T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM PERBORAT TETRAHİDRAT' IN MİKRODALGA REAKTÖRDE BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ŞEYDA YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM PERBORAT TETRAHİDRAT' IN MİKRODALGA REAKTÖRDE BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ŞEYDA YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE
2015

T.R

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF KINETIC DECOMPOSITION OF SODIUM PERBORATE TETRAHYDRATE IN MICROWAVE REACTOR

ŞEYDA YILMAZ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015 tarih ve 2015/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Şeyda YILMAZ'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof.Dr. H.Yıldırım ERBİL

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Neslihan ALEMDAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Son yıllarda geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak, kimya endüstrisinde reaksiyon süresini, enerji tüketimini azaltmak ve reaksiyon verimliliğini arttırmak amacıyla mikrodalga enerjisinin ısıtma özelliğinden faydalanılmaya başlanmıştır. MW enerjisi, geleneksel (termal) ısıtmaya göre; reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, ısıtma seçiciliği ve enerji tasarrufu gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle önemli bir alternatif enerji kaynağıdır. Bu tez kapsamında sodyum perborat tetrahidrat'ın sulu ortamda mikrodalga ısıtma etkisi altında bozunma kinetiği; sıcaklık ve MW gücünün birbirinden bağımsız olarak kontrol edilip sabit tutulduğu bir deney sisteminde incelendi. Kinetik analizde kullanılan konsantrasyon-zaman verileri UV spektroskopi yöntemi ile on-line olarak elde edildi. Deneylerde, MW gücü ve sıcaklık öncelikli proses değişkenleri olarak seçildi. MW ışımasının reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisini ortaya koymak üzere, reaksiyon hız ifadesi (reaksiyon mertebesi) ve Arrhenius parametreleri yönlerinden termal (MW ışımasız) reaksiyon sonuçları ile kıyaslandı.

Deneyler, MW enerjisinin perborat'ın sulu çözeltideki bozunma reaksiyon mertebesini ve mekanizmasını etkilemediğini, buna karşılık aktivasyon enerjisini ve frekans çarpanını etkilediği ve bunun sonucunda hız sabitinin Mikrodalga gücünün fonksiyonu olarak arttığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga ısıtma, sodyum perborat.

SUMMARY

In recent years, as an alternative to conventional heating method, the reaction time in the chemical industry, to reduce energy consumption and to increase the reaction efficiency of the microwave energy heating was started to take advantages. MW energy, compared with conventional (thermal) heating energy, is important energy source bin respect of sudden and rapid heating of the reaction mixture, heating and energy saving, and improved selectivity. In this thesis, aqueous solution of sodium perborate tetra hydrate‘s decomposition kinetics under the influence of the microwave heating was analyzed in the system which temperature and microwave power are controlled as separately from each other and are kept constant in. Concentration–time data which are used for kinetic analysis was obtained as on-line by UV spectroscopic method. Microwave power and temperature was selected as primary process variables. Reaction rate and Arrhenius parameter of kinetic reaction under conventional heating was compared with the same variables of kinetic reaction under microwave heating due to explain influence of Microwave radiation on kinetic reactions.

The kinetic experiments were showed that MW energy does not have any effect on reaction level and mechanism of decomposition of sodium perborate in aqueous solution, Whereas, have influence on activation energy and frequency coefficient, for this result reaction rate increases as a function of MW power.

Keywords: Microwave heating, sodium perborate.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na, Değerli zamanlarını ayırarak tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan GYTE Kimya Mühendisliği bölümünden Uzman Başak TEYMUR, Araştırma görevlisi İbrahim KORKUT ve Uzman Ömür ARAS' a ve son olarak yüksek lisans eğitimime başlamama vesile olan, çoğunlukla hafta sonları yürüttüğüm deney çalışmalarım boyunca varlığıyla beni yalnız bırakmayan, her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem' e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Araştırması	2
2. TEORİK BÖLÜM	6
2.1. Elektromanyetik Dalgalar	6
2.2. Mikrodalga Enerjisi	9
2.2.1. Mikrodalga Cihazı	11
2.2.1.1. Magnetron	12
2.2.1.2. Dalga Kılavuzu	12
2.2.1.3. Karıştırıcısı	13
2.2.1.4. Fırın Boşluğu (Kavite)	13
2.2.2. Mikrodalga Cihazının Çalışma Prensibi	13
2.2.3. Mikrodalga Reaktörler	14
2.2.3.1. Sistemin Mikrodalga Enerjisini Kullanımına Göre Mikrodalga Reaktörler	15
2.2.3.1.1. Tek Modlu Mikrodalga Reaktörler	15
2.2.3.1.2. Çok Modlu Mikrodalga Reaktörler	16
2.2.3.2. Sistemin Çalışma Şekline Göre Mikrodalga Reaktörler	17
2.2.3.2.1. Sürekli Mikrodalga Reaktörler	17
2.2.3.2.2. Kesikli Mikrodalga Reaktörler	19
2.2.4. Mikrodalga Isıtma Mekanizması	20

2.2.4.1. Mikrodalga Madde Etkileşimi 21
2.2.4.1.1. Mikrodalgaya Karşı Geçirgen Olan Maddeler 22
2.2.4.1.2. Mikrodalgayı Yansıtan Maddeler 22
2.2.4.1.3. Mikrodalgayı Soğuran (Absorbe Eden) Maddeler 22
2.2.4.2. Mikrodalga ile Dipol polarizasyon ve Dielektrik ısıtma 23
2.2.4.3. Mikrodalga ile İyonik İletim Mekanizmasına Göre Isıtma 25
2.2.4.4. Mikrodalga Isıtmanın Avantajları 26
2.2.4.5. Mikrodalga Isıtmanın Dezavantajları 27
2.2.5. Mikrodalgaların Uygulama Alanları 28
2.2.5.1. Gıda Teknolojisi 28
2.2.5.2. Metalurji 28
2.2.5.3. Biyomedikal Uygulamalar 28
2.2.5.4. Kimyasal Reaksiyonlar 29
2.3. Sodyum Perborat 31
2.3.1. Sodyum Perborat Tetrahidratın Termal Bozunması 32
2.3.1.1. Sodyum Perboratın Bozunma Kinetiği 34
3. DENEYSEL BÖLÜM 36
3.1. Materyal 36
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 36
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Mikrodalga Cihazı 37
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Sıcaklık Sensörleri 37
3.1.3.1. Infrared (IR) Sıcaklık Sensörü 37
3.1.3.2. Fluroptik (FO) Sıcaklık Sensörü 38
3.1.3.3. Julabo Pt-100 Sıcaklık Sensörü 39
3.1.3.4. Testo-915-1 Sıcaklık Sensörü 39
3.1.4. Deneylerde Kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi 40
3.2. Metod 43
3.2.1. Genel İşlemler 43
3.2.2. On-line Mikrodalga Deney Sistemi 43
3.2.3. Deneysel Prosedür 44
3.2.4. Sodyum Perborat Tetrahidrat'ın Bozunma Kinetiğinin On-line 45

Takibi
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
4.1. $NaBO_2H_2O_2 \cdot 3H_2O(s)$ ‘ın Bozunma Reaksiyonları 48
4.1.1. Termal Yöntem 50
4.1.2. Mikro Dalga Isıtma 51
5. SONUÇLAR 54

KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 59

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
CA_0	:	Başlangıç konsantrasyonu
ε_1, ε_2	:	Molar absorptivite
Λ	:	Dalga boyu
λmax	:	Maksimum absorbansın olduğu dalga boyu
Y	:	Freakans
M	:	Dipol moment
E_a	:	Aktivasyon enerjisi
k_0	:	Frekans faktörü
T	:	Sıcaklık
R	:	İdeal gaz sabiti = 8.314
k	:	1.mertebe hız sabiti
P	:	Absorblanan mikrodalga gücü
T	:	Reaksiyon süresi (kalış süresi)
X_A	:	Reaksiyon dönüşümü
E	:	Bağıl geçirgenlik (Permitivite)
ε'	:	Dielektrik sabiti
ε''	:	Dielektrik kayıp faktörü
tan δ	:	Tanjant kayıp faktörü
A	:	Absorbans
FO	:	Flouroptik sensör
IR	:	Infrared sensör
MW	:	Mikrodalga
UV-vis	:	Ultraviyole-visible
V	:	Molar hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Sükrozun mikrodalga ve geleneksel yöntemle hidrolizi için gerekli aktivasyon enerjisi.	3
2.1:	Foton.	6
2.2:	Elektromanyetik spektrum.	8
2.3:	Enerji yüküne göre dalga boyları.	8
2.4:	Kullanım alanlarına göre elektromanyetik spektrum.	10
2.5:	Mikrodalga fırın.	12
2.6:	Magnetron ve iç yapısı.	12
2.7:	Mikrodalga ısıtma sistemi.	14
2.8:	Tek modlu mikrodalga reaktör sistemi.	16
2.9:	Çok modlu mikrodalga reaktör sistemi.	17
2.10:	Sürekli mikrodalga reaktörünün şematik diyagramı.	18
2.11:	Endüstriyel boyutta sürekli mikrodalga reaktörü.	19
2.12:	a) Geleneksel b) Mikrodalga ısıtma yöntemi.	21
2.13:	Mikrodalganın madde etkileşimi.	23
2.14:	Mikrodalganın ısıtma mekanizmaları.	26
2.15:	a) Sodyum perborat tetrahidrat, b) Sodyum perborate monohidrat.	31
2.16:	Sodyum perboratın sulu çözeltisi.	33
2.17:	Birinci derecedeb bir reaksiyon için t'ye karşı ln[A].	37
3.1:	Deneylerde kullanılan mikrodalga cihazı.	40
3.2:	Infrared (IR) sıcaklık sensörü.	41
3.3:	Fluroptik (FO) sıcaklık sensörü gösterilmesi.gösterilmesi.	41
3.4:	Julabo Pt-100 Sıcaklık Sensörü.	42
3.5:	Testo-915-1 Sıcaklık Sensörü.	43
3.6:	Deneylerde kullanılan UV-Vis spektrometre cihazı.	44
3.7:	Işığın geçişi.	45
3.8:	Absorbsiyon – dalga boyu eğrisi.	45
3.9:	On-line mikrodalga deney sistemi.	47
3.10:	İzole cam reaktörün resmi.	48

3.11: Peroksit ve perborat'ın UV spektrumları. 49
3.12: Farklı derişimlerdeki sodyum perborat tetrahidratın farklı dalga. boylarındaki kalibrasyon eğrileri. 49
3.13: 215 nm dalgaboyundaki kalibrasyon eğrisi. 50
4.1: $NaBO_2H_2O_2.3H_2O(s)$ 'ın birinci mertebe kinetik eğrisi. (termal). 51
4.2: $NaBO_2H_2O_2.3H_2O(s)$ 'ın birinci mertebe kinetik eğrisi. (mikro dalga). 52
4.3: $NaBO_2H_2O_2.3H_2O(s)$ 'ın bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği. 53
4.4: $NaBO_2H_2O_2.3H_2O(s)$ 'ın bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin mikrodalga gücü ile değişimi. 54
4.5: P'nin farklı sıcaklıklarda k_{mw} / k_{th} oranı üzerine etkisi. 55

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
1.1:	Reaksiyonun 5. dakikasında termal ve mikrodalga ısıtma verileri.	5
3.1:	Sodyum perborat tetrahidrat' ın özellikleri.	36
4.1:	Farklı sıcaklıklarda termal kinetik sabitleri.	49
4.2:	$NaBO_2H_2O_2.3H_2O(s)$ 'ın bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius parametreleri.	50
4.3:	Farklı mikrodalga güçlerinde kinetik sabitler.	51

1. GİRİŞ

Günümüzde Kimya Endüstrisinde, ürün kalitesini geliştirmek, reaksiyon süresini düşürmek ve enerji tüketimini azaltmak için geleneksel enerjilerin dışında mikrodalga enerjisi gibi farklı enerji kaynaklarının kullanılması yoğun olarak araştırılmaktadır. Mikrodalgalar, frekansı 300 GHz ile 300 MHz arasında, dalga boyları ise 1,0 m ile 1,0 mm arasında olan elektromagnetik ışımalardır. Birçok endüstriyel ve ticari sistemler frekansı 2450 MHz (12,25 cm dalga boyu) olan mikrodalga üretirler. Mikrodalga enerjisi evsel, bilimsel ve endüstriyel amaçlarla materyallerin ısıtılmasında yaygın bir şekilde uygulanmakta olup, geleneksel termal yönteme göre reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, yüksek ısı homojenliği, ısıtma seçiciliği (materyallerin dielektrik özelliklerine göre mikrodalga ışınını daha güçlü absorblamasından kaynaklanan etki) ve enerji tasarrufu gibi birçok avantaja sahiptir. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine bilinen ve kabul edilen dielektrik ısıtma etkisinin yanında spesifik bir etkisinin de olduğu yönündeki görüşler son zamanlarda en çok tartışılan konudur. Birçok kinetik çalışmada mikrodalga varlığında gözlenen yüksek reaksiyon hızları, mikrodalganın dielektrik ısıtma etkisi ile açıklanmıştır. Diğer yandan, bazı makalelerde ise mikrodalga enerjisi varlığında bazı reaksiyonların hızındaki önemli artışlar, mikrodalganın spesifik (non-termal) etkisi ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte, bu konu henüz tam olarak netlik kazanmamış olup birçok araştırmacı tarafından çalışılmış olmasına rağmen [Perreux and Loupy, 2001], [Kuhnert, 2002], [Hoz et al., 2000] henüz deneysel çalışmalarla tam olarak ispatlanamamış ve kaynağı teorik olarak açıklanamamıştır [Kuşlu, 2001], [Ergan and Bayramoğlu, 2011].

Bilimsel araştırmalarda mikrodalga cihazlarının yoğun olarak kullanılmasının yanı sıra evsel mikrodalga cihazlarında bazı kontrol problemlerinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle evsel mikrodalga cihazı kullanılarak yapılan araştırmalardan alınan verilerin güvenilirliği tartışmalıdır. Günümüzde ise artık ileri kontrol tekniklerini uygulayan, sıcaklık, basınç ve süre gibi proses değişkenlerini hassas bir şekilde ölçen ve kontrol edebilen gelişmiş laboratuar tipi mikrodalga cihazları kullanılmaktadır. Bugün gelişmiş bu mikrodalga cihazlarında yapılmış organik sentez, polimerizasyon gibi laboratuar ölçekli kimyasal reaksiyonların

yanında fiziksel işlemlerle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur [Hedreul et al., 1998], [He et al., 2001], [Zhu et al., 2003] ,[Bao and Zhang, 2004], [Li et al., 2007], [Costa et al., 2009], [Lin et al., 2009], [Hernandez-Meza et al., 2009].

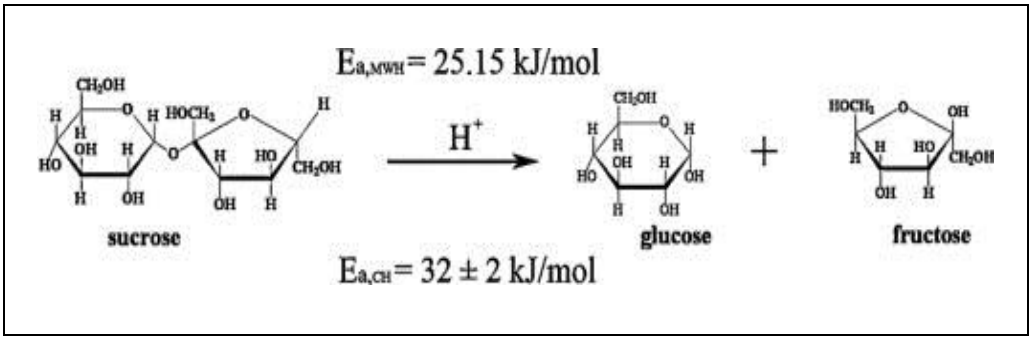
1.1. Literatür Araştırması

Ergan ve Bayramoğlu'nun 2011 yılında, hassas kinetik hesaplamalar yapmak amacıyla, sıcaklık, konsantrasyon ve mikrodalga gücü ölçümlerinin doğru bir şekilde izlendiği on-line bir mikrodalga reaktör sistemi kurdu. Bu sistemde, uygulanan izotermal kinetik plan için, mikrodalga gücü ve sıcaklık birincil proses değişkenleri olarak seçildi. Reaksiyon ortamının sürekli mikrodalga ışığına maruz kalması istendiğinden, mikrodalga gücü sistemde sürekli olarak uygulandı. Reaksiyon süresi boyunca hem sabit sıcaklık hem de sabit mikrodalga gücünü sağlamak için reaksiyon sırasında termal enerjinin reaktörden sabit bir hızda geri çekilmesi esasına dayalı, basit fakat etkili bir teknik uygulandı. Çalışmada sodyum persulfatın sulu çözeltisi ve spesifik çözücülerdeki bozunma kinetiği mikrodalga destekli ve klasik ısıtma yöntemiyle incelenmiştir. Yapılan deneyler, mikrodalga enerjisinin $K_2S_2O_8$'ın sulu çözeltideki bozunma hızını etkilediğini göstermiştir. Reaksiyon mertebesi ve mekanizması değişmezken hız sabiti, mikrodalga enerjisi ile bir miktar artış göstermiştir [Ergan and Bayramoğlu, 2011].

Costa ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, geleneksel (termal) ısıtma ve mikrodalga metodunun potasyum persulfatın bozunma reaksiyonu üzerine etkisini karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Yapılan çalışmada; 500 ve 1400 W mikrodalga enerjisi ve 60, 70 ve 80 $^{\circ}$C sıcaklık aralığı kullanılmıştır. Mikrodalgaya yerleştirilen örneğin sıcaklık ölçümü için özel termokulp kullanılmış ve. Termokulp direk çözeltinin içine yerleştirilmiştir. Aynı termokulp geleneksel ısıtma metodu sırasında da kullanılmıştır. Reaksiyon hız sabiti geleneksel ısıtmaya kıyasla mikrodalga ısıtmada 3-4 kat büyük bulunmuştur. Persulfatın bozunma hızı mikrodalga ısıtmada geleneksel ısıtmaya oranla 2.4 - 4.8 kat artış göstermiştir [Costa et al., 2009].

Adnadjevic ve arkadaşlarının 2012'de yaptıkları çalışmada, asidik iyon-değişim reçine içinde bulunan sükrozun geleneksel ve mikrodalga destekli izotermal hidrolizi incelenmiştir. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma için sıcaklık 303 ve 343 K

aralığında seçilmiş ve reaksiyon kinetiği her iki tür ısıtma içinde 1. derece olarak belirlenmiştir. Sükrozun mikrodalga destekli hidroliz için aktivasyon enerjisi ve lnA katsayısı geleneksel ısıtmaya kıyasla daha düşük bulunmuştur. Mikrodalga etkisinde hidroliz oranının artışı aşırı ısınma ile ilişkilendirilmemiştir. Kimyasal reaksiyonlar sırasında seçimli enerji transferi baz alınarak mikrodalga ısıtma etkisi önerilmektedir. Bu mikrodalga etkisi aktivasyon enerjisini düşürmekte ve termal ısıtmaya kıyasla mikrodalga altında reaksiyon sabiti sükroz molekülündeki hidroksi bağlarının titreşim enerjisinin artırmasıyla azalmaktadır. [Adnadjevic and Jovanovic, 2012].



Şekil 1.1: Sükrozun mikrodalga ve geleneksel yöntemle hidrolizi için gerekli aktivasyon enerjisi.

Şekil 1.1.'de gösterilen bu hidroliz reaksiyonunun hız sabiti k_M olarak tanımlanmıştır. k_M, 1. derece reaksiyon hız sabitidir. Bu değer mikrodalga ısıtmada ≈ 5–7 kat termal ısıtmadan fazla çıkmıştır. Sıcaklık artışı her iki ısıtma türünde de k_M değerini artırmıştır. Sükrozun hidroliz kinetik parametreleri olan aktivasyon enerjisi ve reaksiyon katsayısı faktörü (lnA) Arrhenius denklemine göre hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değeri termal ısıtmada mikrodalga ısıtmaya kıyasla ≈1.6 kat büyüktür. lnA değeri ise termal ısıtmada mikrodalga ısıtmaya kıyasla ≈1.5 kat büyüktür [Adnadjevic and Jovanovic, 2012].

Wragg ve arkadaşları, geleneksel ve mikrodalga ısıtmanın mikroporözlü alüminyum fosfat sentezinin (Framework synthesis) kinetiği üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada ticari monomode bir mikrodalga cihazı kullanılmıştır ve sıcaklık ölçümleri FO sensör ile yapılmıştır. Reaksiyon, ısıtma hızı 60°C dak-1 ile 57 180°C de gerçekleştirilmiştir. Analiz, x-ray cihazında kesikli ölçümlerle yapılmıştır. Reaksiyon derecesi mikrodalga ısıtmada değişiklik gösterdiği gözlenmiş ve mikrodalga için 5.60, termal ısıtma için 1.63 bulunmuştur. Reaksiyon hız sabiti

mikrodalga ısıtmada termal ısıtmaya göre 10 kat büyük olduğu görülmüştür [Wragg et al., 2009].

Mehdizadeh ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; mikrodalga (2.45 GHz, 1200 W) ve geleneksel ısıtma yöntemleri kullanılarak evsel atıkların kurutulması prosesi incelenmiştir. Çalışma sıcaklığı 80 – 160 ^{0}C aralığında sürdürülmüştür. Kesikli sistem bozunma için mezofilik ve termofilik sıcaklıklar altında metan çıkışı gözlenmiştir. her iki yöntemde göstermiştir ki 80 – 160 ^{0}C sıcaklık aralığı, kimyasal oksijen ihtiyacının artışı ve biopolymer (şeker, protein.) yapının çözülmesi için istatiksel sinyal faktörüdür (p-value < 0.05). Bununla birlikte mikrodalga ve termal ısıtmanın biyolojik çözünme üzerine ciddi bir etkisi olmadığı görülmüştür [Mehdizadeh et al., 2013].

Eymir ve Okur, 2005 yılında üleksitin temal ve mikro dalga ısıtma etkisinde dehidrasyon kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan sodyum-kalsiyum hidroborat bileşiminde ($NaCaB_5O_6(OH)_6.5(H_2O)$) olan uleksit cevheri, yerkabuğunda nadir yerlerde lokalize olmuş halde bulunmaktadır**.** İğnemsi veya kılcal şekilde ince liflerden oluşur. En önemli yataklar Türkiye ABD Şili Arjantin Peru'dur. Deneyde kullanılan üleksitin kimyasal içeriği;

- Na_2O : 7.14%
- CaO : 13.56%
- B_2O_3 : 42.33%
- H_2O : 35.53%
- Diğer : 1.44%

Yapılan önceki çalışmalarda Üleksitin Hidrasyonu termagravimetrik yöntemler (TG, DTG and DTA) ile incelenmiştir. Bozunma 60 °C ' den 500 °C' e sıcaklıkğa kadar iki basamakta gerçekleşir. Boron mineralleri ısıtıldığında ilk önce kristalize olmuş suyu kaybederler. Takibinde amorf maddelerin üretimi veya yeni faz içinde kristalizasyonun tersi gerçekleşir. Uleksitin dehidrasyon reaksiyonu eşitlik 1.1' de verilmiştir.

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O \rightarrow Na_2O.2CaO.5B_2O_3 \cdot nH_2O + (16-n)H_2O \quad (1.1)$$

Burada n katsayısı dehidrasyon sonrası kalan suyun mol değeridir.

Çalışmada üleksitin dehidrasyonu üzerine geleneksel ve mikrodalga ısıtmanın etkisi incelenmiştir. 2450 MHz frekansa sahip mikrodalga cihazı ve termal ısıtma için laboratuvar tipi fırın kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı mikrodalga deneylerinde 5 dakika sonunda ulaşılan sıcaklığa ayarlandı. Porselen kap içinde 2-2,5 gr üleksit fırına yerleştirildi. 5 dakika sonunda kap alınır ve toplam kaybedilen suyu belirlemek için tartılır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 1.1' de gösterilmiştir. Partikül boyutu azaldıkça, dehidrayson artmaktadır. Ayrıca eşit ortam sıcaklığına rağmen spesifik ısıtma mekanizmasından dolayı mikodalga ısıtma, termal ısıtmaya kıyasla daha etkilidir [Eymir ve Okur, 2005].

Tablo 1.1: Reaksiyonun 5. dakikasında termal ve mikrodalga ısıtma verileri.

Partikül Boyutu (μm)	T(°C)	x (mw) (%)	x (geleneksel) (%)
−1180 + 850	182	0.424	0.275
−850 + 600	250	0.643	0.515
−600 + 425	274	0.712	0.580
−300 + 212	348	0.858	0.673

Tez çalışmasının amacı, öncelikle mikrodalga etkisinin doğasını aydınlatmak için, tam sıcaklık ve güç kontrolünün yapıldığı izotermal bir reaksiyon sisteminde seçilen bir model reaksiyon için güvenilir kinetik dataların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, mikrodalganin reaksiyon kinetiği üzerine etkisini tam olarak görebilmek için basit 1.mertebe hız denklemine sahip bir model reaksiyon seçilmiştir. Tez çalışması kapsamında, seçilen bu model reaksiyon, sodyum perboratın sulu ortamda ve mikrodalga varlığında bozunma reaksiyonudur. Radikalik özellikte olan bu reaksiyon on-line analiz yapabilen bir mikrodalga reaktör sisteminde, sürekli-sabit mikrodalga gücü altında ve izotermal çalışma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygulanan mikrodalga prosesi, termal yöntem ile kinetik parametreler ve reaksiyon mekanizması-mertebesi gibi yönlerden kıyaslanmıştır.

2. TEORİK BÖLÜM

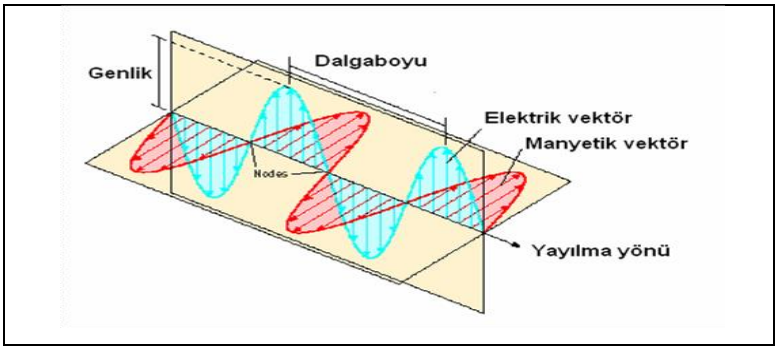
2.1. Elektromanyetik Dalgalar

Elektromanyetik dalgalar, birçok doğal ve insan yapımı kaynaklar tarafından yayılmakta ve hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır. Radyo frekansı (RF) bölgesinde yer alan elektromanyetik dalgalar iletişimde, radyo ve televizyon yayınlarında kullanılmaktadır. Teknolojideki gelişmelerin bir sonucu olarak da elektromanyetik dalgaların kullanımı her geçen gün artmaktadır [Yıldırım, 2012].

Işığın elektromanyetik dalga olduğunu 19. yüzyılın ikinci yarısında James Clerk Maxwell göstermiştir. Maxwell klasik elektromanyetik kuramı formüle ederek o zamana kadar birbiriyle ilgisiz görünen elektrik, manyetizma ve optik gibi dalları bir araya getirmiştir. Daha önce Gauss, Faraday ve Ampere tarafından formüle edilmiş birbirinden bağımsız gibi görünen denklemlerin, Ampere yasasındaki ufak bir düzeltmeden sonra bir araya geldiklerinde bütün elektromanyetik olguları açıklayabileceğini ilk kez Maxwell görmüş ve formüle etmiştir [Yıldırım, 2012].

Elektromanyetik dalgalar ışıma yüklü parçacıkların hareketi sonucu meydana gelir. Sabit duran yüklü bir parçacık sadece elektrik alan oluşturur. Hareket eden yüklü parçacıklarsa bir elektrik alan ve bir manyetik alan meydana getirir. Bu alanların birbirlerine oranı sabittir ve birbirlerine dik bir şekilde uzayda salınarak yol alırlar [Yıldırım, 2012].

Elektromanyetik ışınım, foton adı verilen ve bir elektrik alan bir de manyetik alan bileşeninden oluşan dalga paketleri Şekil.2.1' de gösterildiği gibi uzaya yayılır.



Şekil 2.1: Foton.

Bir fotonun belirli bir enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen bir dalgaboyu ya da frekansı vardır. Bir fotonun enerjisi ile frekansı arasındaki ilişki 2.1 nolu eşitlikle verilmiştir.

$$E = h.\nu \tag{2.1}$$

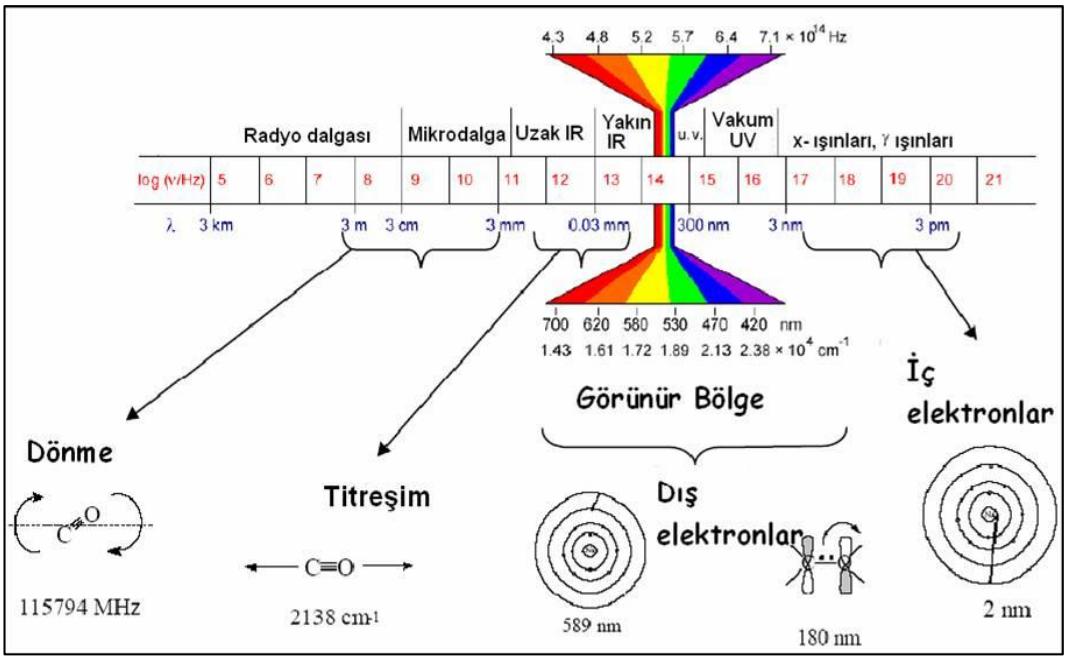
Burada E; fotonun enerjisi, ν frekansı, h ise Planck sabitidir (6.626 x 10^{-27} erg/s). Frekans ile dalgaboyu arasındaki ilişki 2.2 nolu eşitlikle verilmiştir.

$$\nu = c / \lambda \tag{2.2}$$

Burada c; ışık hızını (3x108 m/s), λ ise dalgaboyunu göstermektedir. Bu durumda fotonun enerjisi ile dalgaboyu arasındaki ilişki de 2.3 nolu eşitlikle verilmiştir.

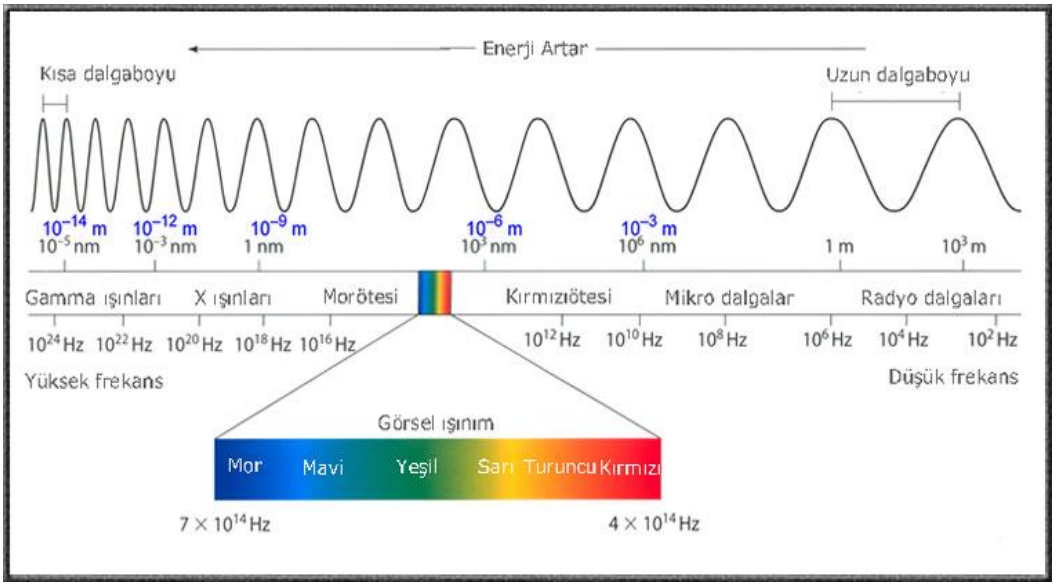
$$E = h.c / \lambda \tag{2.3}$$

Fotonlar Şekil 2.2' de gösterildiği gibi enejileriyle ya da enerjilerine karşılık gelen dalgaboyu ya da frekans değerleriyle sınıflandırılır ve adlandırılırlar [Bessel, 1990].



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

Elektromanyetik dalgalar diğer dalgaların tersine, bir ortama ihtiyaç duymadan yayılabilirler. Bu dalgaların frekansı ve dalga boyu birbiriyle ilişkilidir, örneğin, Enerji yüküne göre dalga boylarının gösterildiği şekil 2.3' de görüldüğü gibi frekans artarken dalga boyu azalır.



Şekil 2.3: Enerji yüküne göre dalga boyları.

Elektromanyetik dalgaların biyolojik ve kimyasal sistemler veya herhangi bir malzeme üzerindeki etkisi, dalgayı oluşturan alanların şiddetine ve frekansına bağlıdır [Yıldırım, 2012].

Elektromanyetik spektrum (EMS), evrenin herhangi bir yerinde fizik kurallarınca mümkün kılınan tüm elektromanyetik radyasyonu ve farklı ışınım türevlerinin dalga boyları veya frekanslarına göre bu spektrumdaki rölatif yerlerini ifade eden kavramdır. Şekil 2.2 de elektromanyetik dalgalar genelde frekanstan veya dalga boyu özelliklerinden birine bakarak ayırlır. Radyo dalgası ile görünür ışık arasındaki tek fiziksel fark, dalga boyları veya frekanslarıdır. Görünür ışığın rengi de yine dalga boyuna (veya frekansına) bağlıdır. Örneğin gördüğümüz ışığın dalga boyu ortalama 1 mm'nin binde birinin yarısı kadardır. Radyo dalgalarının büyüklüğü 1 mm'den başlayıp onlarca metreyi bulabilir. X-ışınlarının dalga boyu ise 1mm'nin milyonda biri kadardır.

Herhangi bir cismin elektromanyetik spektrumu, o cisim tarafından çevresine yayılan karakteristik elektromanyetik radyasyonu tabir eder. Elektromanyetik spektrum, dalgaboylarına göre atomaltı değerlerden başlayıp binlerce kilometre uzunlukta olabilecek radyo dalgalarına kadar birçok farklı radyasyon tipini içerir. Elektromanyetik spektrum teoride sonsuz ve sürekli olsa da, pratikte kısa dalgaboyu (yüksek frekans) ucunun limitinin Planck uzunluğuna, uzun dalgaboyu (alçak frekans) ucunun limitinin ise evrenin tümünün fiziksel büyüklüğüne eşit olduğu düşünülmektedir [Yıldırım, 2012].

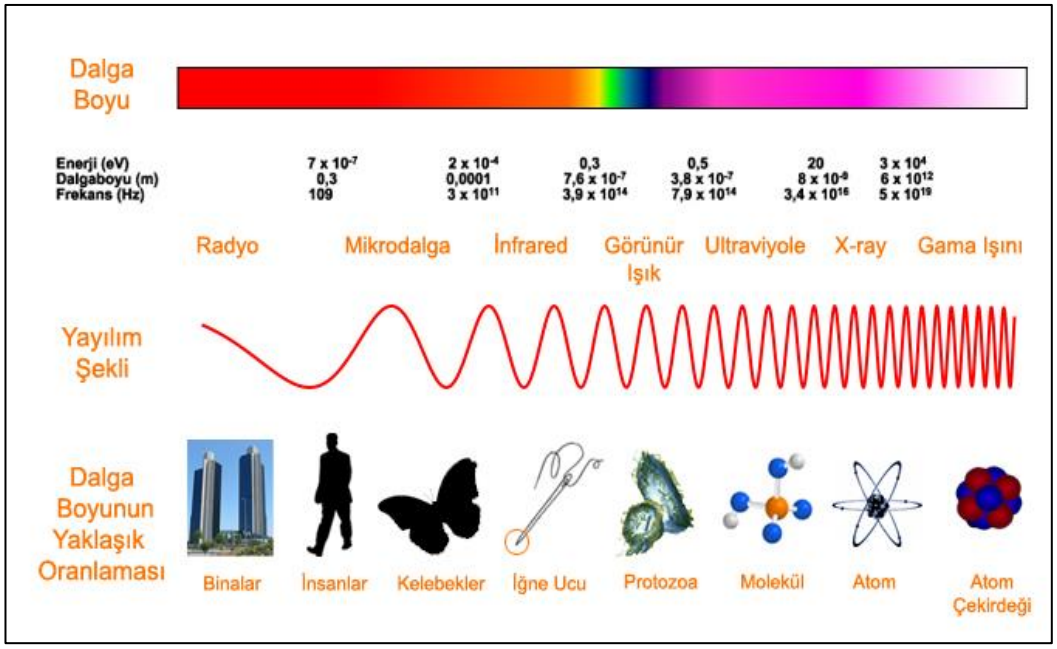
Artan frekans ve azalan dalga boyuna göre elektromanyetik dalgaların başlıcaları şunlardır; Radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızılötesi dalgalar, görünür ışık, morötesi dalgalar, X-ışınları ve gama ışınları [Yıldırım, 2012], [Bessell 1990].

2.2. Mikrodalga Enerjisi

Mikrodalga, tüm elektromanyetik ışımalarda olduğu gibi, manyetik ve elektrik alan olmak üzere iki bileşenden oluşur. Şekil 2.4' de de görüldüğü gibi elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışınlar arasındaki bölümünde yer alan mikrodalgalar ışık hızında hareket eder. Frekansları 0,3 ile 300 GHz arasında, dalga boyları ise 1 mm ile 1 m arasındadır. X-ışınlarından, UV

ışınlarından ve kızıl ötesi ışınlardan daha düşük frekanslardaki bu enerjiden sadece dönme hareketi yapacak şekilde etkilenen moleküllerin yapısındaki kimyasal bağlar kırılmaz [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].

Konutlarda ve endüstriyel alanda kullanılan mikrodalga fırınlar genellikle 12.25 cm dalga boyuna ve 1.02 10-5 eV enerjiye karşılık gelen 2.45 GHz frekansta çalışırlar. Mikrodalgalar, şekil 2.1' de gösterildiği gibi elektrik ve manyetik alan bileşenlerin ihtiva eden elektromanyetik dalgalar olduklarından dolayı birbirine dik yönde etkiyen elektrik ve manyetik alan bileşenlerine sahiptirler. İletişim sahasında kullanımları yanında endüstriyel ve akademik sahada da uygulamalara sahiptirler [Kuşlu ve Bayramoğlu, 2002].



Şekil 2.4: Kullanım alanlarına göre elektromanyetik spektrum.

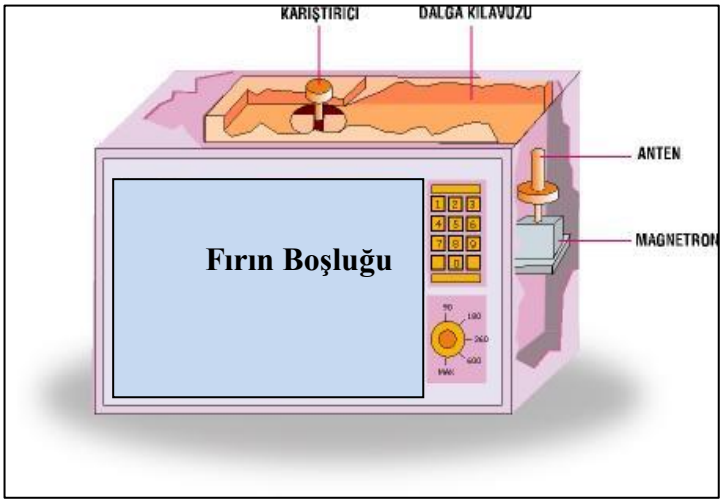
Mikrodalgalar kısa sürede ve dolayısıyla daha az enerji harcayarak ısıtma yeteneği nedeniyle özellikle mutfaklarda "mikrodalga fırınlar" olarak kullanıma başlanan mikrodalga tekniği üründeki su moleküllerinin titreştirilmesi esasına dayanır. Mikrodalga tekniğinin temeli ürün içerisindeki su moleküllerinin polarize edilerek hızla hareket etmelerine olanak vermek ve buna bağlı olarak ortaya çıkan moleküler sürtünmeyle ısının ortaya çıkmasını sağlamaktır. Mikrodalganın ısı enerjisine dönüşümünü etkileyen çeşitli faktörler vardır [Erdem, 2007].

Bunlar;

- Frekans,
- Mikrodalga gücü ve ısıtma hızı,
- Ürün miktarı,
- Nem miktarı,
- Yoğunluk,
- Ürün sıcaklığı,
- Fiziksel geometri
- Elektrik iletkenliği,
- Öz ısıdır.

2.2.1. Mikrodalga Cihazı

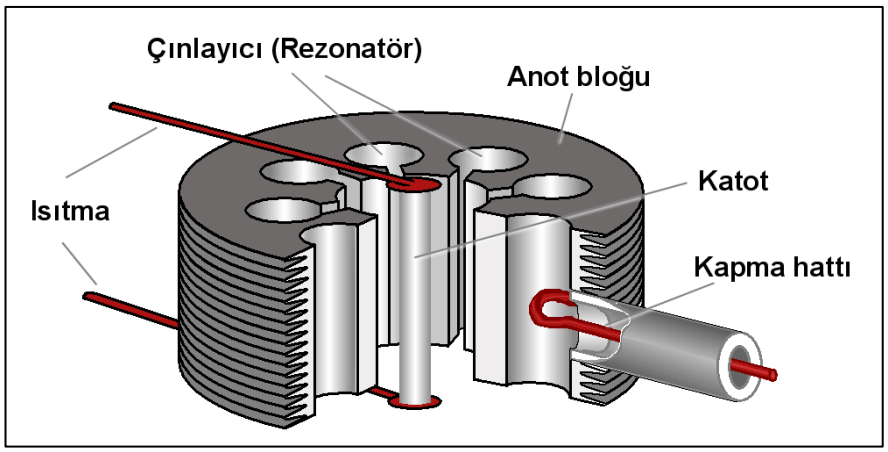
Genel olarak mikrodalga sistemleri şekil 2.5' de görüldüğü gibi; mikrodalga kaynağı (magnetron), mikrodalgayı magnetrondan uygulama bölgesine dağıtan iletim hattı (dalga klavuzu) ve enerjiyi ısıtılacak malzemeye etkin şekilde aktaran karıştırıcı, örneğin konulduğu fırın boşluğu (kavite), ve Faraday kafesi adı verilen kısımlardan meydana gelir [Gümüşderelioğlu, 2012]. Fırının içinde bulunan magnetron isimli cihaz, elektrik enerjisini mikrodalga enerjisine dönüştürerek 2450 MHz frekansında mikrodalgalar üretir.



Şekil 2.5**:** Mikrodalga fırın.

2.2.1.1. Magnetron

Mikrodalga enerjisi, bir güç kaynağınca yüksek voltajlara çevrilmiş elektrik enerjisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüksek voltajdaki enerji, mikrodalga güç tüpüne veya jeneratörüne uygulanır. En yaygın güç tüpü magnetrondur. Magnetron, 60 Hz'lik elektrik enerjisini, mikrodalga enerjiye çeviren bir vakum tüpüdür ve enerjisini, fırın, dalga kılavuzu veya ısıtılacak maddeyi içeren başka bir cihaza yayar. Klasik mikrodalga fırınlarında kullanılan magnetronlar kilowatt seviyesinde enerji üretirken, endüstride kullanılan magnetronlar megawatt seviyesinde enerji üretebilirler [Ergan ve Bayramoğlu 2013]. Şekil 2.6' da bir magnetronun iç yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6: Magnetron ve iç yapısı.

2.2.1.2. Dalga Kılavuzu

Mikrodalgalar, magnetronda üretildikten sonra bu dalgaların cihaz içine verilmesi ve ısıtılacak maddeye yönlendirilmesi gereklidir. Yüksek güçte çalışıldığında akım yoğunluğu yüksek olduğu için iletim kayıpları meydana gelebilir. Bunu önlemek için dalga kılavuzu denilen, kesit alanları büyük olan içi boş tüpler kullanılmaktadır. Optik dalga kılavuzlarında olduğu gibi mikrodalga dalga kılavuzlarında da mikrodalgaları yaymak için dalga kılavuzları yüksek yansıtma özelliğine sahip olmalıdır [Ergan ve Bayramoğlu, 2011].

2.2.1.3. Karıştırıcısı

Çok modlu mikrodalga cihazlarında görülen bir sistemdir. Magnetron tarafından üretilen mikrodalgalar arasında faz farkı olabilir. Dalga kılavuzunda ilerleyen elektromanyetik dalgaların tepe noktalarının farklı yerde olduğu her dalga farklı fazdadır denebilir. Karıştırıcılar genellikle fan biçiminde bir şekle sahip olup numuneye gönderilen farklı fazlardaki mikrodalga enerjisini kavite içerisine eşit dağıtmak amacıyla kullanılır.

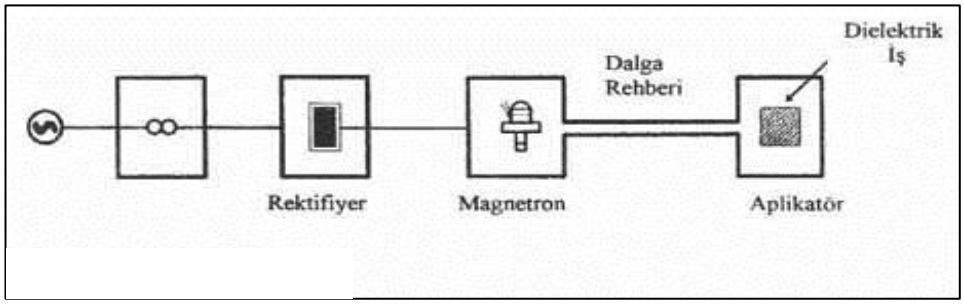
2.2.1.4. Fırın Boşluğu (Kavite)

Kavite, işlem görecek numunenin bulunduğu yerdir. Mikrodalgalar dalga kılavuzundan geçerek mod karıştırıcı tarafından düzgün enerji dağılımı ile buraya gelirler. Kavitede her noktada mikrodalga enerji seviyesi eşit olmalıdır.

2.2.2. Mikrodalga Cihazının Çalışma Prensibi

Mikrodalga fırınlarında frekansı 2.45 Gigahertz (GHz) olan çok yüksek frekanslı (UHF) elektromanyetik dalgalar kullanılır. Şekil 2.7 de mikrodalga ısıtma sisteminin basit diyagramını göstermektedir [Haque, 1999]. Mikrodalga olarak isimlendirilen bu elektromanyetik titreşimler, magnetron denilen osilatör-amplifikatörde üretilip güçlendirilirler. Üretilmiş olan bu mikrodalgalar, dalga kılavuzu vasıtasıyla fırının içine ulaştırılır ve bu elektromanyetik titreşimler cihaz içindeki madde tarafından maddenin özelliğine göre az ya da çok oranda soğurulur. Saniyede 2.45 milyar kez titreşen mikrodalgalar maddenin içinde bulunan polar (daha doğru bir yaklaşımla dipol momenti olan) moleküllerde titreşim oluştururlar. Örneğin su içeren bir madde mikrodalga etkisiyle içindeki su dipolleri elektromanyetik alan frekansına bağlı olarak belirli bir hızda sağ-sol dönme (twist) hareketi yaparlar. Bu hareket sonucu oluşan sürtünme nedeni ile ısı enerjisi açığa çıkar. Eğer madde içinde dipolar özellikte molekül yoksa, dönme hareketi ve sürtünme olmadığından ısınma olmaz. Mikrodalgaların etkisiyle dipolar moleküller yaklaşık olarak saniyede 5 milyar kez titreşir. Bu yüksek hızdaki titreşmeden dolayı

birbirine sürtünen moleküller ısı enerjisi üretirler ve ortaya çıkan bu ısı enerjisi örneğin ısınmasını sağlar. Bu bağlamda içinde daha fazla dipolar molekülü olan örnekler daha hızlı ısınır. Fırın ve dipolar olmayan moleküller ısınmadığından enerji kaybı az olur.



Şekil 2.7: Mikrodalga ısıtma sistemi.

Mikrodalga fırınlarında granüller, nemli tozlar kısa sürede kurutulabilir. Kuruma sadece yüzeyde değil maddenin her yerinde üç boyutlu olarak gerçekleşir. Bu nedenle granüllerde madde göçü (solute migration) çok az olur [Bal et al., 2011], [Web 2, 2012].

2.2.3. Mikrodalga Reaktörler

Mikrodalga ile organik sentezde ilk deneylerin çoğu ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmasına rağmen, şimdi sentez amaçlı tasarlanmış cihazlar kullanılmaktadır. Günümüzde mikrodalga cihazların çoğunda manyetik karıştırıcı, Fluroptik sensörler ile reaksiyon karışımının doğrudan sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık/basınç kontrolü sağlayan donanımlar bulunmaktadır.

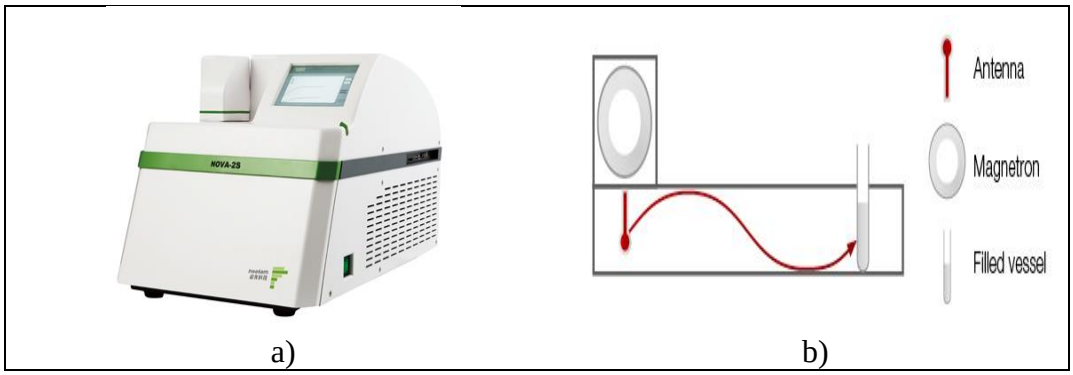
Günümüzde iki farklı yaklaşım ile mikrodalga reaktör tasarımı yapılmıştır;

- Sistemin mikrodalga enerjisini kullanımına göre mikrodalga reaktörler
  - -Tekli mod (single-mode) Reaktörler
  - -Çoklu mod (multi-mode) Reaktörler
- Sistemin çalışma şekline göre mikrodalga reaktörler
  - -Sürekli Reaktörler
  - -Kesikli Reaktörler

2.2.3.1. Sistemin Mikrodalga Enerjisini Kullanımına Göre Mikrodalga Reaktörler

2.2.3.1.1. Tek Modlu Mikrodalga Reaktörler

Tek-mod sistemlerde şekil 2.8' de görüldüğü gibi elektromagnetik dalga, ışın kaynağından sabit bir uzaklığa konulan reaksiyon kabına dalga kılavuzu yoluyla gönderilir [Şahin, 2009]. Tek modlu mikrodalga reaktörün en önemli özelliği içerisinde sabit duran bir dalga deseninin oluşmasıdır. Sabit duran dalga deseni aynı genişliğe sahip farklı yönlere titreşen alanın engellenmesiyle gerçekleştirilir. Mikrodalga enerji anti düğümlerde en büyük olduğundan, mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılacak maddenin (çözücü karışımı, reaktifler) magnetrondan uzaklığı iyi ayarlanmalı ve madde anti düğümlerle etkileşecek şekilde cihaz tasarlanmalıdır. Bir tekli mod cihazının tasarımını oluşturan faktör magnetrondan numunenin uzaklığıdır. Bu uzaklıkla sabit elektromanyetik dalganın anti düğümünde (antinode) numunenin yerleştirilmiş olmasını kesinleştirmelidir.



Şekil 2.8: Tek modlu mikrodalga reaktör a) resmi b) sistemi.

Tek modlu mikrodalga reaktörler ile çalışmanın bazı avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Avantajları sıralayacak olursak; Yüksek güç yoğunluğu sağlayarak hızlı ısıtma sağlaması, küçük miktarlarla çalışma olanağı sağlaması, Parametrelerin kontrolü (sıcaklık ve basınç) ve tekrarlanabilirlik özelliğinin iyi olması.

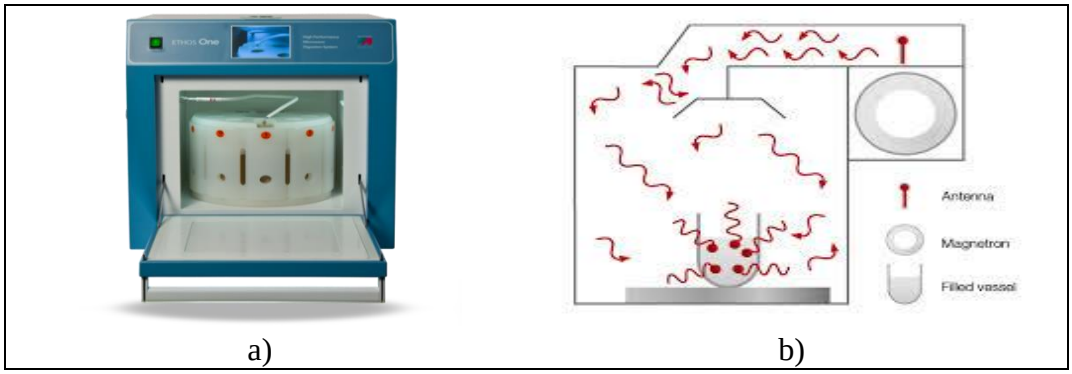
Dezavantajları ise; Madde miktarı için hassastır ve küçük miktarlarla sınırlıdır. Bir defada sadece bir reaksiyon kabı ışınlara maruz bırakılabilir. [Şahin, 2009]

Ayrıca, numunenin en yüksek enerjili olan anti düğüm noktasına yerleştirilmiş olması ani sıcaklık artışına sebep olabilir, homojen enerji dağılımı sağlayamaması nedeniyle bu ısı artışı numunenin yanmasına neden olabilir. Bu noktada etkin karıştırma gerekebilir.

2.2.3.1.2. Çok Modlu Mikrodalga Reaktörler

Çoklu-mod olarak adlandırılan cihazlarda mikrodalga kaviteye girdiğinde duvarlardan yansır ve tipik olarak geniş kaviteli sistemlerde bu özellik kullanılır. Bu sistemlerde bir karıştırıcı ile ışınlar yansıtılarak mümkün olduğunca homojen dağıtılır.

Işın dağılımının düzensiz olduğu mikrodalga sistemleri çoklu-mod mikrodalga cihazı olarak adlandırılır. Bir çoklu-mod mikrodalga cihazında amaç, mümkün olduğu kadar ışın kaosu üretmektir. Oluşan bu kaos ne kadar büyük olursa mikrodalga ışın dağılımı okadar yüksek olur ve cihaz içinde ısıtma etkisine maruz kalan bölge sayısı o derece artar. Şekil 2.9' da bir çoklu-mod mikrodalga reaktör sistemi görülmektedir.



Şekil 2.9: Çok modlu mikrodalga reaktör a) resmi b) sistemi.

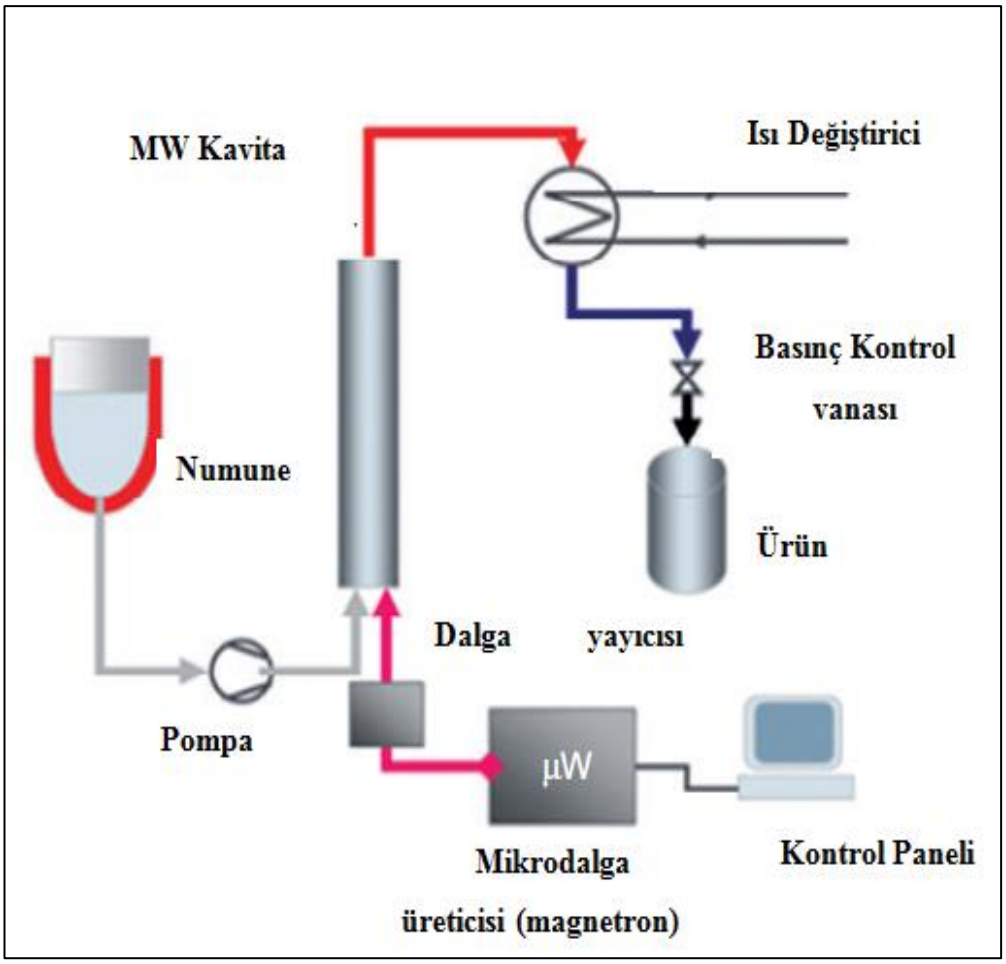
Tek-mod mikrodalga reaktörlerin aksine çoklu-mod mikrodalga reaktörleri ile aynı anda birden fazla reaksiyon kabı mikrodalga ışınlarla etkileştirilebilir. Gerektiğinde çoklu-mod reaktör sistemlerinde büyük miktarlarla çalışılabilir. Bu sistemlerde ısınan madde etrafında yayılan ışımanın kontrol edilmesi ve sıcak noktaların oluşumu dezavantajını ortadan kaldırmak için karıştırmanın etkinliği bu tür reaktörlerde de önemlidir [Şahin, 2009].

2.2.3.2. Sistemin Çalışma Şekline Göre Mikrodalga Reaktörler

2.2.3.2.1. Sürekli Mikrodalga Reaktörler

1986 yılında Gedye ve Giguere 'nin mikrodalga reaktörler hakkında yazdıkları rapordan iki yıl sonra organik çözücüleri hedef alan ilk portatif sürekli mikrodalga reaktörü üretildi. Şekil 2.10'da görüldüğü üzere; reaktör; kavite bölmesi, bu kaviteye MW transfer eden ve inert maddeden yapılmış transfer bölmesi, reaksiyon karışımının konulduğu reaksiyon kabı, reaksiyon karışımının dolaştığı kanallar ve bu kanala karışımı pompalayan pompadan oluşmaktadır.

Sürekli mikrodalga reaktör sistemlerinde geri beslemeli mikro işlemci proses kontrol sistemi bulunmaktadır. Sistemde sıcaklık kontrolü için eşanşör ve basınç kontrolü için valf bulunmaktadır. Sistem; soğutma öncesi ve sonrası ısı değişikliğini anında gösterir ayrıca akış hızı ve soğutma kontrolü için güvenli ölçüm yaparak, sıcaklığın 10°C kadar artması, sızıntı, kopma, durma, gibi durumlarda sistemin kendini bloklamasını sağlar. Sürekli reaktörde genellikle reaktör iç boşluk hacmi en fazla 120 ml, soğutma alan hacmi 80 ml ve akış hızı 100 ml dak^{-1} olup reaksiyon karışımının kavite içinde kalma zamanı 2 ile 10 dakika arasındadır [Loupy, 2004]. Şekil 2.11'de endüstriel boyutta üretim yapılan mikrodalga reaktörü görülmektedir [Web 3, 2012].



Şekil 2.10: Sürekli Mikrodalga reaktörünün şematik diyagramı.

Şekil 2.11: Endüstriyel boyutta sürekli mikrodalga reaktörü.

2.2.3.2.2. Kesikli Mikrodalga Reaktörler

Laboratuvar boyutlarında tasarlanan kesikli reaktör tipi kinetik veya sentez çalışmaları için kullanılmaktadır. En fazla 200 ml kapasiteye sahip 260 °C sıcaklığa ve 10 MPa basınca kadar çıkabilen reaktörlerdir. Bu reaktörlerde; numune tarafından tutulan ve yansıyan mikrodalga ışınlarının, sıcaklık basınç gibi değişkenlerin ölçümünü kontrol eden, karıştırmalı bilgisayarlı kontrol sistemi bulunmaktadır.

Kesikli reaktörlerin avantajı düşük kapasitede (1-1,5 ml) ve atmosferik şartlarda çalışma imkânı sağlamasıdır. Bu reaktörde soğutma, Sürekli Mikrodalga Reaktörlerlerin aksine reaksiyon kabının dışında gerçekleştirilir. Korozif kimyasallarla yapılan çalışmalarda, sindirme, yumuşatma ve hızlı ilaç sentez işlemlerinde kullanım açısından elverişli reaktörlerdir [Loupy, 2004].

Kesikli ve sürekli mikrodalga reaktörleri aşağıda sıralanan avantajları sunmaktadır.

- Reaksiyon şartları ölçülebilir ve tekrarlanabilir.
- Klasik ısıtmaya göre etkili ve hızlı ısıtma sağlar.
- Güvenlik açısından, sistem açıldığı an çalışmaya başlar ve kapatıldığı an enerji akışı hemen kesilir.
- Termal olarak stabil olmayan bir ürün ısıtma işleminden hemen sonra hızlıca soğutulabilir.
- Yüksek sıcaklık gereken reaksiyonlar ve kaynama noktası yüksek çözücüler için basınç altında istenilen sıcaklık sağlanır.
- Reaktör içi sıcaklık her bölgede sabittir. Buda numunenin homojen olmayan sıcaklık koşulları nedeniyle piroliz olmasını minimize eder.
- Birçok çözücü için mevcut sıcaklık aralığı geniştir.
- Düşük kaynama noktasına sahip bileşikler yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılabilir ve basınç altında hızlı soğutma ile uçucu bileşiklerin kaybı önlenmiş olur.
- Çoklu sistemlerde seçimli ısıtma mümkündür [Loupy, 2004].

2.2.4. Mikrodalga Isıtma Mekanizması

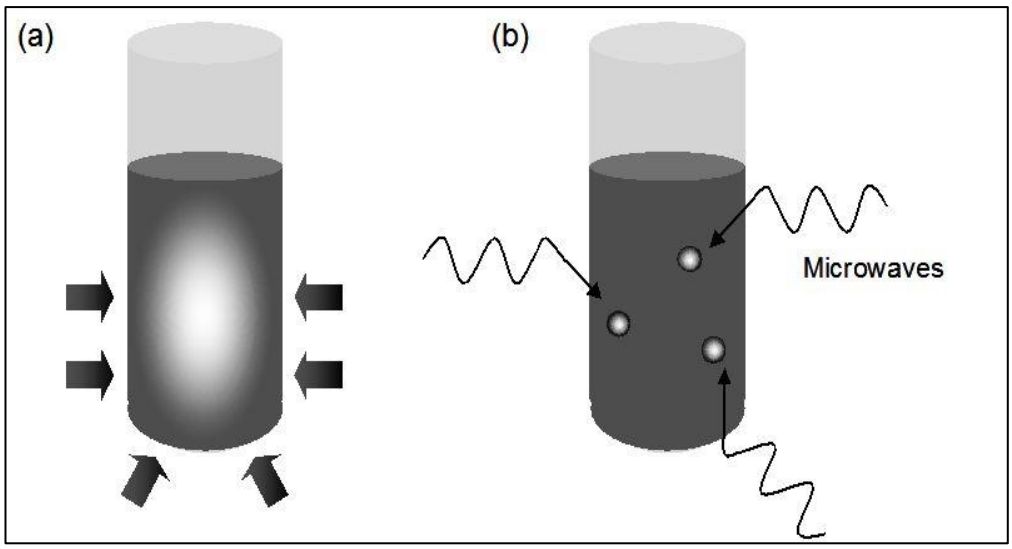
Isının yayılımı iletim (kondüksüyon), taşıma (konveksiyon) ve ışıma (radyasyon) olmak üzere 3 şekilde gerçekleşir. Geleneksel olarak bir maddeyi ısıtmak için ısının maddenin dış yüzeyinden içine doğru aktarılmas (kondüksiyonla ısıtma) gerekir. Isı maddenin molekülleri arasında aktarılır.

Isıtma sistemi için geliştirilen konvansiyonel (geleneksel termal) fırınlarda ısı maddenin yapısına bağlı olarak konveksiyon ve kondüksiyon yolu ile iletilir. Öncelikle madde fırın içerisindeki sıcak hava ile konveksiyon yolu ile ısınır. Daha sonra ısı ısıtılmış dış yüzeyden kondüksiyon yoluyla madde iç kısmına iletilir. Ancak madde içerisinde ısı iletimi yüksek olmadığından ısınma oldukça zaman alır.

Mikrodalga fırınlarda ise mikrodalga enerjisinin ısı enerjisine dönüşümü, bu dalgaların mikroskobik olarak emilmesi ve daha sonra enerjinin emici madde moleküllerinde ısıl titreşimlere degredasyonu şeklindedir. Yani mikrodalga fırınlarda

ısı soğuk ürünün dış tabakasına sıcak havanın kondüksiyonu ile değil, maddenin kendisinin yarattığı ısı ile ulaşmaktadır. Mikrodalgalar maddeye penetre olmakta ve enerjilerini maddede mevcut su gibi dipolar yada iyonik moleküllere transfer etmektedir. Maddede dipolar moleküllerin fazlalığı hızlı ısı transferlerine neden olarak çabuk ısınmayı sağlar [Soyer ve Kolsayıcı, 1993].

Genel olarak mikrodalga ısıtmanın temel mekanizması polar molekül ya da iyonların bir elektrik ve manyetik alan etkisi altında uyarılmasınıdır. Şekil 2.12'de geleneksel ve mikrodalga ısıtma yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 2.12: a) Geleneksel (termal), b) Mikrodalga ısıtma yöntemi.

2.2.4.1. Mikrodalga Madde Etkileşimi

Mikrodalgalar iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. Malzeme tipine bağlı olarak yansıma, absorbe etme (soğurma) veya geçirimli olabilirler ve optik kurallara uyum gösterirler.

Mikrodalga ışımayla maddelerin etkileşimi farklı olduğundan bütün maddeler mikrodalga ısıtma için uygun değildir. Mikrodalga ile etkileşimine göre maddeler aşağıdaki gibi kabaca sınıflandırılabilir.

2.2.4.1.1. Mikrodalgaya Karşı Geçirgen Olan Maddeler

Kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâgıt gibi maddeler mikrodalgaları geçirirler ve ısınmazlar. Bunlardan teflon inert olduğundan, mikrodalga sistemleri için reaksiyonlarda en yaygın kullanılan geçirgen maddedir.

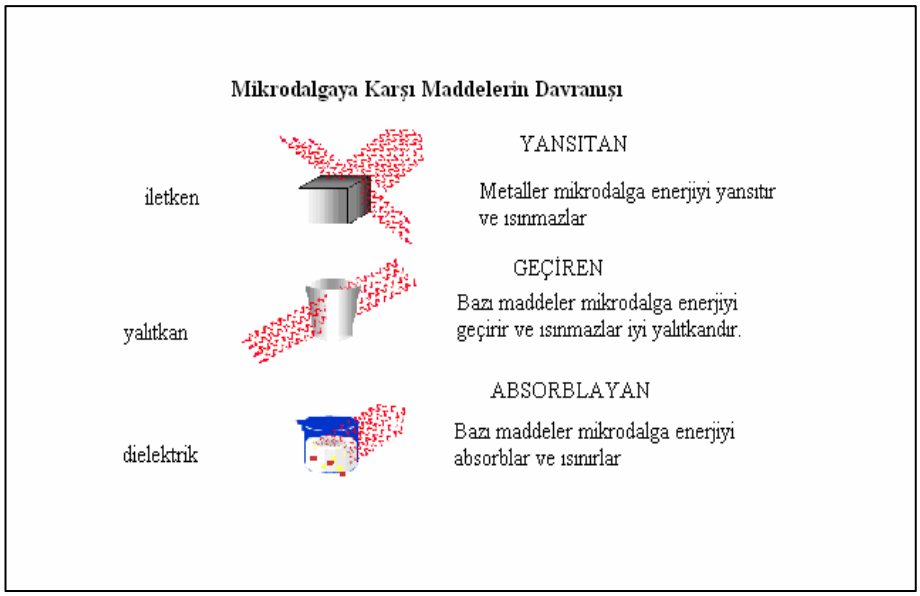
Dielektrik özelliğe sahip olan seramik malzemelerden mikrodalgalar geçirimli olarak geçer. Bu nedenle seramikler yalıtkandırlar ve mikrodalga fırında malzemenin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar. Belli bir kritik sıcaklığın üzerine çıkıldığı zaman bu malzemeler mikrodalgadan daha fazla etkilenerek absorbe ederler. İletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan manyetik fazların eklenmesiyle oluşan geçirimli seramikler ile mikrodalgaların absorbsiyonu daha da hızlı olur [Kutbay ve Kuşkonmaz, 2004]

2.2.4.1.2. Mikrodalgayı Yansıtan Maddeler

Mikrodalga enerjiyi metal maddeler yüzeylerinden yansıtırlar Bu nedenle metalleri mikrodalga ile ısıtamayız. Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcılardır. Bu nedenle metallerin mikrodalga ortamında kullanılması ark oluşumuna neden olduğundan oldukça tehlikelidir.

2.2.4.1.3. Mikrodalgayı Soğuran (Absorbe Eden) Maddeler

Mikrodalgayı absorbe edip ısınan maddeler, dipolar çözücüler ve dipolar reaktiflerdir. Polar organik çözeltiler gibi yüksek dielektrikli maddeler mikrodalgayı kuvvetle absorblar ve bu nedenle reaksiyon ortamı çabuk ısınır. Non-polar maddeler mikrodalga ile küçük etkileşimler gösterir ve mikrodalga reaktörlerinin yapımında kullanılır. Eğer mikrodalga ışınımı madde yüzeyinden yansıtılırsa, sistemde ya çok az enerji kalır ya da hiç kalmaz ve maddenin ısısı sınırlı olarak artar [Kappe and Stadler, 2005]. Mikrodalga madde etkileşimi şekil 2.13'de özetlenmiştir.



Şekil 2.13: Mikrodalganın madde etkileşimi.

2.2.4.2. Mikrodalga ile Dipol polarizasyon ve Dielektrik ısıtma

Maddenin 3 adet dielektrik özelliği vardır. Bunlar bir maddenin: Elektriksel alanla etkileşimini gösteren permittivity (geçirgenlik), Manyetik alanla etkileşimini gösteren permeability (geçirgenlik), Elektriksel akıma karşı direncini gösteren resistivity (direnç) özellikleridir. Bunlardan maddenin elektriksel alanla etkileşimini gösteren permittivity (geçirgenlik) özelliği boyutu ne olursa olsun bir materyalin enerjiyi depolama özelliğini gösterir. Çünkü bir elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimini elektriksel alan bileşeni yapmaktadır. Manyetik alan bileşeni ancak madde manyetik özelliğe sahipse önemli olur ki mikrodalgalarda manyetik özelliği olan metaller yansıtıcı özellikte olduğu için kullanılmaz bu nedenle burada bizim düşeneceğimiz tek madde özelliği permittivity (geçirgenlik) özelliğidir.

Belirli bir maddenin uygulanan mikrodalga frekansında elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirmesi tanjant (tanδ)' daki kayıp yeteneğiyle ilgilidir. Kayıp faktörü adı verilen bu özellik $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ ifadesiyle ile açıklanır [Kappe and Stadler, 2005].

Burada; ε'', dielektrik kaybı (elektromanyetik radyasyonun ısıya dönüştürülme verimliliğinin belirtisi) ε', dielektrik sabiti (elektrik alanındaki moleküllerin polarize olabilmelerinin sabiti) dir. Çözeltiler mikrodalga absorblama özelliklerine göre;

yüksek (tanδ>0.5), orta (tanδ = 0.1 – 0.5), ya da düşük (tanδ<0.1) absorblayıcılar olarak sınıflandırılabilirler. Karbon tetraklorür, benzen ve dioksan gibi dipol momenti olmayan cözeltiler, mikrodalgayı az ya da cok geçirir. Düşük tanδ değerleri, bazı çözeltilerin mikrodalga ile reaksiyonlarını imkansız hale getirmektedir. Substratlar ya da bazı reajanlar/katalizorler polar olduğu icin reaksiyon ortamının tüm dielektrik ozellikleri mikrodalga ile yeterli ısınma sağlamaya izin vermektedir. Ayrıca alkol ya da iyonik sıvılar gibi polar maddeler, düşük absorblama özelliği olan reaksiyon ortamlarının absorbans seviyelerini yükseltmek icin reaksiyon ortamına ilave edilebilmektedirler [Kappe and Stadler, 2005].

Bir dielektrik malzeme içindeki atom veya moleküllerin pozitif yük merkezleri ile negatif yük merkezlerinin birbiriyle çakışık olmaması sonucu oluşan dipol, aralarında uzaklığı olan, eşit büyüklükte fakat zıt işaretli iki noktasal yükün oluşturduğu sistem olarak tanımlanır [Çavuş, 2010].

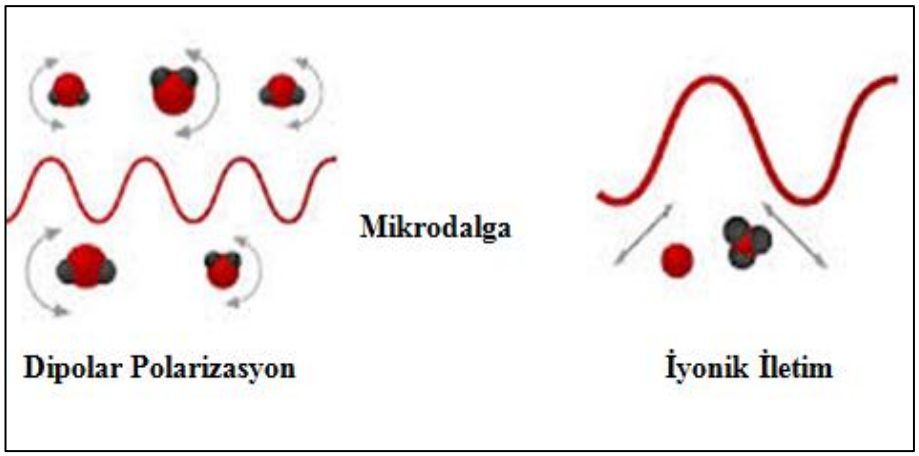
Yüksek frekansa sahip bir elektromagnetik dalga tesiri altında bulunan bir materyalin ısınabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu ısınma etkisi, materyal içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalganın elektrik saha komponentinin etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan ısınmaya 2 önemli etki sebep olur. Eğer yüklü parçacıklar materyal içinde serbestçe hareket edebiliyorlarsa, bu saha içinde serbestçe hareketlenmeye sebep olacak bir akım oluşacaktır. Eğer bu yüklü parçacıklar, mikrodalga ışıma altında bulunan materyal içerisinde bağlı ise, bu durumda mikrodalganın elektrik saha komponenti, bu yüklü parçacıkların hareketlenmesini teşvik edecektir. Yüklü parçacığı bir arada materyal içerisinde tutan bağ, bu hareketlenmeye zıt bir kuvvet oluşturacaktır. Bu durum elektrik sahasının oluşturmuş olduğu kuvvetin bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar sürer ve materyal içerisindeki dipolar polarizasyon olarak tanımlanır. Neticede yüklü partiküller ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü partiküllerin hareketlenmesinden dolayı polar partiküllerin polarizasyon derecesi artar. Mikrodalgaların elektrik ve magnetik alanları etkisi ile birlikte oluşturulan bu çok hızlı hareketlilik (saniyede 2.4 x 109 kez) partikülün ısınmasına yol açacaktır. Partikülü oluşturan moleküllerin bir arada bulunması bu hareketlenmeye çok çabuk cevap veremeyecektir. Bu gecikmeden dolayı hareketlenmeyi engelleyici zıt bir kuvvet oluşacak ve partikül içerisinde

meydana gelen bu sürtünme sonucunda belirli bir ısı oluşacaktır. Bu olay literatürde mikrodalga dielektrik ısıtma olarak geçmektedir. Mikrodalganın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerinde güç uygular. Eğer yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve yalnızca faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönlenir. Bu durum, dielektrik polarizasyon olarak ifade edilir. Dielektrik polarizasyon, madde içindeki yüklü parçacıkların farklı tiplerine bağlı olarak dört bileşenden oluşur: elektronlar, çekirdek, sürekli dipoller ve ara yüzey yükler.

2.2.4.3. Mikrodalga ile İyonik İletim Mekanizmasına Göre Isıtma

Mikrodalga reaktörde, enerjiyi depolayan iyon ya da elektronlar kondüksiyonla ısı meydana getiriler. Bu ısı, iyonların mikrodalgaların değişen elektriksel alanı ile etkileşerek, elektriksel alan doğrultusunda çözeltide baştanbaşa hareket etmeleri sonucu sürtünme kayıplarına bağlı olarak oluşur [Liu, 2002]. Sürtünme kayıpları, kinetik enerjiyi ısıya dönüştürecek iyonların büyüklüğüne, yüküne, iletkenliğine ve iyonların çözücü ile etkileşimine bağlıdır. Sıcaklık arttıkça enerji transferi artacağından, maddenin sıcaklığı iyonik iletimi arttır. Aynı zamanda bir iyonik çözeltideki iyon konsantrasyonunun miktarı, çözeltinin mikrodalgada ısınma hızı etkiler [Ferguson, 2000].

İyonik iletim ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyon mekanizmasından daha güçlü bir etkileşmedir [Baghurst and Mingos, 1992], [Lidström et al., 2001], [Taylor et al., 2005], [Collins, 2001]. Şekil 2.14' de iyonik iletim ve dipol polarizasyonla ile oluşan MW ısıtma mekanizması gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.14: Mikrodalganın ısıtma mekanizmaları.

2.2.4.4. Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları

Geleneksel ısıtma yöntemlerinde ısı madddenin yüzeyinden iç kısmına doğru iletilmektedir. Bu yöntem ile kıyaslandığı zaman, mikrodalga ile ısıtma sırasında ısı materyalin içinde üretildiği için ısıtma hızı yüksektir ve işlem süresi kısadır. Mikrodalga ile işlem gören gıdalarda vitamin ve mineral kayıplarının daha az olduğu belirtilmiştir [Konak et al., 2009].

Diğer avantajları ise, ekipmanın az yer kaplaması, kolay temizlenmesi ve proses sırasında enerjiden tasarruf sağlamasıdır. Enerjiden sağlanan tasarruf mikrodalgaların ısıya dönüşüm verimi ile ilgilidir. Isı verimi geleneksel fırınlarda % 7-14 arasında değişirken, mikrodalga fırınlarda % 40'a kadar çıkabilmektedir [Konak et al., 2009]. Ayrıca mikrodalgalar materyalleri içten ısıttığı için sıcaklık dağılımları daha homojen olmakta, yüzeyin aşırı ısınması önlenebilmekte ve ürün kalitesi üründe oluşabilecek yüzey sertleşmesi gibi bazı olayların engellenmesi ile gelişebilmektedir. Bunların yanı sıra mikrodalgaların bu dalgaları daha iyi absorbe eden materyaller tarafından seçici olarak absorbe etmesi sayesinde gıdaların özellikle kurutma işlemi sırasında seçici ısıtması gerçekleşmektedir [Konak et al., 2009]. Avantajlarını aşağıdaki gibi özetleyebilriz [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

- Mikrodalgalar kimyasal maddeleri doğrudan ısıtır ve karışımda seçici ısıtma sağlar. Isıtma doğrudan ve merkezdendir, ısıtılan maddede sıcaklığın malzeme boyunca değişimi minimumdur.

- Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemler ile birleştirilebilir, güç seviyesi kontrol edilebilir.
- Mikrodalgalar enerjiyi malzemeye bir araç vasıtasıyla taşımaz, dolayısıyla kullanılan ortamda kirlenme olmaz ve sistem daha sağlıklı ve temiz kullanılabilir. Ayrıca sistemler kesikli ve sürekli olarak uygulanabilir.
- Mikrodalga ile ısıtma geleneksel yöntemlerden çok daha hızlıdır. Mikrodalga uygulamasının en önemli özelliği ısı üretiminin moleküler düzeyde başlamasıdır. İçten ısınma sağlandığı için de sıcaklık dağılımı daha homojendir ve yüzeyin aşırı ısınması engellenir. Bu sayede hem zamandan hem de enerjiden çok büyük tasarruf sağlanır.
- Mikrodalga enerjisinin ısıya dönüşme verimi hayli yüksektir. Geleneksel yöntemlerde ısı verimi % 7 ile % 14 arasında değişirken, mikrodalga koşullarında bu değer % 40'a kadar çıkar. Bunların yanı sıra, mikrodalga kullanılarak geleneksel ısıtma ile elde edilmesi mümkün olmayan özellikte ürünler de elde edilebilir. Ayrıca mikrodalga ışıma ile gerçekleştirilen tepkimelerin verimleri geleneksel yöntemlerinkinden daha yüksektir, bu sayede saflaştırma işlemlerinden de çok büyük tasar ruf edilmiş olur.
- Mikrodalga, daha az yan tepkimeye neden olduğundan ürün kalitesi de artar.
- Mikrodalga fırınlar geleneksel sistemlerden daha az yer kaplar, maliyetleri daha düşüktür, kullanımları ve bakımları kolaydır.
- Mikrodalga, istenen sonuca ulaşabilmek için diğer ısı aktarım sistemleriyle birleştirilerek de kullanılabilir.

2.2.4.5. Mikrodalga Isıtmanın Dezavantajları

Isıtma ya da tepkime amacıyla kullanılacak kabın mikrodalgayı geçiren malzemeden üretilmiş olması gerekir; kabın şeklinin ve büyüklüğünün de tepkime üzerinde önemli etkisi vardır. Bunlar mikrodalga kullanımında karşılaşılan güçlükler olarak değerlendirilebilir. Ayrıca mikrodalga fırınlarda jeneratör işlevi yapan magnetronlar, geleneksel ısıtma elemanlarından daha pahalıdır. Bu yüzden endüstride kullanımları yavaş gelişmektedir. Mikrodalga fırınlardan radyasyon sızıntısının önlenmesi insan sağlığı açısından çok önemlidir, çünkü insan vücudunun

sürekli olarak ve aşırı miktarda mikrodalgaya maruz kalması sakıncalıdır. Vücuda uygulanacak 100 watt'lık mikrodalga enerjisi vücut sıcaklığını 5 dakikada 5 ºC artırır ve son derece tehlikelidir. Mikrodalgalara en hassas organlar göz ve beyindir. Her iki organda, özellikle de kan dolaşımının zayıf olduğu gözde, oluşan sıcaklık artışı kanla taşınıp yayılamayacağından, kısa zamanda tehlikeli hale gelir. Gözün dayanabileceği maksimum mikrodalga ışıması 2.4 GHz'de 0.08 watt/cm^2'dir. İşte bu yüzden, mikrodalga fırın kullanımı, geleneksel fırınlardan farklı emniyet tedbirleri gerektirir. Mikrodalga üreten ve kullanan cihazların daima sızdırmaz tipte, kapalı bir sistem olması zorunludur [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

2.2.5. Mikrodalgaların Uygulama Alanları

Mikrodalgaların çeşitli uygulama alanları vardır. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.2.5.1. Gıda Teknolojisi

Gıda endüstrisi mikrodalganın en yaygın kullanıldığı alandır. Günümüzde mikrodalga dondurulmuş ürünlerin çözdürülmesinde, kurutma, kavurma ve pişirme işlemlerinde kullanılmaktadır. Pastörizasyon, sterilizasyon, haşlama işlemlerinde, ayrıca küf mantarlarının azaltılmasında da mikrodalganın kullanım olanakları araştırılmaktadır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

2.2.5.2. Metalurji

Mikrodalga elyaf kurutulmasında, kereste içindeki kurtçukların yok edilmesinde, orman ürünlerinin kurutulmasında ve kömürün iyileştirilmesinde kullanılmaktadır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

2.2.5.3. Biyomedikal Uygulamalar

Mikrodalga biyomedikal uygulamalarda da önemli bir yere sahiptir. Temel

olarak, tıbbi atıkların sterilizasyonunda, diş hekimliğinde sterilizasyon amacıyla ve Akrilik reçinelerin sentezinde kullanılması diş hekimliği uygulamalarında avantaj sağlamaktadır. Akrilik reçinelerin su banyosunda polimerizasyonu ile mikrodalga koşullarında polimerizasyonu karşılaştırıldığında, mikrodalga koşullarında hem polimerin ortalama molekül ağırlığının yükseldiği, hem de tepkime süresinin kısaldığı görülmektedir.

İnsan vücudundaki fiziksel ve biyolojik işlevleri algılamak, kontrol etmek ve görüntülemek için mikrodalga ışıma ve görüntüleme teknikleri geliştirilmiştir. Oldukça kapsamlı sistemlerden oluşan bu teknikler vücut işlevlerindeki değişiklikleri kontrol etmek ve görüntülemek amacıyla çoğunlukla vücutla temas eden yayıcı bir anten ve belirli bir mesafeye yerleştirilmiş bir algılayıcı ile birlikte kullanılmaktadır. Beyindeki kan akışının ve atımlı kan akışının tespiti, termal görüntüleme ve beyindeki sinirsel etkinliğin tespiti bu uygulamaların örnekleridir.

Son yıllarda mikrodalga uygulamaları tibbi alanda, tomografi, radyometri ve tanı radarı gibi yeni tanı teknikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Sağlıklı doku ile kanserli tümör dokusunun elektriksel iletkenlik özellikleri arasında mikrodalga frekansında belirgin bir fark olması, mikrodalga ile görüntüleme tekniklerinin geliştirilmesine yardımcı olmuştur.

Bunların yanı sıra kemik yapısında meydana gelen hasarların tedavisinde, kemikteki boşluğu doldurarak boşlukta ödem oluşmasını ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engelleyen, yeni kemik oluşumuna da yardımcı olabilen kemik dolgu malzemelerinin üretiminde de mikrodalgadan yararlanılmaktadır. Kemiğin doğal yapısındaki çeşitli inorganik bileşenleri içeren biyoseramikler, kemik dolgu malzemesi olarak, toz ya da gözenekli bloklar halinde kullanılmaktadır. Mikrodalganın hızlı hacimsel ısıtma, yüksek tepkime hızı, parçacıklarının küçük olması, büyüklüklerinin birbirine yakın olması ve yüksek saflık sağlama avantajlarından yararlanılarak, kemiğe daha benzer dolgu malzemeleri üretme çalışmaları hâlâ devam etmektedir [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

2.2.5.4. Kimyasal Reaksiyonlar

Mikrodalga ışınımın kimyasal tepkimelerde kullanılması için 1980'lerde başlayan çalışmalar 2000'li yıllarda hızla artmıştır. Yapılan ilk çalışmalarda ev tipi

mikrodalga fırınlar kullanılırken 1990'larda mikrodalga reaktörlerinin geliştirilmesi ile daha güvenilir sonuçlar alınmaya başlanmış ve yüksek tekrarlanabilirlik sağlanmıştır.

Plastiklerin hammaddesi olan polimerlerin mikrodalga ışıma ile üretimine 20 yıl kadar önce polimerleşme tepkimelerinin hızını artırmak amacıyla başlanmıştır. Ancak son yıllarda polimerizasyon reaksiyonlarında mikrodalga kullanımı giderek artmıştır. Mikrodalga ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında polimer zincirini oluşturan birincil bağlar herhangi bir zarar görmediğinden kimyasal yapı bozulmayabilir. Bu polimer sentezi için önemli bir avantajdır. Diğer taraftan tez konusu ile ilgili olarak Mikrodalga, polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan ve sıcaklıkta aktifleşen başlatıcıların daha kısa sürede aktif hale gelmesini sağlar. Bu sayede tepkime daha kısa sürede gerçekleşir. Örneğin yaygın olarak kullanılan plastiklerden biri olan polistirenin sentezi geleneksel yöntemlerle (su banyosu veya ısıtma ceketi ile tepkime sıcaklığında ısıtma) 6 saatte gerçekleşirken, mikrodalga ile bu süre 8 dakika civarındadır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

Polimer sentezi yanı sıra polimer malzemelerin yapısal özelliklerini mikrodalga ile değiştirmek ve geliştirmek de mümkündür. Örneğin tıbbi uygulamalarda sıklıkla kullanılan kitosanın (deniz kabukluları ve böceklerde bulunan kitinden elde edilen doğal bir polimer) yapışkanlık özelliğinin artırılması ve su ile şişme özelliğinin değiştirilmesi amacıyla akrilik asit ile aşılanması, mikrodalga koşullarında geleneksel yöntemlerden 8 kat daha hızlı gerçekleşir [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

Mikrodalga enerjisi, proteinlerin yapı taşları olan amino asitlerin bir araya gelmesiyle oluşan peptitlerin sentezinde de kullanılmaktadır. Peptitler, hücreler arası haberleşme, metabolizma, bağışıklık cevabı ve üreme gibi pek çok biyokimyasal olayda yer alır. Peptitlerin bu önemli rolü, ilaç adayı olmalarını sağlamıştır. Peptit sentezinde mikrodalga ilk kez 1992 yılında kullanılmıştır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012]. Bu sentez sırasında mikrodalga enerjisi sürekli verilmez, tepkime sırasında belirlenen sürelerde veya belirlenen sıcaklığa ulaşılana kadar verilir. Mikrodalganın dipol etkileşimlerden kaynaklanan titreştirme özelliği, peptit sentezinde çok etkindir. Bu sayede reçine üzerinde büyüyen peptit zincirinde oluşabilecek ve eksik aminoasit eklenmesine neden olabilen zincirlerin girişimi (agregasyon) engellenebilir [Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012].

Mikrodalgalar; seramiklerin, polimerlerin ve selüloz ürünlerin kurutulmasında,

kaynatılmasında, buharlaştırılmasında ve sinterlenmesinde de (bir katının küçük parçalarını erime noktası-na kadar ısıtıp birbirine kaynatma işlemi) kullanılmaktadır.

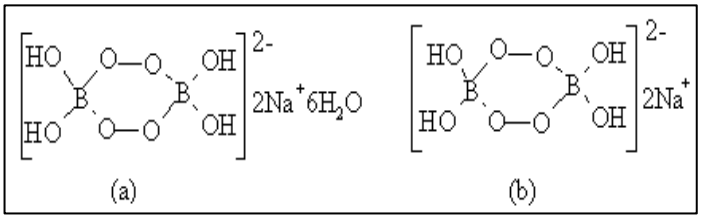
Tekstilde boyanmış iplik çilelerinin kurutulmasında, selüloz atıkların işlenmesinde, kâğıt ve karton kurutma işlemlerinde, ahşapta oluşan mantarların yok edilmesinde, plastik ve kauçuk vulkanizasyonunda (kauçuğun kükürt köprüleri ile çapraz bağlanarak daha dayanıklı hale getirilmesi işlemi),seramiklerin sentezlenmesinde, kurutulmasında, kalsinasyonunda (bir maddenin nemini ve uçucu bileşenlerini uzaklaştırmak için uygulanan ısıtma işlemi) ve sinterlenmesinde işlemlerinde kullanılmaktadır.

2.3. Sodyum Perborat

Ağartıcı özelligi olan sodyum perborat; kimyasal reaksiyonu 2.4 eşitliğinde gösterildiği gibi sodyum metaboratın sulu çözeltisinin hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu elde edilen beyaz, katı, kararlı bir bor bileşiğidir [Frances et al., 1990].

$$NaBO_2 + H_2O_2 + (X\text{-}1)\,H_2O \longrightarrow NaBO_3.XH_2O \qquad (2.4.)$$

Sodyum perboratın üç farklı formunun genel moleküler formülü $NaBO_3.XH_2O$ (x=1, 3 and 4) şeklinde gösterilir. Tetrahidrat formu kristal yapıdadır ve kütlece % 10.4 oranında aktif oksijen içerir. Sodyum monohidrat ve tetrahidrat'ın yapısal formülü şekil 2.15.a ve 2.15.b'de verilmiştir [Demir, 2011].



Şekil 2.15: a) Sodyum perborat tetrahidrat, b) Sodyum perborat monohidrat.

Sodyum perborat, sodyum persulfatın aksine, hidrojen peroksitin türevi değildir. Ancak peroksit iyonlarını içerir. Sodyum perboratın monohidrat (MH),

trihidrat (TRH) ve tetrahidrat (TH) formları elde edilebilir. Fakat yaygın kullanılan bu terimler sodyum perborat bileşiklerinin gerçek kimyasal yapılarını yansıtmaz. Monohidrat formunda kristalizasyonda hiç su molekülü bulunmazken, tetrahidrat formunda sodyum perborat halkasına 6 adet su molekülü bağlıdır [Arı et al., 2008].

Sodyum perborat; tetrahidrat, trihidrat, monohidrat ve anhidrat olarak sodyum oksoborat veya sodyum perborat ticari adı ile pazarlanmaktadır. Trihidrat dışındakiler endüstriyel önemi olan bileşiklerdir. Sodyum perborat tetrahidrat en çok bilinen şeklidir, ancak monohidratın önemi hızla artmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat kütlece % 10.5 aktif oksijen içerir. Tetrahidratın dehidrasyonu ile üretilen sodyum perborat monohidrat kütlece % 15.5 aktif oksijen içerir [Bayça ve ark., 2004].

Sodyum metaborat bileşiğinin hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu oluşan sodyum erborat tetrahidrat ($NaBO_3.4H_2O$) kristal bir bor bileşiğidir. Eğer bünyesindeki $4H_2O$ molekülünü kurutucuda uzaklaştırılırsa sodyum perborat monohidrat elde edersiniz. Bu tez çalışmasında kolay tedarik edilebilir olması, başta deterjan endüstrisi olmak üzere birçok endüstride tercih edilmesi nedeniyle sodyum perborat tetrahidrat kullanıldı.

2.3.1. Sodyum Perborat Tetrahidratın Termal Bozunması

Sodyum perborat tetrahidrat ilk olarak 1898 yılında sentezlenmiştir. [Köroğlu ve ark., 2003] Ancak bileşiğin yapısının aydınlatılması 1901 yılında sodyum hidroksit ve boraks karışımına hidrojen peroksit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Anyonun molekül formülü iki peroksit köprülü $[(HO)_2BOO]_2^{2-}$ şeklindedir. Azalma hızı % 1'dir. Bozunma yüksek sıcaklık ve yüksek nemli ortamda hızlanmaktadır. Sodyum perborat tetrahidratın uygun olmayan koşullarda depolanması sonucu trihidrata ($NaBO_3.3H_2O$) dönüşmesi ile kekleşme sorunu ortaya çıkmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat ve trihidrat ancak 15°C' nin altındaki sıcaklıklarda bozunmadan depolanabilmektedir [Köroğlu ve ark., 2003]. Bu yapı sodyum perboratin kullanımı ve depolanmasını kolaylaştırır ve maddenin stabil olmasını sağlar.

Sodyum perborat tetrahidrat katısının sodyum perborat monohidrata dönüşümü termal bozunma olarak ifade edilir. Sodyum perborat monohidrat ve tetrahidratın formülleri sırasıyla $Na_2B_2O_8H_4$ ve $Na_2B_2O_8H_4 \cdot 6H_2O$' dir. Termogravimetrik analizler, sodyum perborat tetrahidratın dehidrasyonunun ve dekompozisyonunun 20-150°C, 150-165°C ve 165-400°C arasında olmak üzere üç kademede gerçekleştiğini göstermiştir. Birinci kademede (20-150°C) tetrahidrat monohidrata dönüşmektadir.

- Birinci kademe (20 - 150°C) : 2.5 nolu eşitlikte verildiği gibi, 20-150°C sıcaklık aralığında tetrahidrat monohidrata dönüşmektedir. [Köroğlu et al., 2003]. Sodyum perborat tetrahidratın monohidrata termal bozunma sıcaklığı ortalama 63 °C (336 K)'dir [Demir, 2011]

$$NaBO_3\ 4H_2O(s) \rightarrow NaBO_3\ H_2O(s) + 3H_2O(g) \quad (2.5)$$

- İkinci kademe (150 - 165°C) : Sodyum parborat monohidrat çok kararlı bir bileşik değildir. Bu yüzden reaksiyon 150 - 165°C sıcaklık aralığında 2.6 eşitliğinde gösterildiği gibi sodyum metaborat oluşuncaya kadar devam eder.

$$NaBO_3\ H_2O(s) \rightarrow NaBO_2(s) + H_2O(g) + 1/2O_2\ (g) \quad (2.6)$$

- Üçincü kademe (150 - 165°C) : 165 - 400°C sıcaklıklarda sodyum metaboratın dekompoziyonu gerçekleşir.

$$NaBO_2(s) \rightarrow Na^+ + BO_2^- \quad (2.7)$$

Sonuç olarak sodyum perborat tetrahidratın sodyum metaborata termal bozuma kinetiği başta deterjan olmak üzere birçok endüstride önemli yere sahiptir. Ancak şimdiye kadar bor bileşiklerinin izotermal olmayan koşullarda bozunma kinetiği incelenmiş olmasına ragmen aynı koşullarda sodyum perborat tetrahidrat ile ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte sodyum perborat tetrahidratın sodyum metaborata bozunması termagravimetrik olarak incelenmiştir [Demir, 2011].

2.3.1.1. Sodyum Perboratın Tetrahidrat' ın Bozunma Kinetiği

Sodyum Perborat Tetrahidratın bozunma reaksiyonlarının termogravimetrik eğri analizlerinde adı geçen aktivasyon enerjisi ve kinetic parametrelerin hesaplanması için literatürede birçok metod önerilmiştir [Türk, 1999]. Sodyum perborate tetrahidratın sodyum metaborata bozunması katı maddelerin termal bozunması olarak belirtilmiştir.

Bu tip reaksiyonlar 2.8 nolu eşitlikteki gibi yazılır.

$$A(s) \rightarrow B(s) + C(g) \tag{2.8}$$

ve kinetik bozunması eşitlik 1. Mertebe kinetik eşitliğe uygundur. Birinci dereceden bir reaksiyonun hızı sadece bir reaktantın (veya ürünün) derişimine bağlıdır. Bu durumda reaksiyon hızı için 2.9 nolu eşitlik yazılabilir.

$$r = k\,[A] \tag{2.9}$$

Birinci dereceden reaksiyonların reaksiyon hız sabitlerinin birimi 1/zaman yani 1/s, 1/dak, 1/yıl şeklindedir ve reaksiyon hızı "A" reaktanı için eşitlik 2.10' daki gibi yazılabilir.

$$r = -\,d[A] / dt \tag{2.10}$$

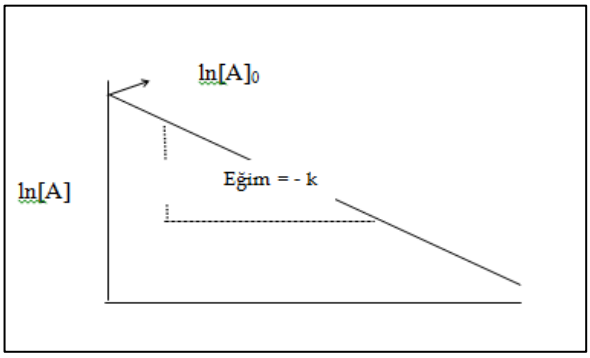
buradan "r" hız ifadesi yerine knulursa eşitlik 2.11 yazılır.

$$-\,d[A] / dt = k\,[A] \tag{2.11}$$

Her iki tarafın t = 0 (başlangıç) anından belli bir "t" anına kadar integrali alınırsa, eşitlik 2.12 elde edilir.

$$\ln [A] = -\,kt + \ln [A]_0 \tag{2.12}$$

Burada $[A]_0$, t = 0 anındaki derişim, [A] ise, t = t anındaki derişimdir ve bu ifade eğimi -k olan bir doğru denklemidir. Deneysel olarak birinci dereceden bir reaksiyonun, bileşenlerinden birinin (örneğin A'nın) derişimi belli sürelerde ölçülürse ve elde edilen veriler t' ye karşı ln[A] olarak grafiğe geçirilirse şekil 2.16'daki gibi bir doğru grafiği elde edilir. Bu grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanabilir. Ayrıca grafikten belli bir t anındaki ln[A] okunarak bileşenin o andaki derişimi bulunabilir.



Şekil 2.16: Birinci dereceden bir reaksiyon için t-ln[A] grafiği.

Birinci dereceden reaksiyonlar için önemli bir özellik ise yarılanma ömrü'dür. Yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) bir reaktantın o andaki derişiminin yarıya düşmesi için geçmesi gereken süre olarak tanımlanır. Birinci dereceden bir reaksiyon için bileşenin yarılanma ömrüne ilişkin bağıntı için yukarıdaki eşitlikte [A] yerine $[A]_0/2$ konularak bulunabilir. Sonuç olarak bu ifade eişitlik 2,13' de verildiği gibi yazılabilir.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k \qquad (2.13)$$

Bu bağıntıda bileşene ilişkin herhangi bir terim bulunmamaktadır. Bu nedenle bozunma kinetikleri birinci dereceden reaksiyon hız denklemine uyan radyoaktif maddelerin, başlangıç derişimleri bilinmemesine rağmen; şu andaki miktarları belirlenerek eski eserlerin, kayaların yaş tayinleri yapılabilmekte veya elde mevcut radyoaktif bir maddenin ne kadar süre sonra miktarının belli bir değerin altına düşeceği hesaplanabilmektedir [Türk, 1999]

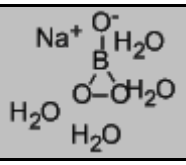
3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada % 96 saflıkta Merck marka Sodyum Perborat Tetrahidrat' ın 0,25 mmolluk çözeltisi, hesaplanan miktarda ultra saf su kullanılarak hazırlandı. Çalışmada kullanılan Sodyum Perborat Tetrahidrat'ın özellikleri tablo 3.1'de verilmiştir [Web 4, 2012], [Web 5, 2012], [Web 6, 2012].

Tablo 3.1: Deneylerde kullanılan Sodyum Perborat Tetrahidrat'ın özellikleri.

Molekül Formulü	**$NaBO_3.4H_2O$**
Açık Formül	
Mol ağırlığı	153,88 g/mol
Görünüm	Beyaz toz
Erime Noktası	60 °C (Bozunma)
Sudaki çözünürlüğü	23 g/l (20 °C)
pH	10 (15 g/l, H_2O, 20 °C)
Yoğunluk	1,73 g/cm^3
Yığın Yoğunluk	800 kg/m^3
Aktif oksijen	> % 10
Aktif alkalinite $As(Na_2O)_2$	% 17
Toplam alkalinite	% 21,6

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Mikrodalga Cihazı

Tez çalışmasında; şekil 3.1'de gösterilen, kavite hacmi 44.73 dm^3 olan Milestone marka Start S model, 2450 Hz frekansında ve maksimum 1000 Watt gücünde, sıcaklık ve basınç kontrollü mikrodalga cihazı kullanılmıştır. Cihazın güç özelliği farklı güç seviyelerinde çalışmayı sağlarken, mikrodalga cihazına bağlı görüntü ve kontrol panelinin hafıza kartı ile çalışmada elde edilen tüm veriler bilgisayar ortamına aktarılabilmektedir. Mikrodalga Cihazında Infrared (IR) ve Fluoroptik sensör (FO) olmak üzere iki adet sıcaklık sensörü vardır. Basınç değişimlerini gösteren ve 50 bar basınca kadar dayanabilen bir de basınç sensörü bulunmaktadır. Ancak basınç sensörü kullanılmamıştır çünkü Perboratın bozunma denemeleri atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir

Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan mikrodalga cihazı.

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Sıcaklık Sensörleri

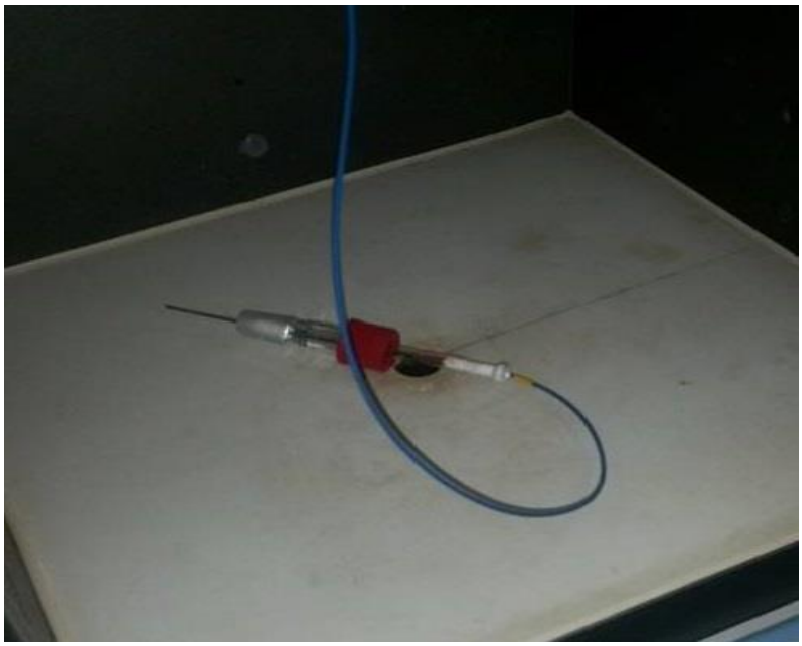
3.1.3.1. Infrared (IR) Sıcaklık Sensörü

Reaksiyonlarda şekil 3.2'de gösterilen Infrared (IR) sıcaklık sensörü kullanılan reaktörün yüzey sıcaklığının sabit olup olmadığı takip etmek için kullanılmıştır. IR sensörlerin hassasiyetleri ± 1°C' dir.

Şekil 3.2: Infrared (IR) sıcaklık sensörü.

3.1.3.2. Fluroptik (FO) Sıcaklık Sensörü

Şekil 3.3'de gösterilen Fluroptik (FO) sıcaklık sensörü ile reaksiyon sıcaklığı takip edilmiştir**.** Sensörü hassasiyeti ± 0.2 °C olup cevap süresi 2 saniyedir.



Şekil 3.3: Fluroptik (FO) sıcaklık sensörü.

3.1.3.3. Julabo Pt-100 Sıcaklık Sensörü

Reaksiyonların geleneksel ısıtma ile sürdürüldüğü çalışmalarda reactor içindeki çözeltinin sıcaklık takibinin yapılması amacıyla kullanılmış dijital termometredir.

Şekil 3.4: Julabo Pt-100 sıcaklık sensörü.

3.1.3.4. Testo-915-1 Sıcaklık Sensörü

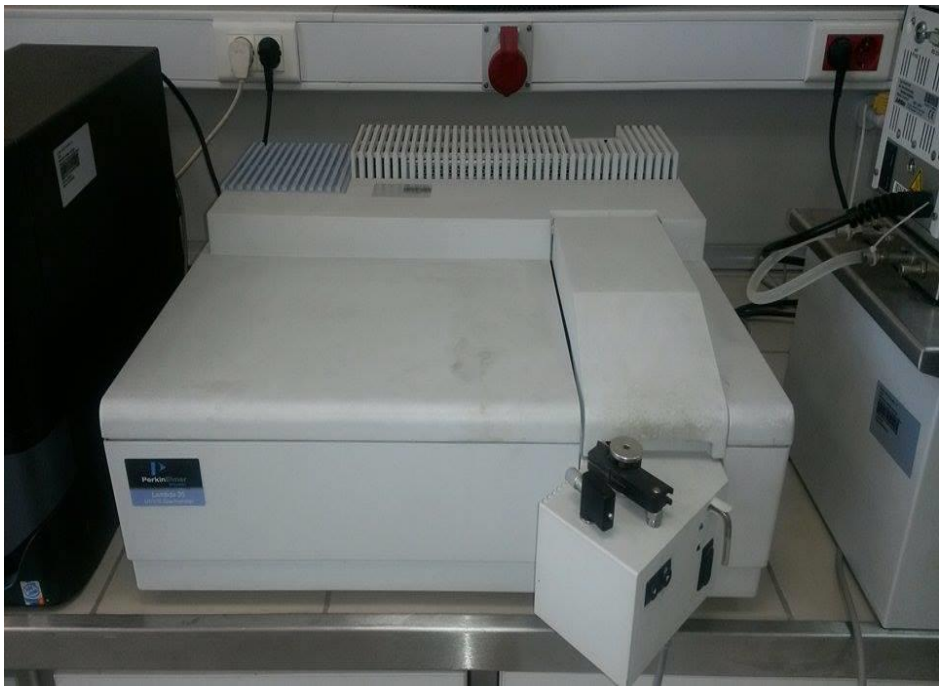
Deneylerde sıcaklık ölçümü için kullanılan IR ve FO sıcaklık sensörleri kalibreli bir başka termokupl (Testo-915-1) ile her deney öncesi kontrol edilerek, oluşabilecek sapmaların kontrol altına alınması sağlandı.

Şekil 3.5: Testo-915-1 sıcaklık sensörü.

3.1.4. Deneylerde Kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi

Şekil 3.6'da gösterilen ve tez çalışmasında analiz için kullanılan UV/Vis cihazının dalga boyu aralığı 190-1100 nm arasında, bant aralığı 0.5, 1, 2, 2, 4 nm' de değiştirilebilir özelliktedir. Perkin Elmer marka lamda-35 model cihazda ışık kaynağı olarak döteryum ve tungsten lambalar kullanılmaktadır.

UV-Vis spektroskopi cihazı genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül, UV veya görünür bölgedeki dalga boyları absorblar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorblarlar. Bir absorbsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorblama bantlarından oluşmaktadır.

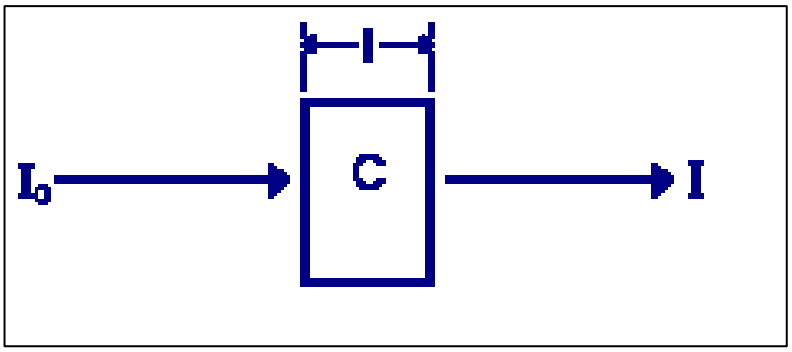


Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan UV-Vis spektrometre cihazı.

Ultraviyole ve görünür bölge ışık absorpsiyon spektrometresinin amacı, referans çözücüyle hazırlanan konsantrasyonu bilinmeyen maddenin, çözelti içindeki miktarının tesbitini sağlamaktır. Konsantrasyonu belirlenecek numune, UV/Vis cihazındaki ışın demetine maruz bırakılır. Işın demeti numuneden geçtikten söner veya numune yüzeyinden yansıtıldıktan sonra şiddetinde azalma meydana gelir. Işığın şiddetinin azalması numunenin ışığı absorblamasının arttığını gösterir. Numunenin konsantrasyonu, belirli bir dalga boyundaki absorpsiyon değerinin Lambert-Beer yasasına uygulanmasıyla bulunur.

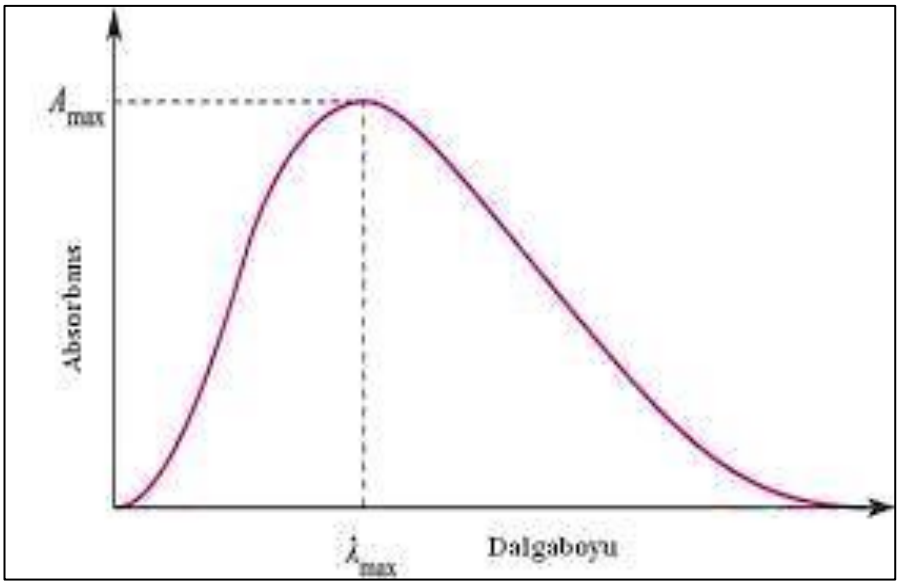
Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalgaboylu ışıma) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, şekil 3.7'de kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği (3.1) ile verilir.

$$\log Io/I = \varepsilon.b.c = A \qquad (3.1)$$



Şekil 3.7: Işığın geçişi.

- I_0: Örnek kabına giren ışık şiddeti, I: Örnek kabını ter keden ışık şiddeti
- ε : Molar absorpsiyon katsayısı (L / mol.cm)
- b: Örnek kabının kalınlığı (cm)
- c: Derişim (mol / L), A: Absorbans
- Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) (abrorsbsiyon) denir.
- $I / Io = T = 10^{-\varepsilon bc}$
- Absorbans ile geçirgenlik arasında.
- A = - log T = 2 – log % T bağıntısı vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır. Bu bağıntının grafiksel gösterimi şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8: Absorbsiyon – dalga boyu eğrisi.

3.2. Metod

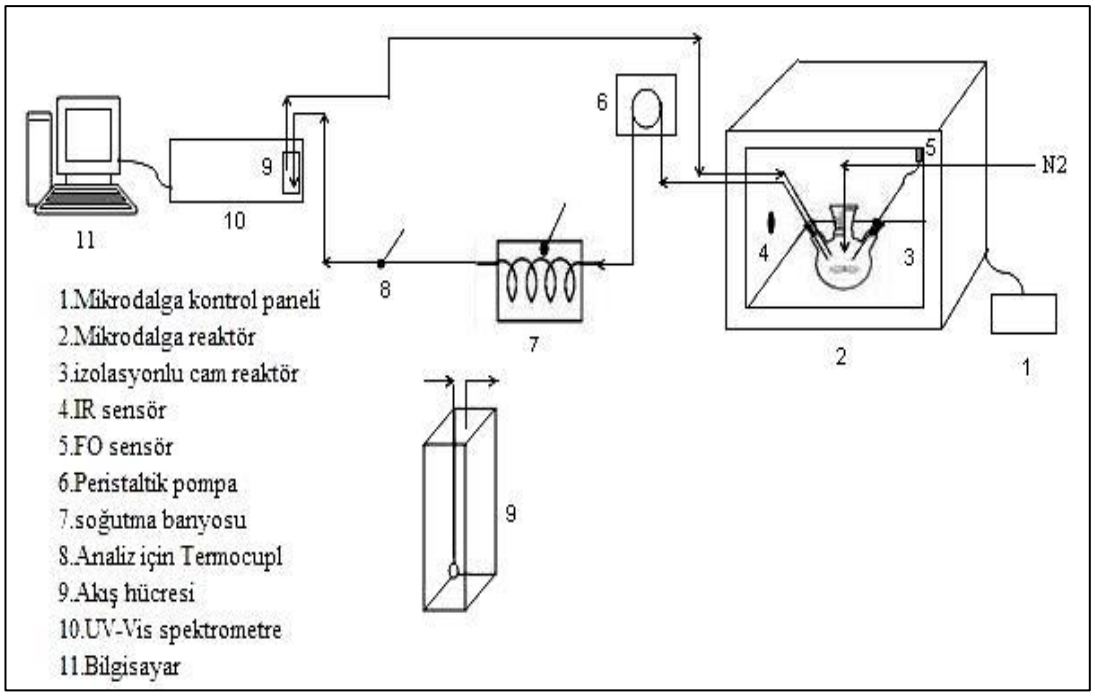
3.2.1. Genel İşlemler

Sodyum perborat tetrahidratın bozunma reaksiyonları sırasında reaktiflerin, havanın oksijen ve neminden etkilenmemesi için reaksiyon süreci azot (inert ortam) atmosferde sürdürüldü. Yapılan deneylerde destile su cihazında destilenen su ve orjinal ambalajında alınan kimyasal kullanıldı. Deneyler süresince kullanılan tüm sıcaklık sensörleri ve termokupllar kalibreli bir başka termokupl (Testo-915-1) ile her denemeden önce test edildi.

3.2.2. On-line Mikrodalga Deney Sistemi

Farklı bir kimyasal maddenin mikrodalga destekli bozunma reaksiyonu daha önceki çalışmalar için kurulan on-line reaksiyon sisteminde [Ergan and Bayramoğlu, 2011] incelenmiştir. Bu çalışmada analizin yapılacağı cihaz ile mikrodalga içine yerleştirilen reaktör arasında bağlantı kurulmuştur. Kurulan bu on-line mikrodalga reaksiyon sisteminin akış şeması ve sistem aparatları şekil 3.9'da gösterilmiştir [Ergan and Bayramoğlu, 2011]. Sistemde mikrodalga içine yerleştirilen 250 ml hacmindeki 3 boyunlu reaktörü analiz cihazına bağlayan teflon kapiler hortumlar kullanıldı. Bağlantı hatları, ölü hacmin artmaması için mümkün olduğu kadar kısa tutuldu ve analiz cihazına gelmeden önce soğutma banyosundan geçirilerek sıcaklık oda sıcaklığına düşürülerek ölçümler yapıldı. Aynı sistem daha sonra termal (geleneksel) yöntem için tekrar tasarlandı.

Sisteme, analiz cihazı olarak UV-vis spektrofotometre cihazı eklendi. İzotermal çalışma için kurulan sistemde, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, reaksiyon çözeltisinin devridaim yapılması ile bir yandan on-line analiz yapılırken diğer yandan sistem dışına soğutma ile alınan enerjiyi karşılamak üzere mikrodalga enerjisinin sürekli uygulanması sağlanmıştır. Daha sonra, kurulan bu deney sistemi, bütün reaksiyonlar ve deney şartları için revize edilmiştir.



Şekil 3.9: On-line mikrodalga deney sistemi.

3.2.3. Deneysel Prosedür

4.007 gr sodyumperborat tetra hidrat destile su ile seyretilip 0,25 mmol 'luk sulu çözeltisi hazırlandı. 200 ml çözelti 250 ml hacminde 3 boyunlu, teflon ve cam yünü ile izole edilmiş cam bir reaktörde alındı. Çözeltinin sıcaklığı reaktor içine yerleştirlen sıcaklık sensörüyle takip edildi. Deneyler 100-350 Watt arasındaki mikrodalga güçlerinde ve 70-95 ^{0}C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirildi. Reaksiyon başlamadan önce çözeltiye yaklaşık 2 dakika boyunca azot gazı verilerek serbest oksijenlerin uzaklaştırılması sağlandı.

- MW ısıtma:

  İzole cam reaktör Şekil 3.10'da gösterildiği gibi mikrodalga cihazının içine yerleştirildi.

- Termal ısıtma:

  İzole cam reactor termal ısıtmalı su banyosuna daldırıldı.

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi izole reaktor kullanıldığından ve IR sensor sadece yüzeyden transfer olan ısının sıcaklığını ölçeceğinden, MW ortamında reaksiyon sıcaklığını ölçmek için yalnızca FO sensor kullanıldı.

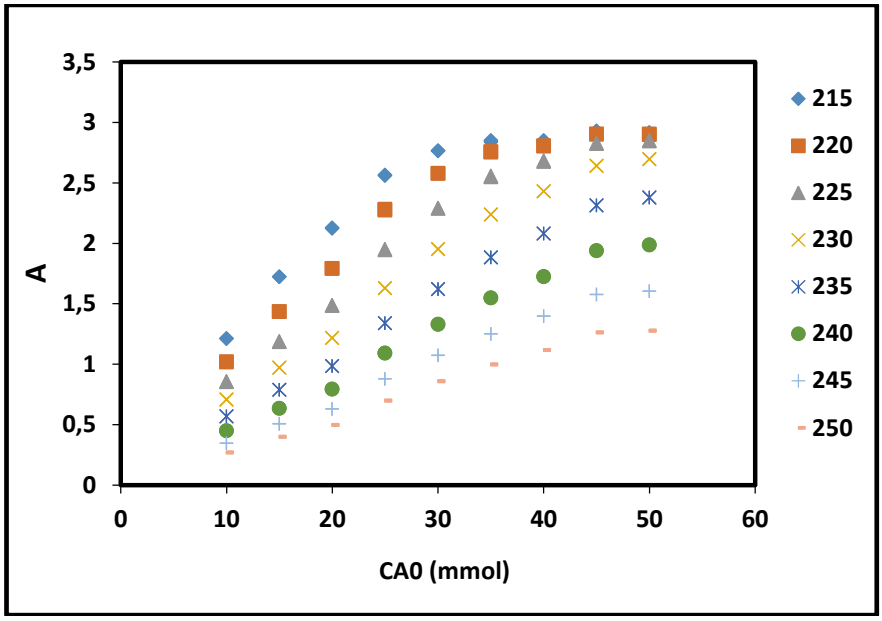
Şekil 3.10**:** İzole cam reaktörün resmi.

3.2.4. Sodyumperborat tetrahidratın Bozunma Kinetiğinin On-line Takibi

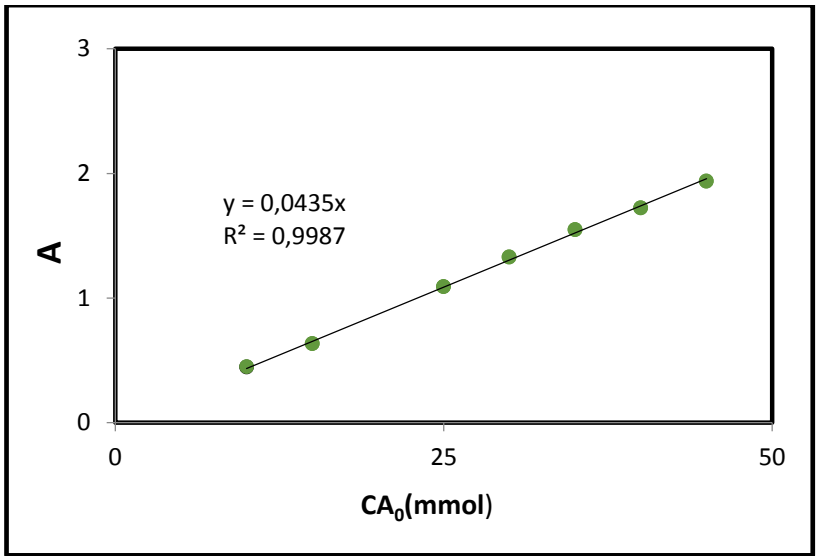
Çalışmanın başında sodyum perborat tetrahidratın aktif oksijen içermesinden dolayı sudaki çözeltisinde bulunan peroksit anyonunun, hidrojen peroksitin aynı şartlarda hazırlanan çözeltisi içinde bulunan peroksit anyonu ile absorbans değeri karşılaştırılarak sodyum perborat tetrahidrat bileşiğindeki peroksit anyonunun varlığı doğrulanmak istendi. Bu amaçla analitik saflıktaki sodium perborat tetrahidratın ve hidrojen peroksitin 0.25 mmol'luk çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin UV-Vis cihazında 190-260 nm dalga boyu arasında absorbans değerleri ölçüldü. Tarama sonunda peroksit ve perborata ait absorbans ve dalga boyu arasında UV cihazında şekil 3.11'de gösterilen bir absorbans eğrisi çizildi. Bu eğrilere göre, 197–240 nm arasında maksimum pik verdiği belirlenen perboratın sekiz farklı dalga boyunda ve destile su ile hazırlanan 0.25–8 mmol arası yedi farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin absorbansları bu aralıkta ölçüldü. Her dalga boyunda alınan ölçüm verilerinden, başlangıç konsantrasyonu (CA_0) ile absorbans (A) değerleri arasında şekil 3.12'de gösterilen kalibrasyon eğrileri çizildi. Çizilen bu kalibrasyon

eğrilerinden en yüksek R^2 sahip kalibrasyon eğrisi şekil 3.13'de gösterildiği gibi 215 nm alındı bu yüzden 215 nm dalga boyu analiz dalga boyu olarak kabul edildi.

Şekil 3.11: Hidrojen peroksit ve sodyum perborat'ın UV spektrumları.



Şekil 3.12: Farklı derişimlerdeki sodyum perborat tetrahidratın farklı dalga boylarındaki kalibrasyon eğrileri.

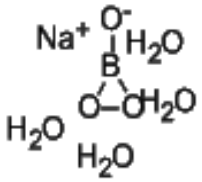


Şekil 3.13: 215 nm dalgaboyundaki kalibrasyon eğrisi.

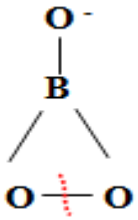
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 $NaBO_3\,4H_2O$ ‘ın Bozunma Reaksiyonları

Yapılan literatür çalışmalarında $NaBO_3{\cdot}4H_2O(s)$ ‘ın sulu çözeltisindeki termal bozunma reaksiyonunun 1. mertebe hız denklemine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu tez kapsamında yapılan deneylerden elde edilen veriler, literatür bilgileri ile uyumlu olarak mikro dalga ve termal reaksiyonları 1.mertebe hız denklemi olarak göstermektedir. Sodyum perborat tetrahidrat sulu çözeltisini eşitlik 4.1’ de, gösterilmiştir.



$$NaBO_34H_2O(s) \longrightarrow Na^+ + [BO_3]^- \qquad (4.1)$$



$$[\,BO_3\,]^- \longrightarrow [BO_2]^- + 1/2\ O_2 \qquad (4.2)$$

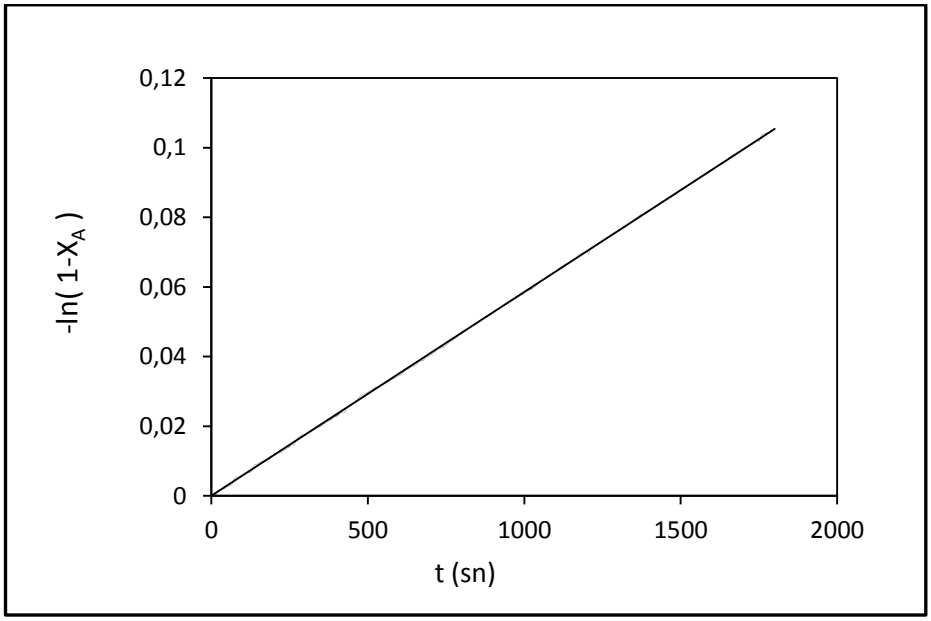
[BO3]- konsantrasyonunda meydana gelen değişim 4.2 nolu eşitlik ve 4.3 nolu denklem ile ifade edilmiştir.

$$-\ln(1-X_A) = k.t \qquad (4.3)$$

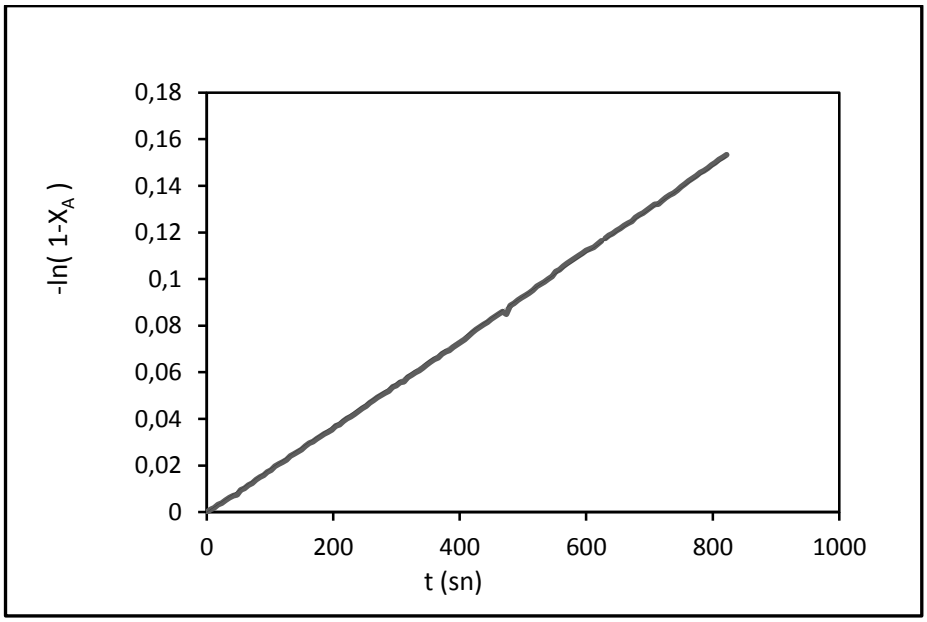
Burada; k: hız sabiti (s^{-1}), t: reaksiyon süresi (kalış süresi) (s) dir.

Bu eşitliğe göre, sıcaklığın 84°C olduğu termal reaksiyon şartları ve sıcaklığın 85,11°C, MW gücünün 0.393 $kWdm^{-3}$ olduğu mikrodalga ortamında $[BO_3]^-$ ‘ın bozunma deneylerinde hesaplanan 1. mertebe hız denklemlerine ait kinetik eğri şekil 4.1 ve şekil 4.2 ’de örnek olarak gösterilmiştir. Farklı sıcaklık değerleri için

yapılan deneylere ait kinetik eğriler ayrı ayrı çizilerek, eğrilerin eğimlerinden hız sabitlerinin (k) sayısal değerleri, yüksek R^2 değerleri temel alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1: $[BO_3]^-$ 'ın birinci mertebe kinetik eğrisi. (termal).



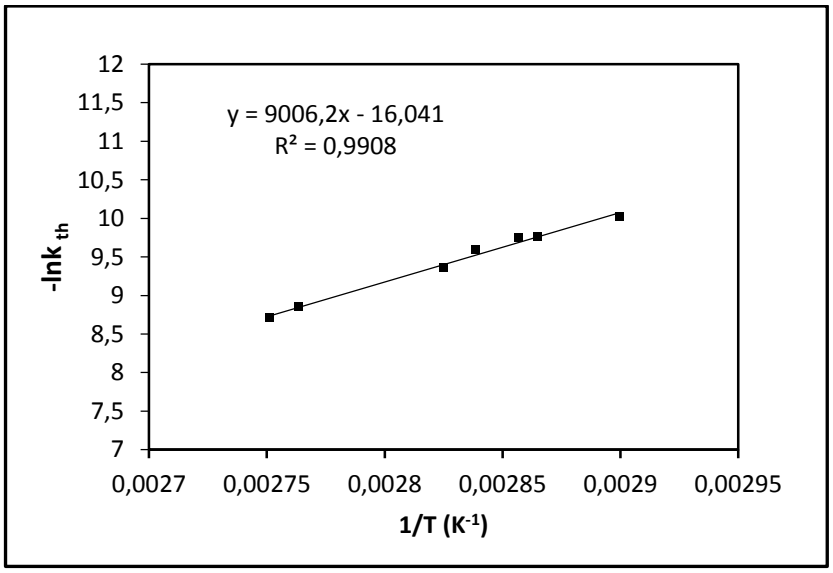
Şekil 4.2: $[BO_3]^-$ 'ın birinci mertebe kinetik eğrisi. (mikro dalga).

4.1.1. Termal Yöntem

Yedi farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonucunda bulunan reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius denklemine göre grafiği çizildi. Grafiğe göre aktivasyon enerjisi (Ea) 74,9 $kJmol^{-1}$ ve frekans faktörü (k_0) $9,26x10^6$ bulunmuştur.

Tablo 4.1: Farklı sıcaklıklarda termal kinetik sabitler.

T (°C)	T (K)	1/T (K-1)	$k_{th}(s^{-1})$	$(-lnk_{th})$	R^2	k_{th} teorik	Fark	% Reel hata
71,7	344,9	0,002899812	4,43E-05	10,02543	0,999	4,21076E-05	2,15E-06	4,9
75,9	349,1	0,002864919	5,81E-05	9,754034	0,998	5,7655E-05	4,05E-07	0,7
76,9	350,1	0,002856735	5,86E-05	9,744264	0,999	6,20652E-05	3,44E-06	5,9
79,1	352,3	0,002838893	6,83E-05	9,591308	0,999	7,28843E-05	4,56E-06	6,7
80,8	354,0	0,002825258	8,67E-05	9,352711	0,999	8,24073E-05	4,32E-06	5,0
88,7	361,9	0,002763576	1,43E-04	8,855467	0,999	0,000143623	1,02E-06	0,7
90,3	363,5	0,00275141	1,64E-04	8,715035	0,999	0,000160254	3,85E-06	2,3



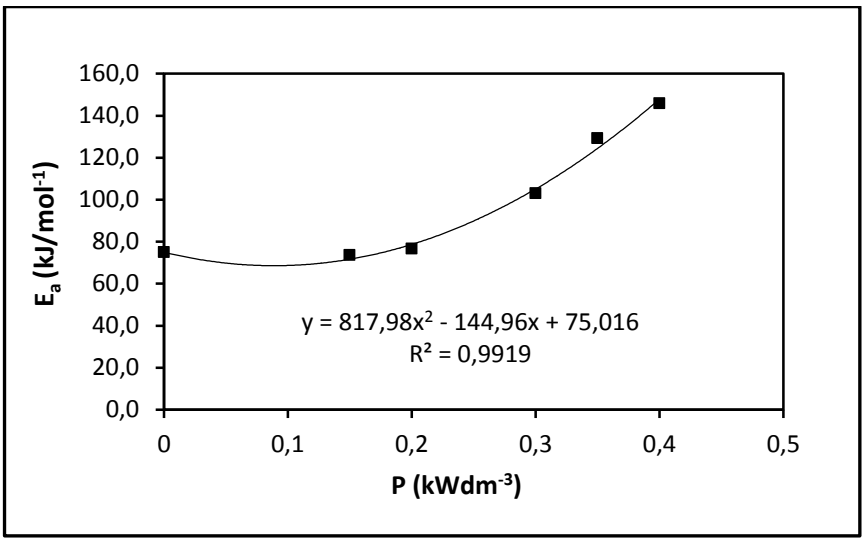
Şekil 4.3: $[BO_3]^-$ 'ın bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği.

4.1.2. Mikro Dalga Isıtma

MW destekli ısıtma yönteminde, tekrar denemeleriyle birlikte 0.14-0.52 $kWdm^{-3}$ arası on sekiz farklı güç değerinde ve 72-90 °C arası 12 farklı sıcaklıkta toplam 35 bozunma reaksiyonu yapılmıştır. Çalışmada, sabit mikrodalga güç değerleri için değişken sıcaklıklarda çizilen Arrhenius grafiklerinin eğimlerinden Ea ve k_0 değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.3: Farklı mikrodalga güçlerinde kinetik sabitler.

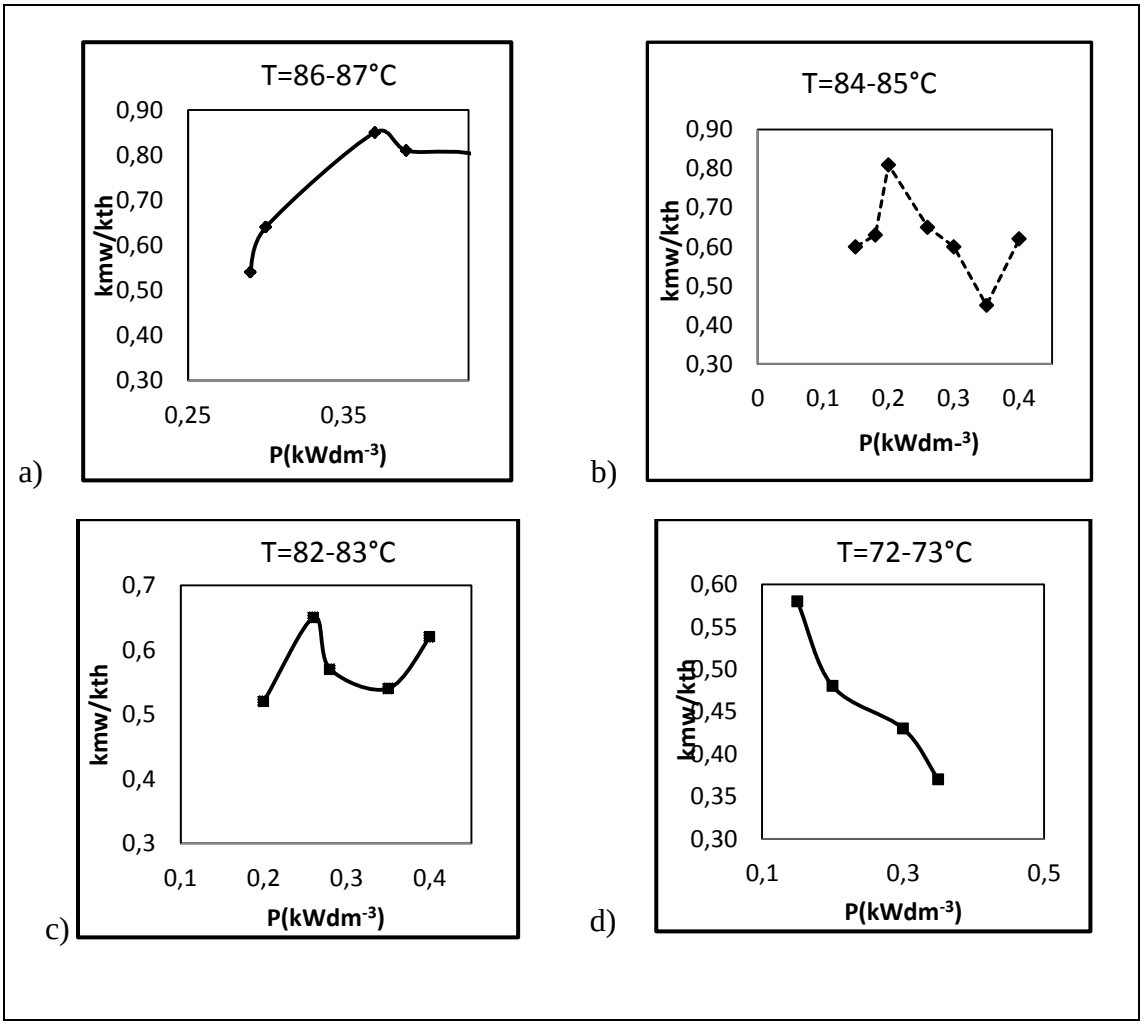
P ($kWdm^{-3}$)	**E_a(kJ/mol^{-1})**	**k_0 (s^{-1})**	**R^2**	**$k_{0,mw}/k_{0,th}$**	**$E_{a,mw}/E_{a,th}$**
0	74,9	9,26E+06	0,9908	1,0E+00	1
0,15	73,6	3,19E+06	0,9348	3,4E-01	0,98
0,2	76,6	1,03E+07	0,9922	1,1E+00	1,02
0,3	102,9	7,09E+10	0,9991	7,7E+03	1,37
0,35	129,1	5,37E+14	0,9890	5,8E+07	1,72
0,4	145,9	1,58E+17	0,8968	1,7E+10	1,95



Şekil 4.4: $[BO_3]^-$ ‘ın bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin mikrodalga gücü ile değişimi.

Farklı güç ve sıcaklıkta yapılan MW denemelerinden elde edilen hız sabitleri oranları ile proses değişkenleri (P ve T) arasındaki ilişki şekil 4.5'deki grafiklerde gösterilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi, hız sabitinin MW gücüne bağımlılığı belirgin bir boyuttadır. Bu nedenle, başlangıç için hem Ea hem de k_0, MW gücünün bir fonksiyonu olarak düşünülmüştür.

Termal ve mikro dalga yönteminden elde edilen sonuçlar şağıdaki grafiklerde karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.5: Mikrodalga gücünün a) 86-87, b) 84-85, c) 82-83 ve d) 72-73 sıcaklıklarında k_{mw} / k_{th} oranı üzerine etkisi.

Deneylerde MW gücünün reaksiyon kinetiğine etkisi, sistemde sabit sıcaklık ve sabit, kesintisiz MW gücü sağlanmaya çalışılarak, sıcaklıktan bağımsız olarak MW gücüne karşı hız sabitinin değişimi incelendi. MW ve termal ısıtma yöntemlerine ait hız sabitlerinin oranının (k_{mw} / k_{th}), MW enerjisinin reaksiyon kinetiği üzerine etkisi görüldü.

Şekil 4.5 ‘ de görüldüğü üzere;

- 75 °C’den düşük sıcaklıklarda k_{mw}/k_{th} oranı en fazla 0.58 iken, sıcaklık artıkça oranın sayısal değerinin genelde artığı görüldü. Bu çalışmada en yüksek oran 87°C ’de yapılan reaksiyonda 0.85 olarak elde edilmiştir.
- 72 - 73 °C sıcaklıklarda yüksek mikrodalga gücünün hız sabitleri oranını düşürdüğü, güç artıkça MW yöntem reaksiyon hız sabitinin termal yönteme göre azaldığı görüldü. Bu durum düşük sıcaklıklarda yükek mikrodalga gücüne ihtiyac olmadığını bilakis reaksiyonunu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.
- 86 - 87 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarında mikrodalga gücü, hız sabitlerinin oranını ters parabolik oarak etkilemiştir. Yüksek sıcaklıklarda optimum mikrodalga sıcaklığı görülmüştür.

5. SONUÇLAR

MW ısıtmanın kimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine etkisini araştırmak üzere, MW gücünü ve reaksiyon sıcaklığını aynı anda birbirinden bağımsız olarak kontrol ederek sabit tutmayı sağlayan bir deneysel sistem tasarlandı. Bu sistem, karakteristik özellikleri açıısndan şimdiye kadar tasarlanan ve çalışması yapılan sistemlerden önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar şu şekilde özetlenebilir:

- Reaksiyon on-line olarak UV-spektroskopi yöntemiyle izlendi.
- Sıcaklık, yüksek hassasiyetli sensörlerle (FO ve IR sensör) kontrol edildi.
- Kinetik çalışma deney sisteminde izotermal şartlar sağlanarak gerçekleştirildi.
- Reaksiyon boyunca sabit güçte mikrodalga ışımasının reaksiyon ortamına gönderilmesi sağlandı.

Bu çalışma, MW enerjisinin kimyasal reaksiyonların kinetiği üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Deneyler, MW enerjisinin perborat'ın sulu çözeltideki bozunma reaksiyon mertebesini ve mekanizmasını etkilemediğini, buna karşılık aktivasyon enerjisini ve frekans çarpanını etkilediği ve bunun sonucunda hız sabitinin mikrodalga gücünün fonksiyonu olarak arttığını gösterdi. Sodyum perboratın 0,25 mmolarlık sulu çözeltisinin 85 °C den yüksek sıçalıklarda gerçekleşen bozunmalarda elde edilebilecek en yüksek reaksiyon hızı için önerilen optimum mikrodalga gücü 0,4 $kWdm^{-3}$ ' dür. 72 - 73 °C gibi düşük sıcaklıklarda yüksek mikrodalga gücünün reaksiyonu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Adnadjevic B.K., Jovanovic J.D., (2012), "A comparative kinetics study on the isothermal heterogeneous acid-catalyzed hydrolysis of sucrose under conventional and microwave heating", Journal of Molecular Catalysis, 356, 70–77.

Baghurst D.R., Michael D., Mingos P., (1992), "Superheating Effect Associated with Microwave Dielectric Heating", Journal Chemical Society Commun, 674, 80-85

Bal C., Mete F., (2011), "Konveksiyonel ve Mikrodalga Fırınların Isıl Analizi", Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

Bayça U., S., Köseoğlu K., Batar T., (2004), "Bor Mineral ve Bileşiklerinin Endüstride Başlıca Kullanım Alanları", Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 2, 2.

Bessell M.S., (1990), "Standard Photometric Systems", Annual Review of Astronomy and Astrophysics, 43, 293.

Collins M. J., (2001), "Drug Discovery at the Speed of light", R&D Magazine, 43, 57-59.

Costa C., Santos ,V.H.S., Araujo , P.H.H., Sayer, C., Santos, A.F., Fortuny, M., (2009), " Microwave-assisted Rapid Decomposition of Persulfate", Europan Polymer Journal, 45, 2011.

Çavuş M., (2010), "Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Isıng Modeli" Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Demir H., (2011), "Thermal decomposition kinetics of sodium perborate tetrahydrate to sodium metaborate by using model-fitting and model-free methods" Department of Chemical Engineering, Siirt University, Engineering Faculty.

Erdem T., (2007), "Ozonlu Su İle Yıkanan Kırmızı Pul Biberin Mikrodalga Enerjisi İle Kurutulması", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Ergan B.T, (2013), "Mikrodalga Destekli Proseslerin Kinetik-Mekanistik-Termodinamik Modellenmesi Ve Analizi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Ergan B.T., Bayramoğlu, M., (2011), "Kinetic Approach for Investigating the "Microwave Effect Decomposition of Aqueous Potassium Persulfate", Chemical. Resourch, 50, 6629–6637.

Eymir Ç., Okur H., (2005), "Dehydration of ulexite by microwave heating", Thermochimica Acta, 428, 125–129.

Ferguson D., (2000), “The Basic of Microwave Heating for Organic Synthesis”, R&D Magazine, 42, 10, 689.

Gümüşderelioğlu M., Kaynak G., (2012), “Mikrodalgalar ve Uygulamaları” Bilim ve Teknik Dergisi, 536, 38-42

He W.D., Pan C.Y., Lu T., (2001), “Soapless Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate through Microwave Heating”, Journal Applied Polymer Science, 80, 2455.

Hedreul C., Galy J., Dupuy J., Delmotte M., More C., (1998), “Kinetics Modeling of a Modified Epoxy–Amine Formulation Cured by Thermal and Microwave Energy”, Journal Applied Polymer Science, 68, 543.

Hernandez-Meza J.J., Jaramillo-Soto G., Garcia-Moran P. R., Palacios-Alquisira J., Vivaldo-Lima E., (2009), “Modeling of Polymerization Kinetics and Molecular Weight Development in the Microwave-Activated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene”, Macromolecular Reactions Engineering, 3, 101.

Hoz A., Ortis A. D., Moreno A., Langa F., (2000), “Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions: Methods and Applications”, Europion Journal Organic Chemistry, 20, 3659.

Kappe C.O., Stadler A., (2005), “Microwave Theory”, in Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, 9-28.

Konak Ü.İ, Certel M., Helhel S., (2009), “Gıda Sanayisinde Mikrodalga Uygulamaları “Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4 (3), 20-31.

Köroğlu H.J,, Kocakuşak S., Akçay K., Tolun R., (2003), “Akışkan Yatakta Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi” Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5-1.

Kuhnert N., (2002), “Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis–Are There Any Nonthermal Microwave Effects? Angew”, Chemical. Intertanional, 41, 1863.

Kuşlu S., (2001), “Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması”, Doktora Tez Çalışması, Atatürk Üniversitesi.

Kuşlu S., Bayramoğlu M., (2002), “Mikrodalgalar İle Materyaller Arasındaki Termal Olan Ve Olmayan Etkileşimlerin İncelenmesi Ve Mikrodalga Kimyası” Journal Of Engineering Sciences, 8, 395-405.

Kuşlu S., 82001), Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tez Çalışması, Atatürk Üniversitesi.

Kutbay I., Kuşkonmaz N., (2004), “Mikrodalga Isıtmanın Seramik Üretiminde Kullanımı”, Metalurji, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı, 137, 52-56.

Li H., Liao L., Liu L., (2007), “Kinetic Investigation into the Non-Thermal Microwave Effect on the Ring-Opening Polymerization of e-Caprolactone”, Macromoleculer Rapid Comm, 28, 411.

Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J., (2001), “Microwave-assisted Organic Synthesis-A review”, Tetrahedron Letters, 57, 922.

Lin C.C., Guo G.L., Tsai T.L.A., (2009), “Bi-Order Kinetic Model for Poly(methylmethacrylate) Decomposition in HNO3 Using Microwave Irradiation”, AIChE Journal, 55, 8, 2150.

Loupy A., (2004), “Solvent-free Microwave Organic Synthesis as an Efficient Procedure for Green Chemistry”,C. R. Chimie Journal, 7, 103.

Mehdizadeh S.N., Eskicioglu C., Bobowski J., Johnson T., (2013), “Conductive heating and microwave hydrolysis under identical heating profiles for advanced anaerobic digestion of municipal sludge.” Water Research, 47, 14, 5040–5051.

Perreux L., Loupy A.A., (2001), “Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations”, Tetrahedron, 57, 45, 9199.

Soyer A., Kolsarıcı N., (1993), “ Mikrodalga Fırında Pişirmenin Etlerin Kalite Özelliklerine Etkisi”, Gıda Dergisi, 18, 35-43.

Şahin E., (2009), “Fenolün Mikrodalga Reaktörde Nitrolanma Kinetiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Taylor M., Atri B.S., Minhas S., Bisht P., (2005), “Developments in Microwave Chemistry”, Royal Society of Chemistry, Evalueserve, UK.

Türk H., (1999), "Kimyasal Reaksiyonlarda Hız", Kimya, Ed. L. Zor, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 131-152.

Wragg D.S., Byrne P.J., Giriat G., Ouay B.L., Gyepes R., Harrison A., Whittaker A.G., Morris R.E., (2009), “In Situ Comparison of Isothermal Kinetics under Microwave and Conventional Heating”, J. Physical Chemistry, 113, 20553.

Yıldırım M., (2012) , “Elektromanyetik Dalgalar”, Türkiye Bilim ve Teknik Dergisi, 536, 33-35

Zhu X., Chen J., Cheng Z., Lu, J. Zhu J., (2003), “Emulsion Polymerization of Styrene under Pulsed Microwave Irradiation”, Journal Applied Polymer Science, 89, 28.

Web 1, (2012), http://www.logilife.com.tr/Dergi/Sayi13/nasilcalisir.asp, (Erişim Tarihi: 15/10/2012).

Web 2, (2012) http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi125/Sekiller/S2502.jpg, (Erişim Tarihi: 15/09/2012).

Web 3, (2012), http://chemjobber.blogspot.com.tr /2012/09/process-Wednesday continuous-flow.html, (Erişim Tarihi: 15/10/2012).

Web 4, (2012), http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0214579 EN htm, (Erişim Tarihi: 15/11/2012).

Web 5, (2012), http://www.pldesskimya.com.tr/en/urundetay.asp?UrunID=340& GrupID=3, (Erişim Tarihi: 15/11/2012).

Web 6, (2012), http://www.merckmillipore.com/turkey/turkey/chemicals/sodium-perborate-tetrahydrate/MDA_CHEM-106560/p_WJab.s1LDmoAAAEWCuEfVhTl., (Erişim Tarihi: 15/11/2012).

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum'da doğan Şeyda YILMAZ ilköğrenimi Erzurum; orta öğrenimini Kocaeli Kazım Karabekir İlköğretim okulunda, lise öğrenimini ise Kocaeli Neşet Yalçın Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde 2002 yılında tamamladı. Yükseköğrenimini 2003-2008 yıllarında Ankara Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Özel bir şirkette çalışmaktadır.