK değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. (Kayıkçı, 1989; Grim, 1968).

Çizelge 4.2. Bazı kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri (Grim, 1968)

Kil minerali	**KDK sınırları (meq/100 g kil)**
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-atapulgit	20-30
Halloysit.$2H_2O$	5-10
Halloysit.$4H_2O$	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Kil minerallerinin yapısındaki negatif yük fazlalığını dengelemek için izomorfik yer değiştirmelerle düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Yapıdaki yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterildiğinde, kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

$$\text{M-kil} \rightleftharpoons M^{+} + \text{kil}^{-}$$

M^{+} katyonunun, N^{+} gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi için kilin, NA gibi bir N^{+} tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.

$$\text{M–kil} + N^{+}A^{-}(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{N–kil} + M^{+}A^{-}(\text{suda})$$

N^{+} ile yer değiştiren M^{+}'nın miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^{+} ve N^{+} katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır.

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürümektedir. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır (Worrall, 1986; Albayrak, 1990).

Katyon değişimi; kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır (Grim, 1968).

İyonun değerliği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; H^{+} iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkilemektedir. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artması beklenebilir (Sabah ve Çelik 1998).

Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- ***Kırık bağlar:*** Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da KDK artar. Ayrıca örgü yapısının bozulması da kırık bağ sayısını arttıracağından KDK'yı arttırır. Smektitteki kırık bağlar KDK'nın küçük bir kısmından sorumludur. Genel olarak pH arttıkça

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

tetrahedral tabakadaki hidroksit gruplarının iyonlaşması artacağından negatif yük artar, pozitif yük ise azalır.

- ***Örgü içi yer değiştirme:*** Örgü içinde tetrahedral tabakadaki Si^{+4} ve Al^{+3}'ün daha düşük değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi ile örgü içinde negatif yük fazlalığı oluşur. Dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmektedir. Smektitteki KDK'nin yaklaşık olarak %80'i örgü içindeki yer değiştirmelerden kaynaklanmaktadır.
- ***Açıktaki hidroksillerin hidrojeni:*** Yapıdaki düzlemde bulunan açıktaki hidroksit iyonları, diğer değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Grim, 1968).

KDK belirlenmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler genel olarak kil yapısındaki katyonların, NH_4^+, K^+, Na^+, Ba^{+2}, metilen mavisi, gibi katyonik türlerle yer değiştirmesi temeline dayanmaktadır. Kil minerallerinin bu katyonlara ilgisi yüksektir. Bu yöntemleri değişimin yapıldığı çözeltideki iyon derişimindeki azalmanın ölçülmesiyle doğrudan uygulanabilen yöntemlerdir. Alkilamonyum gibi organik katyonlarla değişim ise tabakalar arası genişlemenin belirlenmesi ve yük yoğunluğunun hesaplanmasına dayanan dolaylı bir yöntemdir (Meier ve Kahr 1999; Erdem, 2010).

4.5. Killerin Modifikasyonu

Killerin ucuz ve kolay bulunabilirlikleri, şişme ve kolloidal yapıda bulunmaları gibi özellikleri, nispeten yüksek yüzey alanları ve yüksek adsorpsiyon kapasitesilerinden dolayı son yıllarda geniş uygulama alanları bulmaktadır. Killerin organik ve anorganik maddeleri adsorplamada yetersiz olduğu durumlarda modifikasyon ile yüzey özellikleri değiştirilerek adsorpsiyon verimleri arttırılabilir. Modifikasyon işlemi termal, hidrotermal ve kimyasal yolla gerçekleştirilebilmektedir. Bunun için; asit aktivasyonu, ısı ile aktivasyon ve organik katyonlarla iyon değişimi yöntemlerine sıklıkla başvurulmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2001; Holzheu ve Hoffmann, 2002).

Organik maddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında veya impregnasyonunda kullanılan doğal killer etkili bir adsorban türü değildir. Doğal

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

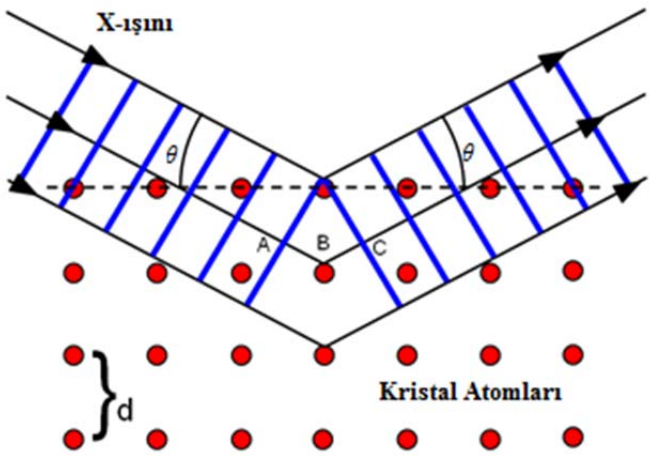
killerin değişebilen anorganik katyonları (Örneğin; Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırırlar. Anorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesiyle, organofilik karakterli organo-killer elde edilir. Bu uzun zincirli alkil gruplarının kil minerallerinin katmanları arasına tek tabakalı, çift tabakalı vb. şekillerde girerek bağlanmaları mümkündür (Majdan ve ark., 2009). Killerin modifikasyonu için en yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, alkil amonyum (tetrametilamonyum, hekzadesiltrimetilamonyum, dodesiltrimetil-amonyum, benziltrimetilamonyum ve tetrametilfenilamonyum) tuzlarıdır (Jaynes ve Vance, 1999; Shen, 2001).

4.6. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler

Killerin tanınmasında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen yöntemler aşağıda özetlenmektedir.

4.6.1. X-ışınları kırınımı ve floresansı

X-ışınları demeti kristal yüzeyine belirli bir açıda gönderildiğinde, ışının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek alt tabakalardaki atomlarla etkileşir ve bir kısmı yine saçılırken, diğer kısmı bir alt tabakaya geçer. Bu olaya x-ışını kırınımı adı verilir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Kristal yüzeyine θ geliş açısı ile gönderilen ışıma belirli noktalardaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılır. n tam sayıyı göstermek üzere, kristallerin tabakaları arası uzaklık d ve ışımanın dalga boyu λ ile ifade edilirse d ile θ arasındaki ilişkiyi veren Bragg eşitliği;

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir.

X-ışınları kırınımının analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiştir. Bu yöntem ile kristal yapılardaki atomların geometrik düzeni ve tabakaları arasındaki uzaklık belirlenebilir.

Analizi yapılan numunede x-ışını kullanılarak iç kabuk boşluğunun oluşturulması ve bu boşluğun dış kabuk elektronları tarafından doldurulması sonucu yayılan x-ışınlarının ölçülmesi yöntemine *x-ışınları floresans spektroskopisi* adı verilir. Örneğe gönderilen x-ışınları, örnekten yayılandan daha büyük enerjilidir, yani floresans ışımasının dalga boyu daha büyüktür. Ayrıca floresans ışımasının şiddeti, örnek tarafından absorplanan ışımanın bir fonksiyonudur ve örnek derişimi ile doğru orantılıdır (Skoog ve ark., 2007; Yıldız ve ark., 1997).

Bu iki yöntem hızlı sonuç veren duyarlı yöntemlerdir. Bu yöntemlerle kil mineral tabakaları arası boşluk ve kil içerisinde bulunan mineraller ve kuvars, kalsit, pirit ve feldspat gibi yabancı maddeler belirlenebilir (Akıncı, 1968).

4.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), katı örnek yüzeyi *raster* düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Raster, bir katot-ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde, önce bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, ardından demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem sözkonusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır. SEM, katı yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gerekli olan bazı morfolojik ve topografik bilgileri sağlar (Skoog ve ark., 2007).

Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu bulunmuştur. SEM görüntülerinden yararlanılarak kil mineralinin türü tayin edilebilmektedir (Akıncı, 1968).

4.6.3. Termal analiz

Termal analiz, bir madde içinde bulunan ısısal değişimlerin belirlenmesi temeline dayanır. Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir sıcaklık programı yardımıyla maddenin bazı fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal analiz yöntemlerinden biridir. Sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki azalmanın ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-kütle/kütle yüzdesi eğrilerine termogram denir. Diferansiyel termal analiz (dTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi diğer termal analiz yöntemlerine göre uygulama alanları kısıtlı olan TGA, özellikle polimerik ürünlerin bozunma mekanizmalarının aydınlatılmasında, bir örneğin absorbe ettiği nem miktarının belirlenmesinde, yapının organik ve anorganik kompozisyonunun belirlenmesinde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesinde sıkça kullanılmaktadır.

Bu yöntemde; 5-25 mg aralığında kil numunesi 1000 ^{o}C'a kadar düzenli olarak artan bir sıcaklıkla ısıtılır. Isıtma sırasında buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon ile meydana gelen değişim, bozunma ve erime gibi dehidratasyon, yükseltgenme reaksiyonları veya ısısal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir. Killer havada kurutulmakla sertleşir ve su ile ıslatılmakla tekrar yumuşak bir hale gelirler. Bununla birlikte ısıtıldıkları zaman, 80-160 ^{o}C arasında adsorpsiyon suları, 400-600 ^{o}C arasında yapı suları ve 600-800 ^{o}C arasında yapıdaki hidroksil grupları yapıdan uzaklaşır. Bunlara ek

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olarak killerin ısıtılmasıyla asidik özellikler ortadan kalkar ve sertlik artarak bir büzülme ve gözeneklilik meydana gelir. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk, büzülme nedeniyle azalırsa da tamamen ortadan kalkmaz ve bazı çatlaklar oluşmasına neden olur (Yıldız ve ark., 2007; Skoog ve ark., 2007; Sanıgök, 1987).

4.6.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) yöntemi maddenin kızıl ötesi ışınları soğurması esasına dayanır. FT-IR spektroskopisi yardımıyla bir maddede bulunan fonksiyonel grupların türleri ile iki maddenin birbirinin aynı olup olmadığı gibi bilgiler edinilir (Erdik, 1993).

Analiz edilecek numune katı ise 1/100 oranında KBr ile homojen olarak karıştırılıp preslenerek disk şeklinde hazırlanır. Sıvı numuneler ise doğrudan KBr diskleri üzerine damlatılarak spektrum alınır.

FT-IR yöntemi kil minerallerinin karakterizasyonu için son yıllarda kullanılan oldukça önemli bir yöntemdir. Numunenin özelliğine göre KBr ile disk hazırlama gibi geleneksel yöntemlerin yanında difüz yansıma (DRIFT) ve seyreltilmiş toplam yansıma (ATR) gibi modern teknikler de analizlerde kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 2007).

4.6.5. BET yüzey alanı ölçüm yöntemi

Yüzey alanı ve gözeneklilik, kil vb. maddelerin yapısı, kalitesi ve kullanılabilirliği hakkında bilgi veren en önemli özelliklerdendir. Yüzey alanının belirlenmesinde yaygın olarak Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yöntemi uygulanmaktadır.

BET yüzey analizinden önce, numune safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması amacıyla vakum altında ısıtılır. Buna *degaz* işlemi adı verilir. Numune degaz işleminden sonra sıvı azot ile soğutulur ve analiz, belirli basınçlarda adsorplanmış azot gazının hacminin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bölüm 3.3'de değinildiği gibi, BET izoterm denklemi (Eşitlik 3.19) kullanılarak P/P^o'a karşı $P/V(P^o–P)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

edilen izoterm tiplerine (Şekil 3.2) göre çeşitli hesaplama modelleri (DFT, BJH, DH, H&K, vb.) kullanılarak yüzey analizi yapılır (Lowell ve ark., 2006).

4.6.6. Yüzey yükü ölçüm yöntemi

Kil vb. kolloidal özellik gösteren partiküller bir çözücü içerisinde dağıtıldığında iyonik karakteristiklerinden ve diğer polar özelliklerinden dolayı elektriksel olarak yüklü hale geçerler. Elektriksel yükten dolayı çözücü içerisinde dağılan her partikül zıt yüklü iyonlar ile çevrilir. Oluşan bu sabit tabakanın dışındaki zıt yüklü iyonlar bir iyon bulutu oluştururlar. Bu kısım *elektriksel çift tabaka* olarak adlandırılmaktadır. Bu tabakanın sınırında oluşan potansiyele *zeta potansiyeli* adı verilmektedir. Zeta potansiyeli, yüklü kolloidal partiküller arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Genellikle zeta potansiyeli değeri, –30 mV veya +30 mV olan sistemler kararlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri *izoelektronik nokta* (pH_{ien}) olarak adlandırılmaktadır (Atkins, 1998).

Kristal yapısında oluşan izomorfik yer değiştirmelerden dolayı smektit grubu killerin yüzeyleri negatif yüklüdür. Bu yüzden kil mineralleri çözelti içerisinde kolloidal özellik gösterirler. Yüzey alanları kenarlara oranla daha büyük olduğundan net yükleri negatiftir. Killerin yüzey aktif madde ile modifikasyonu veya adsorpsiyon gibi nedenlerden dolayı elektrokinetik davranışları değişebilmektedir (İşçi, 2007; Shen, 2001).

4.6.7. Elementel analiz

Elementel analiz; doğal maddelerin, toprağın, kimyasal bileşiklerin vb. maddelerin bileşenlerinin elementel olarak belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. Yöntem, analizi yapılan maddenin içerdiği C, H, N, S ve halojenür bileşenlerinin nitel ve nicel olarak belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

4.7. Killerin İlaç Sektöründe Kullanımı

Doğada bol miktarlarda bulunmaları ve sınırsız uygulama potansiyellerinin olması nedeniyle kil mineralleri oldukça ilgi çekicidir. Kil minerallerinin az veya

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

toksik olmamaları, biyo-uyumluluk göstermeleri, kontrollü salınıma olanak sağlamaları gibi özellikleri onların ilaç, kozmetik ve tıpta yaygın olarak kullanılmalarına yol açmaktadır. Kil minerallerinin, tedavi ve koruma amaçlı kullanımı çok eskilere dayanmaktadır. Killer, romatizma, kireçlenme ve kafatası travmalarının iyileştirilmesi için bölgesel veya genel termal çamur banyosu şeklinde uygulanmaktadır (Ferrand ve Yvon, 1991; Veniale ve ark., 2004). Bunun yanısıra kanın saflaştırılması, enfeksiyonların azaltılması veya yok edilmesi, ülserin iyileştirilmesi ve bazı alerji türlerinin giderilmesi gibi tıbbi amaçlı kullanımı da mevcuttur (Gorchakov ve ark., 2001).

Kil mineralleri, yüksek adsorpsiyon yeteneği, yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve kimyasal olarak inert olmalarından dolayı farmasötik uygulamalarda oldukça faydalıdırlar. Smektit türü kil mineralleri, ilaç formülasyonlarında hem aktif hem de yardımcı madde olarak yararlanılmaktadır. Örneğin; Na-smektit laksatif etki gösterirken, Ca-smektit fazla suyu tutma özelliği taşımasından dolayı ishal gibi rahatsızlıklarda kullanılmaktadır. Ayrıca smektitler, fiziksel ve kimyasal maddelere karşı dermotolojik koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Smektit ve bentonit karışımı killer suyu adsorplama-desorplama yeteneklerinin plastitisenin ve soğutma indekslerinin yüksek olması nedeniyle spalarda da kullanılmaktadırlar. Bentonitler; morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde antidotal etki gösterirler, radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarını iyileştirirler ve vitamin derişimlerinin hazırlanmasında ve saflaştırılmasında kullanılırlar. Ayrıca bazı antibiyotiklerin kararlılığını arttırmada, diş macunlarında, mantar ilaçlarında ve pestisitlerde bentonit etkindir (Aguzzi ve ark., 2007).

Kil minerallerinin sportif yaralanmalar ve ateşli romatizmaların tedavisinde de etkili oldukları kanıtlanmıştır. İlaçların tat, koku, renk, fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla yardımcı bileşen olarak da killer kullanılmaktadır. Ayrıca, suda şişmeleri ve ani pH değişimlerine karşı tampon görevi görmeleri nedeniyle de kayganlaştırıcı ve dispersiyon ajanı olarak ilaç formülasyonlarında görev almaktadırlar. Kolloidal özellikleri sayesinde emülsiyon ajanı, jelleştirici ve kalınlaştırıcı olarak kullanılarak, ilaç bileşenlerinin birbirinden ayrılmasını engellemektedirler. Bu geleneksel uygulamalarının yanında kil

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

minerallerinin ilaç taşıyıcı, matriks koruyucu, kontrollü salınım ajanı ve kimyasal modifiye edici olarak yeni uygulama alanları da geliştirilmektedir (Aguzzi, 2007).

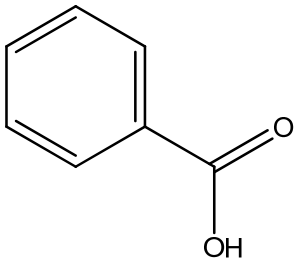
İlaç endüstrisinde, kil mineralleri gibi gözenekli ve inert katılara ilaç adsorpsiyonu başlıca iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta; organik bir çözücüde çözünmüş ve aktif molekülü içeren çözelti katı ile temas ettirilir. İkinci basamakta ise organik çözücünün ortamdan uzaklaştırılmasıyla adsorpsiyon işlemi tamamlanır. Özellikle ikinci basamak bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan en önemlisi ısıl işlemlerle çözücüyü ortamdan uzaklaştırma sırasında ilacın aktivitesini kaybetmesi veya ilacın çözünmüş olduğu çözücünün tamamen uzaklaştırılamaması nedeniyle toksik etkiye neden olabilmesidir. İlacın su içinde mikroiyonize halde dağılmasıyla bu sorunun üstesinden gelindiği düşünülse de bazı durumlarda ilacın hidroliz olması nedeniyle yeni bir sorunla karşılaşılmaktadır. Tüm bu olumsuz gelişmeler üzerine geleneksel organik çözücülere alternatif olarak süperkritik karbondioksitin (SCO_2) çözücü olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları önem kazanmıştır (Magnan ve ark., 1996). Bu amaçla bu çalışmada, model ilaç olarak benzoik asit ve salisilik asitler kullanılmıştır. Benzoik asit ve salisilik asitlerin özellikleri ve kullanım alanlarına Bölüm 5'de detaylı olarak değinilecektir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

5. BENZOİK ve SALİSİLİK ASİTLER

5.1. Benzoik Asit

Benzoik asit, gıdalarda kullanılan güvenli koruyucu katkı maddelerinden biridir ve gıda katkı maddesi kodu E210'dur. En basit aromatik karboksilik asit olup, benzoin reçinesinden elde edilir. Benzoik asit aromatik organik asitler sınıfının ilk üyesi olan beyaz bir katıdır. Etanol içinde iyi çözünürken, benzen ve aseton içinde ise az çözünen bir bileşiktir. Benzoik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1 Benzoik asidin kimyasal yapısı

Çizelge 5.1. Benzoik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011b)

Diğer adı	Benzen karboksilik asit
Molekül formülü	C_6H_5COOH
CAS No	65-85-0
Mol kütlesi	122,12 g mol^{-1}
Yoğunluk	1,27 g cm^{-3}
Fiziksel görünüm	Kokulu, beyaz kristal yapılı veya toz
Erime noktası	122,4 ^oC
Kaynama noktası	249 ^oC
Çözünürlük	2,9 g L^{-1}(25 ^oC'de suda)
pKa	4,21

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Benzoik asit 16. yüzyılda keşfedilmiştir. Benzoin reçinesinden kuru damıtma işlemiyle elde edilmesi ilk olarak 1556'da eczacı Michel de Nostredame tarafından gerçekleştirilmiştir. 1832'de Justus von Liebig ve Friedrich Wöhler benzoik asidin kimyasal yapısını belirlemişlerdir. 1875'de ise Salkowski benzoik asidin mayalara ve küflere karşı etkisini keşfetmiştir.

Benzoik asit doğada yaban mersini, kızılcık, mantar, tarçın ve karanfilde bulunur. Ayrıca bazı süt ürünlerinde bakteriyel mayalanma sonucunda doğal olarak oluşur. Ticari olarak benzoik asit, çoğunlukla toluenin oksijen ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Ayrıca derişik sülfürik asit ile benzenin yükseltgenmesi de benzoik asit üretiminde kullanılır. Benzoik asit doğrudan veya onun sodyum, potasyum ya da kalsiyum tuzları gıdalara eklenir. Benzoik asit ve tuzları (E210, E211, E212 ve E213) gıdalarda koruyucu olarak etkin kullanım alanına sahiptirler. Benzoik asit mayaların, küflerin ve bazı bakterilerin üremelerini engeller. Benzoik asit nötür ve bazik özellikteki gıdalarda etkin değildir.

Benzoik asit ve tuzları çoğunlukla tatsız ve nispeten zehirsizdir. Ağıza alındıktan sonra vücutta bulunan glisin amino asidi (H_2N-CH_2-COOH) ile birleşerek hippürik asit (C_6H_5-CO-NH-CH_2COOH) haline dönüşür ve vücuttan idrarla dışarı atılır. Genellikle gıdalardaki benzoik asit seviyesi %0,05 ile 0,1 arasındadır. Benzoik asidin gıdalarda fazla kullanımı üründe ekşi tatla sonuçlanır ve günlük kabul edilebilir benzoik asit alımı 5 mg/kg vücut ağırlığıdır (Maki ve Takeda, 2000).

5.1.1. Benzoik asidin kullanım alanları

Benzoik asit anti-mikrobiyal davranışından dolayı, gıdalarda koruyucu olarak ve ayrıca kozmetik endüstrisinde bir çok alanda kullanılmaktadır. Bu bileşik fenol ve kaprolaktamın da bulunduğu birçok bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Benzoik asit ve sodyum benzoatın çoğu, koruyucu olarak kullanıldığı; gıdalar, meşrubatlar, gargaralar, diş macunları ve kozmetikler aracılığı ile çevreye atılmaktadır.

Benzoik asit ve tuzları, asitli ve zayıf asitli gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak kullanılır ve çoğu organik maddenin sentezi için önemli bir ön

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

maddedir. Ticari olarak elde edilen benzoik asidin %90'ı doğrudan fenole ve kaprolaktama dönüştürülür. Buna ek olarak;

- Analitik kimya labotaruvarlarında standart referans olarak,
- Whitfield kremi şeklinde derideki mantar hastalıklarında,
- Kozmetikte şampuanların, parfümlerin, traş köpüklerinin, saç spreylerinin ve saç boyalarının içeriklerinde,
- Tütün ilaçlamada ve diğer böcek öldürücü ilaç içeriklerinde,
- Tekstilde pamuk liflerinin boyanmasında,
- Korozyon engelleyici kimyasalların içeriklerinde,
- Otomobillerin antifrizlerinde soğutucu kısmına eklenen kimyasalların içeriğinde ve
- Sentetik plastik elde etmek için benzoik asit kullanılmaktadır.

Benzoik asit gıdalarda;

- Mikrobik bozunmayı önlemek için kullanılır. En çok kullanıldığı alanlar meyve suyu, marmelat, reçel, gazlı içecekler, turşular, ketçap vb. ürünlerdir.
- Konserve ürünlerinde (Domates salçası ve sosları vb. gibi) gelişen bakterilerin üremelerini engellemek amacıyla koruyucu olarak kullanılır.
- Ayrıca salamura et ve balık için de benzoik asit koruyucu olarak kullanılır.

Benzoik asit pH=6'nın üzerinde doğada sodyum tuzu şeklinde bulunur. Sodyum benzoatın en yaygın kullanım alanı antifirizli soğutucularda korozyon önleyiciliğinden kaynaklanmaktadır.

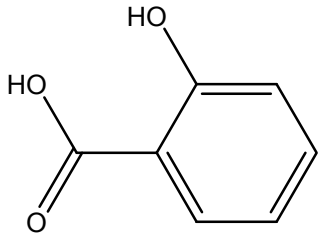
Genel olarak, hazır yiyecekler ve alkolsüz içkiler insanların etkisinde kaldığı temel benzoik asit kaynakları olarak düşünülmektedir. Aşırı dozda bu bileşiğinin etkisinde kalan canlılarda; kilo artışı, merkezi sinir ve solunum sistemlerinde, karaciğer ve böbreklerde olumsuz etkiler yaptığı gözlenmiştir (WHO, 2000). Benzoik asit bileşikleri iyi karakterize edilebilen ve stereokimyasal

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olarak basit bileşiklerdir. Bu nedenle bu bileşiklerde karboksil veya hidroksit gruplarının adsorpsiyona etkileri, adsorpsiyon-desorpsiyon davranışlarının kıyaslanmasıyla belirlenebilmektedir (Suzuki ve ark., 1997).

5.2. Salisilik Asit

IUPAC sistemine göre 2-hidroksi benzoik asit olan isimlendirilen ve aspirin (asetil salisilik asit) yapımında kullanılan salisilik asit, renksiz ve kristal yapıdadır. Salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.2'de özetlenmektedir.



Şekil 5.2. Salisilik asidin kimyasal yapısı

Çizelge 5.2. Salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011b)

Diğer adı	o-hidroksi benzoik asit
Molekül formülü	$C_7H_6O_3$
CAS No	69-72-7
Molekül kütlesi	138,12 g mol^{-1}
Yoğunluk	1,443 g cm^{-3}
Fiziksel görünüm	Beyaz, kokusuz kristal yapılı
Erime noktası	159 ^oC
Kaynama noktası	211 ^oC
Çözünürlük	2,0 g L^{-1}(20 ^oC'de suda)
pH	2,4

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Amerikan yerlileri ve eski Yunanlılar yüzyıllarca önce, birbirlerinden habersiz olarak söğüt ağacının kabuk ve yapraklarının ağrılara ve ateşe iyi geldiğini bulmuşlardır. 1828 yılında Münih'de Johann Buchner isimli araştırıcı, söğüt ağacının kabuğundan çok düşük miktarda salisin izole etmeyi başarmıştır. Latince *Salix* (söğüt) sözcüğünden gelen salisilik asit adı ilk olarak 1838 yılında Raffaele Piria isimli araştırıcı tarafından kullanılmıştır. Sentetik salisilik asidin ilk ticari üretimi 1874 yılında Almanya'da yapılmıştır. Doğal bitkisel ürün olmayan asetil salisilik asit (aspirin), ilk olarak 1898 yılında Almanya'da Bayer şirketi tarafından üretilmiş ve kısa sürede dünyanın en çok satan ilacı haline gelmiştir. Tıbbi etki derecesi halen tartışılan salisilik asit, günümüzde soğuk algınlığından kalp rahatsızlıklarına kadar birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (Raskin, 1995).

Salisilik asit (SA), fenil alanin adlı amino asitten biyosentez yolu ile sentezlenebilmektedir. Ayrıca, *Salix alba* isimli bitki doğal salisilik asit kaynağıdır. Bunun dışında da farklı yollardan sentetik olarak salisilik asit eldesi mümkündür (Anonim, 2011c).

5.2.1. Salisilik asidin kullanım alanları

Salisilik asit genellikle bitkilerin büyümesinde ve gelişmesinde önemli bir bitkisel hormon olarak kullanılır. Salisilik asit aynı zamanda yaprak anatomisindeki ve kloroplast yapısında olabilecek değişmeleri azaltmaktadır. Bitkinin patojenlere karşı korunmasını da sağlamaktadır (Hayat ve Ahmad, 2007).

Salisilik asidin tıp ve kozmetik sektöründe de önemli kullanım alanları vardır. Ağrı ve sızıları azalttığı bilinmektedir. Salisilatın ateş düşürücü tıbbi özelliği çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Salisilik asit; akne, sedef hastalığı, nasır, egzama, siğil vb. birçok deri hastalıkların tedavisinde kullanılan cilt kremlerinin ana maddesidir (Mackowiak, 2000).

Aspirin de salisilik asidin fenolik hidroksit gruplarının esterleşmesi ile hazırlanır. Salisilatın bizmut ile birleşmesi sonucu pepto-Bismol adı ile bilinen oldukça popüler mide ağrısı giderici bir ilaç elde edilir. Bunun dışında Choline salisilat formu da ülser tedavisinde kullanılmaktadır Robertson, 2007).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Salisilik asit etkili bir asit olduğu için doğrudan insan vücudunda kullanılmaz. Killer ve kil mineralleri salisilik asidin asitliğini azaltıcı etki yaptığı için ara ürün olarak kullanılırlar. Salisilik asit düşük pH'larda moleküler halde bulunurken, yüksek pH değerlerinde ise anyonik formda bulunmaktadır. Salisilik asidin suda çözünürlüğü sınırlı olduğu için çevre dostu olan süperkritik CO_2 gibi alternatif çözücülerle kullanılmaktadır (Lajunen ve ark., 1997).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

6. LİTERATÜR ÖZETİ

Gelişen teknoloji ile birlikte çevre sorunlarındaki artış, araştırmacıları atıksu arıtımında daha etkin yöntemler bulmaya yöneltmiştir. Buna paralel olarak son yıllarda, endüstriyel uygulamalarda suyun kullanımını en aza indirmek veya suyun yerini başka çözücülerin alması ile ilgili çalışmalar da dikkat çekicidir. Belki de uygulanabilecek yeni bir yöntemle işletmeye atıksu giderimi için ek bir maliyet getirilmeyecektir. Bu amaçla, bu tez kapsamında adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında süperkritik akışkanların kullanımı araştırılmış ve bu konu ile ilgili olarak literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Süperkritik akışkan ortamında gerçekleştirilen bu tür çalışmaların bazıları şöyle özetlenebilir.

Kikic ve ark. (1996) tarafından salisilik asidin aktif karbona SCO_2 ortamında adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada, 90-250 bar basınç ile 308,1-328,1 K sıcaklık aralığında adsorpsiyon izotermi incelenmiş, CO_2 yoğunluğunun ve sıcaklığın adsorpsiyon dengesine olan etkisi araştırılmıştır.

Harikrishnan ve ark. (1998), etil benzenin aktif karbona SCO_2 ortamında adsorpsiyonunu; 100-130 bar basınç, 313-328 K sıcaklık aralıklarında dinamik sistem kullanarak araştırmışlar ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu sonucuna varmışlardır.

Domingo ve ark. (2001; 2002), benzoik asit, salisilik asit ve asetilsalisilik asidin; silikajel, alümina ve amberlite 24 MPa basınç ve 306-353 K sıcaklık aralığındaki SCO_2 ortamındaki adsorpsiyonunu araştırmışlardır.

Smirnova ve ark. (2004), farklı hidrofilik ve hidrofobik silika aerojellere 6 farklı ilacın SCO_2 ortamında birikimini incelemişlerdir. Bu çalışmada, 18 MPa basınçta 313 K sıcaklıkta 1 g aerojel başına 0,60 mg miconazole, 0,31 mg ketoprofen, 0,24 mg terfenadine, 0,06 mg griseofulvin, 0,04 mg dithranol ve 0,01 mg niclosamid'in biriktiği belirtilmiştir. Ayrıca ketoprofen ve griseofulvin birikmiş aerojellerin salınım özellikleri incelenmiş ve ayrıca silika aerojellere adsorplanan ilacın saf kristal haline göre çözünürlüğünün daha fazla olduğu da gözlemlenmiştir.

Gregorowicz (2005) yaptığı çalışmada, eicosane ve 1,2-hekzandiolün SCO_2 ortamında aktif karbona ve kromosorb 101 (çapraz bağlı sitiren- divinil

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

benzen kopolimeri) adı verilen mezo-gözenekli adsorbana adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, 324,2 K ve 11,45 MPa'da gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Buna göre, eicosane maddesinin aktif karbona adsorpsiyonunun Langmuir izotermine, 1,2-hekzandiolün ise çok tabakalı adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Bolten ve Johannsen (2006), silikajel üzerine SCO_2 ortamında α ve δ-tocopherol'ün adsorpsiyonuna 2-propanolün etkisini incelemişlerdir. 200 bar basınç ve 313 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde farklı kütle kesirlerinde (%4,6-6,5 aralığında) 2-propanol eklenmesiyle adsorpsiyon izotermleri çıkarılmış, deneysel sonuçların kübik Hill izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir.

Diankov ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, polimetilmetakrilat (PMMA) üzerine SCO_2 ortamında model ilaç olarak düşünülen o-hidroksi benzoik asidin (o-HBA) adsorpsiyonu incelenmiştir. Maksimum adsorplanan o-HBA miktarı 313 K sıcaklıkta, 12-20 MPa basınç aralığında 20-27 mg/g polimer olarak belirlenmiştir.

Argemi ve ark. (2008), trifusal ilaçların çeşitli PMMA matrislere SCO_2 ortamında adsorpsiyonunu kesikli sistemlerde incelemişlerdir. Adsorplanan ilaç miktarı, polimerik matriksin uygun bir çözücüde çözülmesi sonucu sıvı kromatografisi yöntemi ile belirlenmiş, farklı sıcaklık ve basınçlarda 48 ile 96 saat arasında değişen etkileşim sürelerinde, %4,7-21,7 arasında değiştiği sonucuna varılmıştır.

Zhang ve ark. (2008) tarafından yapılan bir başka çalışmada, SCO_2 ortamında karbon aerojel üzerine organometalik Ru kompleksinin adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği gravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir.

Han ve ark. (2008), insan sağlığı için önemli olan bazı ω-3 yağ asidi esterlerinin SCO_2'den silikajele adsorpsiyon dengesini incelemişler ve sonuçların Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır.

Belhadj-Ahmed ve ark. (2009), laboratuvarda sentezlenen MCM 41 ile ticari olarak satılan kromatografik silika yüzeyine E vitaminin asetat formunun SCO_2 ortamında adsorpsiyonunu incelemişlerdir. En yüksek adsorpsiyon miktarını 313 K sıcaklık ve 15 MPa basınçta 1,14 mg/g olarak belirlemişlerdir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Xing ve ark. (2009), SCO_2 ortamında silikajel yüzeyine sıtma hastalığının tedavisinde kullanılan artemisinin ilacının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Doğrudan analiz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde artan sıcaklık ve basınç ile silika yüzeyine adsorplanan ilaç miktarında azalma gözlenmiş ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Molina ve Johannsen (2010), SCO_2 ortamında benzoik asidin silikajel üzerine adsorpsiyon dengesini incelemiştir. Sabit basınç ve sıcaklıkta (160 bar ve 328,15 K) silikaya adsorplanan benzoik asit miktarının azaldığı, 160 bar sabit basınç ve %5'lik sabit 2-propanol eklenmesinde ise adsorplanan benzoik asit miktarının sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyonun Hill izoterm modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde yine az sayıda varolan süperkritik akışkan ortamında desorpsiyon çalışmaları ise şöyle özetlenebilir:

de Flippi ve ark. (1980), pestisit adsorplanmış aktif karbonunun SCO_2 ile rejenerasyonunu incelemişlerdir. 150 atm ve 387 K'de gerçekleştirilmiş olan deneylerde yöntemin ekonomik olduğunu ve desorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir.

Kander ve Paulaitis (1983), fenol adsorplanmış aktif karbonun desorpsiyonunu SCO_2 ortamında araştırmışlar ve SCO_2'nin fenol adsorplanmış aktif karbonun rejenerasyonunda termodinamik olarak bir avantaj sağlamadığını ancak aktif karbona kuvvetli bir şekilde adsorplanmayan organik maddelerin SCO_2 ortamında desorpsiyonunun yüksek olabileceği sonucuna varmışlardır.

Tan ve Liou (1988) tarafından yapılan çalışmada ise, etil asetat adsorplanmış aktif karbonun desorpsiyonu SCO_2 ortamında incelenmiştir. Bu çalışmada, 2600 mg L^{-1}'lik etil asetat çözeltisi bir pompa ile sisteme verilerek 308 K'de adsorpsiyon gerçekleştirildikten sonra, 95,2 atm ve 308 K'de desorpsiyon araştırılmıştır. Bir kaç rejenerasyon döngüsünden sonra bile aktif karbonun etil asetatı adsorplama kapasitesinin değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık, basınç ve akış hızının rejenerasyon verimine etkisini incelenmiş ve rejenerasyonun yüksek basınçlarda daha verimli olduğu kanısına varılmıştır.

Becnel ve Dooley (1998), polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) karışımını içeren topraktan, bu bileşiklerin SCO_2 ortamında ekstraksiyonunu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

araştırmışlardır. Bu çalışmada, PAH'ların ekstraksiyon verimine SCO_2 yoğunluğunun, sıcaklığının, yardımcı çözücü türünün ve miktarının etkileri incelenmiştir. 323 K ve 13,8 MPa basınçta iki halkalı PAH'ların %95 verimle topraktan uzaklaştırılması sağlanırken, üç ve daha fazla halkalı PAH'ların ise %80 verimle ekstraksiyonu başarılmıştır.

Park ve Yeo (1999), öncelikle organik olarak modifiye edilmiş smektit kiline, fenol ve 4-nitrofenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonunu gerçekleştirmişler ve daha sonra bu bileşiklerin süperkritik akışkan ortamından desorpsiyonuna sıcaklığın, basıncın ve yardımcı çözücünün etkisini incelemişlerdir. Üç saat süren ekstraksiyonda fenolün ekstraksiyon veriminin %90'larda olduğu ve modifiye edilmiş smektitin fenolik bileşiklere karşı adsorpsiyon gücünde bir kaç rejenerasyon döngüsünde bile bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

Salgın ve ark. (1999), farklı endüstrilerde kullanılan ve fazla miktarda bulunduğunda toksik etki gösteren salisilik asidin sulu çözeltiden modifiye bentonite adsorpsiyonunu ve salisilik asit içeren organo-kilin süperkritik akışkan ortamında desorpsiyonunu incelemişlerdir. Desorpsiyona sıcaklığın, akışkanın akış hızının, basıncın ve yardımcı çözücünün etkisi de bu çalışmada araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanılmasıyla 500 bar ve 80 ^{o}C'de, %98 verimle salisilik asidin kilden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Salgın ve ark. (2004a) tarafından yapılan bir başka çalışmada, oktadesiltrimetilamonyum (ODTMA) bromür ile modifiye edilmiş bentonite sulu çözeltiden fenolün adsorpsiyonu gerçekleştirdikten sonra, fenol içeren modifiye bentonitin desorpsiyonu SCO_2 ortamında araştırılmıştır. Bu çalışmada basınç, sıcaklık, akışkanın akış hızı ve yardımcı çözücünün ekstraksiyona etkisi gibi parametreleri incelenmiş ve 313 K sıcaklık ve 300 bar basınçta, %10 etanol varlığında %97'lik maksimum desorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bir kaç rejenerasyon döngüsünde bile organo-kilin adsorpsiyon veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

Coelho ve ark. (2001), etil asetat adsorplanmış organo-kilin SCO_2 ortamında farklı sıcaklık ve basınçlardaki desorpsiyonunu incelemişler ve yüksek basınçlarda desorpsiyonun daha yüksek verimle elde edildiği sonucuna

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ulaşmışlardır. Bununla birlikte, desorpsiyon işleminde uygun koşulların belirlenmesinde akışkanın yoğunluk ve viskozite değerlerinin önemli olduğu kanısına varmışlardır.

Mendes ve Coelho (2005), tetrametilamonyum (TMA) bromür ve hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifiye edilmiş montmorillonitlere, sulu çözeltiden toluen ve etil asetatın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Daha sonra kullanılan bu adsorbanların desorpsiyonunu farklı sıcaklık ve basınç kullanarak; gaz, sıvı ve süperkritik koşullarda incelemişlerdir. Bu çalışmada, en yüksek verimin süperkritik koşullarda elde edildiği ve desorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır.

Cavalcante ve ark. (2005) çalışmalarında, ilk olarak TMA bromür ve HDTMA bromür ile modifiye edilmiş killeri sulu çözeltiden etil asetatın uzaklaştırılmasında kullanmışlar, daha sonra ise bu killerin SCO_2 kullanarak rejenerasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve basınç değerleri kullanılarak farklı fazların (gaz, sıvı ve süperkritik) rejenerasyona etkisi incelenmiştir. En iyi desorpsiyon sonucuna (%84 verimle) HDTMA bromür ile modifiye edilmiş kil ile süperkritik koşullarda (333 K ve 413,8 bar) ulaşmışlardır.

Salgın ve ark. (2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, HDTMA bromür ile modifiye edilmiş bentonite sulu çözeltiden adsorbe edilmiş p-, m- ve o-nitrofenolün süperkritik karbon dioksit ortamında desorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmaya göre o-nitro fenol desorpsiyonunda 20 MPa basınçta, 40 ^{o}C'de, 2 mL dk^{-1} SCO_2 akış hızında %93 verim elde edilirken, yardımcı çözücünün desorpsiyona herhangi bir katkısı olmamıştır. m-Nitrofenol için yapılan deneylerde 20 MPa basınçta, 60 ^{o}C'de, 2 mL dk^{-1} SCO_2 akış hızında %7,5'luk etanol varlığında %71,8 verim elde edilirken, p-nitrofenol için 40 MPa basınçta, 60 ^{o}C'de, 2 ml dk^{-1} SCO_2 akış hızında, %10'luk etanol varlığında %50 verim elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, SCO_2'nin fenolik bileşiklerin adsorplandığı organo-bentonitlerin rejenerasyonunda kullanılmasının iyi bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Elektorowicz ve ark. (2007), kil özelliklerinin ve süperkritik akışkan ekstraksiyon parametrelerinin fenantren ekstraksiyonuna etkisini incelemişlerdir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bu çalışmada; metanolün yardımcı çözücü olduğu ve olmadığı durumlar için süperkritik akışkan yöntemi kullanılarak kaolinit, illit ve montmorillonit killerinden fenantrenin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Akışkan basıncı, sıcaklığı ve zaman gibi ekstraksiyon parametreleri ile kildeki nem miktarı, mineral içeriği, kilin porozitesi, yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve kil şişme indeksi gibi etmenlerin, fenantren ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır.

Starr ve Selim (2008), aflatoxin B_1'in topraktan SCO_2 kullanılarak ekstraksiyonu incelenmişlerdir. Ekstraksiyona basınç, sıcaklık ve yardımcı çözücünün etkisi araştırılmış ve optimum koşullarda %72 oranında verim sağlanmıştır. Artan sıcaklık ve basınçla birlikte ekstraksiyon veriminde artış gözlenmiş, optimum sıcaklık 70 ^{o}C, optimum basınç ise 172 bar olarak belirlenmiştir. Ayrıca %2'lik asetonitril-asetik asit karışımının en etkili yardımcı çözücü olduğu sonucuna varılmıştır.

Bensebia ve ark. (2010), SCO_2 ortamında aktif karbonun rejenerasyon kinetiğini incelemişlerdir. m-Ksilenin desorpsiyonunun gerçekleştirildiği çalışmada, farklı sıcaklık ve basınçlarda desorpsiyon verimine tanecik boyutunun etkisi de incelenmiştir. Artan basınç ve azalan sıcaklıkla birlikte makro- ve mikrogözeneklere difüzyonun azaldığı, sabit basınçta ise mikrogözeneklere difüzyonun sıcaklık ile arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca tanecik boyutunun azalması ile desorpsiyon veriminde önemli bir artış olduğu da gözlenmiştir.

Bütün bu çalışmalar incelendiğinde adsorpsiyon işlemlerinin genellikle sulu çözeltilerde olduğu, adsorplanan yüklü adsorbanın desorpsiyonun ise süperkritik koşullarda gerçekleştirildiği görülmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan doğal bentonit Çanakkale yöresinden temin edilmiştir. Doğal bentonit, yüzey aktif bir madde olan hekzadesiltrimetilamonyum tuzu [$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$] ile modifiye edilerek organo-kil (HDTMA-bentonit) elde edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş killerin yapısı farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edildikten sonra süperkritik karbondioksit (SCO_2) ortamında benzoik asit ve salisilik asit adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Son olarak da bu maddelerin SCO_2 ortamında desorpsiyonu incelenmiştir.

7.1. Doğal Bentonitin Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Doğal bentonitin katyon değişim kapasitesini (KDK) belirlemek amacıyla baryum klorür, amonyum asetat ve metilen mavisi yöntemleri kullanılmıştır. Bu amaçla, 0,20 g doğal bentonit, 10 mL 0,1 M $BaCl_2$ veya 0,1 M CH_3COONH_4 ile sabit karıştırma hızındaki bir manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım, 8500 rpm'de santrifüjlenerek (Hettich, Universal) süzüntüler toplanmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak her seferinde elde edilen süzüntüler birleştirilmiştir. Son olarak doğal bentonit, 10 mL ultrasaf su ile yıkanarak, santrifüj edilmiş ve süzüntüler 50 mL'ye tamamlanmıştır. Elde edilen süzüntülerin analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (Perkin Elmer, Analyst 800, ABD) yapılmış, $BaCl_2$ ve CH_3COONH_4 yöntemlerine göre doğal bentonitin katyon değişim kapasitesi sırasıyla 796,1 meq kg^{-1} ve 565,4 meq kg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Metilen mavisi yönteminde ise, 0,5 g doğal bentonit tartılıp üzerine 60 mL 0,01 M'lık metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzüldükten sonra deiyonize su ile uygun derişime seyreltilmiştir. Daha sonra metilen mavisi çözeltilerinin UV spektrofotometresinde (UV-2101PC) maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda (λ_{mak}=663,5 nm) absorbansı okunmuştur. Deney üç kez tekrarlanmış ve sonuçların aritmetik ortalaması

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

alınmıştır. Doğal bentonit için metilen mavisi yöntemine göre KDK değeri ise 980 meq g^{-1} olarak belirlenmiştir.

7.2. Doğal Bentonitin Modifikasyonu

İlk olarak, doğal bentonit, ultrasaf su ile yıkanarak içerisinde bulunabilecek safsızlıklarından arındırılmış, daha sonra süzülerek 120 ^{o}C'de etüvde kurutulmuş ve öğütülerek 63 µm'lik elekten elenmiştir.

Modifikasyon; 800 mL suda KDK değerinin 1,5 mol katı hekzadesiltrimetilamonyum bromürün [$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$] çözülmesiyle hazırlanan çözeltiye, 30 g doğal bentonit eklenmesi ve karışımın 24 saat boyunca karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda karışım süzülerek elde edilen modifiye bentonit ultrasaf su ile 3 kez yıkandıktan sonra, süzüntüye brom testi uygulanmış ve negatif sonuç elde edilinceye kadar yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Modifiye bentonit 70 ^{o}C'deki etüvde kurutulup, öğütülmüş ve 63 µm'lik elekten elenerek, HDTMA-bentonit elde edilmiştir. Deneysel işlemlere başlamadan önce HDTMA-bentonit son bir kez daha 70 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde kurutulup, koyu renkli ve ağzı kapalı bir şişede adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

7.3. Killerin Karakterizasyonu

Doğal bentonit, HDTMA-bentonit ve SCO_2'de benzoik asit ve salisilik asit adsorplanmış-HDTMA-bentonitlerin karakterizasyonunda BET, XRF, XRD, SEM, zeta potansiyeli ölçümü, FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA) ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

7.3.1. Killerin özgül yüzey alanlarının belirlenmesi

Killerin özgül yüzey alanları 77 K'de N_2 gazı adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Quantachrome Nova 2200E Surface Area&Pore Size Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerden önce her bir örnek 70 °C'deki

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

etüvde 12 saat bekletilmiş, daha sonra doğal bentonitin 150 °C'de ve HDTMA-bentonitin ise 70 °C'de 2 saat süreyle degaz işlemi gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda killerin özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

7.3.2. Doğal bentonitin metal oksit bileşimi

Deneylerde kullanılan doğal bentonitin metal oksit bileşimini tayin etmek amacıyla Bruker marka S8 Tiger model X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. Kil numunesi eritiş yöntemi ile analize hazırlanmıştır. Bu amaçla, yaklaşık 1,0 g öğütülmüş kil numunesi 9,0 g lityum metaborat karışımı ile karıştırılmıştır. Karışım platin kroze içinde 1200 ^{o}C sıcaklıkta, belirli bir süre eritiş cihazında eritilerek, cam haline getirilmiş ve daha sonra doğal bentonitin metal oksit bileşimi belirlenmiştir.

7.3.3. Killerin XRD analizleri

Killerin XRD desenlerinin elde edilmesi için Cu K_{α} radyasyonu içeren X-ışınları difraktometresi (XRD-Bruker D8 Advance) kullanılmıştır. İlk olarak doğal bentonitteki kristal fazın varlığı belirlenmiştir. Daha sonra HDTMA-bentonitin XRD spektrumu alınmıştır. Elde edilen tabakalar arası boşluk ($d_{(001)}$) değerleri göz önüne alınarak, doğal bentonit ile HDTMA-bentonit kıyaslanmış ve modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Daha sonra, SCO_2 ortamında (250 bar basınçta ve 45 ^{o}C sıcaklıkta) 2 saat bekletilen killerin XRD spektrumları alınarak SCO_2'nin killere olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit veya salisilik asidin SCO_2 ortamında adsorpsiyonlarının gerçekleştiğini desteklemek amacıyla adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen kil örnekleri de analiz edilmiştir. Bu amaçla; adsorpsiyondan önce ve sonraki örneklerin XRD spektrumları ve $d_{(001)}$ değerleri karşılaştırılmıştır.

7.3.4. Killerin SEM analizleri

Doğal bentonit, HDTMA-bentonit, SCO_2 ortamında (250 bar basınç ve 45 ^{o}C sıcaklık) 2 saat bekletilen killerin, SCO_2 ortamında üzerine benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey morfolojisi Zeiss Ultra Plus

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

model taramalı elektron mikroskobunda, 5 kV'luk enerjide, SE2 dedektör kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, önce tüm örnekler 50 mA akımda 1 dk boyunca altın kaplanarak iletken hale getirilmiş, daha sonra örneklerin çeşitli büyütmeler sonundaki SEM resimleri elde edilmiş ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır.

7.3.5. Killerin yüzey yüklerinin (Zeta potansiyeli) belirlenmesi

Yüzey yükü ölçümleri MPT-2 çok amaçlı otomatik titre edicinin bağlı olduğu ZEN 3600 Model Zetasizer Nano-ZS (Malvern) zetametre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz 5 mW'luk He-Ne (638 nm) lazer kaynağına sahiptir. Analizlerde 0,05 g doğal bentonit, HDTMA-bentonit, SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin 50 mL ultrasaf su içerisindeki süspansiyonları hazırlanmıştır. Bu örnekler, daha sonra 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuş ve ultrasonik banyodan çıkarılan süspansiyonlar içersindeki büyük parçacıkların çökmesi için 5 dk bekletilmiştir. Her bir süspansiyon içersinden çekilen 10 mL'lik örnek ve pH ayarlamaları için kullanılan belirli derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri, 20 mL hacimli kaplar içerisinde otomatik titre ediciye yerleştirilmiştir. Her bir örnek için, pH 2-10 aralığında zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.6. Killerin FT-IR analizi

Doğal bentonitin yüzey aktif bir madde olan hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifikasyonu sonucu organo-kil olarak bilinen HDTMA-bentonit oluşumuyla ilgili fonksiyonel grupları ve SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asidin HDTMA-bentonit yüzeyine adsorpsiyonuyla ilgili fonksiyonel grupları belirlemek için KBr ile disk haline getirilen örneklerin FT-IR spektrumları (Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spectrometer) alınmıştır.

7.3.7. Killerin termogravimetrik analizleri

Doğal-bentonit, HDTMA-bentonit, HDTMA-bromür, benzoik asit, salisilik asit, SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplamış

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

HDTMA-bentonitin termogravimetrik analizleri termal analiz (Setaram, LAB SYS) cihazında gerçekleştirilmiştir. Termal analiz deneyleri, yaklaşık 20 mg örnek kullanılarak, 10 ^{o}C dk^{-1} ısıtma hızında ve 40-1000 ^{o}C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Bununla beraber, HDTMA-bromür, benzoik asit ve salisilik asit gibi saf maddeler için 40-550 ^{o}C sıcaklık aralığı seçilmiştir.

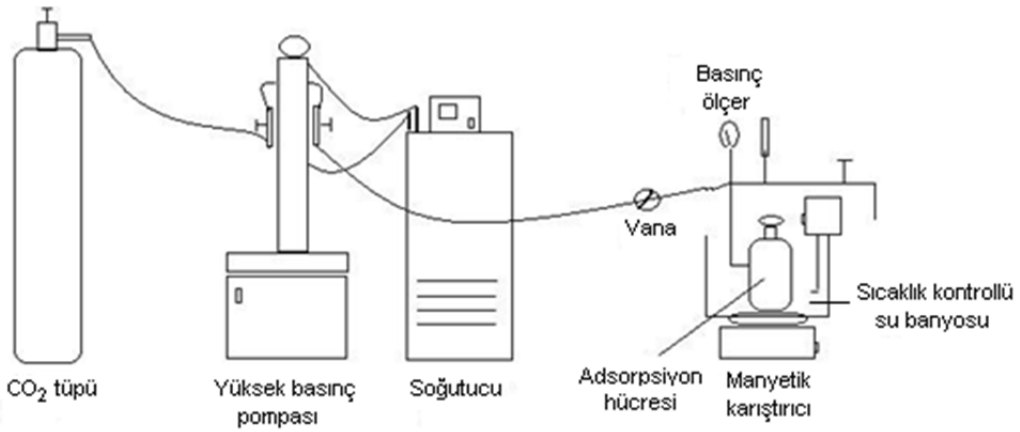
7.3.8. Killerin elementel analizleri

Doğal ve HDTMA-bentonitin elementel analizleri elementel analiz cihazında (Vario ELIII Elemental Analyzer) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden doğal bentonitin ve HDTMA-bentonitin C/N oranları karşılaştırılarak, HDTMA-bentonit için modifikasyon yüzdesi hesaplanmıştır.

7.4. SCO_2 Ortamında Adsorpsiyon Deneyleri

7.4.1. Adsorpsiyon deneylerinin yapılışı

Bu çalışmada model bir ilaç olarak düşünülen benzoik asit (>99 saflıkta) Merck firmasından, salisilik asit (>99 saflıkta) Fluka firmasından, karbon dioksit ise (>99,9 saflıkta) HABAŞ firmasından sağlanmıştır. SCO_2 ortamında adsorpsiyon işlemi kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. SCO_2 ortamında adsorpsiyon deneyleri için kullanılan düzenek

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Süperkritik ortamda kesikli adsorpsiyon sistemi, bir karbon dioksit tüpü, karbon dioksiti uygun basınç veya akış hızında hücreye gönderebilen bir pompa (ISCO 260D), 160 mL hacimli çelikten yapılmış hücre, hücreyi uygun sıcaklıkta tutmak için bir su banyosu ve karbon dioksitin uzaklaştırıldığı bir tahliye vanasından oluşmaktadır. Basınç düşürüldüğünde kilin ortamdan uzaklaşmasını önlemek için kil, bir cam şişe içine konulmuştur. Homojen bir adsorpsiyon gerçekleştirebilmek amacıyla kil, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit bir hızda karıştırılmaktadır. Ayrıca çözünmeden kalan benzoik asit veya salisilik asidin kil ile temasını önlemek için, kil ile adsorplanan madde arasına cam pamuğu yerleştirilmiştir.

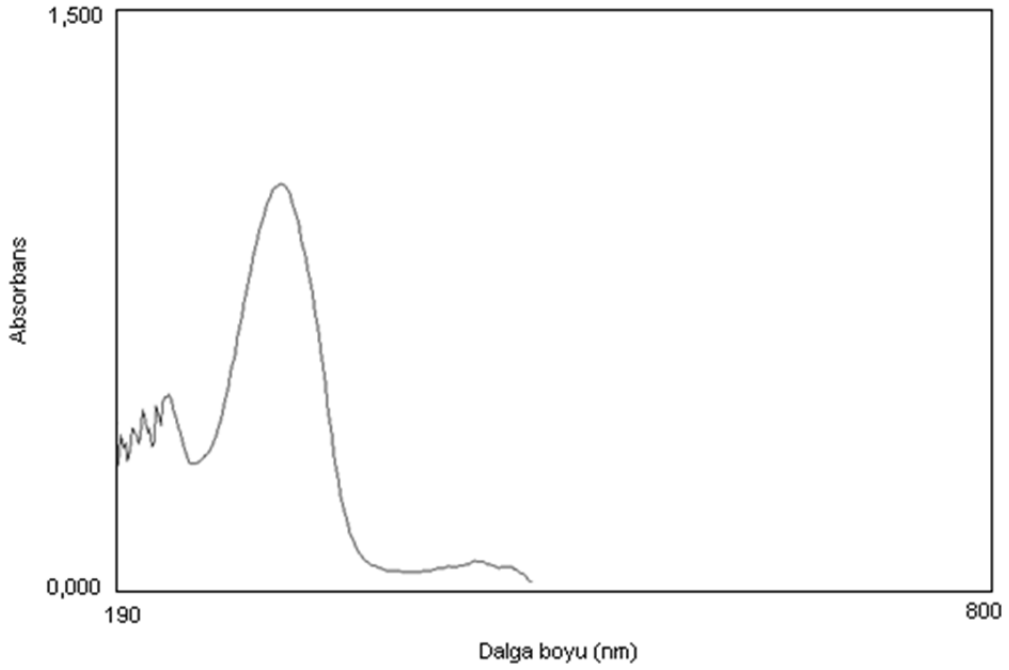
Deneysel işlemlerde optimum koşulların belirlenmesi amacıyla öncelikle adsorpsiyona basıncın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0,32 g kil için, 0,20 g benzoik asit veya salisilik asit kullanılmıştır. Daha sonra optimum koşullarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit ve salisilik asit adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir. Öngörülen adsorpsiyon süreleri tamamlandıktan sonra tahliye musluğu yardımıyla basınç yavaşça düşürülmüş ve CO_2 ortamdan uzaklaştırılmıştır. İşlem sonrasında hücreden alınan kilden 0,05 g tartılarak bir santrifüj tüpüne konulmuş ve üzerine 5 mL metanol (HPLC saflıkta) eklenmiştir. Elde edilen süspansiyon Vorteks reaktörü yardımıyla 5 dakika süre karıştırılarak, 7000 rpm döndürme hızında 5 dk santrifüjlenmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen ekstraktlar birleştirilerek ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra ekstraktlar belirli oranlarda seyreltilerek UV cihazında daha önceden hazırlanan kalibrasyon grafiği yardımıyla analiz edilmiştir. Bu sonuçlardan kil yüzeyine adsorplanan benzoik asit ve salisilik asit miktarları hesaplanmıştır.

7.4.2. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

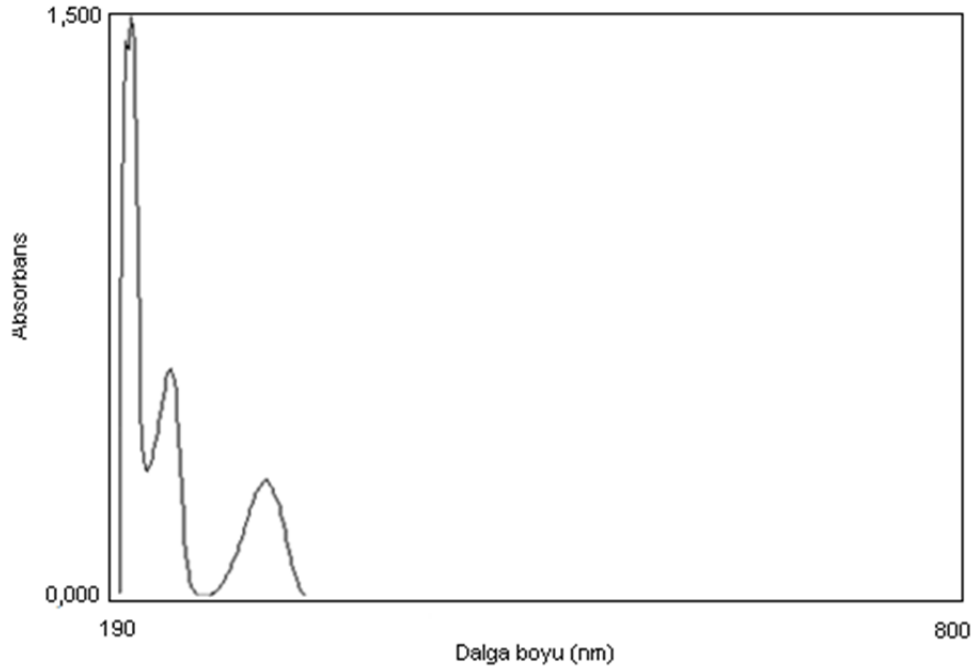
SCO_2 ortamında kil yüzeyine adsorplanan benzoik asit veya salisilik asit miktarlarını belirlemek için UV spektrofotometresi kullanılmıştır (Shimadzu UV-2101). Bu amaçla, benzoik asit ve salisilik asidin metanoldeki çözeltileri hazırlanarak, UV cihazında maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu sırasıyla λ_{max}=227,5 nm ve λ_{max}=232,2 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 7.2 ve Şekil 7.3). Bu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

dalga boyunda farklı derişimlerdeki benzoik asit ve salisilik asit çözeltileri için absorbans değerleri belirlenerek, her bir madde için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 7.2. Metanoldeki benzoik asit çözeltisine ait UV spektrumu

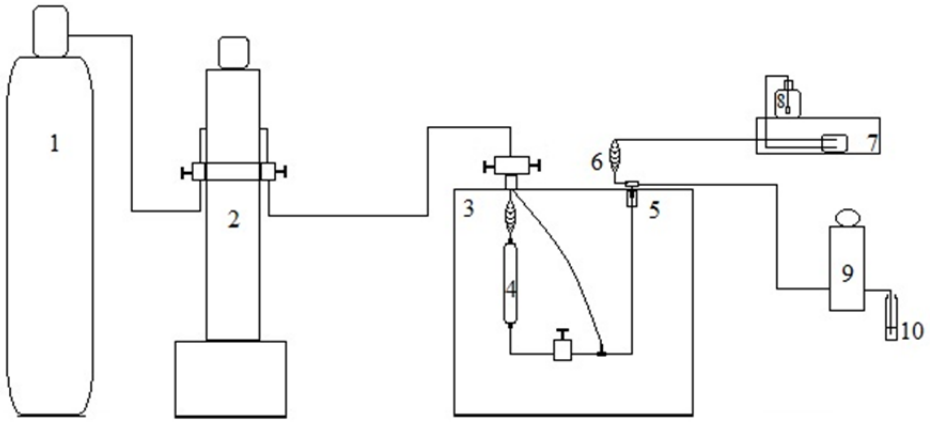


Şekil 7.3. Metanoldeki salisilik asit çözeltisine ait UV spektrumu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

7.5. SCO_2 Ortamında Desorpsiyon Deneyleri

SCO_2 ortamında HDTMA-bentonitten benzoik asit veya salisilik asit desorpsiyonunda kullanılan düzenek Şekil 7.4'de gösterilmektedir. Deneylerde kullanılan CO_2 %99,9 saflıkta olup HABAŞ'tan temin edilmiştir (1). Uygun basınçtaki CO_2'yi kolona göndermek için ISCO Model 260 D 266 mL kapasiteli şırıngalı CO_2 pompası kullanılmıştır (2). 6,7 mL kapasiteli bir desorpsiyon kolonu (Keystone, ABD) (4), sıcaklığı istenilen düzeyde tutmak için bir fırın (3) içine yerleştirilmiştir. Sistemde ayrıca kolondan çıkan CO_2'nin akışını düzenleyen bir restriktör (30 µm çaplı) (5), ekstrakte edilen maddelerin içinde çözünebileceği çözücüyü pompalamak için bir HPLC pompası (Agilent 1100) (7), çözücü tankı (8), çözücü için ısıtıcı (6), CO_2 basıncını kontrol eden bir geri basınç regülatörü (9) ve numunelerin toplandığı toplama kabı (10) bulunmaktadır.



Şekil 7.4. SCO_2 ortamında desorpsiyon deneylerinde kullanılan düzenek

Desorpsiyon kolonuna 0,02 g benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit konularak ve kolonun alt ve üst kısmına önceden yıkanmış, kurutulmuş ve 150 µm'lik elekten elenmiş kum yerleştirilerek kolon kapatılmıştır. Kolonun giriş ve çıkışında olası partiküllerin geçmesini önleyecek fritler bulunmaktadır. Böylece kolondan sadece SCO_2 içinde çözünmüş olan benzoik asit veya salisilik asit geçebilmektedir. Desorpsiyon işlemi süresince fırın üzerinde restriktörün bulunduğu kısım, 170 ^{o}C sıcaklıkta ısıtılarak sistemde oluşabilecek

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

tıkanmaların önlenmesi sağlanmıştır. Desorpsiyona başlamadan önce sistemden bir süre SCO_2 ve metanol geçirilmesiyle olası kirlilikler temizlenerek arzu edilen akış hızına ulaşılması sağlanmıştır.

Kolon istenilen sıcaklık değerine gelince pompa yardımıyla uygun basınç ve sabit akış hızındaki CO_2'nin sisteme gönderilmesiyle desorpsiyon işlemine başlanmıştır. Desorplanan benzoik asit veya salisilik asit geri basınç regülatörü çıkışına konulan ve içerisinde 1 mL metanol bulunan toplama kabında toplanmıştır. Dinamik desorpsiyon işlemi 15 dk'lık periyotlar halinde gerçekleştirilmiş ve her 15 dk'da bir toplama kapları değiştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen ekstraktlar içerisindeki madde miktarları UV-spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Optimum koşullarda HDTMA-bentonite adsorplanan benzoik asit ve salisilik asit miktarları sırasıyla 3,57 mg ve 2,60 mg olarak belirlenmiştir.

Desorpsiyon sürecine; sıcaklığın, basıncın, akış hızının ve yardımcı çözücünün etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla farklı koşullarda desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek; basınç (200, 225, 250, 275 ve 300 bar), akış hızı (0,5; 1,0 ve 2,0 mL dk^{-1}), sıcaklık (45, 55 ve 65 ^{o}C) ve yardımcı çözücü eklenmesi ile [%1, %5 ve %10 (v/v)] desorpsiyon veriminin nasıl değiştiği araştırılmıştır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

8.1. Killerin Karakterizasyonu

8.1.1. Doğal bentonitin metal oksit bileşimi

Doğal-bentonitin XRF analizi sonucunda elde edilen metal oksit bileşimi Çizelge 8.1'de verilmektedir.

Çizelge 8.1. Doğal-bentonitin metal oksit bileşimi

Bileşen	% Bileşim
SiO_2	65,13
Al_2O_3	14,41
K_2O	0,56
CaO	1,91
MgO	3,31
Fe_2O_3	0,74
TiO_2	0,10
Na_2O	0,17
Ateş Kaybı	11,21

Doğal-bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde; kildeki ana bileşenin silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) olduğu, diğer metal oksitlerin ise safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre adsorpsiyon süreci için önemli olan ana bileşenlerin SiO_2 ve Al_2O_3 olduğu, Na^+, K^+ ve Mg^{+2} katyonlarının da değişebilir katyon olarak yapıda bulundukları düşünülebilir.

8.1.2. Özgül yüzey alanları

Killerin özgül yüzey alanları 77 K'de N_2 gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 8.2. Killerin özgül yüzey alanları

Kil	Yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$)
Doğal bentonit	67,49
HDTMA-bentonit	19,28
BA-HDTMA-bentonit	11,28
SA-HDTMA-bentonit	12,43

Çizelge 8.2 incelendiğinde, doğal bentonitin HDTMA-bromür ile modifikasyonu sonucunda yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, HDTMA katyonunun, kil mineralinin tabakaları arasına girmesi sonucu gözeneklerin etrafını sararak N_2 geçişine izin vermemesidir. Böylece daha az N_2 adsorpsiyonu gerçekleşir. Benzer şekilde SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin (BA-HDTMA-bentonit veya SA-HDTMA-bentonit) yüzey alanındaki azalmada da aynı etkinin sözkonusu olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca yüzey alanındaki azalma bu ortamda adsorpsiyonun gerçekleştiğinin de bir göstergesidir.

8.1.3. Elementel analizler

Çizelge 8.3'de doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin elementel analiz sonuçları verilmektedir. Bu verilere göre HDTMA-bentonit için hesaplanan C/N oranı 14,97 olarak belirlenmiştir. Bu değer, HDTMA katyonu için hesaplanan teorik C/N oranı ile (16,29) uyumludur. Elementel analiz sonuçlarından doğal bentonitin HDTMA-bromür ile modifikasyon yüzdesi ise %28,48 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bentonitin, HDTMA-bromür ile modifikasyonunun gerçekleştiğinin de bir kanıtıdır.

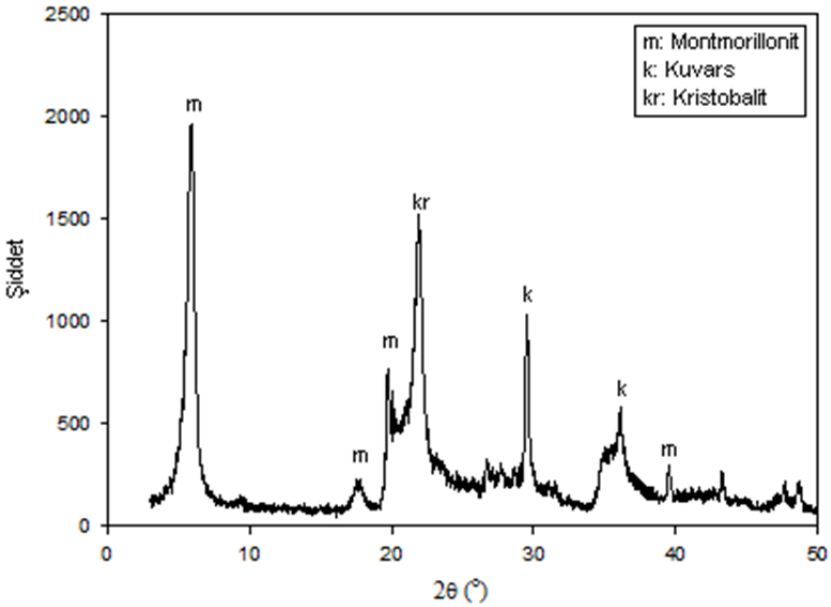
Çizelge 8.3. Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin elementel analiz sonuçları

	%N	%C	%H	C/N
Doğal bentonit	---	1,273	1,056	---
HDTMA-bentonit	1,585	25,00	4,882	14,97

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.1.4. XRD analizleri

Doğal bentonite ait XRD spektrumu Şekil 8.1'de gösterilmektedir. Şekil 8.1 incelendiğinde doğal bentonitin ana bileşen olarak montmorillonit (≅%72), safsızlık olarak da kuvars ve kristobalit içerdiği görülmektedir.

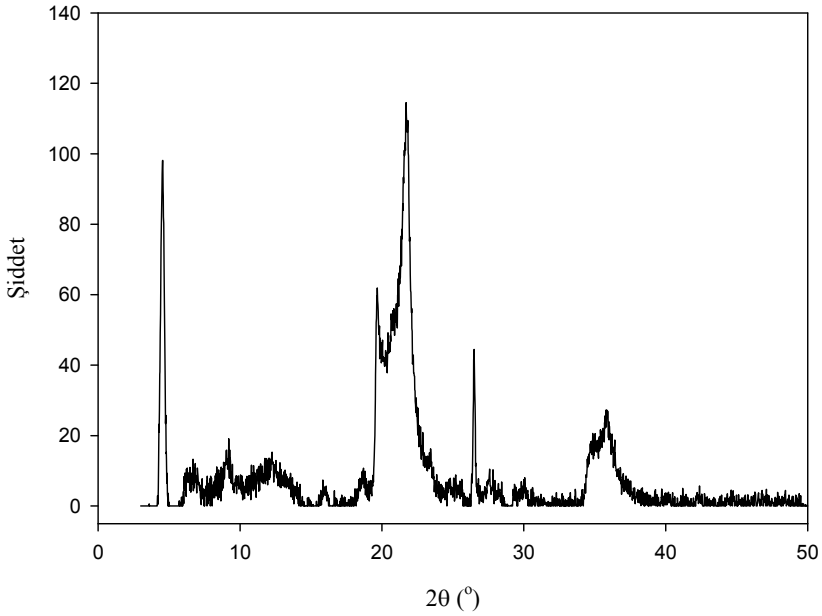


Şekil 8.1. Doğal bentonitin XRD spektrumu

HDTMA-Br ile modifiye edilmiş bentonitin XRD spektrumu Şekil 8.2'de gösterilmektedir.

HDTMA-bentonit için elde edilen XRD spektrumu (Şekil 8.2), doğal bentonit için elde edilen spektrum (Şekil 8.1) ile kıyaslanırsa montmorillonit için geçerli olan ana pikin 2θ değerinin değiştiği ve doğal bentonitte bulunmayan başka piklere de rastlanıldığı görülmektedir. Şekil 8.2'ye göre hesaplanan tabakalar arası uzaklıklar 19,45; 14,12; 9,59; 7,23 ve 5,51 Å'dur. Bunlardan 4,54 2θ derecede gelen ilk pik yüzey aktif maddenin yana doğru-tek tabakalı olarak kil mineralinin tabakaları arasına girdiğini göstermektedir (Majdan ve ark., 2009).

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



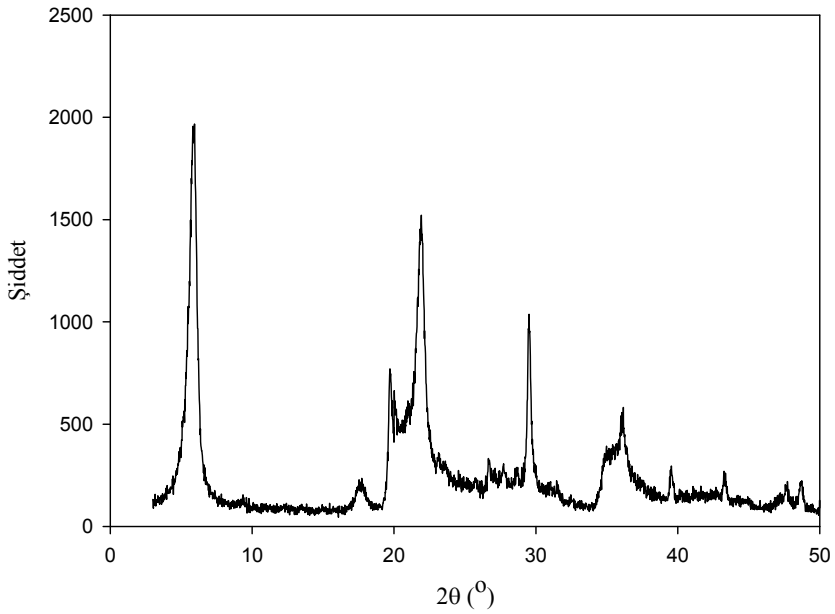
Şekil 8.2. HDTMA-bentonitin XRD spektrumu

Eğer modifikasyon kilin KDK'sının 1 katı yüzey aktif madde kullanılarak yapılıyorsa genelde spektrumda belirtilen tekli pike rastlanmaktadır. Bununla beraber bu çalışmada belirlenen 4,12; 9,59; 7,23 ve 5,51 Å daki piklere kil modifikasyonunun KDK'nın 1,5 katı veya daha yüksek oranlarda yüzey aktif madde ile yapılması durumunda karşılaşıldığını tek tabakalı ve iki tabakalıların yanında yalancı üç moleküllü tabakalı düzenlemelerin olduğunu da göstermektedir.

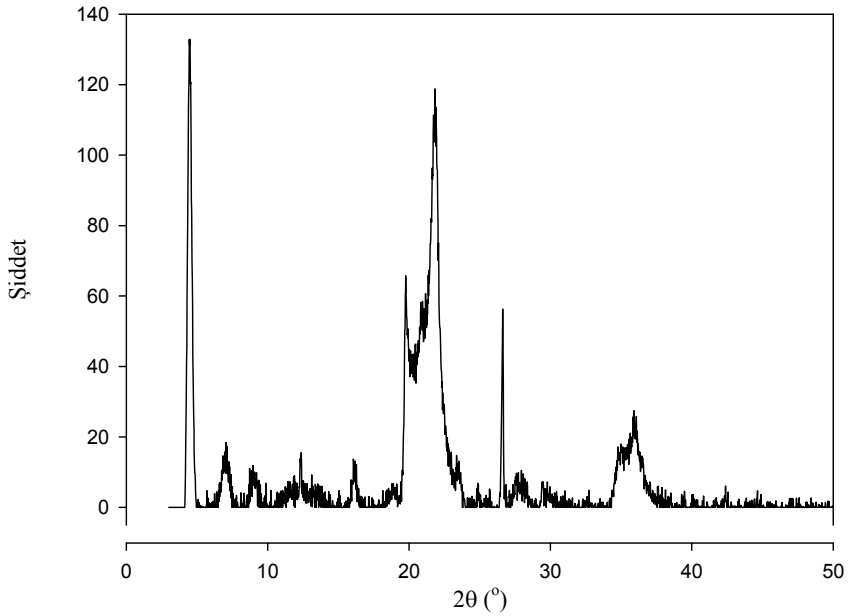
Bu verilere göre, HDTMA-bentonite ait tabakalar arası uzaklığın tekdüze olmadığı kolayca söylenebilir. Montmorillonit tabakaları ile HDTMA-Br etkileştiğinde, yüzey aktif maddenin bazı tabakalar arasına kolayca girdiği, bazı tabakalar arasına ise giremediği anlaşılmaktadır (Şekil 8.2). Böylece farklı tabakalar arası boşluk değerleri elde edilmektedir (Zhao ve ark., 2007).

SCO_2'de bekletilmiş doğal ve HDTMA-bentonit, benzoik asit, salisilik asit, SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA bentonitler için XRD spektrumları sırasıyla Şekil 8.3-8.8 arasında gösterilmektedir. XRD sonuçlarından hesaplanan $d_{(001)}$ değerleri ise Çizelge 8.4'de verilmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

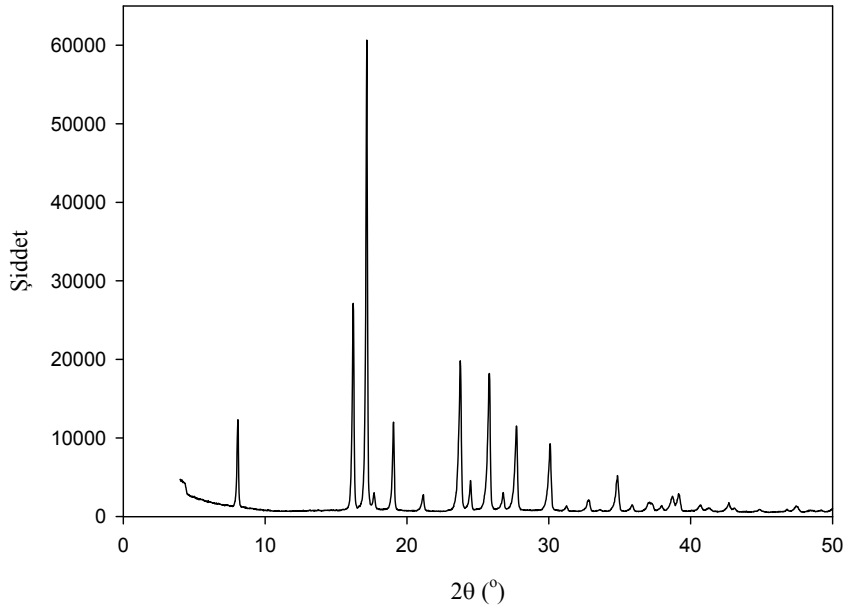


Şekil 8.3. SCO_2'de bekletilmiş doğal-bentonitin XRD spektrumu

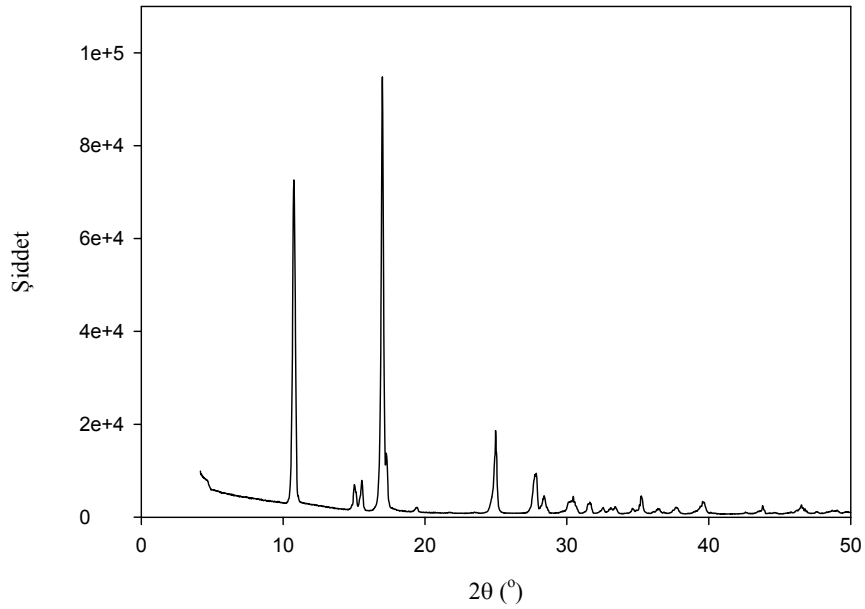


Şekil 8.4. SCO_2'de bekletilmiş HDTMA-bentonitin XRD spektrumu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

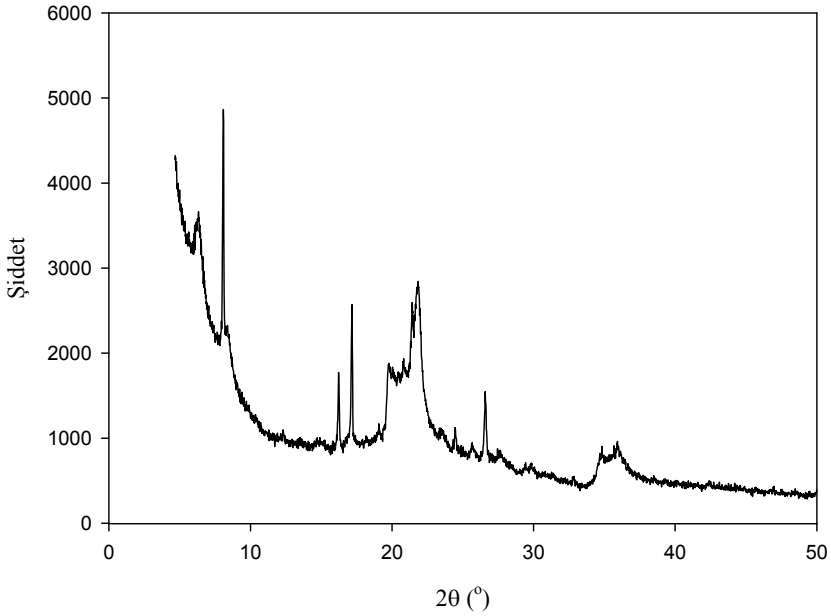


Şekil 8.5. Benzoik asidin XRD spektrumu

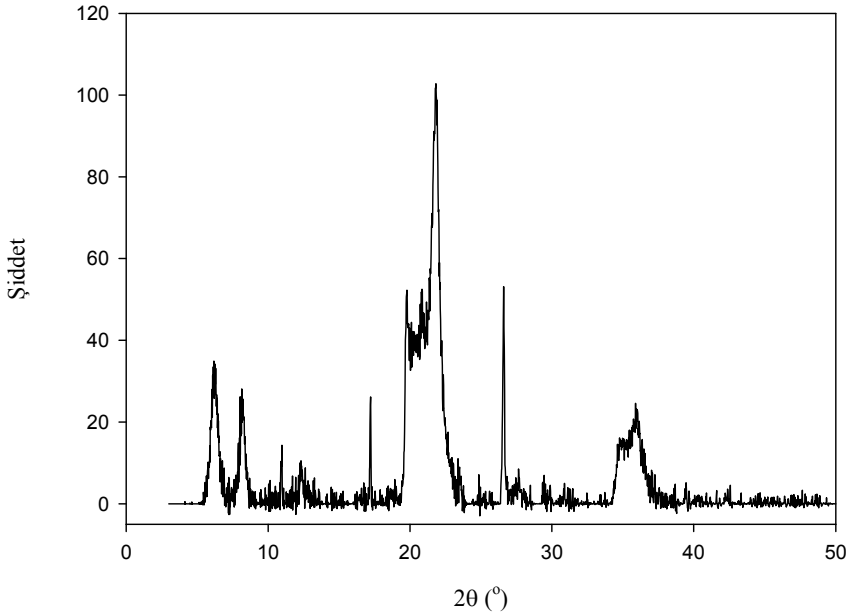


Şekil 8.6. Salisilik asidin XRD spektrumu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.7. BA-HDTMA-bentonitin XRD spektrumu



Şekil 8.8. SA-HDTMA-bentonitin XRD spektrumu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 8.4. Killerin tabakalar arası boşluk [$d_{(001)}$] değerleri

Kil	$d_{(001)}$ **(Å)**
Doğal-bentonit	14,52
HDTMA-bentonit	19,45
SCO_2'de doğal-bentonit	14,46
SCO_2'de HDTMA-bentonit	19,71
BA-HDTMA-bentonit	21,36
SA-HDTMA-bentonit	21,43

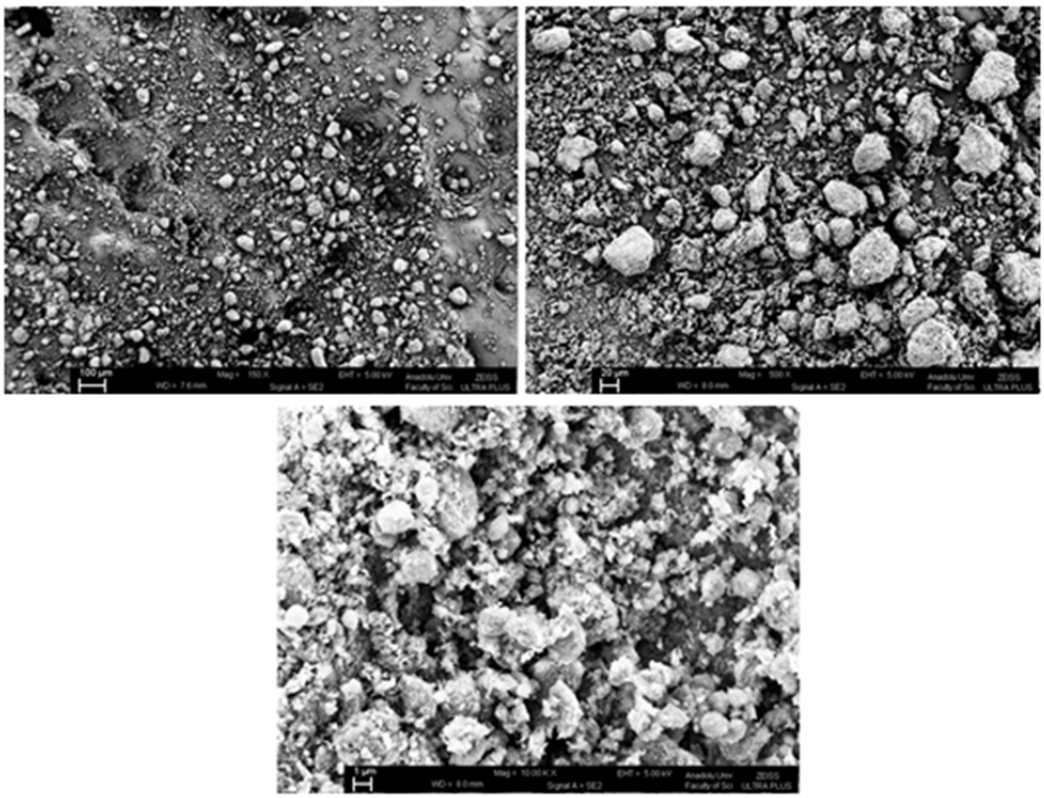
Doğal bentonit (14,52 Å) ve HDTMA-bentonit (19,45 Å) için hesaplanan $d_{(001)}$ değerlerine göre HDTMA katyonunun kil mineralinin tabakaları arasına girmesiyle tabakalar arasının 4,93 Å kadar genişlediği görülmektedir. Zhu ve ark. (2003) ile Li ve Jiang (2009) tarafından yapılan çalışmalarda HDTMA katyonunun teorik uzunluğu 25 Å, alkil zincirinin ve baş kısmının yüksekliği ise sırasıyla 4,0 Å ve 5,1 Å olarak verilmektedir. Bu veriler $HDTMA^+$'nın kil mineralinin tabakaları arasına düzensiz bir şekilde, yatay ve tek tabakalı olarak yerleştiğini düşündürmektedir. Çizelge 8.4 incelendiğinde, SCO_2 ortamında bekletilmiş doğal bentonit (14,46 Å) ve HDTMA-bentonitin (19,71 Å) tabakalar arası boşluk değerlerinde doğal bentonite HDTMA-bentonite göre önemli bir değişme olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlardan, SCO_2 ortamında bekletilen doğal ve HDTMA bentonitin yapısında herhangi bir deformasyon olmadığı açıkça görülmektedir. Ayrıca SCO_2 ortamında gerçekleştirilen benzoik asit ve salisilik asit adsorpsiyonu sonucunda tabakalar arası boşluk değerlerinin de arttığı gözlenmektedir. Bunun dışında, Şekil 8.7'de 8,36; 17,15; 19,06 2θ değerlerindeki pikler ile Şekil 8.8' de 17,22 2θ değerinde gelen pike HDTMA-bentonitte rastlanmamış olması adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

8.1.5. SEM görüntüleri

Killerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 8.9-8.14 arasında gösterilmektedir. Buna göre, gerek modifikasyon sonrası, gerekse SCO_2 ortamında benzoik asit ve salisilik asit adsorpsiyonu sonucu kil yüzeylerinin

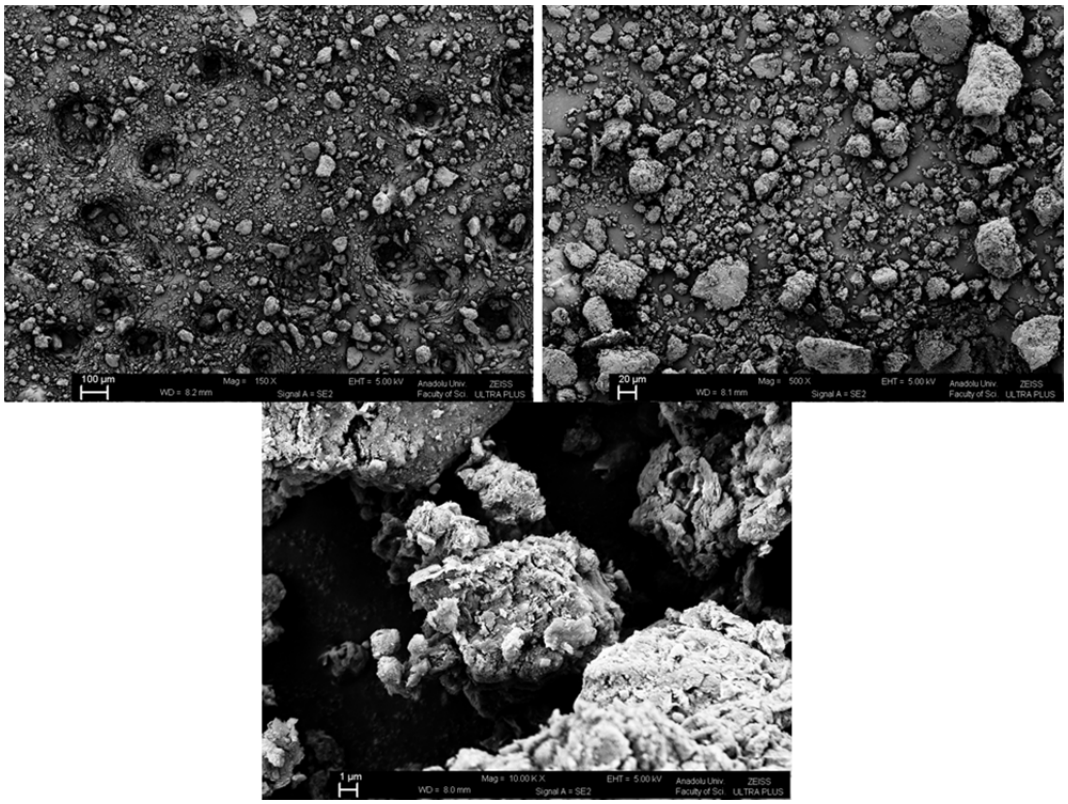
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

morfolojisinin değiştiği söylenebilir. HDTMA katyonunun kilin tabakaları arasına girmesi sonucu oluşan organo-kil, doğal bentonite göre daha süngerimsi bir yapıdadır. SCO_2 ortamında HDTMA-bentonite benzoik asit veya salisilik asit adsorplanması sonucu elde edilen görüntüler ise daha parlaktır. Bu da adsorpsiyon sonrası kilin yüzeyinin değiştiğinin bir diğer kanıtı olarak düşünülebilir.

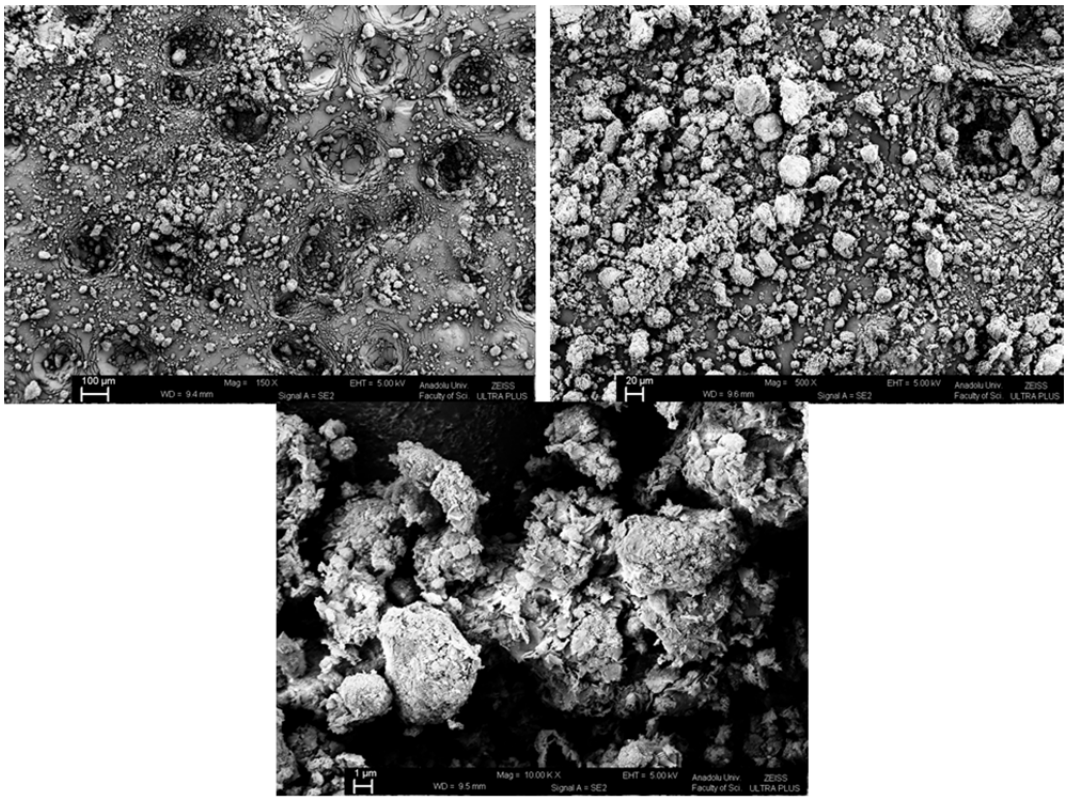


Şekil 8.9. Doğal-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

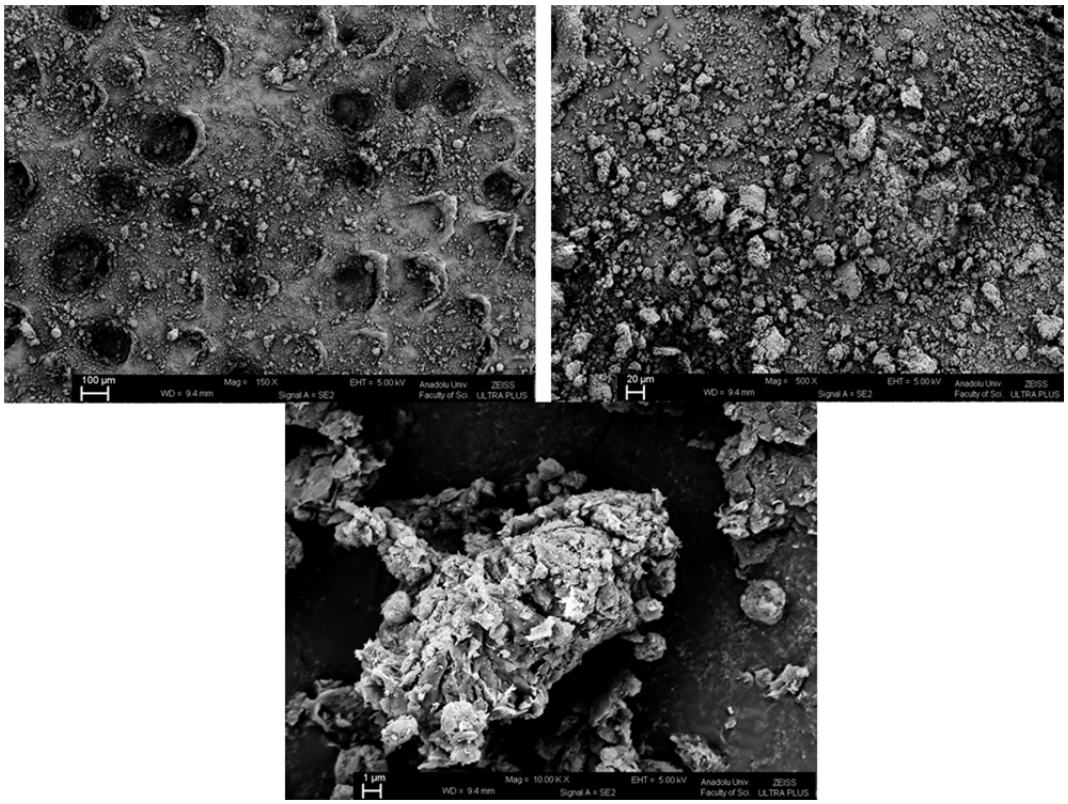


Şekil 8.10. HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

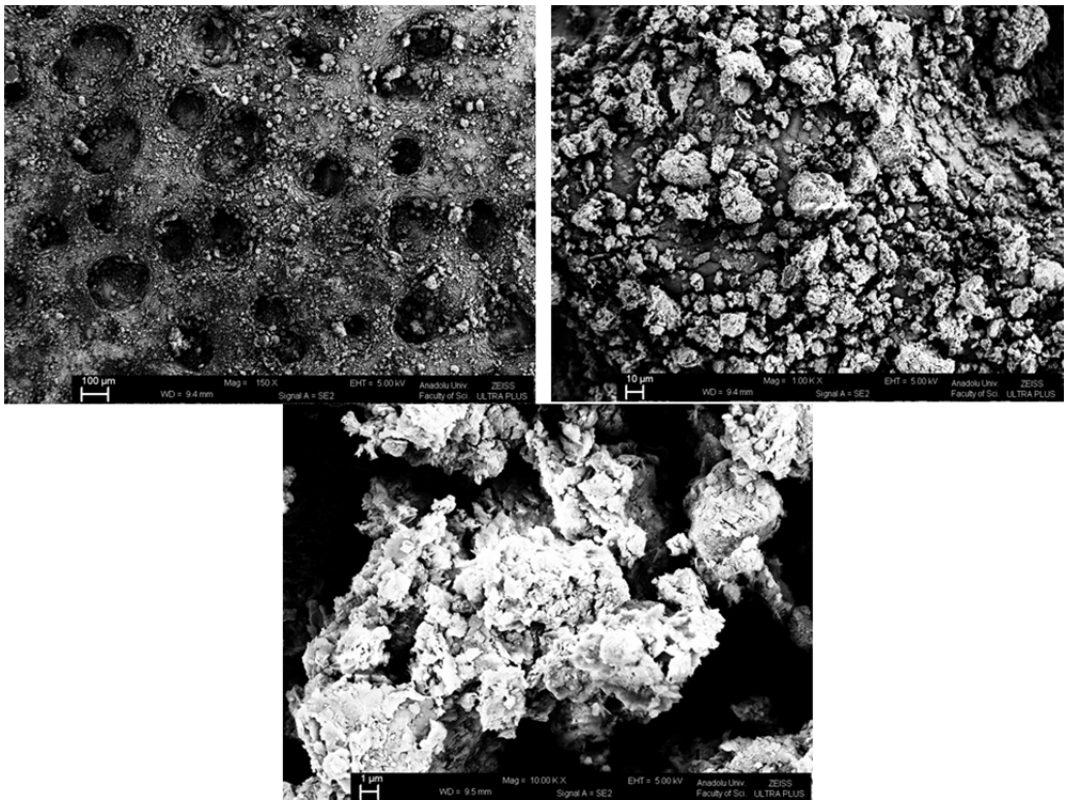


Şekil 8.11. SCO_2'de (250 bar ve 45°C) bekletilmiş doğal-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

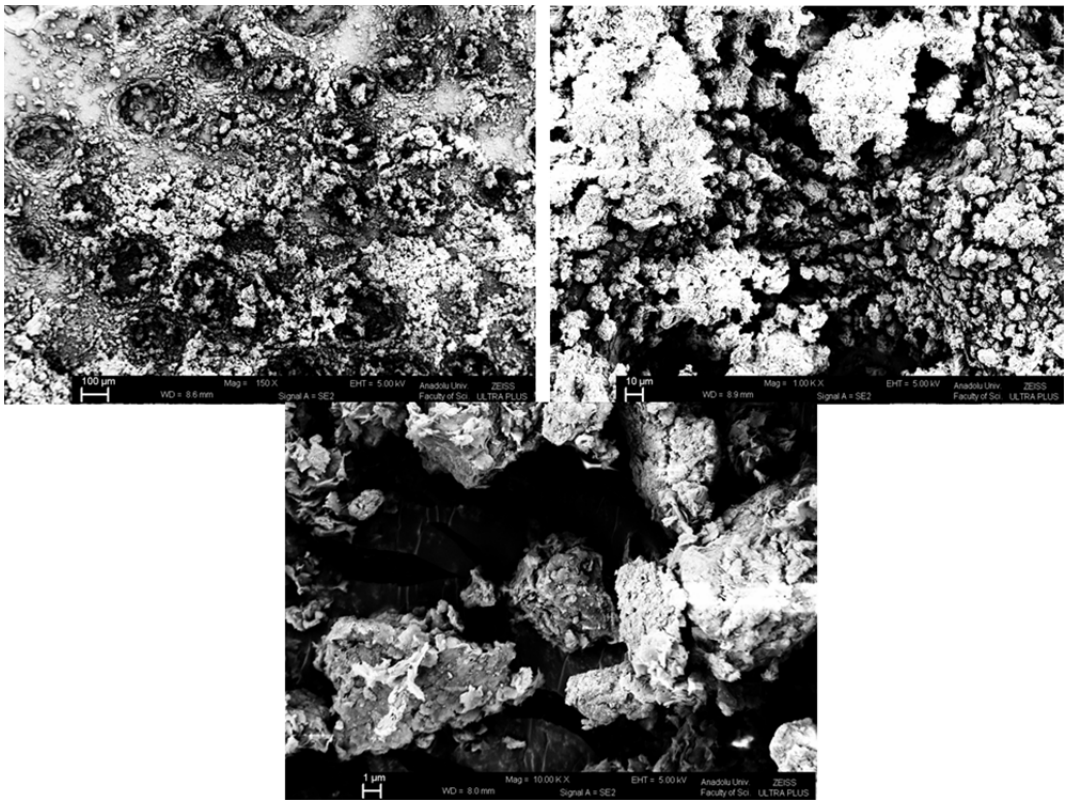


Şekil 8.12. SCO_2'de (250 bar ve 45°C) bekletilmiş HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 8.13. SCO_2'de (250 bar ve 45°C) benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.14. SCO_2'de (250 bar ve 45°C) salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

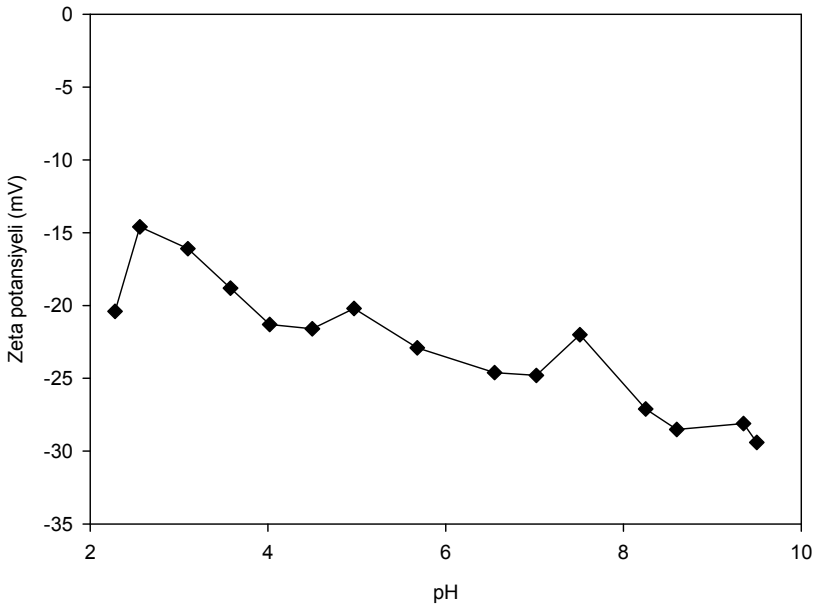
8.1.6. Zeta potansiyelleri

Doğal bentonit, HDTMA-bentonit, SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin ultrasaf su içerisinde süspansiyonları hazırlanarak ölçülen zeta potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 8.15-Şekil 8.18 arasında gösterilmektedir. Şekil 8.15, doğal bentonitin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif değerli zeta potansiyelleri göstermesi, doğal bentonitin bir izoelektronik noktaya (pH_{ien}) sahip olmadığının kanıtıdır. Doğal bentonitin sahip olduğu negatif yükün nedenleri "Bölüm 4.4. Katyon Değişim Kapasitesi" başlığı altında tartışıldığı gibi yapıdaki kırık bağlardan, örgü içi yer değiştirmelerden ve açıktaki hidroksit gruplarından kaynaklanmaktadır.

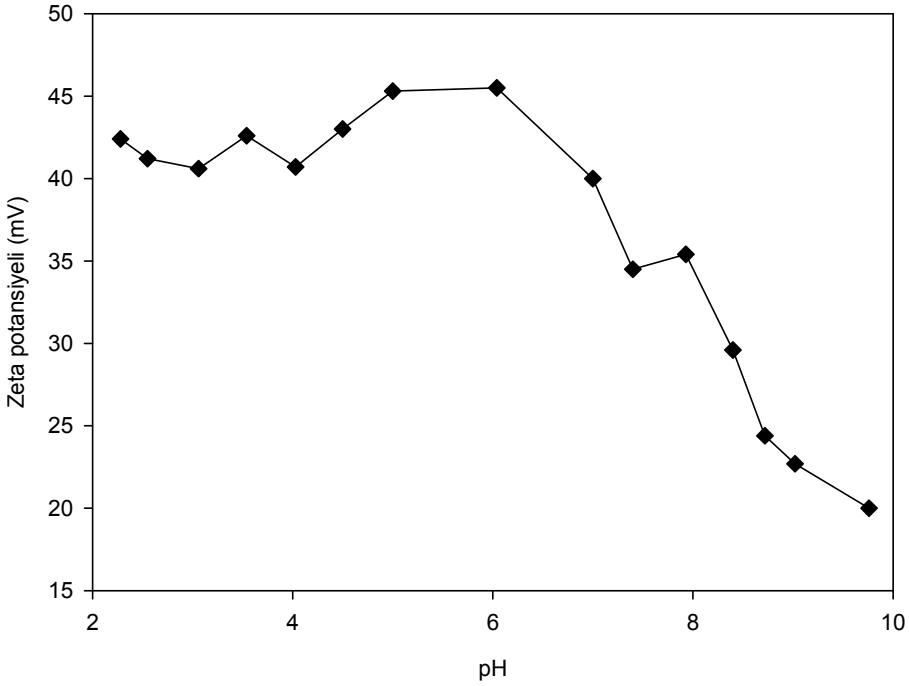
Yüzeydeki hidroksit gruplarının negatif yüke etkisi aşağıdaki reaksiyonla gösterilebilir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

$$Si–OH \text{ veya } Al–OH + OH^- \rightleftharpoons SiO^- \text{ veya } Al–O^- + H_2O$$



Şekil 8.15. Doğal-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi

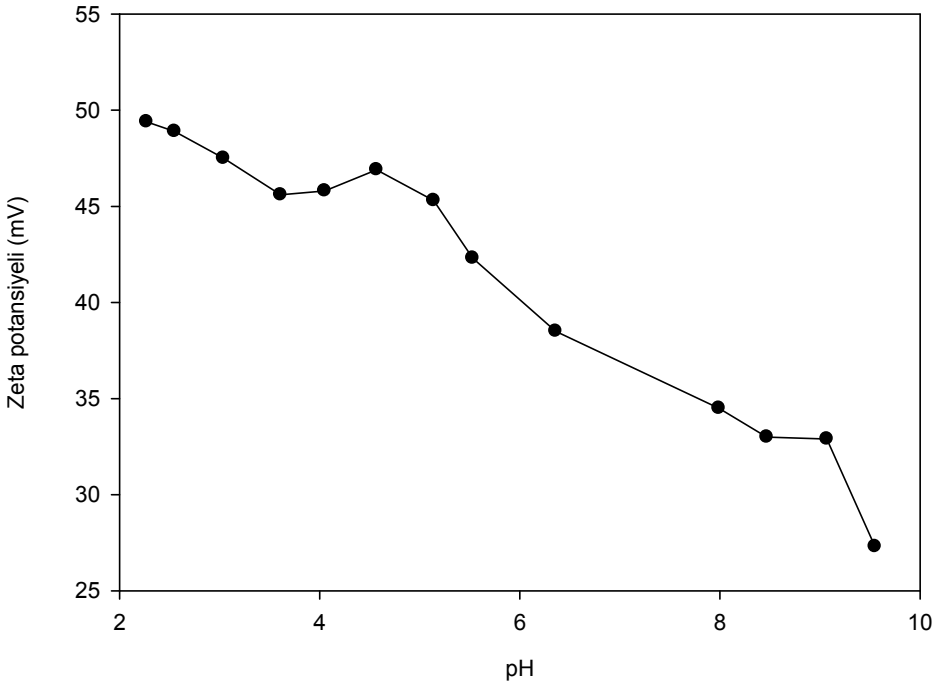


Şekil 8.16. HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

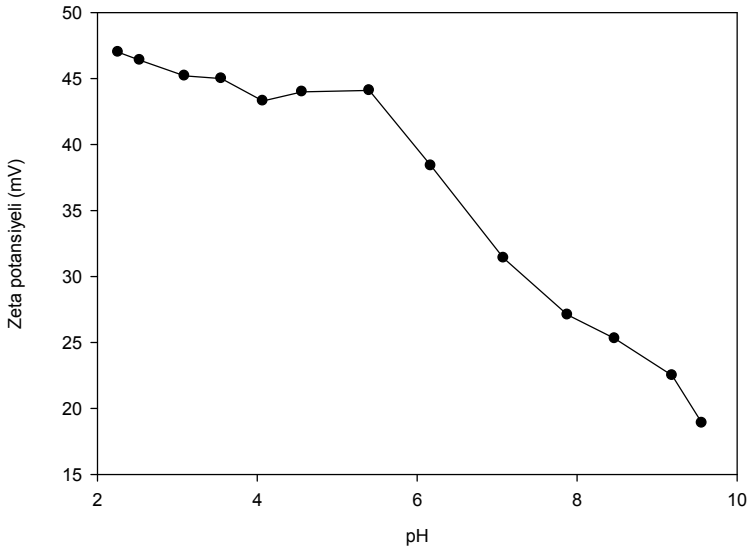
Şekil 8.16'dan görüldüğü gibi HDTMA-bentonit için de bir pH_{ien} elde edilememiştir. Çalışılan tüm pH değerlerindeki zeta potansiyelleri için pozitif değerler gözlenmiştir. Bu durum, HDTMA katyonunun bentonit yapısına girmesiyle yüzey yükünün negatiften, pozitife değiştiğini göstermektedir.

SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonite ait yüzey yüklerinin pH ile değişimi incelendiğinde de pH_{ien} elde edilemediği Şekil 8.17 ve Şekil 8.18'den açıkça görülmektedir. Şekiller incelendiğinde, adsorpsiyon işlemi sonucunda HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH=2 civarı için arttığı, dolayısıyla bu durum benzoik asit ve salisilik asidin yüzeye bağlandığının bir kanıtı olarak düşünülebilir. Bununla beraber pH=6 civarında HDTMA-bentonit için bir tepe noktası gözlenirken, adsorpsiyon sonrası elde edilen grafiklerde daha küçük bir zeta potansiyeli sözkonusudur. Bu farklılık da yine yüzeyde adsorplanmış moleküllerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.17. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi

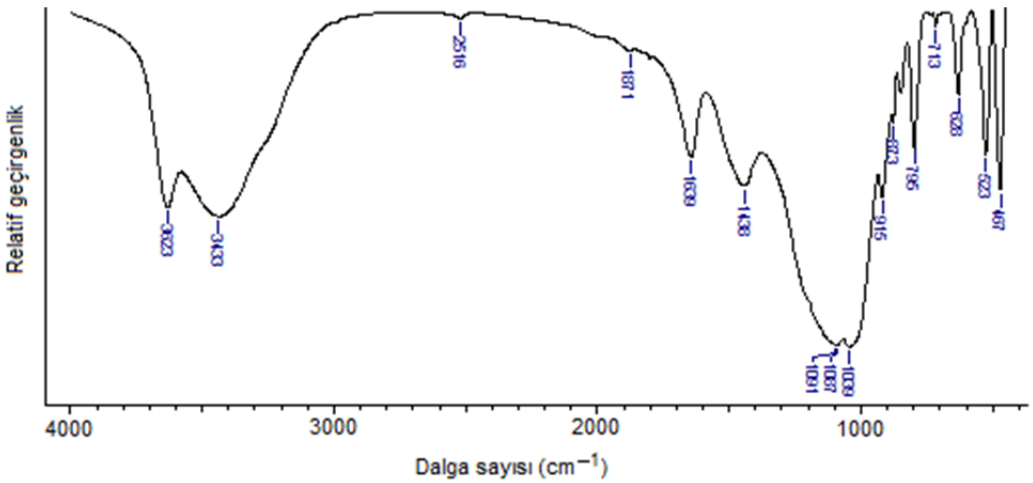
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.18. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey yükünün pH ile değişimi

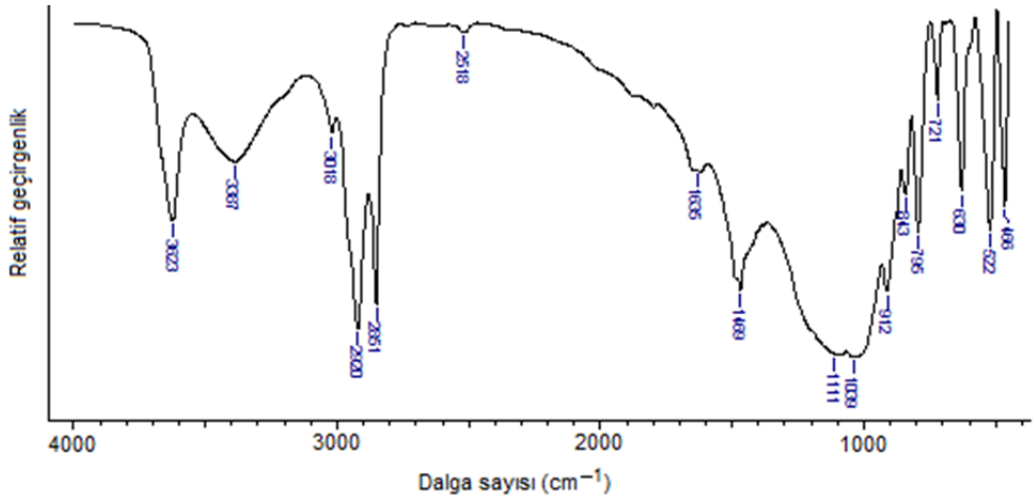
8.1.7. FT-IR analizleri

Doğal bentonit, HDTMA-bentonit, benzoik asit, salisilik asit ve SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit ve salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 8.19-Şekil 8.24 arasında gösterilmektedir.

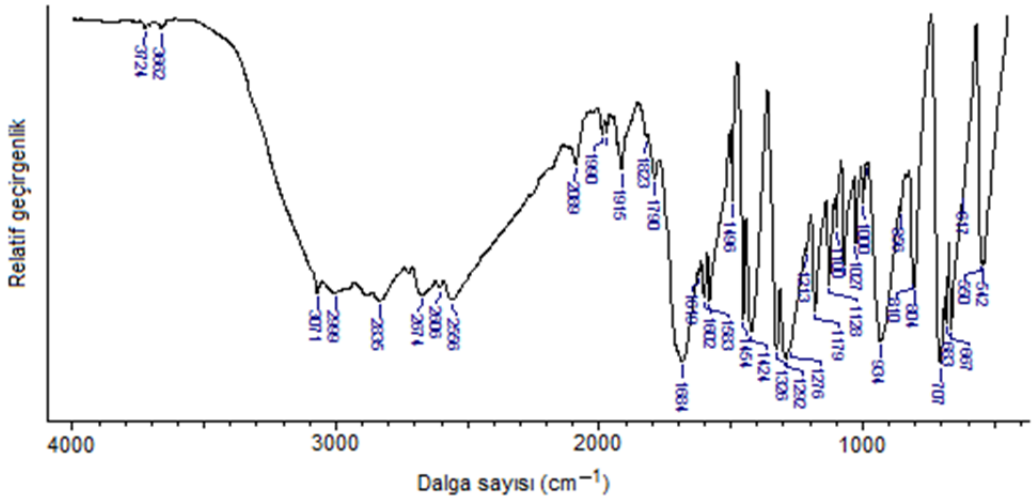


Şekil 8.19. Doğal-bentonitin FT-IR spektrumu

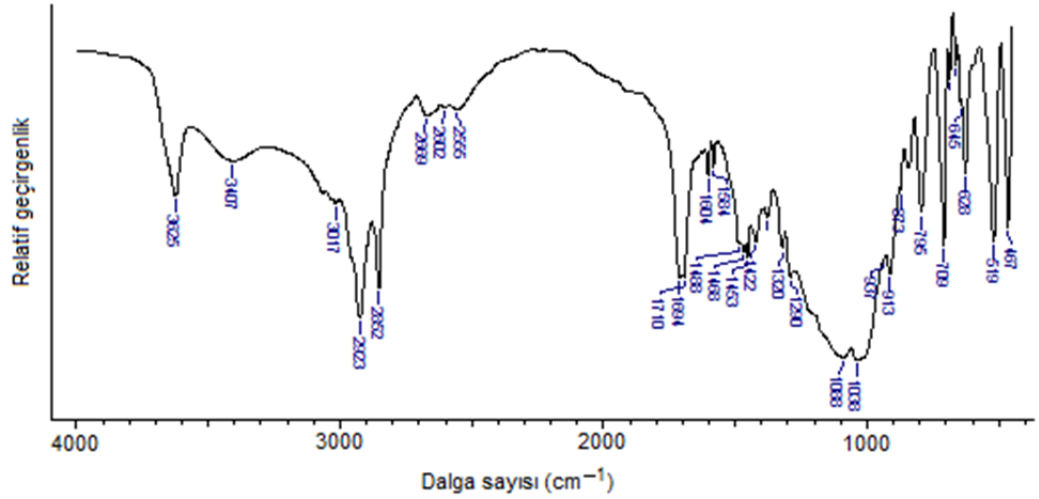
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.20. HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu

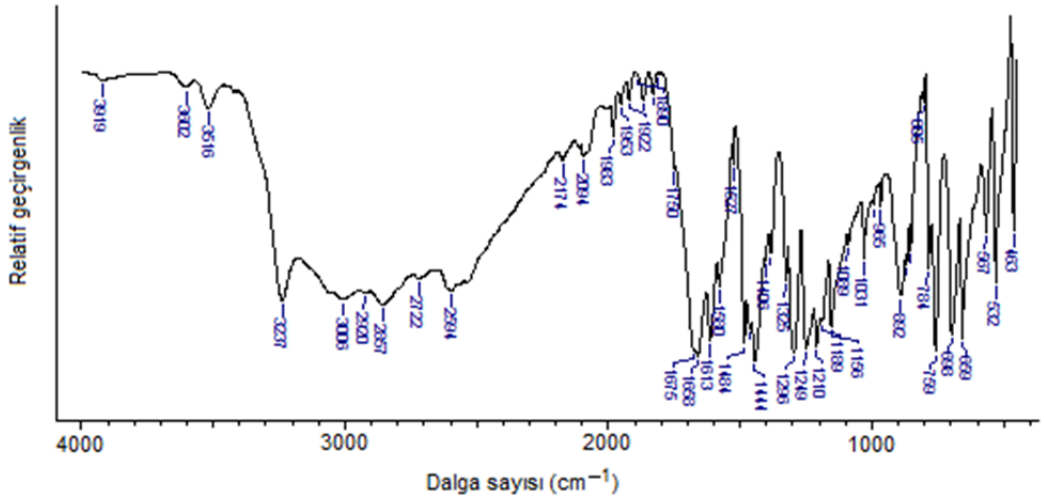


Şekil 8.21. Benzoik asidin FT-IR spektrumu

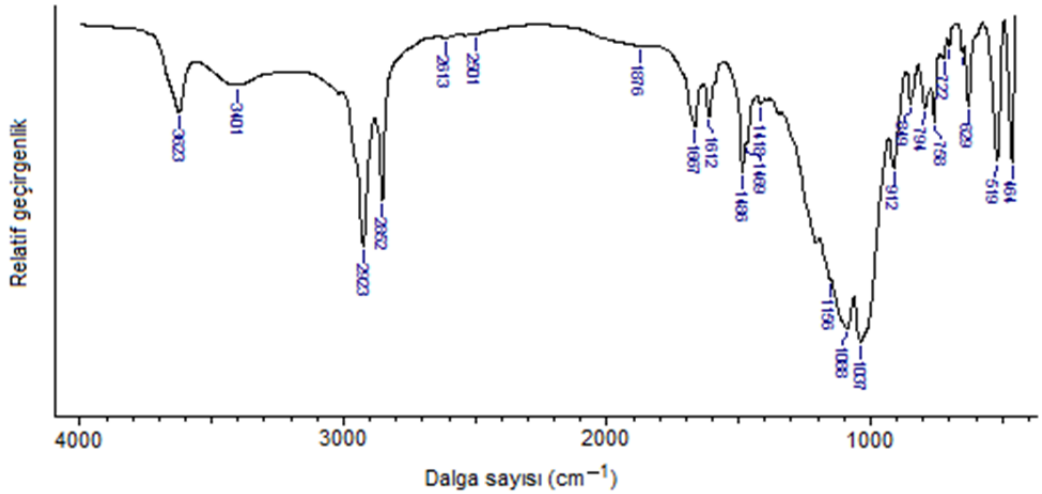


Şekil 8.22. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.23. Salisilik asidin FT-IR spektrumu



Şekil 8.24. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu

Smektit minerallerinin FT-IR spektrumlarındaki –OH gerilme bantlarının şekli ve yeri oktahedral yapıda bulunan ve hidroksit grupları ile koordinasyon yapan atomlarından etkilenmektedir. Doğal bentonitte 3623 cm^{-1} ve 3433 cm^{-1}'de gözlenen pikler doğal bentonitte bulunan su moleküllerine ait –OH gruplarının titreşim bantları olup, 915 cm^{-1}'de gözlenen pik ise bu bantlara ait bükülme titreşimidir (Şekil 8.19). Benzer bantlara HDTMA-bentonitte de rastlanılmıştır (Şekil 8.20). Doğal bentonitte 3623 cm^{-1}'de gözlenen pikin oktahedral tabakada bulunan Al atomlarına bağlı –OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

3433 cm^{-1}'de gözlenen ve –OH gruplarının gerilmesinden kaynaklanan pikin şiddeti doğal bentonitin modifikasyonu sonucu azalmaktadır. Bu durum kilin hidrofobik bir hal aldığının ve bununla beraber HDTMA katyonu ile modifikasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

HDTMA-bentonite ait spektrum incelendiğinde 2851 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} de gözlenen şiddetli piklere doğal bentonitte rastlanılmamış olup, bu pikler $–CH_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. Bu piklere ait bükülme titreşimleri ise 1489 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Doğal bentonitte 1639 cm^{-1}'de gözlenen pik ise suyun –OH gruplarının deformasyonundan kaynaklanmaktadır. HDTMA-bentonitte de gözlenen bu bandın şiddetinin azalması kilin modifikasyon sonucu hidrofobik özellik kazandığının bir göstergesidir.

Kil minerallerinde Si–O gerilmeleri ve –OH bükülmeleri 1300-400 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. Doğal bentonitte gözlenen Si–O'ye ait pik 1091 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu pikin, yapıda bulunan kuvars ve kristobalitteki Si–O titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yine 1039 cm^{-1}'de gözlenen pikin ise tetrahedral tabakada bulunan Si–O–Si gruplarına ait Si–O gerilmeleri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 795 cm^{-1}'de gözlenen pikin kuvars, kristobalit ve opal'a ait olduğu düşünülebilir (Stuber ve ark., 2009). Bu minerallere ait pikler benzer bölgelerde geldiği için 628 cm^{-1}'de gözlenen pik yapıda kristobalitin bulunduğunu göstermektedir. 523 ve 467 cm^{-1}'deki piklerin de O–Si–O bükülme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. 915 cm^{-1} ve 873 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise sırasıyla Al_2OH ve AlMgOH'a ait olup bentonitteki oktahedral tabakada bulunan Al'nin Mg ile yer değiştirdiğini düşündürmektedir.

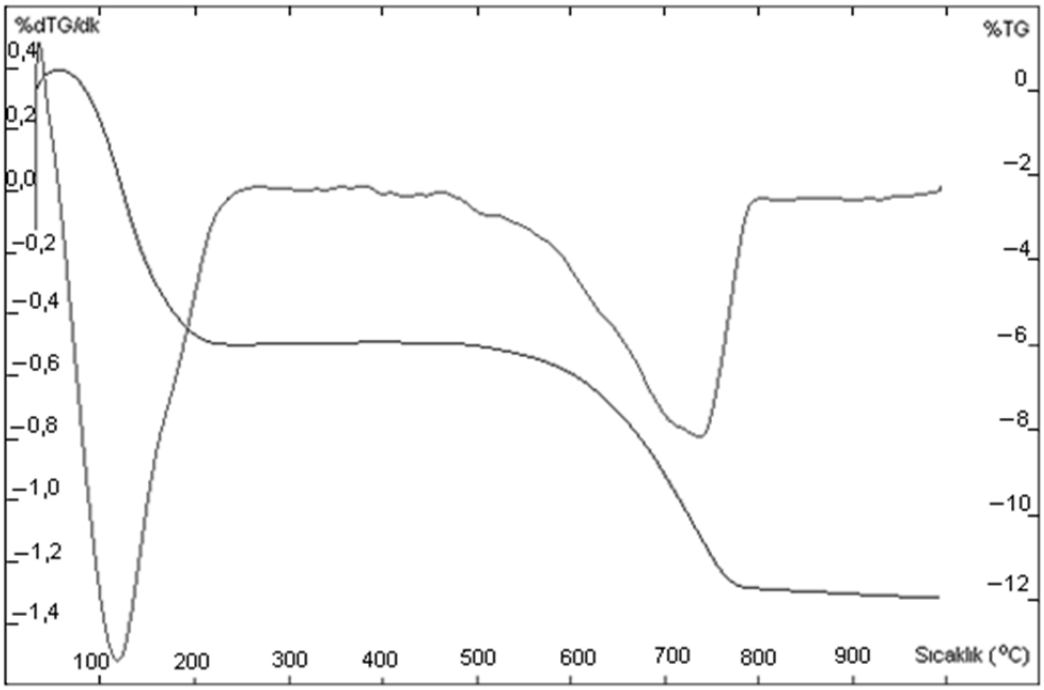
Doğal ve HDTMA-bentonitin fonksiyonel gruplarının karakterizasyonları gerçekleştirildikten sonra SCO_2 ortamında benzoik asit adsorpsiyonuna ait fonksiyonel grupların olup-olmadığını anlamak için saf benzoik asidin (Şekil 8.21) ve SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin (Şekil 8.22) FT-IR spektrumları alınmıştır. SCO_2'de benzoik asidin HDTMA-bentonite adsorpsiyonunu gösteren pikler 1453 ve 1468 cm^{-1}'de gözlenen aromatik halkaya ait =CH gerilmeleri ile 1710 cm^{-1}'de aromatik halkaya bağlı C=O grubuna ait pikler olup bu piklerle adsorpsiyon öncesindeki FT–IR spektrumlarında karşılaşılmamıştır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 8.23'deki salisilik aside ait spektrum incelendiğinde 2920-3006 cm^{-1} merkezli yayvan pik karboksilik asit (–COOH) grubunun –OH gerilmesiyle ilgilidir. 1444-1484 cm^{-1}'de aromatik halkadaki C=C gerilme pikleri de karakteristiktir. Bunun dışında 3516 cm^{-1} ve 1210 cm^{-1}'deki pik aromatik halkaya bağlı –OH grubuna ait gerilme pikleridir. 1658 cm^{-1}'deki pik, aromatik halkaya konjuge olan –C=O (karbonil) grubunun gerilme pikidir. Şekil 8.24'deki spektrum incelendiğinde 1446-1486 cm^{-1}'deki pikler aromatik halkaya ait C=C gerilme pikleridir. 3239 cm^{-1}'deki aromatik halkaya ait C-H gerilmeleridir. Bu piklere HDTMA bentonitte rastlanmamış olması salisilik asidin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunun gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

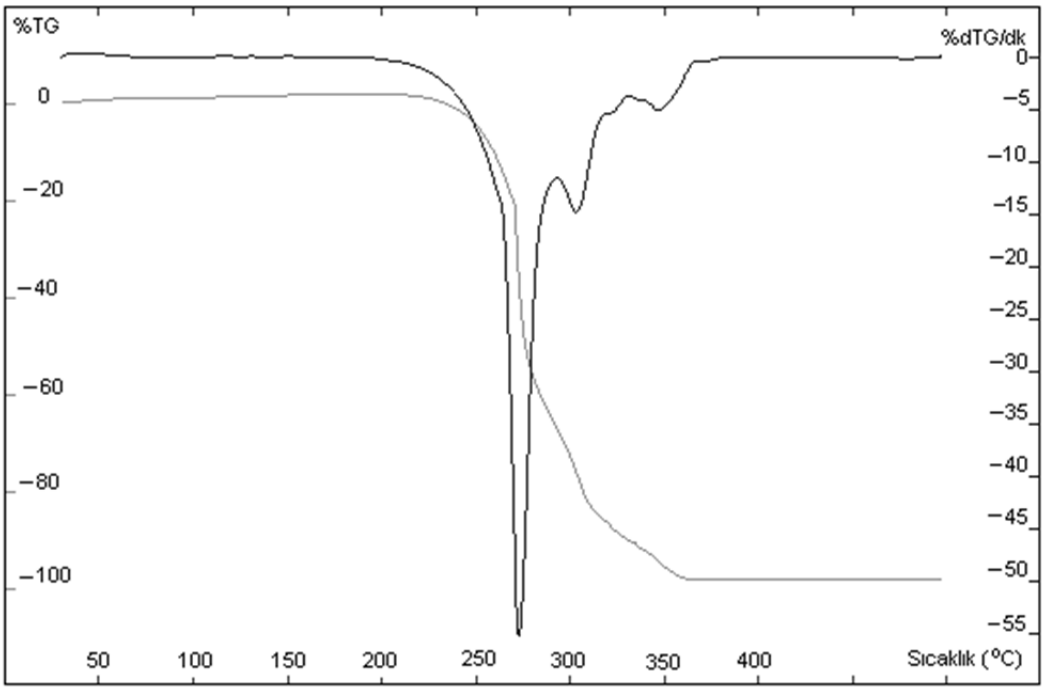
8.1.8. Termal analizler

Doğal-bentonitin, HDTMA-bromürün, HDTMA-bentonitin, benzoik asidin, salisilik asidin ve SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit ve salisilik asit adsorpsiyonlarına ait termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (dTG) analiz eğrileri Şekil 8.25-Şekil 8.31 arasında gösterilmektedir.

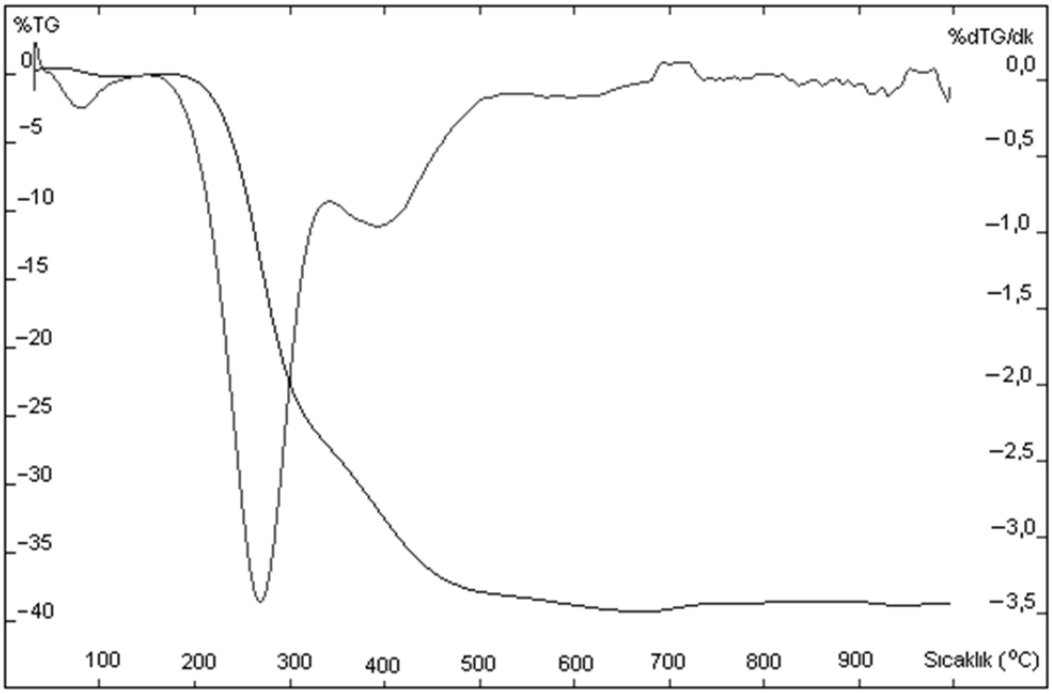


Şekil 8.25. Doğal-bentonit için TG-dTG eğrileri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

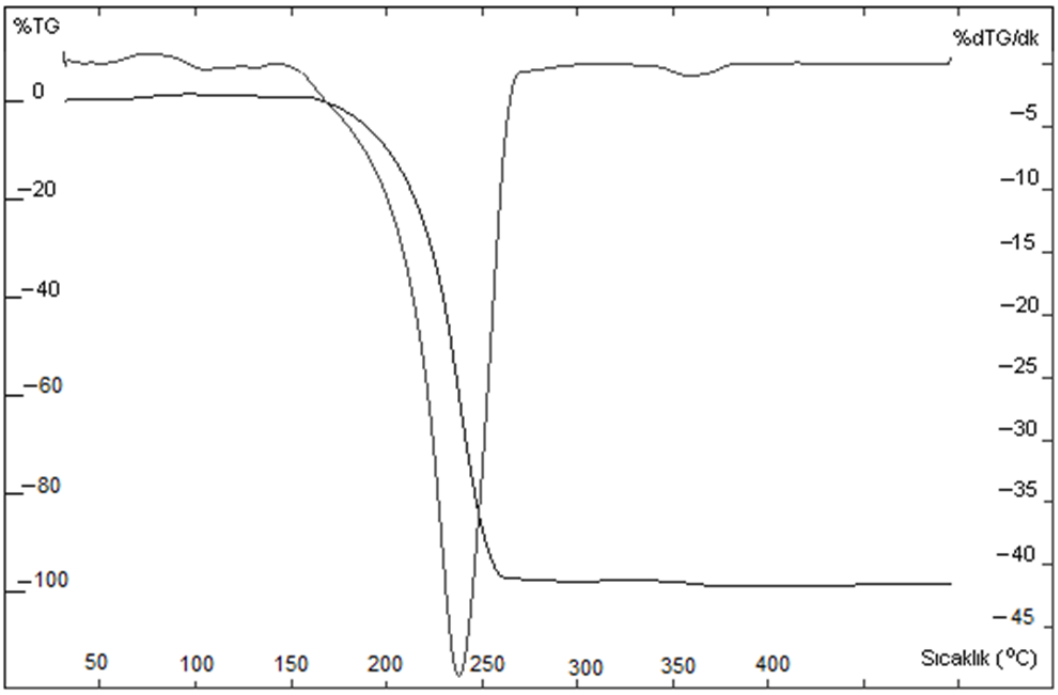


Şekil 8.26. HDTMA-bromür için TG-dTG eğrileri

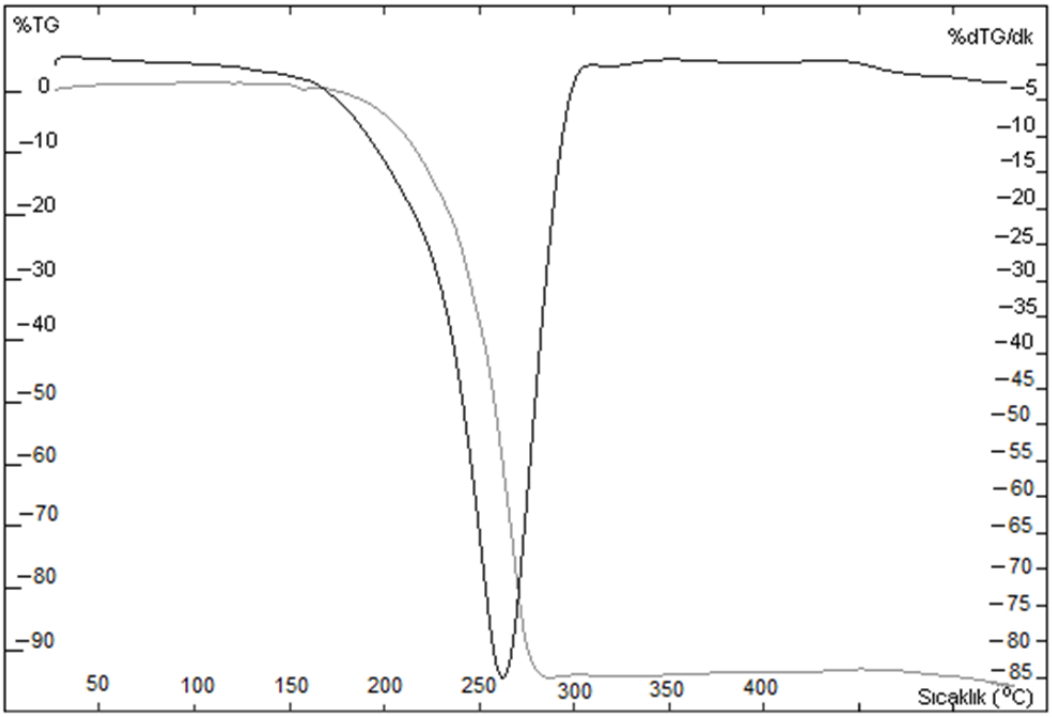


Şekil 8.27. HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

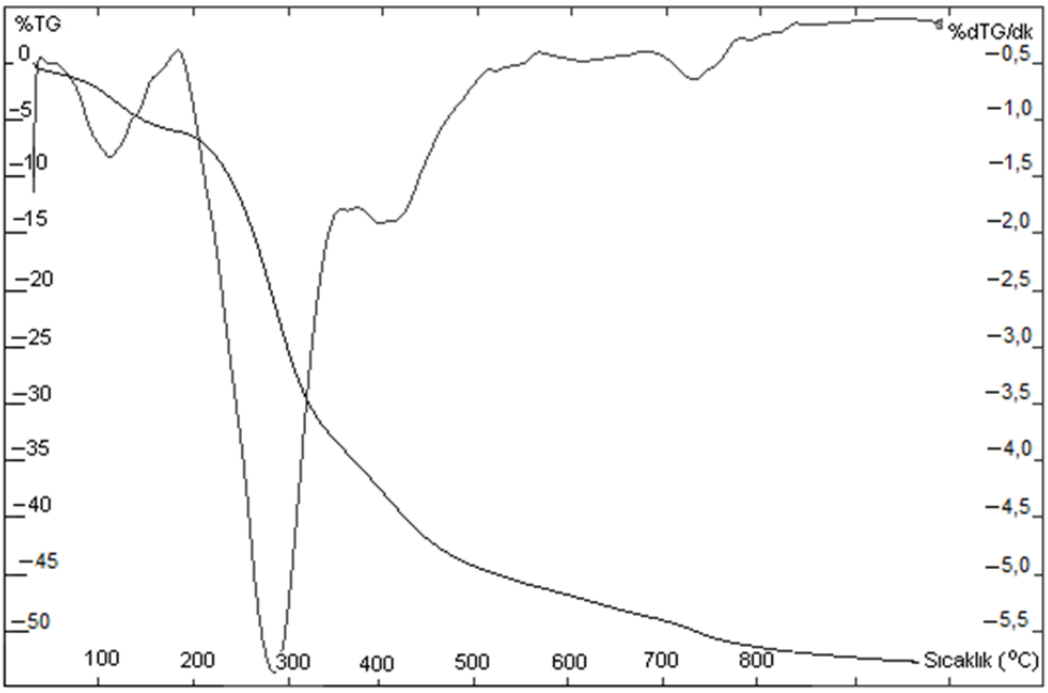


Şekil 8.28. Benzoik asit için TG-dTG eğrileri

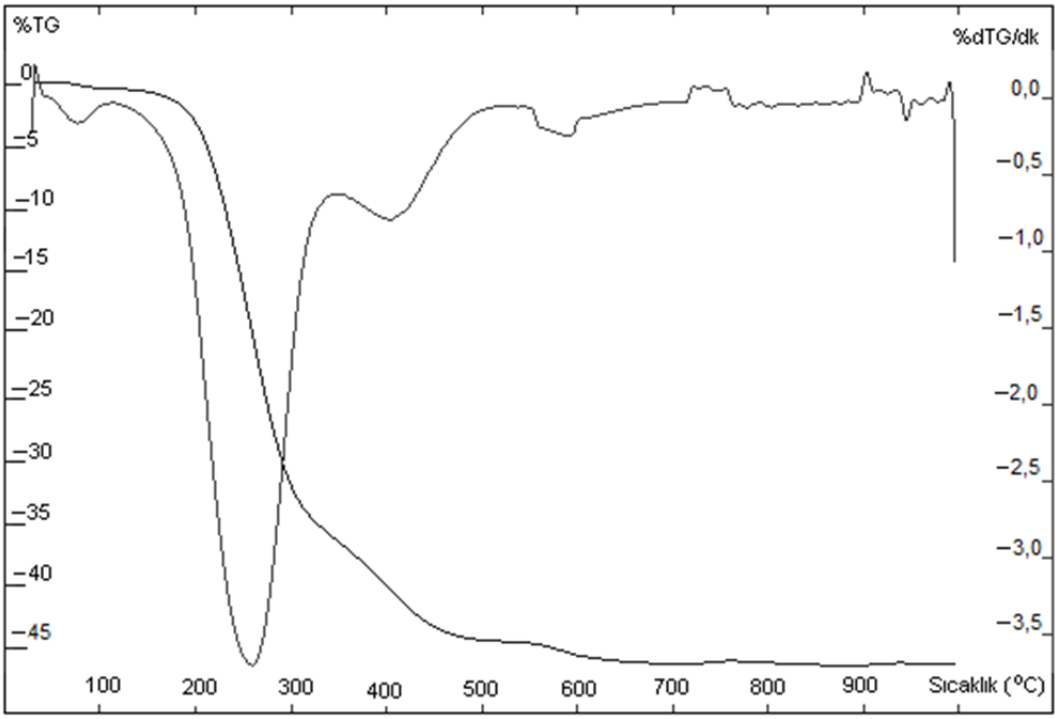


Şekil 8.29. Salisilik asit için TG-dTG eğrileri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.30. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri



Şekil 8.31. SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 8.25 incelendiğinde, 100-150 ^{o}C sıcaklık aralığında adsorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanan bir kütle kaybı (%6,16) gözlenmektedir. 600-800 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı (%5,80) ise yapıdaki –OH gruplarının uzaklaşmasıyla ilgilidir.

HDTMA-bromürün termogramı incelendiğinde (Şekil 8.26), 250-300 ^{o}C sıcaklık aralığında gözlenen pikin HDTMA katyonunun CO_2 ve H_2O vermek üzere bozunmasına ait olduğu söylenebilir.

HDTMA-bentonite ait TG-dTG eğrilerinden (Şekil 8.27) HDTMA-bentonitteki 100-150 ^{o}C sıcaklık aralığında adsorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybının (%0,33), doğal bentonite göre azaldığı gözlenmektedir. Bu durum başlangıçta hidrofilik olan kilin, modifikasyon sonucu hidrofobik bir hal aldığını kanıtlamaktadır. HDTMA-bentonitin termogramında 250-300 °C (%20,72 kütle kaybı) ve 400-450 °C (%7,63 kütle kaybı) sıcaklık aralığında gözlenen iki pikin ise tabakalar arasına giren HDTMA katyonunun bozunmasının daha kompleks olmasından kaynaklandığı söylenebilir. HDTMA-bentonitin termogramında gözlenen bu piklere doğal bentonitte rastlanmamıştır. Bu durum modifikasyonun gerçekleştiğinin de bir kanıtıdır. HDTMA-bentonitte gözlenen iki pike ait kütle kayıplarına göre, doğal bentonite bağlanan HDTMA'nın %20,72 ve %7,63 olmak üzere toplamda %28,35 oranında olduğu söylenebilir. Elde edilen bu sonucun elementel analizden belirlenen %28,48'lik modifikasyon yüzdesi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Benzoik asit (Şekil 8.33) ve salisilik asidin (Şekil 8.34) TG-dTG eğrileri incelenirse, benzoik asidin yaklaşık 245 ^{o}C'de, salisilik asidin ise 262 ^{o}C'de bozundukları gözlenmektedir.

SCO_2 ortamında benzoik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrileri incelendiğinde (Şekil 8.30), yaklaşık 250-300 ^{o}C aralığında gözlenen kütle kaybının HDTMA-bentonite göre arttığı ve %28,34 olduğu belirlenmiştir. Kütle kaybındaki %7,62'lik artışın adsorplanan benzoik asitten kaynaklandığı kolaylıkla söylenebilir.

Şekil 8.31'de SCO_2 ortamında salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonit için TG-dTG eğrilerinden ise 250-300 ^{o}C aralığında gözlenen kütle kaybının %29,04 olduğu bulunmuştur. HDTMA-bentonitte gözlenen kütle

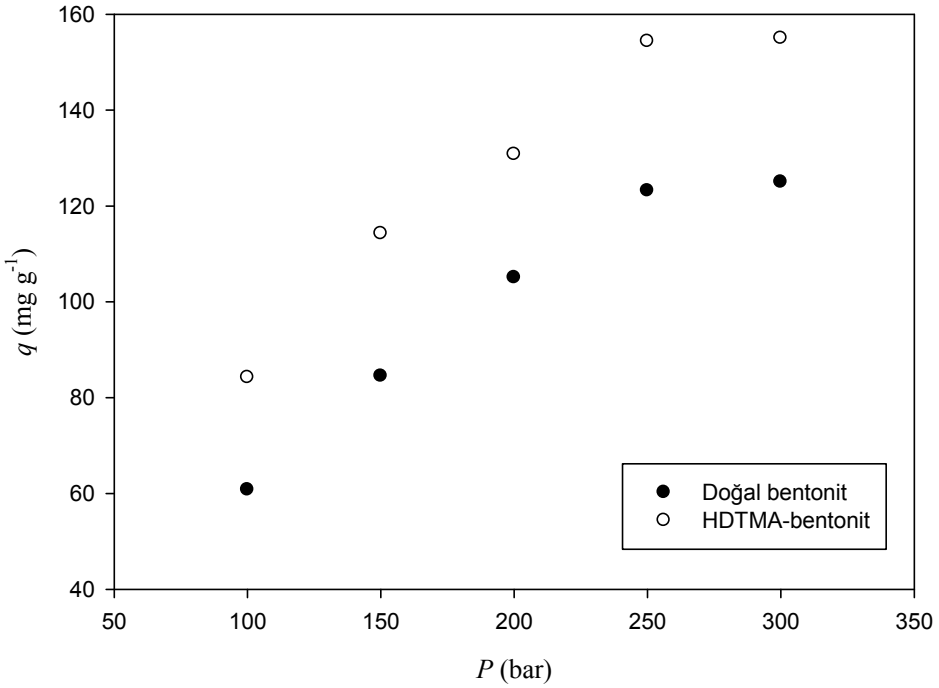
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

kaybına göre %8,32'lik artış salisilik asidin adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

8.2. SCO_2 Ortamında Benzoik Asit Adsorpsiyonu

8.2.1. Benzoik asidin adsorpsiyon kinetiği

SCO_2 ortamında doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu 45 ^oC sıcaklıkta, 100-300 bar aralığında değişen farklı basınçlarda ve 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.32). Şekil 8.32 incelendiğinde, artan basınç ile adsorplanan benzoik asit miktarının arttığı gözlenmektedir. Bunun nedeni basıncın artması sonucunda SCO_2'nin yoğunluğunun da artmasıdır. Böylece kil ile benzoik asit arasındaki etkileşim artmakta ve daha yüksek benzoik asit adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Elde edilen sonuçlar SCO_2 ortamında benzoik asit adsorpsiyonunda HDTMA-bentonitin, doğal bentonite göre daha etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir.



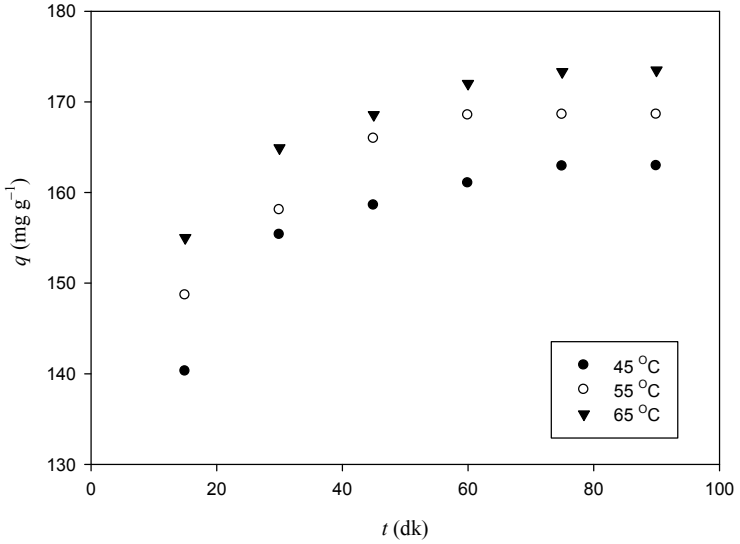
Şekil 8.32. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de doğal-bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun basınç ile değişimi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 8.32'den görüldüğü gibi, en yüksek adsorpsiyon miktarı 250 bar basınçta elde edildiği için kinetik ve izoterm çalışmaları bu basınçta gerçekleştirilmiştir.

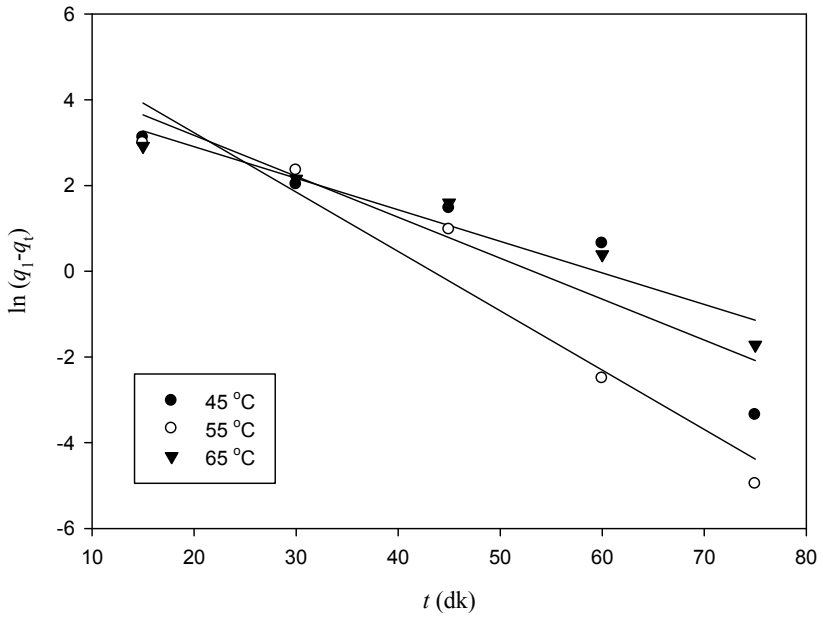
SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 8.33'de gösterilmektedir. Buna göre, adsorpsiyon miktarının sıcaklıkla arttığı ve adsorpsiyonun 75 dk'da dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu verilerden yararlanılarak en yüksek adsorpsiyon miktarı 65 ^{o}C'de 173,50 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için deneysel verilere Lagergren birinci dereceden hız ifadesinin (Eşitlik 3.1) uygulanmasıyla hesaplanan değerlere göre çizilen t'ye karşı ln (q_1-q_t) grafikleri Şekil 8.34'de, yalancı ikinci dereceden hız ifadesi (Eşitlik 3.2) için t'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 8.35'de ve Elovich eşitliği (Eşitlik 3.3) için çizilen ln$t$'ye karşı q_t grafikleri Şekil 8.36'da gösterilmektedir. Ayrıca partikül içi difüzyon modeli (Eşitlik 3.4) için çizilen q_t'ye karşı $t^{1/2}$ grafikleri Şekil 8.37'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan kinetik parametreler ise Çizelge 8.5'de verilmektedir.

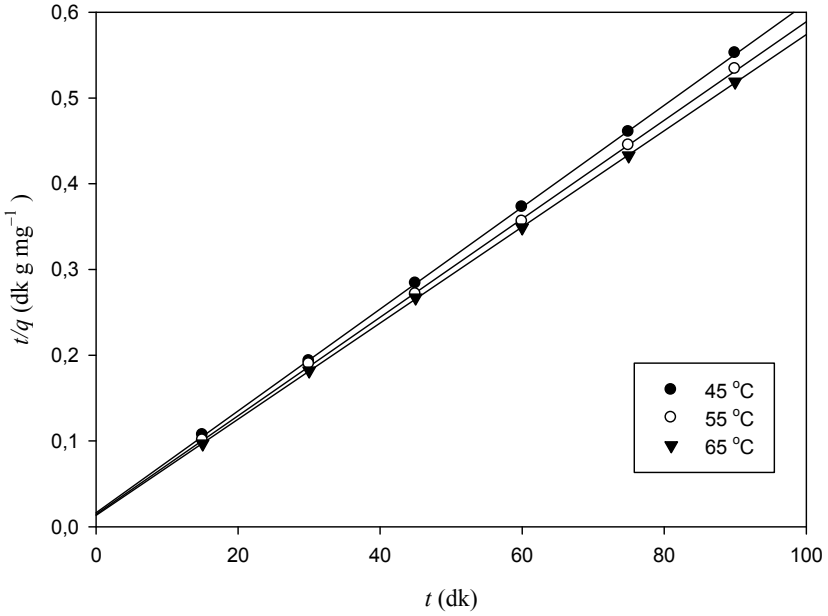


Şekil 8.33. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun zamanla değişimi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

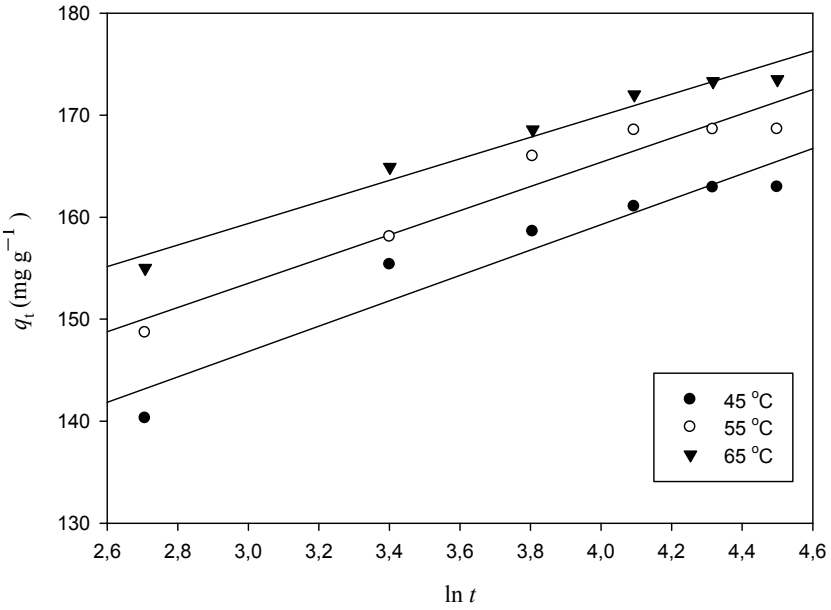


Şekil 8.34. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun Lagergren birinci dereceden kinetiği

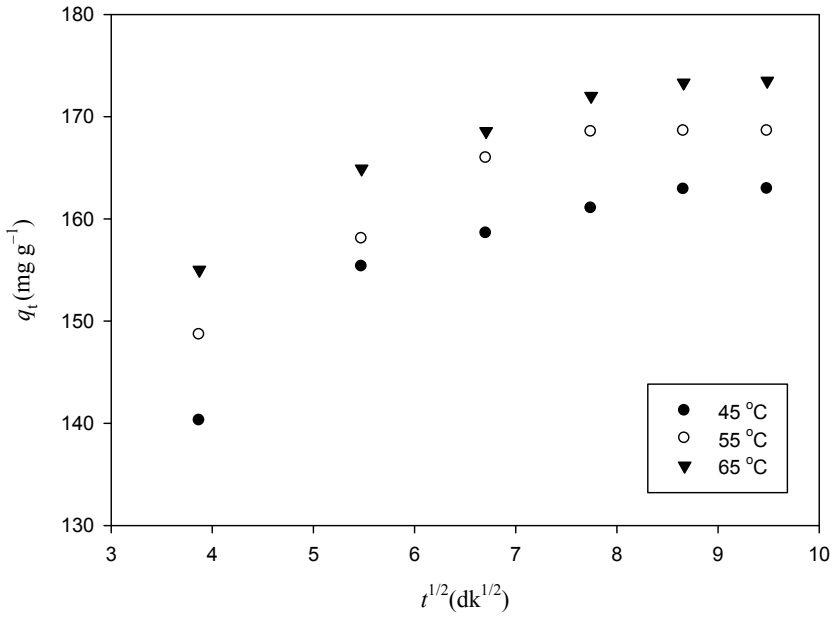


Şekil 8.35. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.36. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun Elovich grafiği



Şekil 8.37. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 8.5. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

t (°C)	Lagergren birinci dereceden		
	k_1 (dk^{-1})	q_1 (mg g^{-1})	r_1^2
45	$9{,}55\times10^{-2}$	160,77	0,834
55	$1{,}38\times10^{-1}$	403,83	0,936
65	$7{,}36\times10^{-2}$	79,60	0,929
	Yalancı ikinci dereceden		
	k_2 (g mg^{-1} dk^{-1})	q_2 (mg g^{-1})	r_2^2
45	$2{,}15\times10^{-3}$	168,38	0,999
55	$2{,}26\times10^{-3}$	174,16	0,999
65	$2{,}38\times10^{-3}$	178,33	0,999
	Elovich		
	α (mg g^{-1} dk^{-1})	β (g mg^{-1})	r_E^2
45	$8{,}18\times10^{4}$	$8{,}03\times10^{-2}$	0,917
55	$2{,}42\times10^{5}$	$8{,}42\times10^{-2}$	0,934
65	$1{,}84\times10^{6}$	$9{,}45\times10^{-2}$	0,969
	Partikül içi difüzyon		
	k_P (mg g^{-1} dk$^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	r_p^2
45	4,334	139,34	0,996
55	5,310	128,70	0,980
65	5,276	122,41	0,890

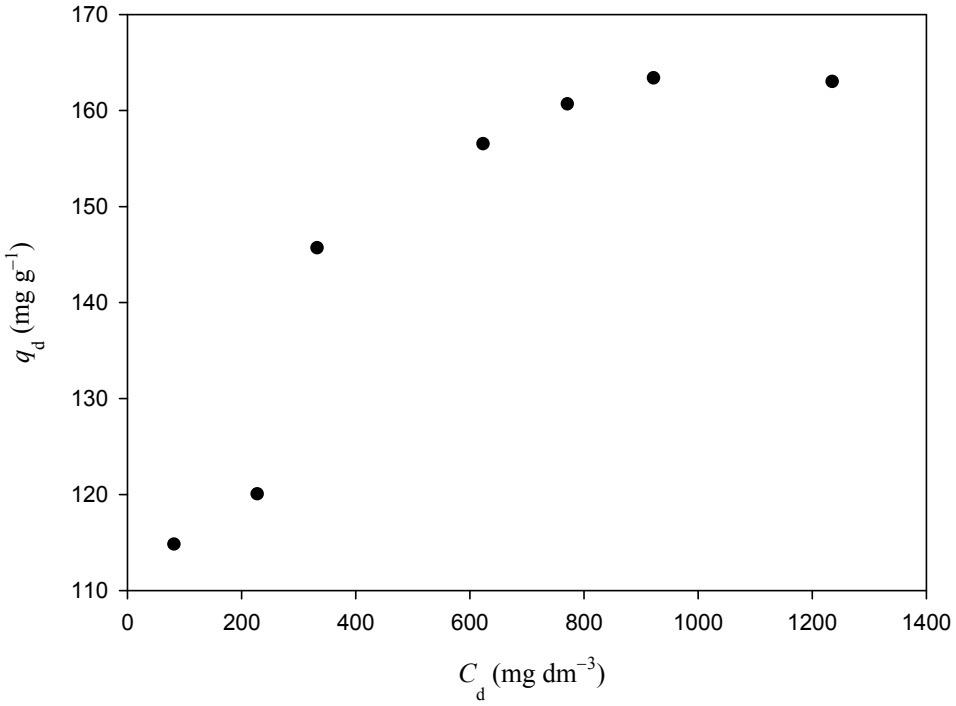
Çizelge 8.5 incelendiğinde, HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun yüksek korelasyon katsayısı değerleri elde edilmesinden dolayı yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir (r^2=0,999). Bu modele göre hesaplanan maksimum adsorplanan benzoik asit miktarları artan sıcaklıkla artmaktadır. En yüksek adsorplanan madde miktarı 65 °C sıcaklıkta, 178,28 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen (Şekil 8.37) incelendiğinde 60 dk'ya kadar adsorpsiyonun hemen

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

hemen doğrusal olduğu görülmektedir. Buna göre, 60 dakika kadar adsorpsiyonda partikül içi difüzyonun etkili olduğu söylenebilir.

8.2.2. Benzoik asidin adsorpsiyon izotermi

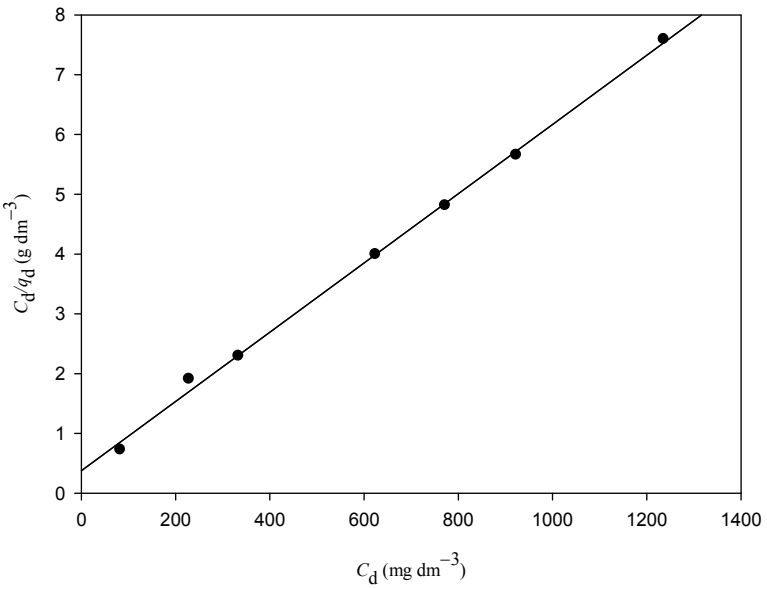
SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine 45 ^{o}Csıcaklıkta ve 90 dk bekleme süresi sonundaki benzoik asit adsorpsiyonunun derişimle değişimi Şekil 8.38'de gösterilmektedir.



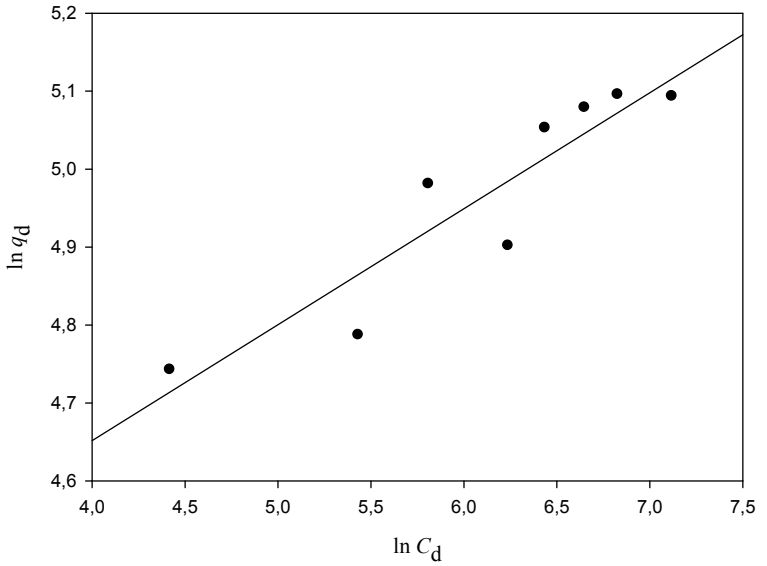
Şekil 8.38. SCO_2 ortamında 45 ^{o}C'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunun derişimle değişimi

Benzoik asit adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen grafikler Şekil 8.39 ve Şekil 8.40'da görülmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.39. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.40. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için, çizilen grafiklerden hesaplanan izoterm sabitleri sırasıyla q_m=172,66 mg g^{-1} K_L=1,54×10^{-2} dm^3 mg^{-1}, K_F=57,80 dm^3 mg^{-1} ve n=6,73 olarak bulunmuştur. 45 ^oC'de Langmuir

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

adsorpsiyon izotermi için çizilen grafikten hesaplanan korelasyon katsayısı değerinin (r^2=0,998), Freundlich adsorpsiyon izotermi için elde edilen grafiklerden hesaplanan değerden (r^2= 0,850) daha yüksek olması adsopsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonu için, Langmuir adsorpsiyon izotermi eşitliğinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değeri (172,66 mg g^{-1}) literatürde yer alan ve sulu çözeltide elde edilen q_m değerleri ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Yıldız ve ark. (2005)'nın bu tür bir çalışmasında organo-bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunda 40 ^oC sıcaklıkta q_m değeri 39,68 mg g^{-1}, Xin ve ark. (2011)'nın çalışmasında ise, modifiye bentonit üzerine benzoik asit adsorpsiyonunda q_m değeri 20,80 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre bu tez çalışmasından elde edilen q_m değeri literatüre göre en az 4 kat daha yüksektir.

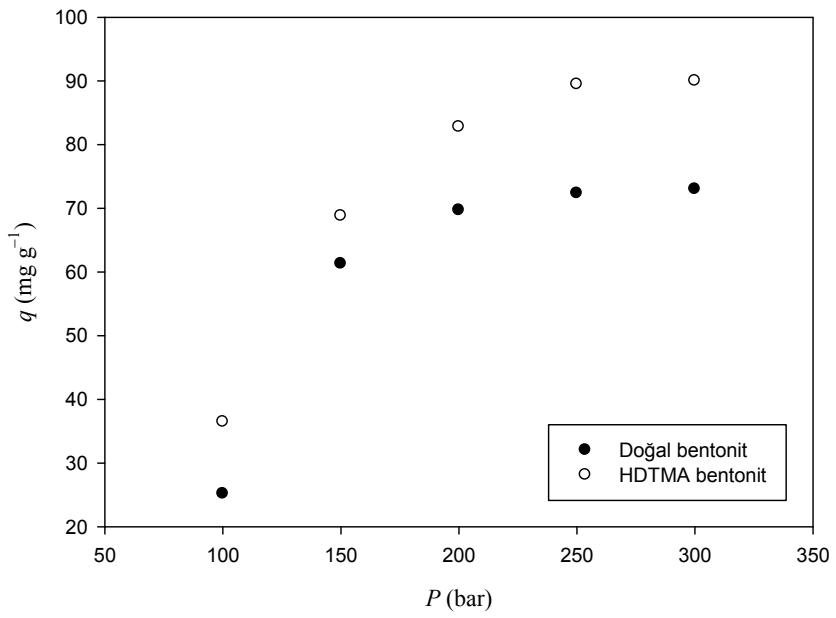
8.3. SCO_2 Ortamında Salisilik Asit Adsorpsiyonu

8.3.1. Salisilik asidin adsorpsiyon kinetiği

SCO_2 ortamında doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun basınç ile değişimi Şekil 8.41'de gösterilmektedir.

SCO_2 ortamında basıncın arttırılmasıyla doğal-bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine adsorplanan salisilik asit miktarında da artış gözlenmiştir. Basınçtaki artış aynı zamanda SCO_2'nin yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Böylece salisilik asit ile doğal bentonit ve salisilik asit ile HDTMA-bentonit arasındaki etkileşim de artar ve sonuç olarak daha yüksek salisilik asit adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. SCO_2 ortamında benzoik asit adsorpsiyonunda olduğu gibi salisilik asit adsorpsiyonu için de HDTMA-bentonit ile daha yüksek adsorpsiyon miktarı elde edilmiştir. Bu durum HDTMA-bentonitin hidrofobik özelliğinden dolayı organik maddelerle etkileşiminin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca adsorpsiyon için en uygun basıncın 250 bar olduğu söylenebilir. Bundan sonraki deneyler bu basınç değerinde gerçekleştirilmiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

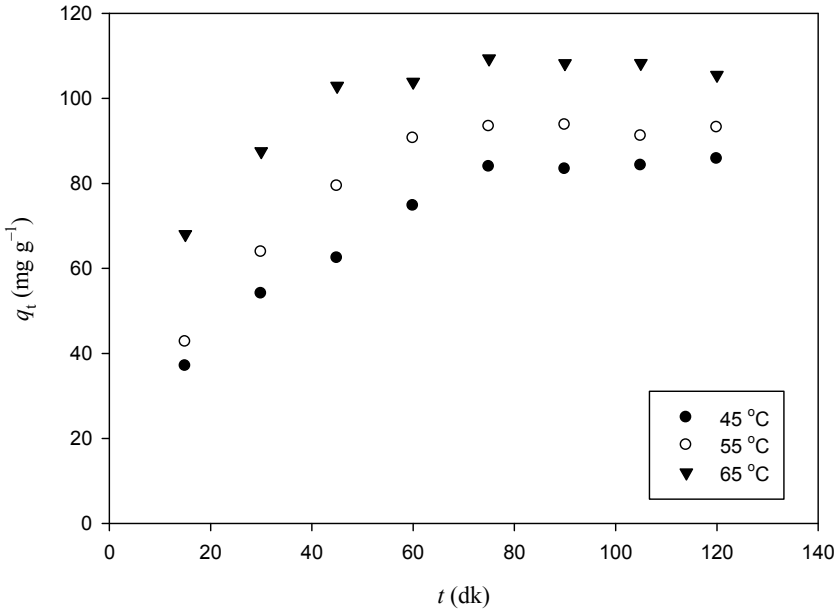


Şekil 8.41. SCO_2 ortamında 45 ^oC'de doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun basınç ile değişimi

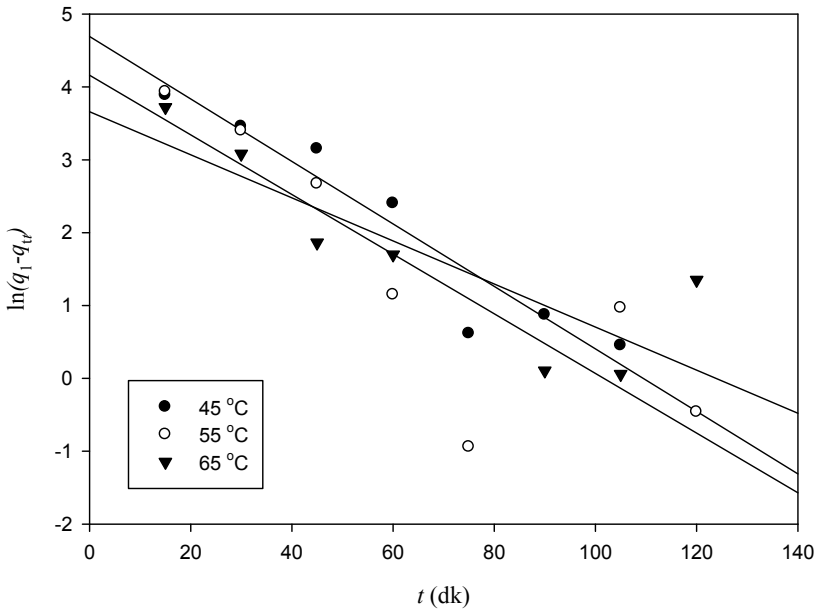
SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 8.42'de gösterilmektedir. Adsorplanan salisilik asit miktarının sıcaklıkla arttığı ve 75 dk'da adsorpsiyonun dengeye geldiği Şekil 8.42'den açıkça görülmektedir. Bu verilerden yararlanılarak en yüksek adsorpsiyon miktarı 65 ^oC'de 109,34 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilere farklı kinetik (Lagergren birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve Elovich) ve partikül içi difüzyon modellerinin uygulanmasıyla çizilen grafikler Şekil 8.43-Şekil 8.46'da gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden ilgili eşitliklere göre hesaplanan kinetik parametreler ise Çizelge 8.6'da verilmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

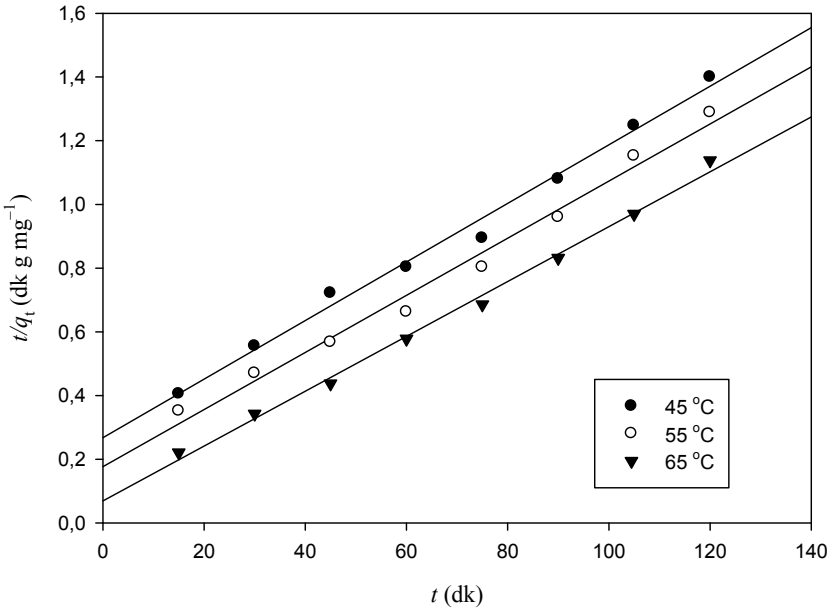


Şekil 8.42. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun zamanla değişimi

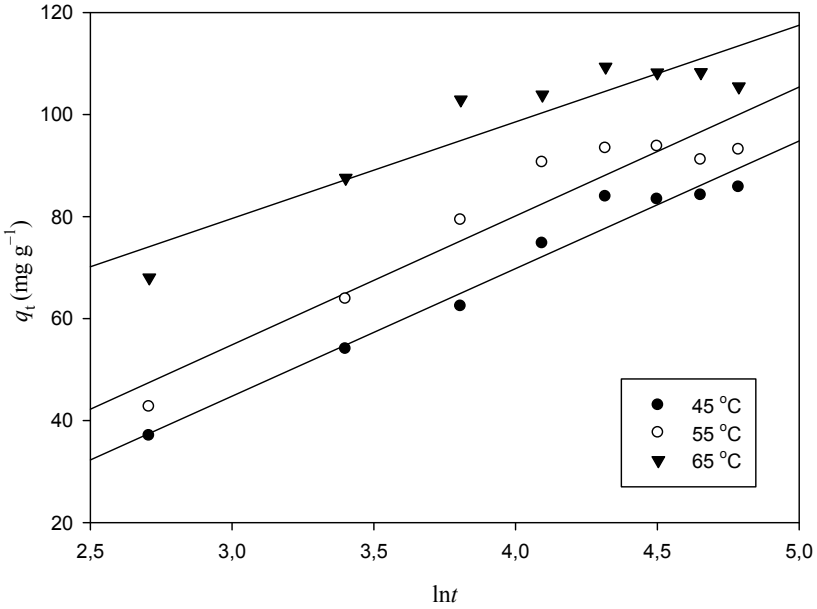


Şekil 8.43. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun Lagergren birinci dereceden kinetiği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

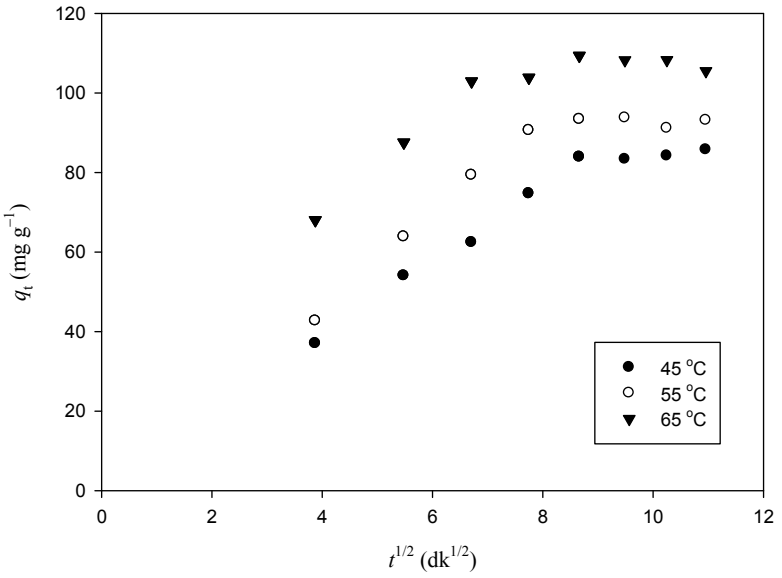


Şekil 8.44. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği



Şekil 8.45. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun Elovich grafiği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.46. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Çizelge 8.6. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu ile ilgili kinetik parametreler

t (°C)	**Lagergren birinci dereceden**		
	k_1 (dk^{-1})	q_1 (mg g^{-1})	r_1^2
45	4,29×10^{-2}	109,07	0,915
55	4,09×10^{-2}	64,21	0,705
65	2,95×10^{-2}	38,85	0,720
	Yalancı ikinci dereceden		
	k_2 (g mg^{-1} dk^{-1})	q_2 (mg g^{-1})	r_2^2
45	3,16×10^{-4}	108,74	0,991
55	4,54×10^{-4}	111,58	0,987
65	1,07×10^{-3}	116,17	0,995
	Elovich		
	α (mg g^{-1} dk^{-1})	β (g mg^{-1})	r_E^2
45	7,462	0,040	0,968
55	11,04	0,039	0,912
65	63,19	0,053	0,857
	Partikül içi difüzyon		
	k_P (mg g^{-1} dk$^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	r_p^2
45	9,642	–0,201	0,995
55	11,00	2,556	0,975
65	38,53	8,600	0,931

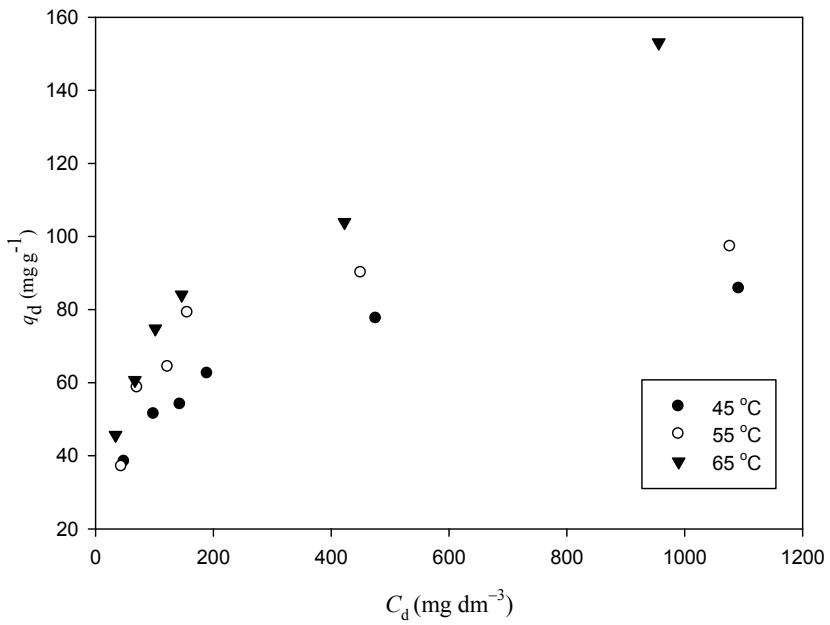
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 8.6 incelendiğinde HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun yüksek korelasyon değerlerinin elde edilmesinden dolayı yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Yalancı ikinci dereceden kinetik parametrelere göre artan sıcaklıkla adsorplanan salisilik asit miktarı da artmaktadır. Bu sonuç 250 bar basınçta HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğunu göstermektedir.

HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafikler (Şekil 8.46) incelendiğinde 75 dk'ya kadar adsorpsiyonun hemen hemen doğrusal olduğu, bu süreden sonra bir plato içerdiği görülmektedir. Bu durum, 75 dakikaya kadar adsorpsiyonda partikül içi difüzyonunda etkili olduğunu düşündürmektedir.

8.3.2. Salisilik asidin adsorpsiyon izotermi

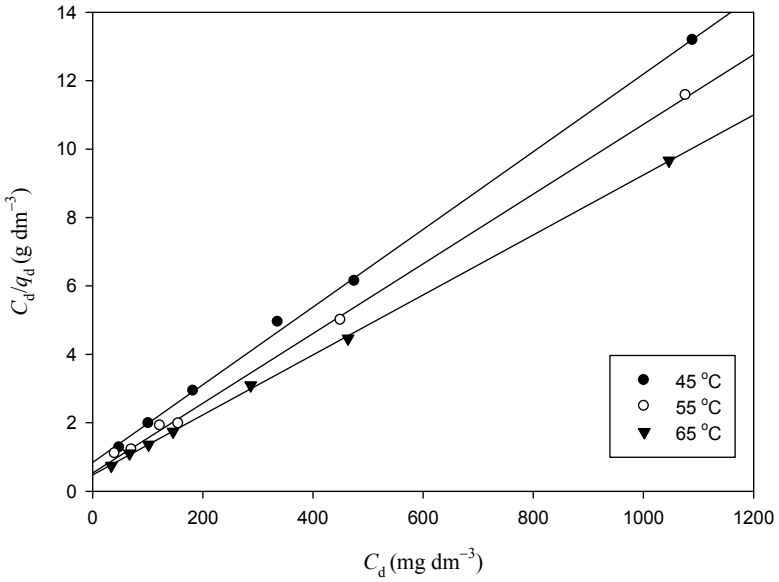
SCO_2 ortamında, farklı sıcaklıklarda ve 120 dk bekleme süresi sonunda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asidin adsorpsiyonunun derişimle değişimi Şekil 8.47'de gösterilmektedir.



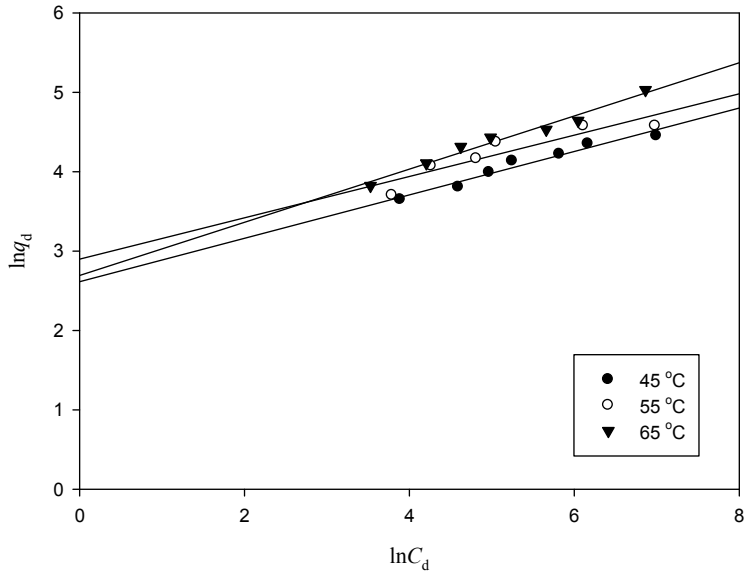
Şekil 8.47. SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunun derişimle değişimi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Salisilik asit adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen grafikler Şekil 8.48 ve Şekil 8.49'da gösterilmektedir. Bu izoterm modelleri için hesaplanan izoterm sabitleri ise Çizelge 8.7'de verilmektedir.



Şekil 8.48. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.49. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Çizelge 8.7. SCO_2 ortamında farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri

Sıcaklık (°C)	q_m (mg g^{-1})	K_L (dm^3 mg^{-1})	r_L^2	K_F (dm^3 mg^{-1})	n	r_F^2
45	88,08	0,013	0,998	13,66	3,658	0,957
55	103,08	0,016	0,998	18,13	3,838	0,843
65	114,08	0,018	0,999	14,76	2,984	0,973

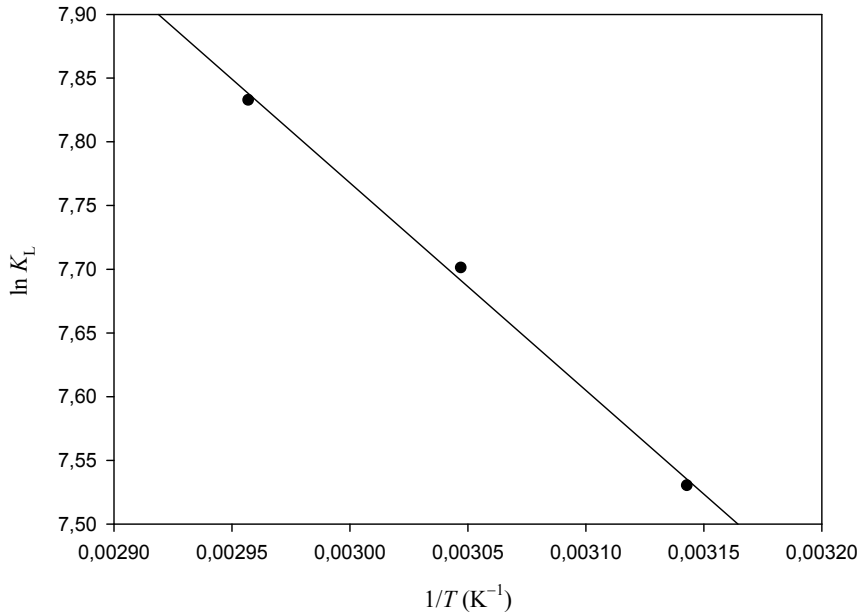
Şekil 8.48, Şekil 8.49 ve Çizelge 8.7 incelendiğinde bütün sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerde daha yüksek korelasyon katsayısı değerleri elde edilmiş olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca maksimum adsorplanan salisilik asit miktarlarının sıcaklıkla artması da deneysel sonuçlarla uyumludur.

Bu çalışmada, HDTMA-bentonite salisilik asit adsorpsiyonu için, Langmuir adsorpsiyon izotermi eşitliğinden 65 °C'de elde edilen adsorpsiyon verimi (%57) literatürde yer alan ve sulu çözeltide elde edilen adsorpsiyon verimleri ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Bonina ve ark. (2007)'nın böyle bir çalışmasında bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonunda adsorpsiyon verimi %8, Huang (2010)'ın çalışmasında ise, polimerik adsorban üzerine salisilik asit adsorpsiyon verimi %15 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre bu tez çalışmasından elde edilen adsorpsiyon verimi literatüre göre en az 4 kat daha yüksektir.

8.3.3. Salisilik asidin adsorpsiyon termodinamiği

HDTMA-bentonit üzerine salisilik asidin 45, 55, 65 °C sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan Langmuir sabiti (K_L) değerleri (Çizelge 8.7) kullanılarak, Eşitlik 3.24'e göre çizilen lnK_L'ya karşı 1/T grafiği Şekil 8.50'de gösterilmektedir. Elde edilen doğrunun eğimi ve ordinatı kesim noktasından hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 8.8'de verilmektedir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.50. SCO_2 ortamında HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için van't Hoff grafiği

Çizelge 8.8. SCO_2 ortamında HDTMA bentonit üzerine salisilik asit adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (^oC)	**ΔH^o (kJ mol^{-1})**	**ΔS^o (J mol^{-1}K^{-1})**	**ΔG^o (kJ mol^{-1})**
45	13,54	105,21	−19,93
55			−20,98
65			−22,03

Çizelge 8.8'den görüldüğü gibi, ΔH^o değerinin pozitif olması HDTMA-bentonit üzerine salisilik asidin adsorpsiyonunun endotermik ve 40 kJ mol^{-1}'den daha küçük bir değere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Bütün sıcaklıklar için hesaplanan ΔG^o değerlerinin de negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS^o değerinin pozitif olması adsorban-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını düşündürmektedir.

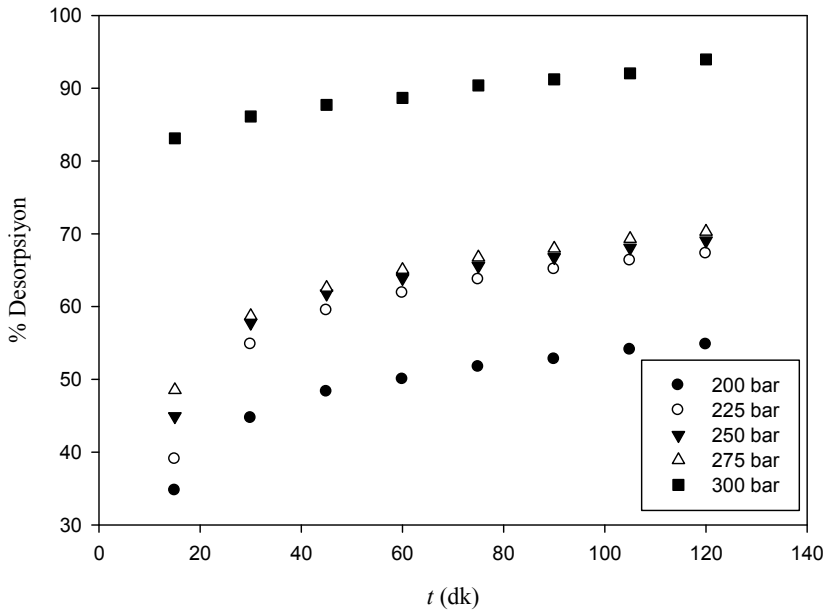
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.4. SCO_2 Ortamında Desorpsiyon

Adsorpsiyon deneyleri sonunda adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak üzere desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorplanan maddelerin yine SCO_2 ortamında desorpsiyonu sulu çözeltideki işlemlere göre çok büyük avantajlar sağladığı için HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış adsorbanın desorpsiyonuna; basınç, sıcaklık, akış hızı ve yardımcı çözücünün etkisi incelenmiştir.

8.4.1. Benzoik asidin desorpsiyonu

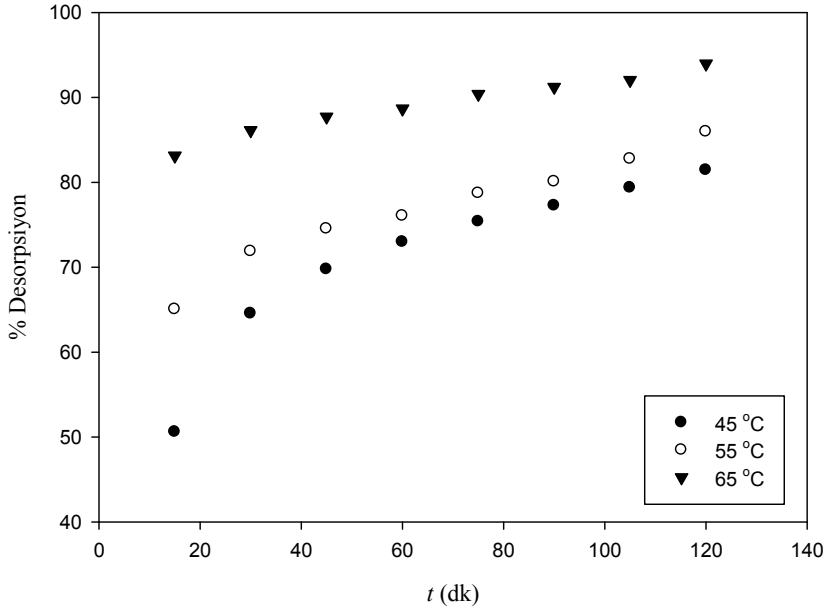
SCO_2 ortamında 65 ^oC sıcaklık ve 0,5 mL dk^{-1} akış hızında, HDTMA bentonitten benzoik asit desorpsiyonuna basıncın etkisi Şekil 8.50'de gösterilmektedir. Basıncının arttırılması ile benzoik asidin bu ortamdaki çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda ekstraksiyon veriminde de bir artış gözlenmektedir. En yüksek desopsiyon verimi 120 dk sonunda ve 300 bar basınçta % 93,96 olarak bulunmuştur. Daha sonraki deneylerde 300 bar optimum basınç olarak seçilmiştir. Şekil 8.51'den desorpsiyon denge süresinin yaklaşık 90 dk olduğu bulunmuştur.



Şekil 8.51. Benzoik asidin desorpsiyonuna basıncın etkisi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 8.52'de benzoik asit desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi gösterilmektedir. 300 bar ve 0,5 mL dk^{-1} akış hızında gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre, desorpsiyon verimi artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Sıcaklığın artması ile SCO_2'nin viskozitesi azalmakta ve kilin gözeneklerine daha hızlı difüze olmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak da desorpsiyon veriminde artış gözlenmektedir. 120 dk sonunda desorpsiyon verimleri 45 ^oC'de %81,43 iken, 65 ^oC'de %93,96 olarak belirlenmiştir.



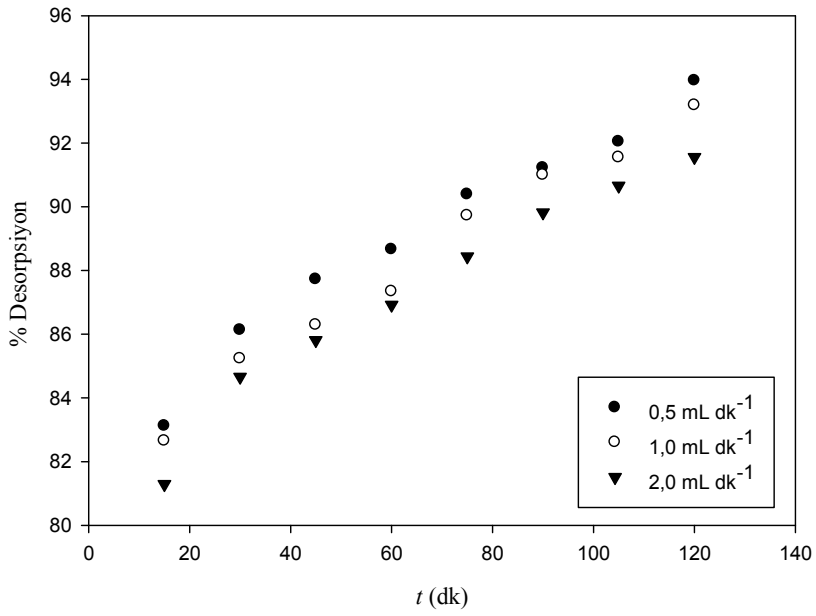
Şekil 8.52. Benzoik asidin desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Benzoik asit desorpsiyonuna akış hızının etkisi Şekil 8.53'de gösterilmektedir. Buna göre SCO_2'nin akış hızının arttırılmasıyla desorpsiyon veriminde az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum, düşük akış hızında SCO_2'in kil gözeneklerine daha iyi nüfuz etmesi ile açıklanabilir.

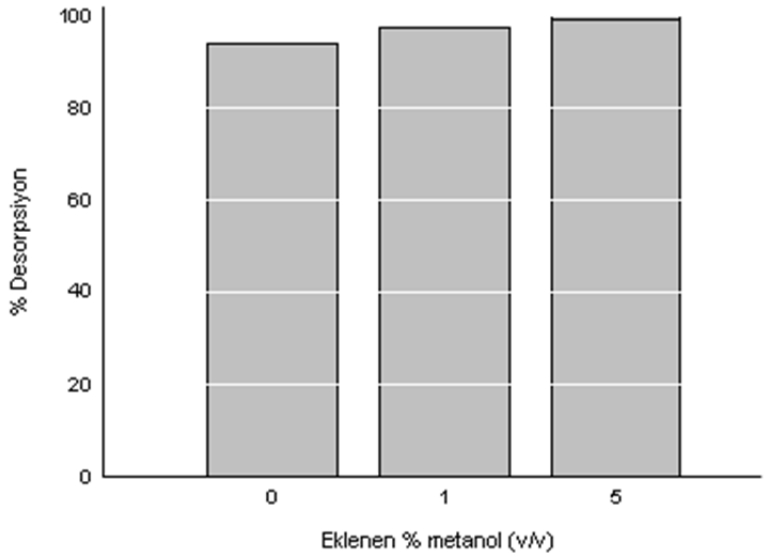
Yardımcı çözücünün (metanol) desorpsiyon verimine olan etkisi ise Şekil 8.54'de gösterilmektedir. 300 bar basınç, 65 ^oC sıcaklık, 0,5 mL dk^{-1} akış hızında ve 120 dk boyunca yardımcı çözücü eklenmeden gerçekleştirilen deneylerde %93,96'lık desorpsiyon verimi elde edilirken, %1(v/v) metanol eklenmesi ile %97,60; %5 (v/v) eklenmesiyle ise %100'lük desorpsiyon verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi yardımcı çözücü (metanol) eklenmesi ile

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SCO_2'nin polaritesi artmakta ve bunun sonucunda benzoik asit daha iyi çözünmektedir.



Şekil 8.53. Benzoik asidin desorpsiyonuna SCO_2 akış hızının etkisi

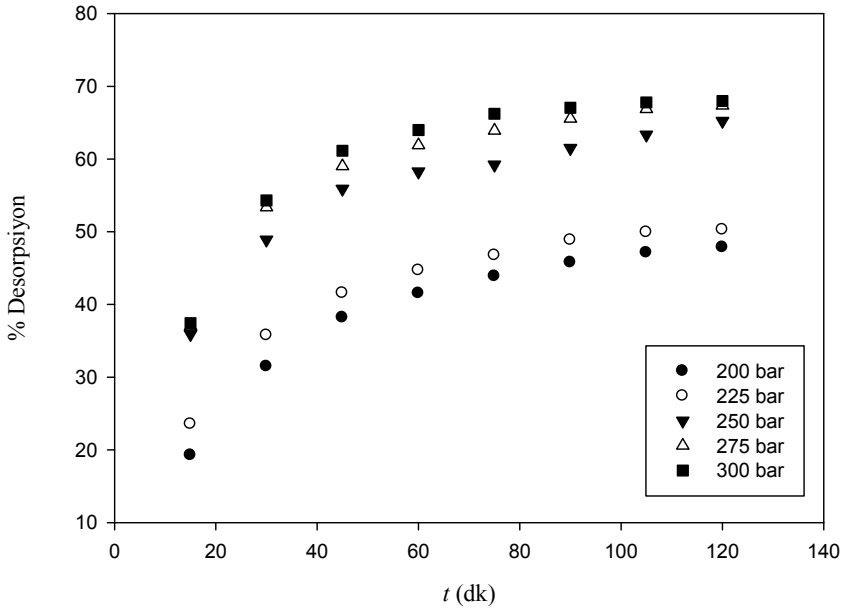


Şekil 8.54. Benzoik asidin desorpsiyonuna yardımcı çözücü (metanol) etkisi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.4.2. Salisilik asidin desorpsiyonu

SCO_2 ortamında HDTMA-bentonitten salisilik asit desorpsiyonuna basıncın etkisi 65 ^oC ve 0,5 mL dk^{-1} akış hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.55'de gösterilmektedir.

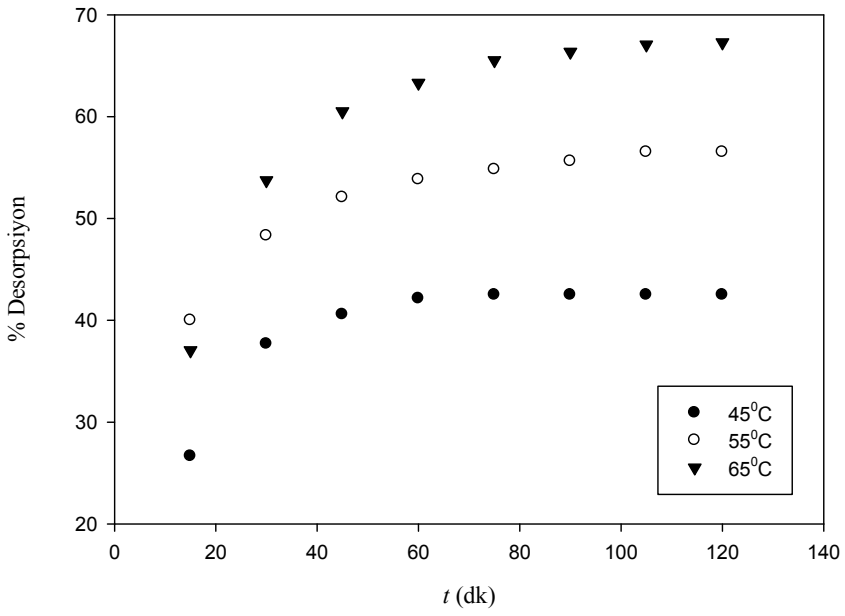


Şekil 8.55. Salisilik asidin desorpsiyonuna basıncın etkisi

Genel olarak SCO_2'nin çözme gücü akışkanın yoğunluğu ile ilişkilidir. Şekil 8.55 incelendiğinde desorpsiyon veriminin artan SCO_2 basıncı ile arttığı görülmektedir. Sabit sıcaklıkta çözücünün yoğunluğu artan basınçla artmaktadır. Çözünenin buhar basıncındaki küçük değişim desorpsiyonun yüksek basınçlarda daha etkin olmasına neden olmaktadır. Bu sonuçlara göre salisilik asit için de en uygun basıncın 300 bar olduğu belirlenmiştir.

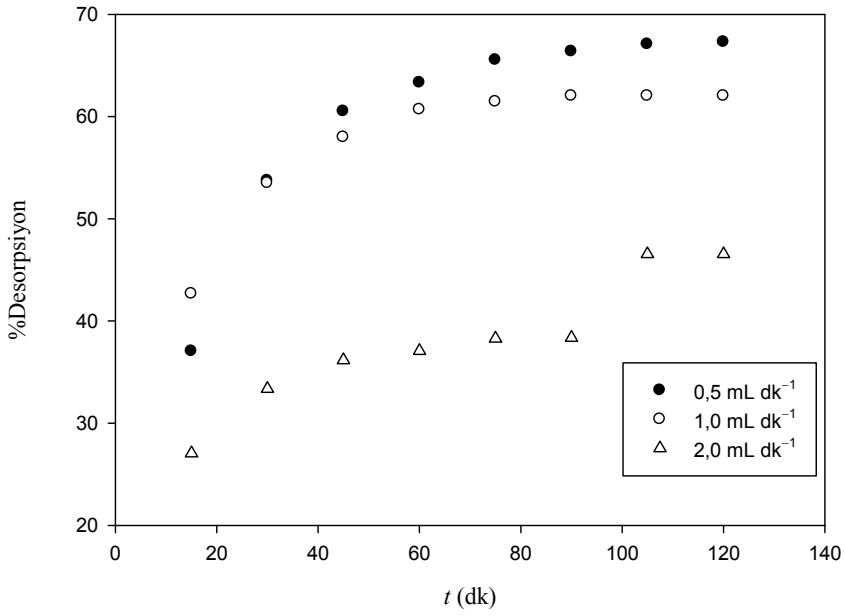
SCO_2 ortamında 300 bar ve 0,5 mL dk^{-1}'de salisilik asit desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi de incelenmiştir (Şekil 8.56). Şekil 8.56 incelendiğinde, artan sıcaklıkla desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Bu durum sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla çözücünün yoğunluğunun azalması, buna karşın çözünenin buhar basıncının artması ile açıklanabilir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



Şekil 8.56. Salisilik asidin desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Ayrıca 300 bar ve 65 ^{o}C'de salisilik asit desorpsiyonuna SCO_2 akış hızının etkisi de incelenmiş ve sonuçlardan elde edilen grafik Şekil 8.56'da sunulmaktadır.

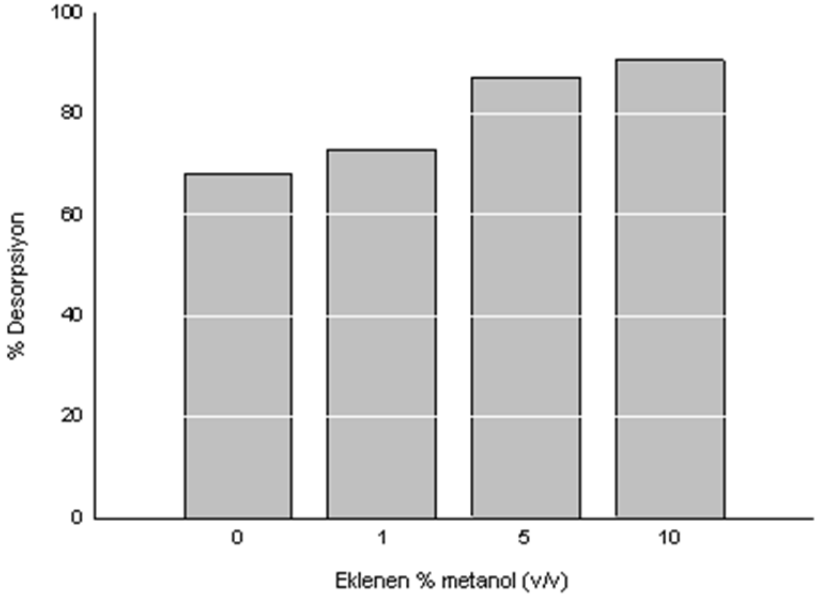


Şekil 8.57. Salisilik asidin desorpsiyonuna akış hızının etkisi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Şekil 8.57 incelendiğinde SCO_2 akış hızının artmasıyla desorpsiyon veriminde düşüş gözlenmektedir. Bu durum, düşük akış hızında SCO_2'nin kilin gözeneklerine daha iyi nüfuz etmesi ile açıklanabilir.

SCO_2 ortamında salisilik asit desorpsiyonuna yardımcı çözücü (metanol) eklenmesinin etkisi de Şekil 8.58'de gösterilmektedir. 300 bar basınç, 65 ^{o}C sıcaklık, 0,5 mL dk^{-1} akış hızında ve 120 dk boyunca yardımcı çözücü eklenmeden gerçekleştirilen salisilik asidin desorpsiyon verimi %67,30; %1(v/v) metanol eklenmesiyle % 72,96; %5 (v/v) metanol eklenmesiyle %87,13 ve % 10 (v/v) metanol eklenmesiyle de % 90,49 bulunmuştur. Bu sonuçlara göre yardımcı çözücü (metanol) eklenmesi desorpsiyon veriminde önemli bir artışa yol açmaktadır.



Şekil 8.58. Salisilik asidin desorpsiyonuna yardımcı çözücü (metanol) etkisi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

8.5. Sonuç

Bu çalışmada, model ilaç olarak düşünülen benzoik ve salisilik asitlerin süperkritik karbon dioksit (SCO_2) ortamında adsorpsiyon ve desorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında adsorban olarak, doğal bentonit ve doğal bentonitin hekzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) bromür ile modifikasyonu sonucu elde edilen organo-kil (HDTMA-bentonit) kullanılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Çalışmada, model ilaç olarak yaygın bir şekilde kullanılan benzoik ve salisilik asitlerin SCO_2 ortamında öncelikle doğal- ve HDTMA-bentonite adsorpsiyonunun basınç ile değişimi incelenmiş ve adsorpsiyon miktarının doğal bentonite göre HDTMA-bentonitte daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu verilerden doğal bentonitin benzoik ve salisilik asitler gibi organik bileşiklere karşı çok etkili olmadığı kanısına varılmıştır.
- Doğal bentonit ve HDTMA-bentonit için karakterizasyon çalışmaları detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon ile ilgili bilgiler aşağıda özetlenmektedir.
  - Doğal bentonit, HDTMA-bentonit ve SCO_2 ortamında benzoik veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey alanları BET cihazında N_2 adsorpsiyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre doğal bentonitin yüzey alanının, HDTMA-Br ile modifikasyon ve SCO_2 ortamında adsorpsiyon sonucunda azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeninin, HDTMA katyonunun bentonitin tabakaları arasına girmesiyle partiküller arası gözeneklerin etrafının sarılması ve tabakalar arası boşlukların tıkanarak N_2 moleküllerinin akışını engellenmesi olduğu kanısına varılmıştır.
  - Doğal bentonitin kimyasal bileşimi XRF spektrometresi kullanılarak belirlenmiş ve bentonitteki ana bileşenin silika (SiO_2) ve alüminadan (Al_2O_3) oluştuğu sonucuna varılmıştır.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

- Doğal bentonitin minerolojik bileşimi XRD cihazı kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlara göre bentonitin çoğunluğunun montmorillonit olduğu ve az miktarlarda kuvars ve kristobalit içerdiği bulunmuştur. Buna ek olarak XRD sonuçlarından tabakalar arası uzaklık [$d_{(001)}$] değerleri hesaplanmış ve tabakalar arasına modifikasyon sonucu HDTMA katyonunun girmesiyle, tabakalar arası uzaklığın 4,93 Å kadar oldukça büyük bir değere genişlediği (basal space) bulunmuştur. Elde edilen bu değer ile HDTMA katyonunun boyutları karşılaştırılarak HDTMA katyonunun bentonit tabakaları arasına düzensiz bir şekilde, yatay ve tek tabakalı olarak yerleştiği düşünülmüştür.
- Doğal bentonit, HDTMA-bentonit ve SCO_2 ortamında benzoik veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin SEM görüntüleri alınmış ve bu görüntülerden gerek modifikasyon sonrası, gerekse SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorpsiyonu sonucu kil yüzeylerinin morfolojisinin değiştiği görülmüştür. HDTMA katyonunun kilin tabakaları arasına girmesi sonucu oluşan organo-kilin, doğal bentonite göre daha süngerimsi bir yapıda olduğu gözlenmiştir. HDTMA-bentonite SCO_2 ortamında benzoik asit ve salisilik asit adsorplanması sonucu elde edilen görüntüler ise adsorpsiyondan dolayı daha parlaktır.
- Doğal bentonit, HDTMA-bentonit, SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin ultrasaf su içerisinde süspansiyonları hazırlanarak zeta potansiyellerinin pH ile değişimleri incelenmiştir. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre, doğal bentonitin bütün çalışılan pH değerlerinde negatif değerlere, HDTMA-bentonitin ise pozitif değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Bu da bize doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin izoelektronik noktasının olmadığını, fakat modifikasyon sonucu yüzey yükünün negatiften pozitife doğru değiştiğini göstermiştir. Benzer şekilde SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin yüzey yüklerinin tüm pH değerlerinde pozitif

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

olduğu, bu yüzey yükünün pH=2 civarında arttığı ve bunun adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

- HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumunun, doğal bentonitin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında bentonite ait piklerin yanı sıra, HDTMA'ya ait karakteristik piklerin gözlenmesi ve HDTMA'nın yapıya girmesiyle doğal bentonitte de gözlenen adsorplanan su moleküllerindeki –OH grubunun deformasyonu ile ilgili bandların şiddetinin azalması da modifikasyonun gerçekleştiğini desteklemiştir.
- Doğal bentonit, HDTMA-bentonit ve SCO_2 ortamında benzoik veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin kütle kayıplarını ve sıcaklık etkisiyle davranışlarını incelemek amacıyla termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. TG analiz sonuçlarına göre elde edilen kütle kayıplarından HDTMA katyonunun kil tabakaları arasına girdiği ve doğal bentonitte bulunan bir miktar fiziksel suyun yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. HDTMA-bentonitin termogramında 250-300 °C arasında HDTMA bromürün CO_2 ve H_2O vermek üzere bozunması ile ilgili kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybı incelendiğinde, HDTMA katyonunun %28,35'nin tabakalar arasında bağlanmak üzere modifiye olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuç, elementel analizden bulunan %28,48 modifikasyon değeri ile de uyumludur. SCO_2 ortamında benzoik asit veya salisilik asit adsorplanmış HDTMA-bentonitin termogramından 245 ^{o}C'de benzoik asidin, 262 ^{o}C'de ise salisilik asidin bozunduğu gözlenmiştir. Ayrıca 250-300 ^{o}C sıcaklık aralığında hem benzoik asit hem de salisilik asit için gözlenen kütle kayıplarının bu bileşiklerin adsorpsiyonundan dolayı HDTMA-bentonite göre arttığı bulunmuştur.
- Elementel analiz verilerinden HDTMA-bentonit için hesaplanan C/N oranının teorik değerle uyumlu olduğu görülmüş, doğal bentonitin HDTMA bromür ile modifikasyonu sonucu, modifikasyon yüzdesi

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

ise %28,48 gibi oldukça yüksek bir sayısal değer olarak hesaplanmıştır.

- SCO_2 ortamında HDTMA-bentonit üzerine benzoik asit veya salisilik asit adsorpsiyonuna basıncın, sıcaklığın ve etkileşim zamanının etkisi araştırılmıştır. Deneysel verilerden yararlanarak adsorpsiyonun kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri çıkartılmıştır. Ayrıca adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla SCO_2 ortamında desorpsiyona basıncın, sıcaklığın, CO_2'nin akış hızının ve yardımcı çözücünün (modifier) etkisi incelenmiştir.
- Benzoik asidin adsorpsiyon çalışmalarında; öncelikle basıncın adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon için en uygun basıncın 250 bar olduğu bulunmuştur ve bu değer tüm kinetik ve izoterm çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyonda etkili olan bir diğer parametre olan sıcaklık etkisi de incelenmiş ve sıcaklığın 45 ^{o}C'den 65 ^{o}C'ye arttırılması ile adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında incelenen son parametre ise etkileşim zamanıdır. Bu parametreden adsorpsiyonun 75 dk'da dengeye ulaştığı sonucuna varılmıştır. Benzoik asidin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle en iyi uyum sağladığı, ayrıca adsorpsiyonda 60 dk'ya kadar partikül içi difüzyon mekanizmasının da etkili olduğu ve Langmuir izoterm modeli ile de en iyi korelasyonu sağladığı bulunmuştur.
- Salisilik asidin adsorpsiyon çalışmalarında; yine öncelikle basıncın adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon için en uygun basıncın 250 bar olduğu bulunmuştur ve bu değer tüm kinetik ve izoterm çalışmalarında kullanılmıştır. Sıcaklığın 45 ^{o}C'den 65 ^{o}C'ye arttırılması ile adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun 75 dk'da dengeye ulaştığı etkileşim zamanının etkisinden bulunmuştur. Benzoik asidin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle en iyi uyumu sağladığı, ayrıca adsorpsiyonda 75 dk'ya kadar partikül içi difüzyon mekanizmasının da etkili olduğu ve Langmuir izoterm modeli ile de en iyi korelasyonu sağladığı gözlenmiştir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Termodinamik verilere göre adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, endotermik ve fiziksel olduğu kanısına varılmıştır.

- Desorpsiyon deneylerinden desorpsiyon için en uygun basıncın 300 bar, sıcaklığın 65 ^{o}C, etkileşim zamanının 90 dk, akış hızının 0,5 mL dk^{-1} ve yardımcı çözücünün (metanol) (modifier) %5 olduğu bulunmuştur. Salisilik asitte de benzer sonuçlar elde edilmiş, sadece yardımcı çözücünün (metanol) (modifier) en uygun miktarı %10 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak; model ilaç olarak düşünülen benzoik ve salisilik asitlerin doğal bir adsorban olan bentonitin modifiye edilmesiyle hazırlanan HDTMA-bentonit ile adsorpsiyonunun ve desorpsiyonunun SCO_2 ortamında gerçekleştirilmesiyle oldukça yararlı veriler elde edilmiştir. Burada başlangıç maddesi olarak kullanılan bentonit, kolay bulunabilir ve tekrar kullanılabilir olması ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi avantajları nedeniyle tercih edilmiştir. Çözücü ortamı olarak SCO_2; kritik sıcaklığının ve basıncının oldukça düşük olması, kolayca bulunabilmesi, yanma özelliğinin olmaması, ucuz olması, toksik olmaması vb. gibi nedenlerden dolayı kullanılmıştır. Bütün bunlara ek olarak süperkritik ortam; diğer geleneksel yöntemlere göre, oldukça zararlı organik çözücülerin çok az miktarda kullanılması, çevre dostu olması ve çevreye hiçbir şekilde atık bırakmaması gibi olağanüstü üstün özelliklere sahiptir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

KAYNAKLAR

Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. ve Caramella, C. (2007), "Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations," *Appl. Clay Sci.*, **36**, 22-36.

Akıncı, Ö. (1968), "*Seramik killeri ve jeolojisi*," M.T.A. Dergisi, **71**, 63-72.

Albayrak, F. (1990), *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s.

Anitescu, G. ve Tavlarides, L.L. (2006), "Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments," *J. Supercrit. Fluid.*, **38**, 167-180.

Anonim (2011a), http://www1.chem.leeds.ac.uk//People/CMR/criticalpics.html

Anonim (2011b), GESTIS-database on hazardous substances
http://www.dguv.de/ifa/en/gestis/stoffdb/index.jsp

Anonim (2011c), http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid

Aranovich, G. ve Donohue, M. (1997), "Determining surface areas from linear adsorption isotherm at supercritical conditions," *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 392-397.

Argemi, A., Lopez-Periago, A., Domingo, C. ve Saurina, J. (2008), "Spectroscopic and chromatographic characterization of triflusal delivery systems prepared by using supercritical impregnation technologies," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **46**, 456-462.

Atkins, P.W. (1998), *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford University Press, USA.

Becnel, J.M. ve Dooley, K.M. (1998), "Supercritical fluid extraction of polycylic aromatic hydrocarbon mixtures from contaminated soils," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 584-594.

Belhadj-Ahmed, F., Badens, E., Llewellyn, P., Denoyel, R. ve Charbit, G. (2009), "Impregnation of vitamin E acetate on silica mesoporous phases using supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **51**, 278-286.

Bensebia, B., Dahmani, A., Bensebia, O. ve Barth, D. (2010), "Analysis of the kinetics of regeneration of bidispersed activated granular carbon, by supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **54**, 178-189.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bergaya, F. ve Lagaly, G. (2001), "Surface modification of clay minerals," *Appl. Clay Sci.*, 19, 1-3.

Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniv. Yayınları, Yayın No: 42, İstanbul.

Bolten, D. ve Johannsen, M. (2006),"Influence of 2-propanol on the adsorption equilibria of α- and δ-tocopherol from supercritical carbon dioxide on silica gel," *J. Chem. Eng. Data,* **51** (6) 2132-2137.

Bonczek, J.L., Harris, W.G. ve Nkedi-Kizza, P. (2002), "Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite," *Clays Clay Miner.*, **50**, 11-17.

Bonina, F.P., Giannossi, M.L., Medici, L., Puglia, C., Summa, V. ve Tateo, F. (2007), "Adsorption of salicyclic acid on bentonite and kaolin and release experiments," *Appl. Clay Sci.*, **36**, 77-85.

Brunauer, S., Emmett, P.H. ve Teller, E. (1938), "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc*., **60**, 309-319.

Brunner, G. ve Johannsen, M., (2006), "New aspects on adsorption from supercritical fluid phases," *J. Supercrit. Fluid*., **38**, 181-200.

Buchner, E.G. (1906), "Die beschrankte Mischbarkeit von Flussigkeiten das System Diphenyamin und Kohlensaure," *Z. Phys. Chem*., **56**, 257.

Cagniard, T.C. (1822), "Effect obtained by simultaneous application of heat and pressure on certain liquids," *Ann. Chim. Phys*., **22**, 410.

Camel, V. (2001), "Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: Their potential and pitfalls," *Analyst*, **127**, 1182-1193.

Cavalcante, A.M., Torres, L.G. ve Coelho, G.L.V. (2005), "Adsorption of ethyl acetate onto modified clays and its regeneration with supercritical CO_2," *Brazilian J. Chem. Eng.*, **22**,75-82.

Cebe, M. (1987), *Fizikokimya*, Cilt 1, Uludağ Üniversitesi Yayınları, Bursa.

Clifford, A.A. (1999), *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press, UK, 210.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Coelho, G.L.V., Augusto, F. ve Pawliszyn, J. (2001), "Desorption of ethyl acetate from adsorbent surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 364-368.

Coenan, H., Hagen, R. ve Knuth, M. (1983), *Method for obtaining aromatics and dyestuffs from bell peppers*, Amerikan Patent No: 4400398.

Cross, Jr. M. ve Akgerman, A. (1998) "Adsorptive separations using supercritical frontal analysis chromatography," *AIChE J.*, **44**, 1542-1554.

de Castro, M.D.L., Valcarel, M. ve Tena, M.T. (1994), *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Springer-Verlag, Almanya.

de Filippi, R.P., Krukonis, V.J., Robey, R.J. ve Modell, M. (1980), "Supercritical fluid regeneration of activated carbon for adsorption of pesticides," EPA Report, Washington D.C., USA.

Dean, R.B. (1956), *Modern Kolloidler, Büyük Moleküllerin ve Küçük Partiküllerin Fizikokimyasına Giriş*, Çeviren: Baysal, B., Ankara Üniv., Fen Fakültesi Yayınları, Yayın No: 76, Ankara.

Diankov, S., Barth, D., Vega-Gonzalez, A., Pentchev, I. ve Subra-Paternault, P., (2007), "Impregnation isotherms of hydroxybenzoic acid on PMMA in supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **41**, 164-172.

Dickerson, N.L., ve Meyers, J.M. (1952), "Solexol fractionation of menhaden oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 235-239.

Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Fanovich, M.A., Llibre, J., ve Rodriguez-Clemente, R. (2001), "Single or two-solute adsorption processes at supercritical conditions: An experimental study," *J. Supercrit. Fluid.*, **21**, 147-157.

Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Fanovich, M.A., Saurina, J. (2002), "Study of adsorption processes of model drugs at supercritical conditions using partial least squares regression," *Anal. Chim. Acta*, **452**, 311-319.

Dumlupınar, İ. (2008), *Kapıkaya (Eskişehir) bentonit oluşumlarının jeolojik, minerolojik ve jeokimyasal özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Elektorowicz, M., El-Sadi, H., Lin, J. ve Ayadat, T., (2007), "Effect of supercritical fluid extraction parameters and clay properties on the

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

efficiency of phenanthrene extraction", *J. Colloid. Interface Sci.*, **309**, 445-452.

Erdem, B. (2010), *Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Erdik, E. (1983), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Erdik, E. (1987), *Denel Organik Kimya*, Ankara Üniv. Basımevi, Ankara.

Ferrand, T. ve Yvon, J. (1991), "Thermal properties of clay pastes for pelotherapy," *Appl. Clay. Sci.*, **6**, 21-38.

Fu, X.A. ve Qutubuddin, S. (2005), "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites," *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 373-379.

Gregorowicz, J. (2005), "Adsorption of eicosane and 1,2-hexanediol from supercritical carbon dioxide on activated carbon and chromosorb," *Fluid Phase Equilibr.*, **238**, 142-148.

Grim, R.E. (1968), *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill Company, New York, A.B.D.

Gorchakov, V.N., Dragun, G.N., Kolmogorov, Y.P., Smelova, V.A., Tikhonova, L.I. ve Tysjachnova, Y.V. (2001), "The using of SR XRF for estimation of macro- and microelement contents of biological objects at the clay treatment," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, **470**, 437-440.

Gupta, R.B. ve Shim, J.J. (2007), *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press, A.B.D.

Han, Y., Yang, Y. ve Wu, P., (2008), "Adsorption equilibria of cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid ethyl ester and cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid ethyl ester from supercritical carbon dioxide on silica gel," *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 16-19.

Hannay, J.B. ve Hogarth, J. (1879), "On solubility of solids in gases", *Proc. Roy. Soc. London*, **29**, 324-326.

Harikrishnan, R., Srinivasan, M.P. ve Ching, C.B. (1998), "Adsorption of ethyl benzene an activated carbon from supercritical CO_2," *AIChE J.*, **44**, 2620-2627.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Hayat, S. ve Ahmad, A., (2007), *Salicyclic acid- A Plant Hormone,* Springer, Hollanda, 401 p.

Ho, Y.S. ve McKay, G. (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem*., **34**, 451-465.

Holzheu, S. ve Hoffmann, H. (2002), "Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods," *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 16-23.

Huang, J. (2011), "Hydroquinone modified hyper-cross-linked resin to be used as a polymeric adsorbent for adsorption of salicylic acid from aqueous solution," *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 3717-3723.

İşçi, S. (2007), *Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Jaynes, W.F. ve Vance, G.F. (1999), "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations," *Clays Clay Miner*., **47**, 358-365.

Jiang, J.Q. ve Zeng, Z. (2003), "Comparision of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance," *Chemosphere*, **53**, 53-62.

Jordan, J.W. (1949), "Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids," *J Phys. Colloid Chem.*, **53**, 294-306.

Kamat, S.V., Iwaskewyct, B., Beckmann, E.J. ve Russell, A.J. (1993), "Biocatalytic synthesis of acrylates in supercritical fluids: Tuning enzyme activity by changing pressure," *J. Proc. Natl. Acad. Sci*, **90**, 2940-2944.

Kander, R.G. ve Paulaitis, M.E. (1983), *in Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions,* Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, USA.

Kaneko, K. (1996), *Studies in Surface Science and Catalysis: Micropore Filling Mechanism in Inorganic Sorbents, Adsorption on New and Modified Organic Sorbents,* Elsevier Science B.V., Hollanda.

Kayıkçı, N. (1989), *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Kikic, I., Alessi, P., Cortesi, A., Macnaughton, S.J., Foster, N.R. ve Spicka, B. (1996), "An experimental study of supercritical adsorption equilibria of salicylic acid an activated carbon," *Fluid Phase Equilib.*, **117**, 304-311.

Krukonis, V.J. (1985), "Processing of polymers with supercritical fluids," *Polymer News*, **11**, 7-16.

Krukonis, V.J. (1988), *Processing with Supercritical Fluids: Overview and Applications*, Ch 2. in Supercritical Fluid Extraction and Chromatography, Techniques and Applications, (Eds.: Chapentier, B.A., Sevenants, M.R.), ACS Symposium Series, **366**, Washington.

Laidler, K.J. ve Meiser, J.H. (1995), *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin Company, Boston, A.B.D.

Lagergren, S. (1898), "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens," *Handlingar*, **24**, 1-39.

Laws, D.R.J., Bath, N.S. ve Wheldon, A.G. (1980), *Hop extraction with carbon dioxide*, Amerikan Patent No: 4218491.

Lajunen, L.H., Portanova, R., Piispanen, J. ve Tolazzi, M. (1997), "Stability constans for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and accompaying enthalpy changes-Part 1: Aromatic ortho-hydroxycarbocyclic acids," *Pure Appl. Chem.*, **69**, 329-381.

Langmuir, I. (1918), "The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.

Lee S.Y., Kim S.J., Chung, S.Y. ve Jeong, C.H. (2004), "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays," *Chemosphere*, **55**, 781-785.

Li, S.F.Y., Ong, C.P., Lee, M.L. ve Lee, H.K. (1990), "Supercritical fluid extraction and chromatography of steroids with Freon-22," *J. Chromatogr.*, **515**, 515-520.

Li, Z. ve Jiang, W. (2009), "A thermogravimetric investigation of alkylammonium intercalation into rectorite," *Thermochim. Acta*, **483**, 58-65.

Low, M.J.D. (1960), "Kinetics of chemisorption of gases on solids," *Chem. Rev.*, **60**, 267-312.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. ve Thommes, M., (2006), *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, 4th Edi., Particle Technology Series, Springer, Hollanda, 349 p.

Lübbert, M., Brunner, G. ve Johannsen, M. (2007), "Adsorption equilibria of α- and δ-tocopherol from supercritical mixtures of carbon dioxide and 2-propanol onto silica by means of perturbation chromatography," *J. Supercrit. Fluid.*, **42**, 180-188.

Mackowiak, A.P. (2000), "Brief history of antipyretic therapy," *Clinical Infectous Diseases*, **31**, 154-156.

Madras, G. (1994), *Supercritical fluid extraction of organic pollutants from soil combined with adsorption onto activated carbon*, Doktora Tezi, Texas A&M Üniversitesi, ABD.

Magnan, C., Bazan, C., Charbit, F., Joachim, J. ve Charbit, G., (1996), "Impregnation of porous supports with active substances by means supercritical fluids," *High Pressure Chem. Eng.*, **12**, 509-514.

Majdan, M., Sabah, E., Bujacka, M., Pikus, S. ve Płaska, A.G (2009),"Spectral and equillibrium properties of phenol-HDTMA- and phenol-BDMHDA-bentonite as a response to the molecular arrangements of surfactant cations" *J. Mol. Struct.*, **938**, 29-34.

Maki, T. ve Takeda, K. (2000), *Benzoic Acid and Derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Almanya.

McHugh, M.A. ve Krukonis, V.J. (1994), *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice,* 2nd Edi., Butterworths, ABD, 512 p.

Meier, L.P. ve Kahr, G. (1999), "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine," *Clay. Clay Miner.*, **47**, 386-388.

Mendes, M.F. ve Coelho, G.L.V. (2005), "Desorption processes supercritical fluid regeneration of modified clays," *Adsorption*, **11**, 139-146.

Molina, B. ve Johannsen, M. (2010), "Adsorption equilibria of benzoic acid on silica gel from supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **54**, 237-242.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Murray, H.H. (2000), "Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: A general overview," *Appl. Clay. Sci.*, **17**, 207-221.

Murray, H.H. ve Zhou, H. (2006), "Paligorskite and sepiolite (hormites)," *Industrial minerals & rocks: Commodities, markets, and uses*, 7th Edi., (Eds: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. ve Krukowski, S.T.), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Kolorado, A.B.D.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, V. (2003), "Removal of PCBs from wastewater using flying ash," *Chemosphere*, **53**, 655-665.

Öncü, E.M. (2006), *Killer üzerine çok halkalı bileşiklerin adsorpsiyonu*, Yüksek Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Önen, Y. (2000), *Sanayii madenleri*, T.M.M.O.B. Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Kozan Ofset, Ankara.

Özcan, A.S. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite," *J. Colloid Interface Sci.*, **276**, 39-46.

Park, S.J. ve Yeo, S.D. (1999), "Supercritical extraction of phenols from organically modified smectite," *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 101-113.

Pekin, B. (1986), *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Petrucci, R.H. ve Harwood, W.S. (1997), *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 7th Edi., Prentice-Hall International, Upper Saddle River, New Jersey, A.B.D.

Raskin, I. (1995) *Salicylic Acid.* in: Plant Hormones, Physiology, Biochemistry and Molecular Biology, (Ed. Davies, P.J.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda.

Ramsey, E., Sun, Q., Zhang, Z., Zhang, C. ve Gou, W. (2009), "Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide," *J. Environ. Sci.*, **21**, 720-726.

Robertson, E. (2007), "Salicyclic Acid," *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, 1-7.

Sabah, E. ve Çelik, S. (1998), Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, Afyon, 153 s.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Salgın, U., Yıldız, N., ve Çalımlı, A. (1999), "Desorption of salicylic acid from modified bentonite by using supercritical fluids in packed bed column," *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 2677-2694.

Salgın, U., Yıldız, N., ve Çalımlı, A. (2004a), "Regeneration of modified bentonite loaded with phenol using supercritical fluids," *Ads. Sci.Technol.*, **22**, 39-50.

Salgın, U., Çalımlı, A. ve Uysal, B.Z. (2004b), "Supercritical fluid extraction of jojobaoil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**, 293-296.

Salgın, U., Üstün, A.S., Mehmetoğlu, Ü. ve Çalımlı, A. (2005), "Supercritical CO_2 extraction of accumulated capsidiol from biotic elicitor activated *Capsicum annuum L.* fruit tissues," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 124-132.

Salgın, U., Yıldız, N., Köroğlu, F. ve Çalımlı, A. (2007), "A parametric study of phenolic compounds desorption performance from organobentonite by supercritical fluids," *J. Supercrit. Fluid*, **39**, 296-303.

Sanıgök, Ü. (1987), *Anorganik Endüstriyel Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Sarıkaya, Y. (2004), *Fizikokimya*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Shaw, R.W., Brill, T.B., Clifford, A.A., Eckert, C.A. ve Frank, E.U. (1991), *Supercritical water. A medium for chemistry,* C&EN Special Report.

Shen, Y.H. (2001), "Preparations of organobentonite using nonionic surfactants," *Chemosphere*, **44**, 989-995.

Shim, J.J. ve Johnston, K.P. (1991), "Molecular thermodynamics of solute-polymer-supercritical fluid systems," *AIChe J.*, **37**, 607-616.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman T.A. (2007), *Ensrümantal Analiz İlkeleri,* Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.

Smirnova, I., Suttiruengwong, S. ve Arlt, W. (2004), "Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems," *J. Non-cryst. Solids,* **350**, 54-60.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Sorby, D.L. (1965), "Effect of adsorbents on drug absorption I: Modification of promazine absorption by activated attapulgite and activated charcoal," *J. Pharm. Sci.* **54**, 677-683.

Sorby, D.L. ve Liu, G. (1966), "Effect of adsorbents on drug absorption II: Effect of antidiarrhea mixture on promozine absorption," *J. Pharm. Sci.*, **55**, 504-510.

Starr, J.M. ve Selim, M.I. (2008), "Supercritical fluid extraction of aflatoxin B_1 from soil," *J. Chromatogr. A*, **1209**, 37-43.

Suzuki, O., Shibata, Y. ve Inoue, M. (1997), "Adsorption of benzoic compounds onto stainless steel particles," *J. Colloid Interface Sci*., **193**, 234-241.

Tan, C.S. ve Liou, D.C. (1988), "Desorption of ethyl acetate from activated carbon by supercritical carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 988-991.

Taylor, R.K. (1985), "Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue," *J. Chem. Technol. Biotechnol.,* **35**, 195-207.

Taylor, T.T. (1996), *Supercritical Fluid Extraction*, John-Wiley and Sons, Inc., New York, ABD.

Tetik, Ş. (2001), *Killer üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun incelenmesi,* Yüksek Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Weber, Jr.W.J. ve Morriss, J.C. (1963), "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-60.

Wilson, R.E., Keith, P.C. ve Haylett, R.E. (1936), "Liquid propane use in dewaxing, deasphalting, and refining heavy oils", *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1065-1078.

World Health Organization (2000), *Concise International Chemical Assessment Document 26, Benzoic Acid and Sodium Benzoate*.

Worrall, W.E. (1986), *Clays and Ceramic Raw Materials*, 2nd Edi., Elsevier Applied Science Publishers, London, İngiltere.

Xin, X., Si, W., Yao, Z., Feng, R., Du, B., Yan, L. ve Wei, Q. (2011), "Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites," *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 499-504.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Xing, H., Su, B., Ren, Q. veYang, Y. (2009), "Adsorption equilibria of artemisinin from supercritical carbon dioxide on silica gel," *J. Supercrit. Fluid.*, **49**, 189-195.

Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M. ve Tessier, D. (2004), "Formulation of muds for pelotherapy: effects of maturation by different mineral waters," *Appl. Clay Sci.*, **25**, 135-148.

Yalçın, M. (1997), *Çevresel kirlilik şartlarının bentonit kilinin şişme/büzülme özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997), *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara.

Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H. ve Çalımlı, A. (2005), "Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified benzoic acid", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **260**, 87-94.

Young, L.W. (1994), in *Ioma Broadcaster*, March-April, 11.

Zhang,Y., Cangul, B., Garrabos, Y. ve Erkey, C. (2008), "Thermodynamics and kinetics of adsorption of bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) ruthenium (II) on carbon aerogel from supercritical CO_2 solution," *J. Supercrit. Fluid.*, **44**, 71-77.

Zhou, Q., Frost, R.L., He, H. ve Xi, Y. (2007), "Changes in the surfaces of adsorbed *para*-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study," *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 50-55.

Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D. ve Xie, X. (2003), "Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of $HDTMA^+$ pillared montmorillonites," *Chinese Sci. Bull.*, **48**, 368-372.

Zosel, K. (1964), Alman Patent No: 1493190.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ