

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
SİLİKA MİKROKÜRELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORBAN OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Ersin BAŞARAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Şubat 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1401F011**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ersin BAŞARAN'ın "Süperkritik Karbondioksit Ortamında Silika Mikrokürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Olarak Kullanılabilirliği" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.01.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı-Sovadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN
Üye	: Doç. Dr. Ayşe Tansu KOPARAL
Üye	: Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA SİLİKA MİKROKÜRELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

Ersin BAŞARAN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN
2015, 68 sayfa**

Silika mikrokürelerin süperkritik karbondioksit (SCO₂) ortamında sentezi; kataliz, kontrollü ilaç salınımı, ayırma bilimi vb. birçok uygulama alanları için oldukça ilgi çekicidir. Bu nedenle tez çalışmasında SCO₂ ortamında sol-jel yöntemi ile silika mikrokürelere sentezlenerek kullanılabilirliği araştırılmıştır. SCO₂ ortamında silika mikroküre sentezine yardımcı çözücünün türü ve oranı, akış hızı, sıcaklık, basınç ve zamanın etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre silika mikrokürelerin sentezi için en uygun koşulların 150 bar, 80 °C ve 2,5 mL dk⁻¹ CO₂ akış hızı olduğu bulunmuştur. Sentezlenen mikroküreler; taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer Emmett Teller (BET) yüzey alanı analizi, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları kırınımı (XRD) ve Dinamik Işık Saçılımı (DLS) gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen silika mikrokürelerin yüzey yükü zeta potansiyel ölçümlerinden belirlenmiştir. Sentezlenen silika mikrokürelerin Pb(II) ve Cu(II) ağır metal iyonları ile C.I. Asit Mavisi 260 (AM260) ve C.I. Reaktif Mavisi 19 (RM19) boyarmaddelerinin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silika, Süperkritik CO₂, Mikroküre, Adsorpsiyon, Kirlilik Giderimi

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF SILICA MICROSPHERES IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE, ITS CHARACTERIZATION AND USEBILITY AS
AN ADSORBENT****Ersin BAŞARAN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN
2015, 68 pages**

Synthesis of silica microspheres in supercritical carbon dioxide (SCO₂) medium is very attractive for a wide range of the applications such as catalysis, controlled drug release and separation science. In this research, silica microspheres were directly synthesized in SCO₂ by using sol-gel method for the usability of them in this thesis. The effects of co-solvent type and its ratio, flow rate, temperature, pressure and operation time on the synthesis of silica microspheres in SCO₂ were investigated. The results indicate that the optimum conditions for the synthesis of silica microspheres were determined as 150 bar, 80 °C and 2.5 mL min⁻¹ of CO₂ flow rate. The synthesized microspheres were characterized by a several techniques including Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer Emmett Teller (BET) surface area analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and Dynamic Light Scattering (DLS). The surface charges of synthesized silica microspheres were also determined by zeta potential measurements. The usability of the synthesized silica microspheres as an adsorbent was investigated for the removal of Pb(II) and Cu(II) heavy metal ions and C.I. Acid Blue 260 (AM260) and C.I. Reactive Blue 19 (RM19) dyes from aqueous solutions.

Keywords: Silica, Supercritical CO₂, Microsphere, Adsorption, Removal of Pollutant

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, bana yol gösteren, bu tezin deneysel çalışmaları ve yazımı aşamasında tecrübesini, fikirlerini, bilgisini ve ilgisini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen ve bilgi birikimiyle bana katkıda bulunan Hocam Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Deneysel çalışmalar süresince fikirleri ve tecrübesiyle bana yardımcı olan, SEM görüntülerinin ve diğer tüm analiz sonuçlarının elde edilmesinde katkılarını esirgemeyen Hocam Araş. Gör. Dr. Özer GÖK'e,

Tez yazım sürecinde karşılaştığım zorluklarda beni dinleyen ve yardımcı olmaya çalışan lisans/yüksek lisans eğitimim boyunca iyi ki tanımışım dediğim Berna YILMAZ'a, Sezer ÖZENLER'e ve ismini buraya yazamadığım tüm arkadaşlarıma,

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana inanan ve beni destekleyen dedem Mümin BAŞARAN'a,

Ve dünyaya gelmeme vesile olan, bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi olarak her zaman arkamda olan, beni sabırla bekleyen ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim çok kıymetli Anne ve Babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Ersin BAŞARAN

Şubat, 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN	3
2.1. Süperkritik Akışkanların Fizikokimyasal Özellikleri.....	5
2.2. Süperkritik Karbondioksit (SCO ₂)	6
2.3. Süperkritik Akışkanların Kullanıldığı Alanlar	8
2.4. Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon.....	9
2.4.1. RESS yöntemi	10
2.4.2. GAS/SAS, SEDS ve ASES yöntemleri	11
2.4.3. PGSS yöntemi	14
2.5. SKA Ortamında Silika Mikroküre Sentezini Etkileyen Faktörler.....	15
2.5.1. Kullanılan akışkan türü.....	15
2.5.2. Basınç	16
2.5.3. Sıcaklık	16
2.5.4. Yardımcı çözücü türü ve miktarı	16
2.5.5. Akış hızı.....	17
2.5.6. Zaman	17
3. METAL OKSİTLER	18
3.1. Silisyum Dioksit	19
3.2. Silikanın Yapısal Özellikleri	21
3.3. Silikanın Yüzey Özellikleri	23
3.3.1. Silika yüzeyindeki hidroksil grupları	23

3.3.2. Dehidrasyon ve dehidroksilasyon.....	25
3.3.3. Hidroksilasyon ve hidrasyon	26
3.4. Silikanın Morfolojisi	26
3.5. Adsorban Olarak Silika	28
4. LİTERATÜR ÖZETİ	30
5. MATERYAL VE YÖNTEM	35
5.1. Materyal.....	35
5.2. Yöntem	36
5.2.1. Silika mikrokürelerin hazırlanması	36
5.2.2. Silika mikroküre oluşumuna etki eden faktörler	37
5.2.3. Karakterizasyon çalışmaları	38
5.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
6.1. Silika Mikrokürelerin Sentezi	41
6.2. Mikroküre Oluşumunu Etkileyen Faktörler	43
6.2.1. Yardımcı çözücü türü	43
6.2.2. Yardımcı çözücü oranı	44
6.2.3. Akış hızı.....	46
6.2.4. Basınç	48
6.2.5. Sıcaklık	49
6.2.6. Reaksiyon süresi.....	50
6.3. Silika Mikrokürelerin Karakterizasyonu	51
6.3.1. SEM/EDX analizi	52
6.3.2. Yüzey alanı analizi	52
6.3.3. FTIR analizi.....	53
6.3.4. XRD analizi.....	55
6.3.5. Zeta potansiyeli ölçümleri	55
6.4. Adsorpsiyon Sonuçları	56
6.5. Sonuç.....	60
KAYNAKLAR	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Saf karbondioksite ait faz diyagramı	3
2.2. Süperkritik akışkan fazın oluşumu	4
2.3. RESS sisteminin şematik görünümü	11
2.4. SAS sisteminin şematik görünümü	12
2.5. SEDS sisteminin şematik görünümü	13
2.6. ASES sisteminin şematik görünümü	14
2.7. PGSS sisteminin şematik görünümü	15
3.1. Mikro veya daha küçük boyutta üretilen tozların yüzdeleri	18
3.2. Silikanın polimorfik formları	20
3.3. TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları	21
3.4. SiO ₄ tetrahedral yapısı	21
3.5. Si-O-Si bağ açısının şematik görünümü	23
3.6. Silanol gruplarının yapısal gösterimi: a) Silanol grubu, b) Silandiol grubu ve c) Silantriol grubu	24
3.7. Silanol gruplarının düzenlenmesi: a) İzole edilmiş (serbest), b) Visinal (komşu), c) Geminal ve d) Hidrojen bağı ile su molekülüne bağlanmış silanoller	25
3.8. Silika üzerine su moleküllerinin adsorpsiyonu	25
3.9. Silika yüzeyindeki dehidrasyon ve dehidroksilasyon	26
3.10. Sentetik silikaların morfolojik yapısı: a) monolit, b) fibre ve c) küre ...	27
5.1. Silika mikrokürelerin sentezinde kullanılan süperkritik akışkan sistemi: 1) CO ₂ tüpü; 2) Şırınga pompa; 3) Sirkülasyonlu soğutucu; 4) Isıtıcı bant; 5) Ekstraksiyon hücresi; 6) Yüksek basınç reaktörü; 7) Karıştırma motoru; 8) Sistem tahliye vanası	36
6.1. Ön denemelerden elde edilen silikaya ait SEM görüntüsü [TEOS:formik asit=1:4 mL; 280 bar, 55 °C, 5 sa]	41
6.2. Yardımcı çözücü diklorometan varlığında sentezlenen silikanın SEM görüntüsü [TEOS:formik asit:yardımcı çözücü= 3:3:11,5 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 150 bar, 80 °C, 5 sa]	42

6.3. Silika mikrokürelerin oluşumuna yardımcı çözücü türünün etkisi: a) etanol, b) aseton c) izopropanol, d) diklorometan ve e) siklo- hekzan [TEOS:formik asit:yardımcı çözücü= 3:3:11,5 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 200 bar, 80 °C, 5 sa]	43
6.4. Silika mikrokürelerin oluşumuna diklorometan miktarının etkisi; a) %1, b) %2, c) %2,5, d) %4 ve e) %5 (v/v) [TEOS:formik asit= 3:3 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 200 bar, 80 °C, 5 sa]	45
6.5. Silika mikrokürelerin oluşumuna CO ₂ akış hızının etkisi; a) 1 mL dk ⁻¹ , b) 2,5 mL dk ⁻¹ , c) 5 mL dk ⁻¹ , d) 7,5 mL dk ⁻¹ ve e) 10 mL dk ⁻¹ [TEOS:formik asit:diklorometan= 3:3:11,5 mL; 200 bar, 80 °C, 5 sa]	47
6.6. Silika mikrokürelerin oluşumuna basıncın etkisi; a)125 bar, b) 150 bar, c) 200 bar ve d) 250 bar [TEOS:formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 80 °C, 5 sa]	48
6.7. Silika mikrokürelerin oluşumuna sıcaklığın etkisi; a) 50 °C, b) 60 °C, c) 70 °C, d) 80 °C, e) 90 °C ve f) 100 °C [TEOS: formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 150 bar, 5 sa]	49
6.8. Silika mikrokürelerin oluşumuna zamanın etkisi; a) 1 sa, b) 2 sa, c) 3 sa, d) 4 sa ve e) 5 sa [TEOS:formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL; 2,5 mL dk ⁻¹ akış hızı, 80 °C, 150 bar]	51
6.9. Silika mikrokürelerinin SEM/EDX spektrumu	52
6.10. N ₂ gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	53
6.11. Silika mikrokürelerine ait FT-IR spektrumu	54
6.12. Silika mikrokürelerine ait XRD spektrumu	55
6.13. Silika mikrokürelerin yüzey yükünün pH ile değişimi	56
6.14. Silika mikroküreler üzerine Pb(II) iyonları adsorpsiyonunun zaman ile değişimi	57
6.15. Silika mikroküreler üzerine AM260 adsorpsiyonunun zaman ile değişimi.....	58
6.16. Pb(II) iyonları adsorplanmış silika mikrokürelere ait SEM/EDX spektrumu	59
6.17. AM260 adsorplanmış silika mikrokürelere ait SEM/EDX spektrumu ..	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Süperkritik akışkanların bazı fizikokimyasal özellikleri	5
2.2. Süperkritik akışkan olarak kullanılabilen bazı maddelere ait T_k ve P_k değerleri	6
2.3. Süperkritik karbondioksitin farklı sıcaklık ve basınçtaki yoğunluk ve viskozite değerleri	8
2.4. Süperkritik akışkan ortamında madde sentezi için geliştirilen bazı özel yöntemler	10
3.1. Bazı kristal ve amorf yapıdaki silikaların 273 K'deki yoğunluk (ρ) değerleri	20
5.1. Kullanılan kimyasallar hakkında genel bilgiler	35
5.2. Silika mikroküreleri oluşumu için incelenen parametreler	37
6.1. Adsorpsiyon sonuçları	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AM260	: Asit Mavisi 260
ASES	: Aerosol çözücü ekstraksiyon sistemi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barret-Joyner-Halenda
EDX	: Enerji Ayırmalı X-Işınları
FTIR	: Fourier Transform Infrared
GAS/SAS	: Gaz/Süperkritik akışkan anti çözücü
PGSS	: Gazla doyurulmuş çözeltiden tanecik oluşumu
pH _{ien}	: İzoelektronik nokta
P _k	: Kritik basınç
RESS	: Süperkritik akışkanların ani genişmesi
RM19	: Reaktif Mavisi 19
SCO ₂	: Süperkritik karbon dioksit
SEDS	: Süperkritik akışkanlarla dağılımı yükseltilmiş çözelti
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SKA	: Süperkritik Akışkan
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetilortosilikat
T _k	: Kritik sıcaklık
UV-vis	: Ultraviyole görünür
XRD	: X-ışınları kırınımı
XRF	: X-ışınları floresans
q	: Adsorplanan madde miktarı (mg g ⁻¹)

1. GİRİŞ

Kimya sanayi endüstriyel ürünlerin üretiminde sektörlere hammadde veya araürün sağlayarak toplumsal gelişime katkıda bulunmaktadır. Bu süreçte kullanılan çoğu kimyasal maddenin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri, endüstriyel faaliyetlerdeki artış ile birlikte artmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan araştırmalar, endüstride kullanılan kimyasal maddeler ve süreçlerin çevre dostu ortamlardaki kullanılabilirlikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların bir sonucu olarak 1990'lı yıllarda "yeşil kimya" adıyla yeni bir yaklaşım ortaya çıkmıştır. Yeşil kimya, tüm sanayi kollarında kullanılan kimyasal işlemler ile kimyasal maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine olan zararlı etkilerinin önlenmesini amaçlamaktadır. Başka bir deyişle yeşil kimya, çevresel bir problem için çözüm aramak yerine, problem oluşturmayan yöntemlerin geliştirilmesini hedeflemektedir (Gerçek, 2012).

Kimyasal işlemlerde oldukça fazla miktarlarda kullanılan organik çözücüler, çevre kirliliğinin önemli nedenleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle yeşil kimyanın amaçlarından birisi de bu organik çözücülere alternatif, çevre ile dost çözücüler bulunması veya bunların kullanım miktarlarının en aza indirilmesidir. Bu noktada süperkritik akışkan (SKA)'lar ve bunların kullanıldığı teknolojiler oldukça dikkat çekicidir. Ayrıca SKA'ların düşük viskozite ve yüksek difüzyon, çözme gücünün kontrol edilebilmesi gibi sahip olduğu özellikler bu teknolojinin en önemli avantajlarıdır. Süperkritik karbondioksit (SCO₂), ucuz olması, kolay bulanabilmesi, toksik olmaması ve kritik parametrelerinin düşük olması gibi nedenlerden dolayı en fazla tercih edilen SKA'dır (Candemir, 2009; Özcan ve Özcan, 2005).

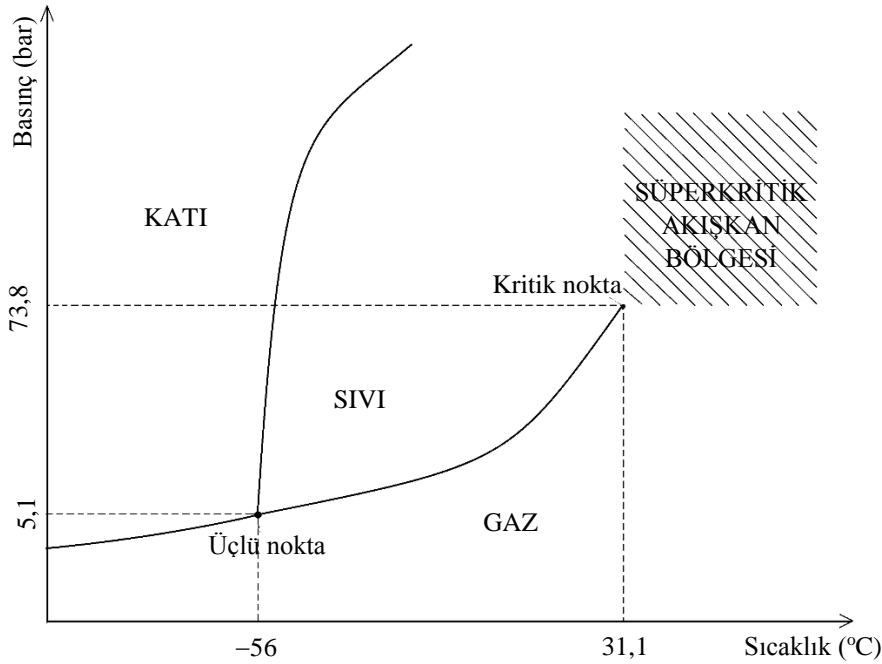
Mikroküre yapıları metal oksitler, günümüzde farklı birçok uygulama alanına sahip malzemelerdendir. Bu malzemelerin kullanıldığı bazı uygulama alanları; kromatografi, kontrollü ilaç salınımı, ürün kapsüllenmesi, sensörler, katalizör üretimi, atıksuların arıtımı vb. şeklinde sıralanabilir. Son yıllarda bu alanlardaki nitelikli malzeme arayışı, yapılan çalışmaların sayısında da önemli artışa neden olmuştur. Bu bakımdan metal oksitlerin sentezi oldukça önemlidir ve sentezde en çok kullanılan yöntemlerden biri sol-jeldir (Sui ve Charpentier, 2012).

Ancak bu yöntem ile elde edilen malzemenin morfolojisi ve boyutu kontrol edilememektedir. Bu açıdan bakıldığında, bu tür özelliklerin kontrol edilebilmesine izin veren çevre dostu SKA'ların kullanıldığı süperkritik akışkan teknolojisi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları temeline dayalı sol-jel yöntemi kullanılarak silika mikrokürelerin SCO_2 ortamında sentezi gerçekleştirilmiştir. Silika mikrokürelerin sentezine etki eden; yardımcı çözücü türü ve miktarı, CO_2 akış hızı, basınç, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi faktörler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen silika mikrokürelerin çevre kirliliğine neden olan bazı ağır metal iyonları [Pb(II) ve Cu(II)] ve boyarmaddelerin (Asit Mavisi 260 ve reaktif mavisi 19) sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği de incelenmiştir.

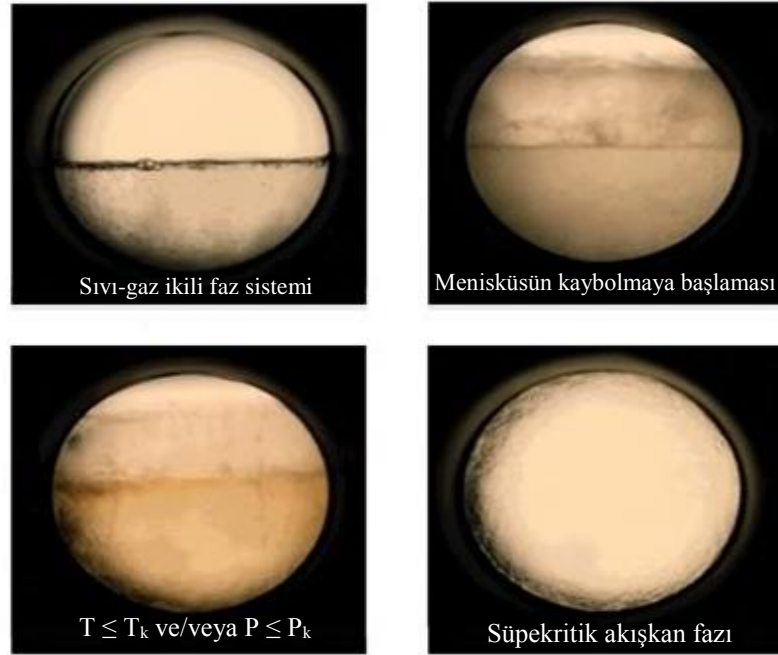
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN

Madde genellikle katı, sıvı ve gaz hali olmak üzere üç farklı halde bulunabilmektedir. Maddenin yüksek enerjili hallerinden biri olan *süperkritik akışkan* (SKA), bir element, bileşik veya karışımın sahip olduğu sıcaklık ve basıncın, kritik sıcaklık (T_k) ve kritik basıncının (P_k) üzerinde olduğunda gözlenen özel bir fazdır (McNaught, 1997). Her maddenin kendine özgü bir T_k ve P_k değeri vardır. Bir maddenin T_k değeri o maddenin basınçtan bağımsız olarak sıvı fazda bulunabileceği en yüksek sıcaklık değeridir. P_k değeri ise maddenin T_k değerindeki buhar basıncıdır. Şekil 2.1'de karbondioksitin faz diyagramı gösterilmektedir. Şekilde belirtilen kritik nokta, maddenin gaz ve sıvı hallerinin bir arada bulunabileceği en yüksek sıcaklık ve basınca karşılık gelmektedir. Üçlü nokta ise maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinin bir arada bulunabileceği basınç ve sıcaklık değerini göstermektedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buharlaşma eğrisi olarak adlandırılır. Buharlaşma eğrisi üzerindeki bölgede madde sıvı, eğrinin altında gaz ve eğrinin üzerinde ise her iki fazda da bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Saf karbondioksit için faz diyagramı

Şekil 2.2’de iki fazlı bir sistemden kritik noktaya doğru gidilirken saf maddeye ait faz değişimleri gösterilmektedir. Buharlaşma eğrisi üzerinden kritik noktaya doğru gidilirken, sıcaklık ve basınç arttıkça sıvı buharının yoğunluğu artarken, sıvının yoğunluğu ısıl genleşmeye bağlı olarak azalmaktadır. Bu şekilde eğri üzerinde kritik noktaya yaklaşıldıkça maddenin sıvı ve buhar fazlarının yoğunluğu birbirine yaklaşmakta ve fazlar arasındaki sınır ortadan kalkmaktadır. Kritik noktada ise sıvı ve buharının yoğunlukları birbirine eşit olmakta, sıvı ve buhar arasındaki fazlar arası sınır çizgisi gözlenmemektedir. Bu noktada madde, yeni ve tek bir faza (süperkritik akışkana) dönüşmüştür.



Şekil 2.2. Süperkritik akışkan fazın oluşumu

2.1. Süperkritik Akışkanların Fizikokimyasal Özellikleri

SKA'ların sahip oldukları fizikokimyasal özelliklerden bazıları Çizelge 2.1'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde SKA'nın yoğunluğunun gazlar ile sıvılar arasında bir değer almasına karşın, sıvının yoğunluğuna daha yakın ancak uygulanan basınç ve sıcaklıkla da oldukça değişken olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1. Süperkritik akışkanların bazı fizikokimyasal özellikleri

Faz	Yoğunluk (kg m ⁻³)	Difüzyon (cm ² s ⁻¹)	Viskozite (Pa s)
Gaz (P=1atm, T=25°C)	0,6-2	0,1-0,4	(10-30)×10 ⁻⁶
SKA (P=P _k , T=T _k) (P=4P _k , T=T _k)	200-500 400-900	0,7×10 ⁻⁴ 0,2×10 ⁻⁴	(10-30)×10 ⁻⁶ (30-90)×10 ⁻⁶
Sıvı (P=1atm, T=25°C)	600-900	(0,2-2)×10 ⁻⁵	(200-3000)×10 ⁻⁶

SKA'ların difüzyon katsayısı değerlerinin sıvılardan daha yüksek ve viskozite değerlerinin sıvılardan daha düşük olması bu ortamda gerçekleştirilen süreçlerde avantaj sağlamaktadır. SKA'ların çok düşük yüzey gerilimine sahip olmaları da akışkanların gözenekli yapılara daha kolay nüfuz edebilmelerine neden olmaktadır. SKA'nın difüzyon ve viskozitesi basınç arttırıldığında, sıvıların sahip olduğu değerlere yaklaşmaktadır. Buna karşın sıcaklık arttırıldığında, SKA'nın difüzyonu artarken viskozitesi azalmaktadır (McHugh ve Krukoniş, 1994).

SKA'nın sıvılara göre yüksek difüzyon katsayısına ve düşük viskoziteye sahip olması bu ortam içinde çözülmüş maddenin kütle transferinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca SKA'ların sıcaklık ve basınç değerleri değiştirildiğinde fizikokimyasal özellikleri de sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Çok küçük sıcaklık ve basınç değişimlerinde bile bu özelliklerinde büyük değişiklikler gözlenebilmektedir. SKA'ların sahip oldukları bu özelliklerin kontrol altında tutulabilmesi, sentez, ekstraksiyon,

mikronizasyon vb. birçok alanda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır (Döker, 2007).

2.2. Süperkritik Karbondioksit (SCO₂)

Günümüzde kimyasal süreçlerde kullanılan birçok çözücü SKA olarak da kullanılabilir. Ancak SKA olarak kullanılacak madde seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken en önemli parametre maddenin düşük T_k ve P_k değerlerine sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklık ve basınçta yapılan işlemlerde ortamda bulunan diğer maddelerin bozunması ve işlemin maliyetinin yüksek olması söz konusudur (Korkmaz, 2011). Çizelge 2.2’de SKA olarak kullanılabilen bazı maddelere ait kritik değerler verilmektedir. (Leitner ve Jessop, 1999).

Çizelge 2.2. Süperkritik akışkan olarak kullanılabilen bazı maddelere ait T_k ve P_k değerleri

Madde	T_k (K)	P_k (MPa)
Etilen	282,4	5,04
Karbondioksit	304,1	7,38
Amonyak	405,6	11,3
n-Hekzan	507,5	3,01
Aseton	508,1	4,7
Metanol	512,6	9,09
Toluen	591,8	41,1
Su	647,3	22,1

Çevre ve insan sağlığı göz önünde bulundurulduğunda bu maddeler içinde CO₂’nin en uygun SKA olduğu söylenebilmektedir. Karbondioksitin sahip olduğu en önemli avantajlar şunlardır;

- ✓ Kritik değerlerinin düşük olmasından dolayı kullanılan yöntemde maliyetin düşük olması,
- ✓ Yanıcı olmaması nedeniyle işlem sırasında diğer SKA’lara göre daha güvenli olması,

- ✓ Toksik olmaması nedeniyle çevre kirliliği ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilememesi,
- ✓ Ucuz ve kolay bulanabilir olması,
- ✓ Normal koşullarda gaz fazında bulunduğundan işlem sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesi,
- ✓ Düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayısı ile uygun taşınım özelliklerine sahip olmasıdır (Candemir, 2009).

Karbondioksit bir karbon ve iki oksijenden oluşan, lineer yapısından dolayı apolar özelliktedir ve genellikle polar maddeleri çözmede yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle SKA olarak kullanılmasındaki en büyük dezavantajı, polar bileşiklere karşı olan düşük çözme gücüdür. Bu özellik, ekstraksiyon, kromatografi, boyama ve sentez gibi birçok işlemlerde istenilmeyen bir durumdur. Ortam polaritesinin artırılması için ortamın sıcaklık ve basıncının değiştirilebilir ve/veya yardımcı çözücü kullanılması önerilebilir.

SKA'ların çözme gücünü etkileyen yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınçtaki küçük değişikliklerle değişmektedir. Buna göre ortamın sıcaklık ve basınç değerlerinin değiştirilmesi ile SCO_2 'nin çözme gücü artırılmaktadır. Çizelge 2.3'te farklı sıcaklık ve basınçlardaki SCO_2 'nin yoğunluk ve viskozite değerleri verilmektedir (Roy ve ark., 1996). Çizelgeden de görüldüğü gibi basınçtaki artış ile yoğunluk ve viskozite değerleri artmaktadır. Bu durum çözme gücünün de arttığı anlamına gelmektedir. Bazı durumlarda bu artış yeterli olmamaktadır. Bu gibi hallerde ortama en fazla hacimce %10 oranında başka bir organik çözücü yardımcı çözücü (modifiye edici) olarak eklenmektedir. Bunun sonucu olarak karbondioksitin çözme gücü yardımcı çözücünün de etkisi ile artmaktadır. Eklenen yardımcı çözücü polar veya apolar olabilmektedir. Örneğin, aromatik grup içermeyen bazı polar bileşiklerin çözünürlüğünün apolar yardımcı çözücülerin eklenmesiyle daha fazla arttığı deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır (Salgın, 2004). Eklenen yardımcı çözücünün kritik değerleri karbondioksitinkinden daha yüksek ise, bu durumda karışımın kritik değerleri karbondioksitin kritik değerlerine göre daha yüksek olmaktadır (Chimwitz ve Pennisi, 1986).

Çizelge 2.3. Süperkritik karbondioksitin farklı sıcaklık ve basınçlardaki yoğunluk ve viskozite değerleri

Basınç (MPa)	Sıcaklık (K)	Yoğunluk (kg m ⁻³)	Viskozite (Pa s)
10,8	313	676,1	4,7×10 ⁻⁵
	328	379,4	2,7×10 ⁻⁵
	343	283,6	2,4×10 ⁻⁵
17,6	313	814,6	7,0×10 ⁻⁵
	328	712,5	5,4×10 ⁻⁵
	343	599,1	4,1×10 ⁻⁵
24,5	313	879,5	8,2×10 ⁻⁵
	328	806,2	6,9×10 ⁻⁵
	343	730,0	5,7×10 ⁻⁵

2.3. Süperkritik Akışkanların Kullanıldığı Alanlar

SKA'ların keşfi XIX. yüzyılın başlarında Charles Cagniard de la Tour tarafından yapılan deneylere kadar dayanmaktadır. Ancak, çözme gücünün keşfine yönelik ilk çalışmalar yine aynı yüzyılın sonlarında Hannay ve Hogart tarafından yapılan deneyler ile ortaya çıkmıştır (Yılmaz, 2009). Daha sonra SKA'ların çözme gücü üzerine yapılan çalışmalar artmış ve bunun sonucunda doğal mineralizasyon süreçlerinde kullanılmaya başlanılmıştır. Yaygın olarak kullanılması ise XX. yüzyılın sonlarını bulmuştur. 1990'ların başlarında “yeşil kimya” fark edilmiş ve bu sayede SKA kullanımını büyük önem kazanmıştır (Byrappa ve ark., 2008). SKA'lar sahip oldukları fizikokimyasal özellikleri ve çözme güçleri sayesinde yeşil kimyanın en önemli araştırma konularından biridir. Özellikle SCO₂ sahip olduğu avantajlar nedeniyle kimyasal teknolojilerin yeşil kimyadaki uygulamalarında göze çarpan en önemli akışkandır.

Günümüzde SKA'lar birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bunlar; ekstraksiyon, kromatografik uygulamalar, çevresel atıkların giderimine yönelik uygulamalar (adsorpsiyon, oksidasyon, hidroliz vb.), seramik, tekstil

kumaşlarının boyanması, kuru temizleme, ilaç üretimi, polimer üretimi, aerjel üretimi, süperkritik su oksidasyonu, biodizel üretimi, kimyasal reaksiyonlar, süperkritik kurutma, mikro veya nano yapıda partikül tasarım vb.'dir (Korkmaz, 2011; Candemir, 2009; Salgın, 2004).

Tüm bu uygulamalar içerisinde SKA'ların ekstraksiyon yönteminde olduğu gibi endüstriyel boyutta ve tekstil kumaşlarının boyanması, kuru temizleme işlemlerinde olduğu gibi pilot ölçekli tesislerde kullanımları mevcuttur. Bunların yanında ilaç, polimer, aerjel ve mikro veya nano yapıda malzeme tasarımı gibi mevcut endüstriyel süreçlerde toksik organik çözücüler oldukça fazla miktarlarda kullanılmaktadırlar. Teknoloji ve sağlık açısından önemli olan bu malzemelerin geliştirilmesinde reaksiyon ortamı ve çözücü olarak önemli avantajlar sağlayan SKA'ların endüstriyel süreçlerdeki kullanılabilirliklerine yönelik araştırmalar son zamanlarda artmaktadır (Boyer ve ark., 2014; Garcia-Gonzalez ve Simirnova, 2013; Döker, 2007).

2.4. Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon

SKA'lar çevre dostu olmalarının yanı sıra reaksiyonlarda ürün verimini arttırmakta ve diğer sıvı çözücülere göre taşınım özelliklerinin fazla olmasından dolayı reaksiyon süresini azaltmaktadırlar. Ayrıca, reaksiyon sonunda reaksiyona girmeyen maddelerin geri kazanımı sağlanabilmekte ve ilave saflaştırma işlemlerine gerek duyulmamaktadır. Bu özelliklerinin yanında; reaksiyon sonunda atık veya yan ürün oluşmamakta, akışkan yoğunluğunun ayarlanabilmesi sayesinde reaksiyon hızı ve seçiciliği kontrol edilebilmektedir. Bu ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonunda üründe çözücü kalıntısına rastlanılmadığından ayrıca kurutma işlemine ihtiyaç duyulmamakta ve otomasyon nedeniyle de çok fazla işçilik gerektirmemektedir.

SKA ortamındaki reaksiyonlar genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir (İşcan, 2006).

- Akışkan, kritik noktasının üzerindeki koşullara çıkartılır.
- Akışkanın reaktördeki diğer reaktantlarla etkileşmesi sağlanır.

- Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon koşulları kritik noktanın altına düşürülür.
- Akışkanın sistemi terk etmesi sağlanır.

Reaksiyon sonunda sistemden uzaklaştırılan akışkan eğer mümkünse toplanıp başka bir reaksiyonda kullanılabilir veya depolanabilir. Bu şekilde SKA'ların tekrar kullanılabilirliği sağlanır ve işletim maliyeti de düşürülmüş olur.

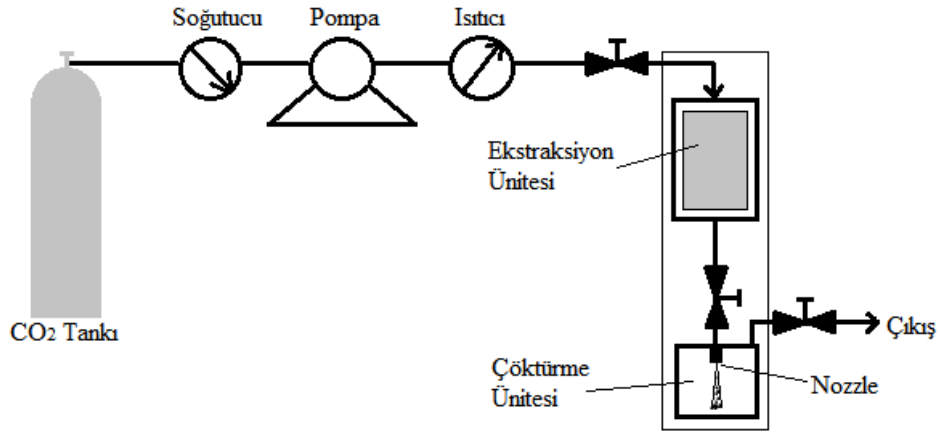
SKA'ların sahip olduğu özelliklerden faydalanarak yapılan araştırmalar sonucunda malzeme sentezi ve eldesi için bazı özel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler sayesinde, daha homojen boyut dağılımına sahip mikro veya nano boyutta, yüksek saflıkta ve morfolojisi kontrol edilebilen malzemeler elde edilebilmektedir. Çizelge 2.4'de verilen yöntemler SKA'ların maddeyi çözme özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır (Jung ve Perrut, 2001).

Çizelge 2.4. Süperkritik akışkan ortamında madde sentezi için geliştirilen bazı özel yöntemler

Akışkanın çözme gücü	Yöntem
SKA'ların çözücü olarak kullanıldığı yöntem	RESS (Süperkritik Çözeltilerin Ani Genleşmesi)
SKA'ların karışıt çözücü olarak kullanıldığı yöntemler	GAS/SAS (Gaz/ Süperkritik Karışıt Çözücü)
	ASES (Aerosol Çözücü Ekstraksiyon Sistemi)
	SEDS (Süperkritik Akışkanlarla Dağılımı Arttırılmış Çözelti)
SKA'ların çözünen olarak kullanıldığı yöntem	PGSS (Gaz ile Doyurulmuş Çözelti/Süspansiyondan Partikül Oluşumu)

2.4.1. RESS yöntemi

Bu yöntem; SKA içerisinde çözünmüş çözünen ile oluşturulan çözeltinin ani genleşmesi prensibine dayanır. Şekil 2.3'te, bu yönteme ait örnek bir çalışma düzeneği gösterilmektedir (Chen ve ark., 2011; Jung ve Perrut, 2001).



Şekil 2.3. RESS sisteminin şematik görünümü

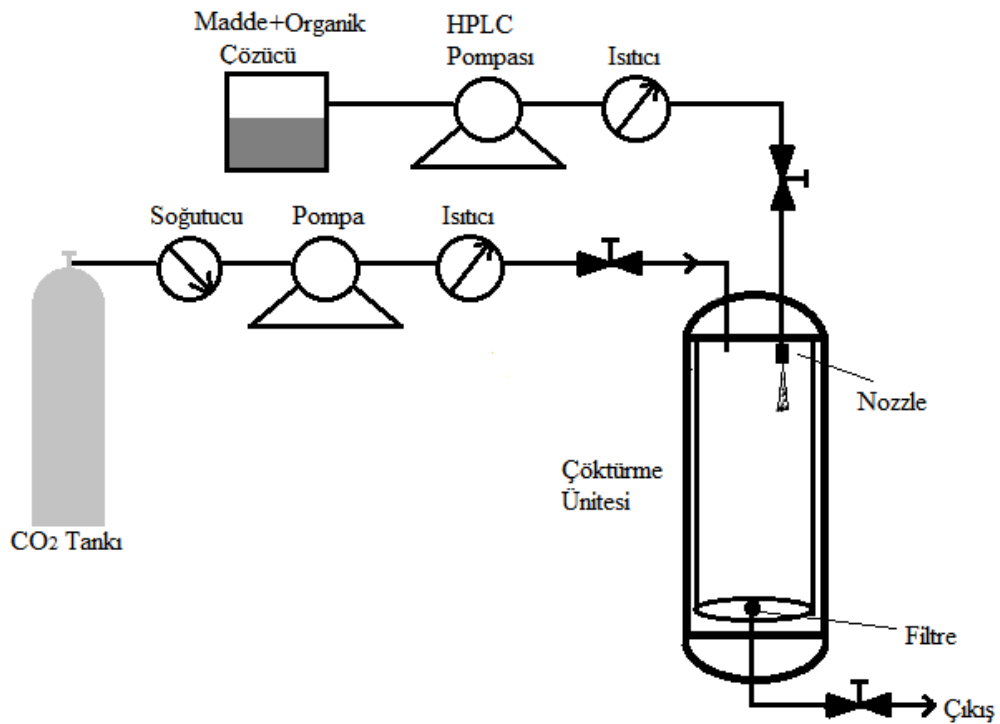
RESS yönteminde genellikle daha büyük yapıdaki maddelerin mikro veya nano boyuta indirgenmesi sağlanır. Buna göre önce ekstraksiyon ünitesindeki madde SKA’da çözünür, daha sonra elde edilen çözeltinin çöktürme ünitesine bir gaz dağıtıcı (nozzle) yardımıyla püskürtülmesi ile madde daha küçük boyutlarda çöktürülür. Çöktürme işlemi, püskürtme işlemi sırasında basınçtaki azalma nedeniyle SKA’nın çözme gücünün azalması ve çözünen maddenin çekirdeklenmeye başlamasıyla gerçekleştirilir. Çekirdeklenme ortam koşullarına göre 10^2 - 10^{13} tanecik $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ arasında değişebilmektedir (Türk, 2000). Bu işleme mikronizasyon işlemi de denilmektedir.

2.4.2. GAS/SAS, SEDS ve ASES yöntemleri

Mikronizasyonu veya sentezi yapılacak olan madde uygun bir SKA içerisinde çözünmüyorsa, SKA karışıt çözücü olarak kullanılır. Bunun için başka bir çözücüde çözünmüş madde üzerine SKA gönderilir ve yeni bir çözelti karışımı elde edilir. Bu karışım içerisinde SKA’nın maddeyi çözme gücü daha az olduğundan karışımın çözünürlüğü azalır. Bunun sonucunda madde çekirdeklenmeye ve çökmeye başlar. Böylece daha küçük boyutlarda madde eldesi gerçekleştirilir.

SKA'ların karışık çözücü olarak kullanıldığı yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

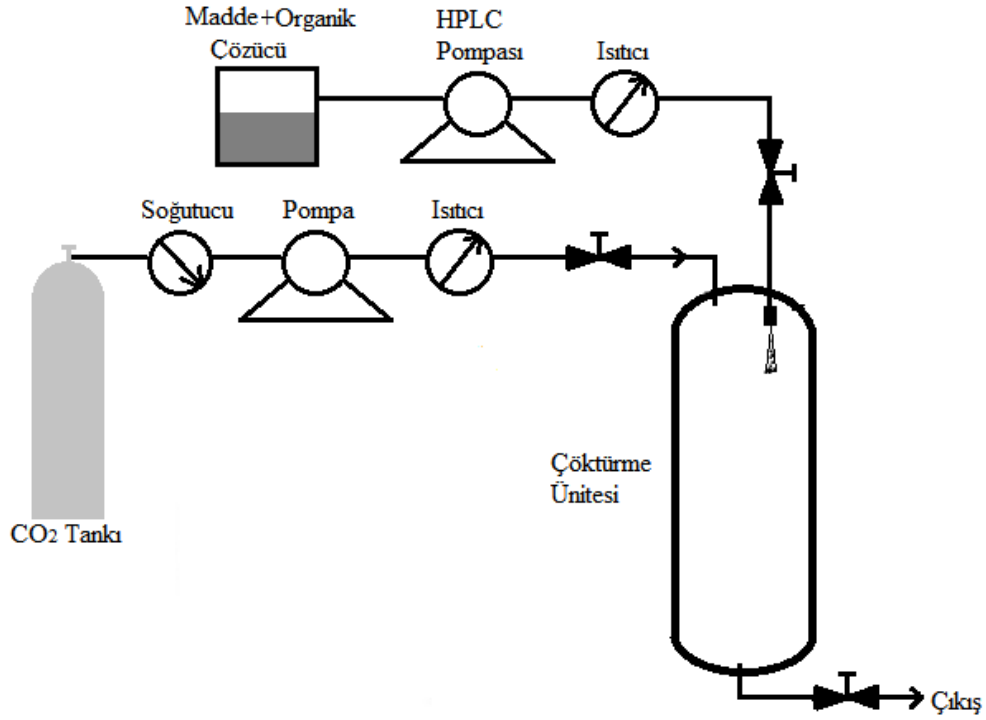
Gaz/süperkritik akışkan karışık çözücü (GAS/SAS) yönteminde; SCO_2 'de çözünmeyen bir maddenin, SCO_2 ile karışabilen bir polar sıvı içerisinde çözünmesi ve elde edilen bu çözeltiye SCO_2 gönderilerek maddenin çekirdeklenmesi gerçekleştirilir. Bu yöntem şematik olarak Şekil 2.4'de gösterilmektedir (Lesoin ve ark., 2011).



Şekil 2.4. SAS sisteminin şematik görünümü

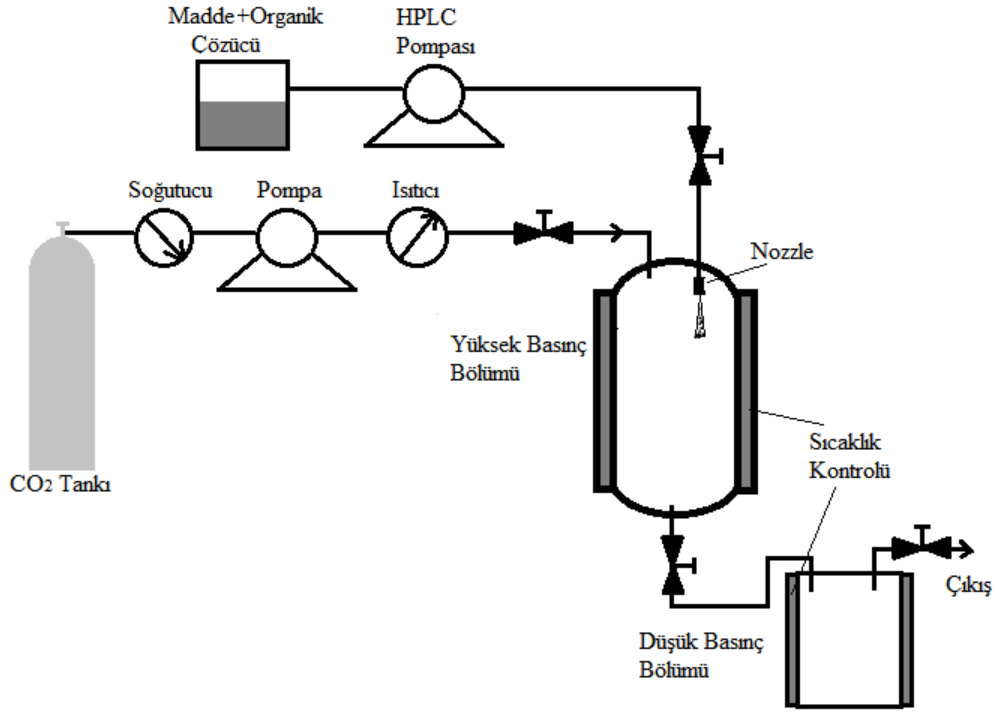
Süperkritik akışkanlarla dağılımı artırılmış çözelti (SEDS) sistemi ise; karışık çözücü sistemleri arasında en hızlısıdır. Bu yöntemde SKA, karışık çözücü özelliğinin yanında püskürtme ajanı olarak da kullanılmaktadır. Bu amaçla mikronizasyonu veya sentezi yapılacak olan maddenin organik bir çözücüdeki çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu maddenin çözünmediği bir SKA seçilir.

Akışkan ve çözelti sıcaklık ve basınç kontrollü bir reaktöre dağıtıcı yardımıyla aynı anda püskürtülür. Organik çözücünün SKA ile karışması sonucu çözme gücü düşer ve elde edilmek istenilen madde çekirdeklenmeye başlar (Tabernero ve ark., 2012). SEDS sistemi şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. SEDS sisteminin şematik görünümü

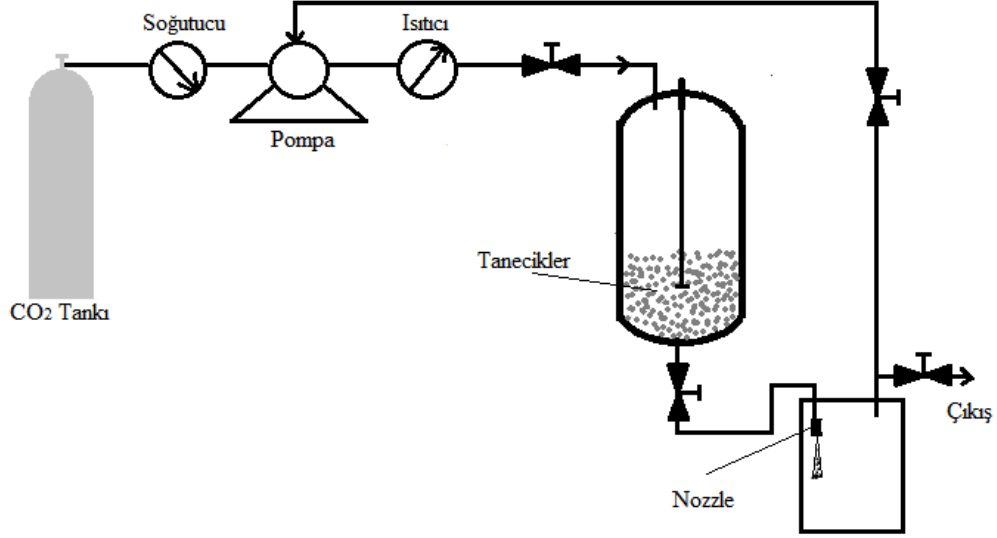
Aerosol çözücü ekstraksiyon (ASES) sistemi; SKA'da çözünmeyen mikro veya nano boyutta madde eldesinde kullanılır. Bu amaçla maddenin organik bir çözücü içerisindeki çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu çözelti bir gaz dağıtıcı yardımıyla daha önceden istenilen basınç değerine ayarlanmış olan SKA içerisine püskürtülür. Böylece SKA'nın çözme gücü azaltılarak maddenin çekirdeklenmesi sağlanır. Bu süreç Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Breitenbach ve ark., 2000).



Şekil 2.6. ASES sisteminin şematik görünümü

2.4.3. PGSS yöntemi

Gaz ile doyurulmuş çözelti/süspansiyondan partikül oluşumunda (PGSS) katı maddenin eritilmesi veya süspansiyon haline getirilmesiyle SKA'nın bu madde içerisinde çözünmesi prensibine dayanır. Yüksek basınçta gerçekleşen bu olayda, oluşan çözelti veya süspansiyon bir gaz dağıtıcı yardımıyla genişleme bölmesine püskürtülür. Daha sonra basınç düşürülerek maddenin çekirdeklenmesi sağlanır. Bu yöntemde organik bir çözücü kullanılır, diğer yöntemlere göre daha ucuzdur. Örnek bir sistem Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Bahrami ve Ranjbarian, 2007).



Şekil 2.7. PGSS sisteminin şematik görünümü

2.5. SKA Ortamında Silika Mikroküre Sentezini Etkileyen Faktörler

Silika mikrokürelerin sentezinde SKA'nın sahip olduğu fizikokimyasal özelliklerin kontrol edilebilmesi oldukça önemlidir. Çünkü reaksiyon ortamı olarak kullanılan SKA'nın fizikokimyasal parametrelerindeki değişimler, bu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonları etkilemektedir. Bu nedenle bu parametrelerin reaksiyona olan etkilerinin incelemesi önem taşımaktadır. Bu parametreler; kullanılan akışkan türü, basınç, sıcaklık, yardımcı çözücü türü ve miktarı, akış hızı ve zaman şeklinde sıralanabilir.

2.5.1. Kullanılan akışkan türü

SKA ortamında kimyasal bir reaksiyonu gerçekleştirebilmek için öncelikle akışkan türünün iyi seçilmesi gerekmektedir. Akışkan seçimi yapılırken; akışkanın reaktantları çözme gücü, reaktifliği, sistem maliyeti, çevreye olan etkisi vb. gibi dikkat edilmesi gereken birçok nokta bulunmaktadır. Karbondioksit, sahip

olduğu apolar yapısından dolayı polar bileşikleri çözmede yetersiz olsa da; inert, ucuz ve oda koşullarında gaz halinde bulunduğundan reaksiyonlarda en çok tercih edilen akışkandır (Korkmaz, 2011).

2.5.2. Basınç

Akışkan türünün belirlenmesinden sonra reaktantların akışkan içerisindeki çözünürlüğü reaksiyonlarda dikkat edilmesi gereken diğerk bir etkidir. SKA'ların yoğunluğu çözme gücünü önemli ölçüde etkilemektedir. Akışkanın yoğunluğu basınç ile kontrol edilebilmektedir. Basınç artışı belirli bir noktaya kadar çözücü ile çözünen molekülleri arasındaki çekme kuvvetlerini artırır. Bunun sonucu olarak çözünürlük artar. Ancak belli bir noktadan sonra çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki itme kuvvetleri ağır basmaktadır. Sonuç olarak, çözünürlük basınçtaki artış ile artabilir, azalabilir veya sabit kalabilir (Gök, 2011).

2.5.3. Sıcaklık

SKA'ların yoğunluğunu ve dolayısıyla çözünürlüğünü etkileyen bir diğerk önemli parametre ise sıcaklıktır. Sıcaklık yalnızca akışkanın yoğunluğu üzerinde etkili olan bir parametre değil, aynı zamanda akışkan içerisinde çözünen maddenin buhar basıncı üzerine de etkili olan bir parametredir. Buhar basıncı genellikle sıcaklıkla artsa da çözünen maddeye göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden akışkanın çözme gücü ne olursa olsun akışkan içerisinde çözünen maddeye göre farklılıklar gösterir. Genellikle, düşük basınçlarda akışkanın çözme gücü sıcaklıkla azalırken, yüksek basınçlarda sıcaklık arttıkça akışkanın çözme gücünün arttığı gözlenir (Clifford, 1999).

2.5.4. Yardımcı çözücü türü ve miktarı

SKA'ların çözme gücü basınç ve sıcaklıkta yapılan değişimlere rağmen yetersiz kalabilmektedir. Bu gibi durumlarda ortama yardımcı çözücü ilavesi ile ortamın polaritesi değiştirilerek, akışkanın çözme gücü artırılabilir. Ancak

ortama ilave edilecek bu çözücünün reaktantlar ile tepkimeye girmemesi gerekmektedir. Örneğin SCO_2 'nin çözme gücünü artırmak amacıyla düşük molekül kütleli alkoller, diklorometan, siklohekzan, propilen karbonat, 2-metoksi etanol, metilen klorür ve bazı organik asitler ortama yardımcı çözücü olarak eklenmektedir (Gök, 2011). SCO_2 'ye göre çok az miktarda sıvı çözücünün ortama eklenmesi, ortamın daha yüksek polariteye sahip olmasına ve ortam yoğunluğunun artmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda çözme gücünde artar. Ortama ilave edilen yardımcı çözücü miktarı hacimce % 10 oranını geçmeyecek şekilde, mümkün olduğunca az miktarda olmalıdır.

2.5.5. Akış hızı

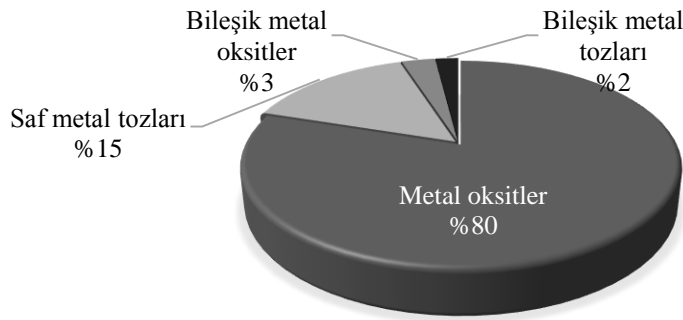
SKA ortamında madde eldesi için daha önce (Bölüm 2.4) açıklanan RESS, SAS, SEDS, ASES, ve PGSS gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler direkt olarak kullanılabilmesi gibi madde sentezi için kullanılan geleneksel yöntemler ile birlikte de kullanılabilir (Montes ve ark., 2013). Her iki durumda da SKA'nın akış hızı (sisteme gönderilme hızı) madde sentezi üzerinde farklı etkilere neden olabilmektedir. Bu nedenle akış hızının kontrolü oldukça önemlidir. SKA'nın akış hızı şırınga pompa veya HPLC pompası kullanılarak kontrol edilebilmektedir.

2.5.6. Zaman

Tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi süperkritik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda da zaman, işletim maliyetlerini düşürebilmek için kontrol edilmesi gereken en önemli parametredir. Reaksiyon zamanı arttıkça harcanan enerji miktarı da artacaktır. Özellikle SKA'lar ile yapılan reaksiyonlar da ortam sıcaklığının sürekli olarak sabit bir sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Bu da enerji sarfiyatının artması demektir. Bu nedenle, daha az enerji harcayarak daha fazla ürün elde edebilmek için reaksiyon zamanının olabildiğince düşük olması istenir.

3. METAL OKSİTLER

Oksit, elementlerin oksijen ile oluşturdıkları bileşikler için kullanılan genel bir tanımdır. Metal oksitler ise metallerin oksijen ile yaptığı bileşiklerdir. Metal oksitler ve özellikle mikro boyutlara sahip olanlar katalitik, manyetik, optik ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Günümüzde mikro veya daha küçük boyutta üretilen malzemeler; metal oksitler, bileşik (iki veya daha fazla metal) oksitler, saf metal tozları ve bileşik (iki veya daha fazla metal) tozları olmak üzere dört grupta toplanmaktadır (Şekil 3.1). Metal oksitler %80 üretim oranı ile en çok üretilen tozlardandır (Anonim, 2011).



Şekil 3.1. Mikro veya daha küçük boyutta üretilen tozların yüzdeleri

Metal oksit olarak en fazla üretilenler silisyum dioksit, titanyum dioksit, alüminyum oksit, çinko oksit, demir oksit ve vanadyum oksittir. Bunlardan silisyum dioksit, üzerinde en çok araştırmanın yapıldığı metal oksit malzemeler olarak göze çarpmaktadır. Silika olarak da adlandırılabilen silisyum dioksit aşağıda belirtilen özelliklerinden dolayı, bu çalışmada sentezi hedeflenen metal oksit olarak seçilmiştir.

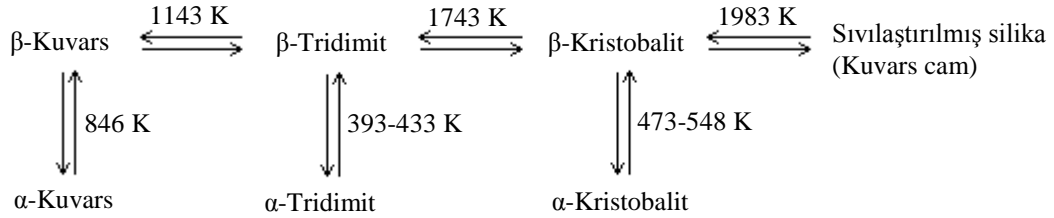
3.1. Silisyum Dioksit

Silisyum dioksit yer kabuğunun önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Alüminyum, magnezyum, kalsiyum ve demir gibi metallerin oksitleriyle bir araya gelerek kayalardaki ve topraktaki silikat minerallerini oluştururlar. Silika ise; çözünebilir, amorf veya kristal yapıdaki silisyum dioksitten, etrafındaki 4 veya 6 adet oksijen atomuna kimyasal olarak bağlanmış silisyum atomlarından oluşan geniş bir aralıktaki bileşiklere verilen addır. Ayrıca silisyum atomunun doğrudan karbon atomuyla bağ yapmasıyla ise organosilan bileşikleri oluşmaktadır. Bütün bu tanımlara göre silika bileşikleri genel olarak $SiO_2 \cdot xH_2O$ formülü ile gösterilmektedir (Akdemir, 2008).

Suda kısmen çözünebilir silika insanlarda ve hayvanlarda kemiklerin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bitkiler ise gövdelerini güçlendirmek ve yüzeylerini korumak için silikayı kullanmaktadırlar. Canlılar için son derece önemli olan silikanın gündelik hayatta kullanımı medeniyetin gelişmeye başladığı ilk yıllara kadar dayanmaktadır. İlk olarak çakmaktaşı, silah ve çömlek yapımında kullanılan silika, Romalılar zamanında çimento olarak kullanılmıştır. Romalılar, içerisinde yüksek saflıkta amorf kolloidal silika bulunan volkanik külleri, yüksek dayanıklılığa ve sertliğe sahip bir tür çimento olarak yararlanmışlardır. Günümüzde ise silika camdan seramiğe, elektronikten katalizöre, süperalaşımlardan fiber optiklere kadar birçok uygulama alanına sahiptir. (Bergna ve Roberts, 2006).

Oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında kristal yapıdaki silikanın üç enantiyomeri bulunabilmektedir. Bunlar kuvars, tridimit ve kristobalittir. Kuvars hali en yoğun ve en kararlı yapısı iken, tridimit ve kristobalit halleri nispeten daha az yoğun ve yarı kararlı bir yapıya sahiptirler. Silika bu üç halde de α - ve β -formlarında bulunabilir. Daha düşük sıcaklıklarda α - formu baskınken, daha yüksek sıcaklıklarda β - formları oluşmaktadır. α - ve β - formları arasındaki en önemli fark silikanın kristal halinin tetrahedral dizilişinde meydana gelen küçük değişikliklerdir. Yeniden düzenlenmesi gibi büyük değişimlerde ise diğer kristal yapılardan birisi oluşur. Kristobalit 1983 K sıcaklıkta amorf yapıdaki silika

camına dönüşmektedir. Bu dönüşümler Şekil 3.2’de gösterilmektedir (Unger, 1979).



Şekil 3.2. Silikanın polimorfik formları

Yapısal farklılıklardan dolayı silikalar Çizelge 3.1’de verilen farklı yoğunluk değerlerine sahiptirler (Wells, 1962). Bu çizelgeye göre kristobalit ve tridimit halindeki kristal silika formlarının yoğunluk değerleri, gözenekli silikaya oldukça yakındır. Buna göre gözenekli silika, silisyum atomunun tetrahedral kordinasyonuna benzer yapıda bulunmaktadır.

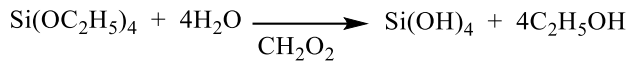
Çizelge 3.1. Bazı kristal ve amorf yapıdaki silikaların 273 K’deki yoğunluk (ρ) değerleri

Silika	ρ (g cm ⁻³)
Koesit	3,01
α -Kuvars	2,65
β -Kuvars	2,53
β -Kristobalit	2,21
β -Tridimit	2,26
Kuvars cam	2,20
Gözenekli (amorf) silika	~2,20

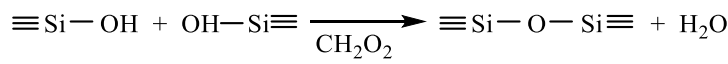
Sentetik olarak üretilen amorf yapıdaki silikalar genellikle silisyum metali tuzları ve alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz ve kondenzasyon

reaksiyonları sonucunda üretilmektedir. Şekil 3.3'te bir metal alkoksit olan tetraetil ortosilikat (TEOS)'ın hidroliz ve kondenzasyonu örnek olarak gösterilmektedir. Reaksiyonda hidroliz için su yerine, asit veya baz kullanıldığında ise hidroliz ile kondenzasyon reaksiyonlarının katalizlenmesi daha hızlı ve yüksek verimde gerçekleşmektedir (Vansant ve ark., 1997).

Hidroliz;



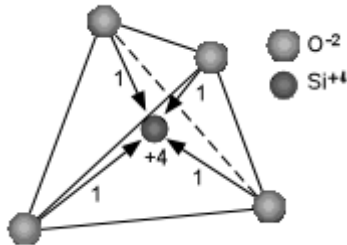
Kondenzasyon;



Şekil 3.3. TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

3.2. Silikanın Yapısal Özellikleri

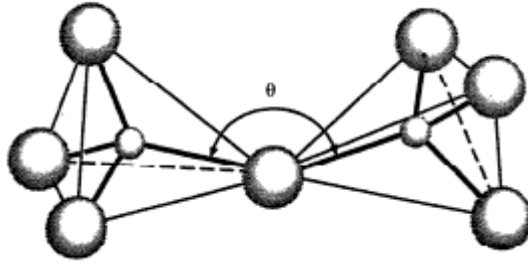
Silika ve silikatların geometrik yapısı, merkezdeki boşlukta veya kütle merkezindeki silisyum (Si) atomu ile köşelerdeki dört oksijen (O) atomundan oluşan SiO_4 tetrahedraldir. Oksit iyonu (O^{-2}) bir SiO_4 birimindeki dört adet O'nin bağlandığı Si iyonundan (Si^{+4}) çok daha büyüktür. Bu yüzden Si^{+4} bir tetrahedral boşluk içerisinde (Gould, 1957). Si ve O atomlarının oluşturduğu SiO_4 'ün tetrahedral yapısı Şekil 3.4'de gösterilmektedir (Breck, 1974).



Şekil 3.4. SiO_4 tetrahedral yapısı

Bütün silika formları yapılarında Si–O bağı barındırır. Bu bağ Si atomunun diğer tüm elementlerle yapabildiği Si–X bağından daha karardır. Si–O bağının uzunluğu yaklaşık 0,162 nm'dir. Si ve O atomlarının kovalent bağ yarıçaplarının toplamının uzunluğu ise 0,191 nm'dir (Unger, 1979). Aradaki bu fark tekli bağın kısmi iyonik karakteri ve siloksan bağının yüksek kararlılığından kaynaklanmaktadır. Çoğu silika ve silikat formlarında Si atomu tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{-4}$ birimini oluşturmak üzere dört adet O atomuyla sarılmıştır. Ancak stişovit ve koesit gibi silika formlarında $[\text{SiO}_6]^{-8}$ olarak altılı bir oktahedral koordinasyon bulunmaktadır. $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{SiO}_6]^{-8}$ birimlerinin düzenlenmesi ve bu birimlerin üç boyutlu iskelet yapılarını oluşturma eğilimleri silika kristal kimyasının temelini oluşturmaktadır. Pratikte, iki farklı SiO_4 grubu yalnızca bir adet oksijen atomunu ortak kullanabilmektedir. Buna karşın, SiO_4 grubundaki dört adet O atomunun hepsi veya herhangi biri komşu SiO_4 grubunu ortaklaşa kullanabilir. Her bir birimdeki iki O atomunun ortaklaşa kullanılmasıyla zincir, üç oksijen atomunun ortaklaşa kullanılmasıyla katman ve dört oksijen atomunun kullanılmasıyla üç boyutlu ağ yapısı ortaya çıkmaktadır. Kuvars, tridimit ve kristobalit gibi kristal silika formları ağ yapısındaki silikalardır. Bu yapılarda her bir Si atomu dört O atomuyla ve her bir O atomu iki Si atomuyla bağ yapmıştır (Bergna ve Roberts, 2006).

Kristal ve amorf silikalarda yapı, Si–O bağ uzunluğu ve Si–O–Si (siloksan bağı) bağ açısı X-ray, elektron ve nötron kırınımları ile infrared (IR) spektroskopisi kullanılarak belirlenebilmektedir. IR spektrumlarında Si–O titreşimlerinin 800, 1100 ve 1250 cm^{-1} de olmak üzere üç adet kuvvetli absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Bu değerler tüm silika formlarında benzerdir. Fakat IR spektroskopisinde fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılan 2800-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında silika formları arasında keskin bazı farklılıklar gözlenmektedir. Komşu iki SiO_4 tetrahedral birimleri arasındaki Si–O–Si bağ açısının şematik çizimi Şekil 3.5'te gösterilmektedir (Kingery ve ark., 1976). Kırınım hesaplamalarından bu bağ açısının farklı silika formlarına göre değişiklik gösterdiği bulunmuştur. Örneğin bu açı kuvarsta 142° iken, kristobalitte 150°'dir.



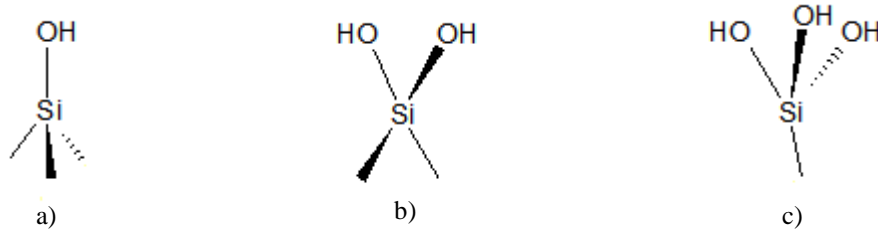
Şekil 3.5. Si-O-Si bağ açısının şematik görünümü

3.3. Silikanın Yüzey Özellikleri

Silikanın yüzey yapısı hakkında bilgi sahibi olmak farklı süreçlerdeki kimyasal reaktivitesini ve kullanılabilirliğini belirlemeye yardımcı olmaktadır. Silikanın sahip olduğu hidroksil gruplarının türleri, silikanın özelliklerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

3.3.1. Silika yüzeyindeki hidroksil grupları

Silikanın yüzeyinde açıkta bulunan Si atomları tetrahedral koordinasyonlarını O atomlarıyla tamamlama eğilimindedirler ve uçta bulunan gruplar koordinasyonlarını tek değerlikli hidroksil grupları ile tamamlarlar. Hidroksil gruplarının Si atomuna bağlanmasıyla oluşan gruba *silanol grubu* denir. Yüzeyde bulunan bir Si atomu iki veya üç hidroksil grubuyla da bağlanabilir. Si atomuna iki hidroksil grubu bağlanmasıyla silandiol, üç hidroksil grubu bağlanmasıyla ise silantriol grupları oluşur. Silanol gruplarının yapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir (Unger, 1979).

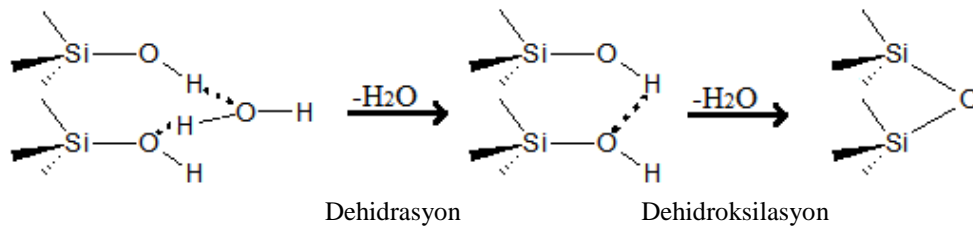


Şekil 3.6. Silanol gruplarının yapısal gösterimi: a) Silanol grubu, b) Silandiol grubu ve c) Silantriol grubu

Silika yüzeyindeki hidroksil gruplarının derişimini (α_{OH}) belirlemek reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması açısından önemlidir. Bu amaçla; yüzeydeki herbir Si atomunun bir hidroksil grubunu bağladığı varsayımı ile bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında en önemlileri Iler (1955) ile De Boer ve Vlesskens (1958) tarafından geliştirilen yöntemlerdir. Iler β -kristobalitin yüzeyini temel olarak almış ve α_{OH} değerini nanometre başına yaklaşık 8 hidroksil grubu olarak bulmuştur. De Boer ve Vlesskens tarafından geliştirilen yöntemde ise β -kristobalitin oktahedral yüzeyi ve β -tridimitin prizma yüzeyi standart yüzey olarak seçilmiş, α_{OH} değeri nanometre kare başına 4,6 hidroksil grubu olarak hesaplanmıştır. Tamamen hidroksillenmiş amorf silika türlerinde de deneysel olarak bu değer bulunmuştur.

Silanol gruplarının yüzeydeki düzenlenmesi Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Genellikle kristal yapıdaki silikaların yüzeyindeki hidroksil gruplarının diğer hidroksil gruplarıyla herhangi bir etkileşimi yoktur. Bu nedenle bu tür silanoller *izole edilmiş (serbest) silanol* olarak adlandırılır. Amorf yapıdaki silikaların yüzeyleri ise oldukça düzensizdir ve silanoller belirli bir kurala bağlı olarak yüzeye yerleşmezler. Silika yapısındaki komşu iki silanol grubunun birbiri ile etkileşmesi sonucu hidrojen bağıyla bağlanırlar. Böylece oluşan silanollere ise *visinal (komşu) silanoller* denir. Silandiol grubuna sahip silika yüzeyindeki silanol gruplarının birbiriyle olan düzenlenmeleri sonucunda *geminal silanoller* oluşur. Su buharına maruz kalan silika yüzeyleri ise yine hidrojen bağı yardımıyla su moleküllerini adsorbe edebilirler. Bu düzenlenme sonucunda *hidrojen bağı ile su molekülüne bağlanmış silanoller* elde edilir (Unger, 1979).

izole edilmiş, visinal ve geminal silanol grupları bulunmaktadır. Visinal ve geminal silanol gruplarının uzaklaştırılması sonucunda ise yapıda sadece izole edilmiş silanoller yer almaktadır. Dehidroksilasyon işleminde ise 450-500 °C aralığında visinal grupları, 1000-1100 °C aralığında geminal silanol grupları silika yüzeyinden uzaklaştırılır (Bergna ve Roberts, 2006).



Şekil 3.9. Silika yüzeyindeki dehidrasyon ve dehidroksilasyon

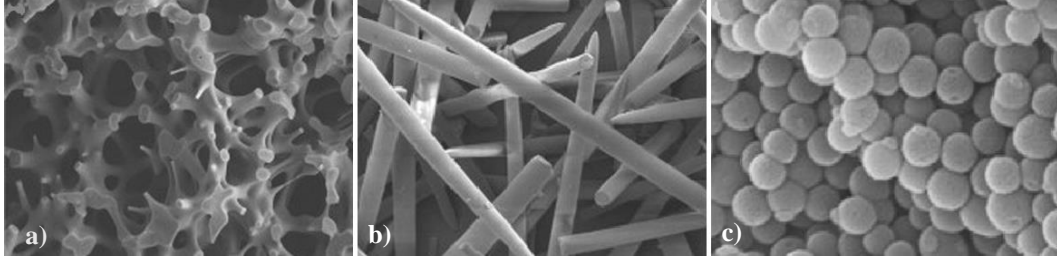
3.3.3. Hidroksilasyon ve hidrasyon

Dehidroksilasyonu yapılmış silika yüzeyine adsorpsiyon veya tabakalar arası kapiler kondenzasyon ile su moleküllerinin tutunması işlemine *hidrasyon* denir. Hidrasyon derecesi tutanan su miktarıyla doğru orantılıdır. Siloksan bağlarının yüzeye tutunan su moleküllerinden hidroksil grupları oluşturmak üzere parçalanması işlemine ise *hidroksilasyon* denir. Hidroksilasyon özelliği yalnızca 400 °C'nin üzerinde ısıtılmış amorf silikalarda görülebilir. Hidroksilasyonu tamamlanmış silika yüzeyleri, silikanın yüksek sıcaklıklarda su buharı ile ısıtılma işlem görmesi sonucu elde edilebilir (Unger, 1979).

3.4. Silikanın Morfolojisi

Kuars, tridimit ve kristobalit gibi kristal yapılu silikalar dışında, silika jel gibi amorf silikalar çoğunlukla sentetik olarak üretilen türlerdir. Bu tür silikalar kullanım alanlarına göre Şekil 3.10'da gösterilen; monolit, fibre ve küre olmak

üzere farklı morfolojilerde üretilebilmektedir (Sachse ve ark., 2011; Merlini ve ark., 2012; Gholami ve ark., 2013).



Şekil 3.10. Sentetik silikaların morfolojik yapısı: a) monolit, b) fibre ve c) küre

Şekil 3.10'da gösterilen morfolojik yapılar arasında küre şeklindeki silikalar son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Özellikle partikül boyutu ve gözenek yapısı uygun küresel morfolojideki silikalar; kontrollü ilaç salınımı, katalizör, kolloid kimyası, ürün kapsüllenmesi ve kromatografi gibi birçok uygulama alanına sahiptirler. Küre şeklindeki silikaların sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; başta Stöber ve ark. (1968) tarafından geliştirilen Stöber, emülsiyon-jelleşme ve püskürtme-kurutma yöntemleridir (Jesionowski, 2008; Howard ve Khadry, 2007). Ancak bu yöntemlerin tamamında yüksek miktarda organik çözücü ve inorganik asit/baz kullanılmaktadır. Bu kimyasalların çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri nedeni ile yöntemin uygulanmasında sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle bu kimyasalların kullanılmadığı veya daha az miktarda kullanıldığı çevre ile dost yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

SKA'lar sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı bu tip malzemelerin üretilmesinde çevre ile dost bir çözücü olarak kullanılabilir. Ayrıca SKA teknolojisinin silika kürelerin sentezinde kullanılması, kürelerin boyutunun kontrol edilmesine de imkan sağlamaktadır.

3.5. Adsorban Olarak Silika

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunma olayıdır. Yüzeye tutunan atom, molekül veya iyonlara *adsorplanan madde*, tutundukları destek katı yüzeyine ise *adsorban* adı verilir. Adsorpsiyon işleminin tersi ise, yani yüzeye tutunan maddelerin ayrılması olayına ise *desorpsiyon* denir. Bu iki işlem ayırma süreçlerinde oldukça önemlidir. Genel olarak, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimlere dayanan iki tip adsorpsiyon türü vardır. İki madde arasındaki etkileşim van der Waals çekim kuvvetleri gibi zayıf etkileşimler ise fiziksel adsorpsiyon, kovalent bağ oluşumu gibi daha kuvvetli bir etkileşim ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Adsorpsiyon olayı adsorbanın yüzey alanına, adsorbanın tanecik boyutuna, adsorplanan maddenin moleküler boyutuna, ortamın pH'sına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bütün katı maddelerin belirli bir adsorpsiyon gücü olmasına karşın bir katının adsorban olarak kullanılabilmesi için;

- ✓ Tekrar kullanılabilir ve ucuz olması,
- ✓ Fiziksel olarak sağlam olması,
- ✓ Adsorplanan madde ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- ✓ Yüksek yüzey alanına sahip olması,
- ✓ Karışımdan ayrılması istenen maddelere karşı seçici olması vb. özellikler gerekmektedir (Sarıkaya, 2004).

Kolay uygulanabilir, ekonomik ve genellikle de doğal adsorbanların kullanılabilmesi gibi nedenlerden dolayı endüstriyel ve çevresel atıkların temizlenmesi için en sık kullanılan yöntemlerden birisi adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda; geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesinden dolayı en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Ancak geri aktif karbonun kazanım maliyetleri oldukça yüksek olduğundan son yıllarda daha ucuz ve kolay elde edilebilir adsorbanlar üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır (Özcan ve Özcan, 2004).

Sentetik olarak hazırlanan silikalar sahip oldukları yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu ve suda çözünmeme gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon yönteminde kullanılacak uygun bir adsorban olarak göze çarpmaktadırlar. Bu üstün özelliklerine rağmen

yüzeylerinde sadece silanol grupları bulunduğundan bazı organik ve anorganik kirliliklerin gideriminde etkili bir adsorban olmayabilirler. Ancak silanol grupları, silikanın adsorpsiyon etkinliğini arttıracak fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla modifiye edilebilecek özelliktedir. Böylece elde edilen modifiye silikalar daha etkili adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilmektedirler (Kothalawala ve ark., 2013).

Silika yüzeyindeki silanol gruplarının modifikasyonu için literatürde dikkat çeken çalışmalar üç farklı modifiye silika sentezine yöneliktir. Bunlar; Arkhireeva ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi organik fonksiyonel gruplar içeren organosilan bileşiklerinin başlatıcı olarak kullanılması ile sentezin ve modifikasyonun birlikte yapıldığı işlemdir. Bir başka yöntem, doğal veya sentetik polimerler ile organik hibrit silikaların hazırlanması işlemi (Miller ve ark., 2005) ve son olarak en sık kullanılan yöntem ise 3-aminopropiltrimetoksi silan, merkaptopropiltrimetoksi silan ve vinilpropiltrimetoksi silan gibi modifiye ajanları ile toluen içerisinde saf silikanın reflaks edilmesi işlemidir (Wenjun ve ark., 2014).

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Sentetik olarak üretilen amorf yapıdaki silikalar sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda silikaların uygulama alanlarındaki etkinlik ve seçiciliklerini arttırabilmek amacıyla araştırmacılar, fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı, uygun morfolojiye ve gözenek boyutuna sahip malzemelerin sentezine odaklanmışlardır. Bu tez çalışmasının amacı olan mikro boyutlu ve küre yapısında sentetik silikaların elde edilmesine yönelik çalışmalar ise literatürde genellikle tek bir yöntem üzerinde (Stöber Yöntemi) yoğunlaşmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, çok miktarda toksik organik çözücü kullanılmasıdır. Organik çözücüler yerine SKA teknolojisi gibi alternatif yöntemlerin kullanıldığı çalışmalara ise literatürde çok fazla rastlanılmamaktadır. SKA'lar ve teknolojilerinin kullanılmasıyla elde edilen silika mikrokürelerine ait bazı çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Moner-Girona ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, çözücü ve reaksiyon ortamı olarak süperkritik aseton kullanılarak tek basamaklı sol jel yöntemi ile küre ve fiber morfolojisine sahip silikalar elde edilmiştir. Silikaların partikül boyutları alkoksisilan, su ve aseton miktarları değiştirilerek ayarlanmıştır. Ayrıca silika oluşumunu etkileyen deneysel parametreler araştırılmış ve reaksiyon sonunda SKA'nın dış ortama salınma hızının partikül oluşumunda önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen silikaların SEM, TEM ve AFM ile karakterizasyonu yapılmıştır. SKA olarak kullanılan aseton yerine daha düşük sıcaklıklardaki SCO_2 ve kondenzasyon ajanı olarak formik asitin kullanılması ile sentez gerçekleştirilmiştir.

Sui ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, SCO_2 ortamında silika aerogel partikülleri eldesi için bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde; silisyum alkoksitlerin kondenzasyonu için asetik asit kullanılmış ve farklı analiz teknikleri ile silika aerogellerin oluşum mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunun sonucunda mikro ve altı boyutta aerogel küreler elde edilmiştir. TEOS'un kondenzasyonu üzerine asetik, formik, benzoik ve kloroasetik asitlerin reaktivitesi in-vitro FTIR yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, formik ve asetik asit varlığında reaksiyon hızının daha yavaş olduğu gözlenmiş ve bu asitlerin varlığında gerçekleşen reaksiyonların hızını arttırmak için asit derişimi ve

su etkisi incelenmiştir. En yüksek reaksiyon hızının yüksek sıcaklık ve düşük basınçta elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Zhang ve ark. (2007), oyuk silika ve titanyum katkılı oyuk silika mikroküreleri üretebilmek amacıyla, SCO_2 ile setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)'ün sulu çözeltisinin arayüzeyinde gerçekleşen bir yöntem önermişlerdir. Reaksiyonda başlatıcı olarak TEOS ve tetrabutil titanat (TBT) kullanılmıştır. Elde edilen malzemeler SEM, TEM, HRTEM, X-ışınları difraktometresi (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), IR ve ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-vis.) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Oyuk silika kürelerinin çapı ve duvar kalınlığının CO_2 basıncının artması ve CTAB derişiminin azalması ile azaldığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca başlatıcı derişiminin artmasıyla titanyum içerikli oyuk silikaların boyutunun, nanodan mikroya doğru arttığı tespit edilmiştir.

Başka bir çalışma ise, mikro boyutunda silika mikrokürelerin sentezlenmesi, sentezlenen silikaların destek olarak kullanılması ve üzeri gümüş nitrat ile kaplanarak yüksek performanslı adsorbanlar geliştirilmesine yöneliktir (Yang ve ark., 2007). Elde edilen adsorbanlar kullanılarak n-oktan ortamında benzotiyofen, dibenzotiyofen ve 4,6-dimetildibenzotiyofenin adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel verilerin Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi dibenzotiyofen adsorpsiyonu için $20,5 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Jespersen ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise; SCO_2 ortamda doğrudan sol-jel yöntemi kullanılarak alkoksisilanlar yardımıyla silika aerogeller sentezlenmiştir. Daha sonra hazırlanan aerogeller polidimetilsiloksan ile modifiye edilerek organo modifiye silikalar elde edilmiştir. Sentezlenen aerogellerin partikül boyutlarının 50-100 nm aralığında, gözenek çaplarının ise 2-3 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Organo modifiye silikalara SKA ortamında paladyum partiküllerinin immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen malzemenin süperkritik ortamda 2,5-dihidro-2,5-dimetoksi-furan hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

SCO_2 ortamında polistiren/ SiO_2 kompozit mikropartiküllerinin hazırlanması için yeni bir sentetik yöntem Do ve ark. (2008) tarafından yapılan

çalışmada önerilmiştir. 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat ile yüzey modifikasyonu yapılmış 130 nm boyutundaki silika partikülleri stirenin dispersiyon polimerizasyonunda çekirdek olarak kullanılmıştır. TEM analizleri ile silika kompozit mikroküreleri görüntülenmiştir.

Başka bir çalışmada ise, SCO_2 'de metakrilat ve 2-dimetilaminoetil metakrilatın dispersiyon polimerizasyonu ile amin fonksiyonel gruplara sahip polimerik küreler oluşturulması ve bunların oyuk silika kürelerin sentezinde kalıp olarak kullanılması araştırılmıştır (Hwang ve ark., 2009). Bu çalışmada; partiküllerin küresel morfolojisini kontrol edebilmek amacıyla çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen kullanılmıştır. Ayrıca hidrotermal yöntemler kullanılarak TEOS ile polimerik kürelerin birleştirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra kalsinasyon ile polimerik türleri tamamen uzaklaştırılmış ve oyuk silika küreleri elde edilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu ise SEM ve TEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Chen ve ark. (2009), manyetik mezogözenekli silika mikroküreleri SCO_2 ortamında sentezlemişlerdir. SCO_2 'nin taşıyıcı özelliğinden yararlanılarak demir(III) asetilasetonat $[\text{Fe}(\text{Acac})_3]$ içeren aseton çözeltisi mikrokürelerin mezogözenekleri içerisinde biriktirilmiştir. Daha sonra termal bozunması sağlanan $[\text{Fe}(\text{Acac})_3]$ 'lar kolayca Fe_2O_3 nanopartiküllere dönüştürülmüştür. Bu sayede edilen manyetik mikroküreler TEM, EDX, XRD ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleriyle karakterize edilmişlerdir.

Reverchon ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, SAS yöntemi kullanılarak silisyum, tungsten ve molibden oksit mikro ve nano boyutlu küreler hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmada SCO_2 hem karşıt çözücü hem de reaktant olarak kullanılmış ve yardımcı çözücü (iso-oktan, n- heptan, sikloheksan ve etil asetat), yüzey aktif madde (sodyum bis(2-etilhekzil) sülfosüksinat ve Tween80), basınç ve su miktarının partikül oluşumuna etkileri incelenmiştir. Hazırlanan metal oksitler FE-SEM ve SEM/EDX ile karakterize edilmişlerdir. Sikloheksanın yardımcı çözücü olarak kullanılması ile küre şeklinde metal oksitlerin elde edildiği bulunmuştur.

Yapılan başka bir çalışmada ise, emülsiyon yöntemi kullanılarak biyouyumlu küresel silika aerojel mikroküreleri sentezlenmiş ve süperkritik

ekstraksiyon yöntemiyle partiküllerin birbirinden ayrılması sağlanmıştır (Alnaief ve Smirnova, 2011). Ayrıca elde edilen kürelerin boyutlarına, karıştırma hızı, yüzey aktif madde derişimi ve sol:yağ hacim oranının etkisi incelenmiştir. Sentezlenen küresel silika aerojel mikropartiküllerinin yüzey alanları $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek hacimleri $3,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve partikül çapları ortalama $200 \text{ }\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

Sun ve ark. (2011)'nin yaptığı çalışmada ise, oyuk silika mikroküreleri hazırlamak için SCO_2 yardımıyla kalıp olarak çapraz bağlı polistiren mikroküreler kullanılarak yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu amaçla öncelikle çapraz bağlı polistiren oligomerleri hazırlanmış, daha sonra ise SCO_2 yardımıyla polistiren kalıbı içerisine sızdırılan TEOS'un sol-gel yöntemiyle silika kabuğu oluşturması sağlanmıştır. Elde edilen malzeme $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süreyle kalsine edilerek oyuk silika mikroküreleri sentezlenmiş ve r FTIR, TEM ve SEM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Alnaief ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada ise; yüksek yüzey alanına sahip ve partikül çapları $200 \text{ }\mu\text{m}$ civarında olan küresel silika aerojeller elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu küresel silikalar üzerine SCO_2 ortamında ibuprofen adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ibuprofen yüklü partiküller farklı polimerik malzemeler ile kaplanmış, kaplama işleminin koşulları optimize edilerek elde edilen yüklü partiküllerin fiziksel, mekanik ve salınım özellikleri incelenmiştir.

Süperkritik kurutma ve emülsiyon-jelleşme yöntemlerinin birleştirilerek mısır nişastasından silika aerojel mikroküreleri eldesi Garcia-Gonzalez ve ark. (2012) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada, aerojel malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine jelleşme sıcaklığı, yağ-sulu nişasta çözeltisi oranı ve yüzey aktif madde etkisi incelenmiştir. Elde edilen malzeme N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, helyum piknometre, elementel analiz, termogravimetri ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca model bileşik olarak ketoprofen kullanılması ile spesifik kimyasal depolama kapasitesi de belirlenmiştir.

Montes ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise, süperkritik etanol ortamında ve düşük sıcaklıkta SCO_2 ortamında SAS yöntemi kullanılarak iki

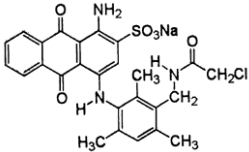
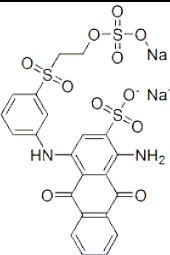
farklı yöntem ile silika mikro partiküller sentezlenmiştir. Bu çalışmada; önce TEOS ve su çözeltisi (1:4 molar oran) etanolde çözülmüş ve 110 bar, 523 K'de sentez gerçekleştirilmiştir. SCO_2 'deki sentez ise 120 bar ve 313 K'de yapılmıştır. Sonuç olarak her iki yöntemde de mikrometre düzeyinde partiküller elde edilmiştir. Ayrıca süperkritik etanol ortamında elde edilen partiküllerin 1 nm'den daha küçük boyutta olduğu ve SCO_2 ortamında sentezlenenlerin ise daha düzgün yüzeyli büyük mikro partiküller olduğu ortaya konulmuştur.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar (Çizelge 5.1) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar hakkındaki genel bilgiler özetlenmektedir.

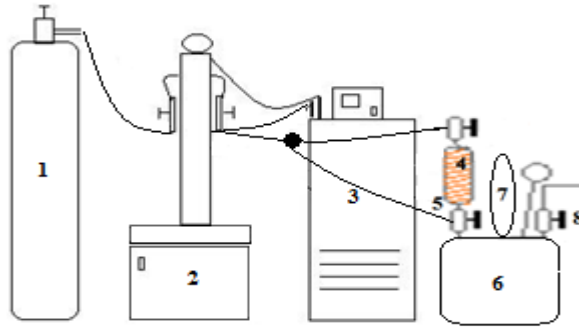
Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasallar hakkında genel bilgiler

Kimyasal Adı	Formülü	Saflığı	Markası
Karbon dioksit	CO ₂	% 99,9	Habaş
Tetraetilortosilikat (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	% 98	Sigma
Kurşun nitrat	Pb(NO ₃) ₂	% 99	Merck
Bakır nitrat	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	% 98	Merck
Formik asit	HCOOH	% 98	Merck
Asetik asit	CH ₃ COOH	% 99,5	Panreac
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	% 99,5	Sigma
İzopropil alkol	(CH ₃) ₂ CHOH	% 99,5	J.T. Baker
Dikloro metan	CH ₂ Cl ₂	HPLC grade	Reidel
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Teknik	Detsan
Aseton	(CH ₃) ₂ O	Teknik	Detsan
Asit Mavisi 260 (AM260)		---	Dystar
Reaktif Mavisi 19 (RM19)		---	Dystar

5.2. Yöntem

5.2.1. Silika mikrokürelerin hazırlanması

Silika mikrokürelerin sentezinde kullanılan süperkritik akışkan sistemi şematik olarak Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Silika mikrokürelerin sentezinde kullanılan süperkritik akışkan sistemi: 1) CO₂ tüpü; 2) Şırınga pompa; 3) Sirkülasyonlu soğutucu; 4) Isıtıcı bant; 5) Ekstraksiyon hücresi; 6) Yüksek basınç reaktörü; 7) Karıştırma motoru; 8) Sistem tahliye vanası

Süperkritik akışkan sistemi, karbon dioksit tüpü, karbon dioksitin belirli basınç veya akış hızında hücreye gönderebilmesini sağlayan pompa (ISCO 260D Model), pompa içerisindeki karbon dioksitin sıvı halde tutulabilmesi için sirkülasyonlu soğutucu (PolyScience 9505 Model), ekstraksiyon hücresi (10,4 mL Keystone Sci.), hücreyi sabit sıcaklıkta tutmak için silikon-kauçuk ısıtıcı bant (BriskHead Marka), 450 mL hacimli yüksek basınç reaktörü (Buchi Limbo Model) ve tahliye vanasından oluşur.

Silika mikrokürelerin sentezinde ilk olarak Şekil 5.1’de gösterilen (5) nolu ekstraksiyon hücresi, deaktive edilmiş kum (230 Mesh boyutunda) ile doldurulmuş ve belirli miktardaki TEOS kum üzerine eklenmiştir. Daha sonra hücre kapatılmış ve hücrenin istenilen sıcaklığa ısıtılabilmesi için dışı ısıtıcı bant ile sarılmıştır. Diğer yandan yüksek basınç reaktörüne formik asit, hidroliz

reaksiyonunun verimini arttırmak amacıyla deiyonize su ve belirli miktarda yardımcı çözücü konulmuştur. Daha sonra reaktantların çözünmesi için hücre ve reaktörün basıncı ayrı ayrı 100 bar olana kadar CO₂ gönderilmiş, bu koşullarda 1 saat beklenmiştir. Bu süre sonunda hücreden reaktöre doğru istenilen basınç elde edilinceye kadar CO₂ gönderilmiştir. Reaksiyon ortamı sabit hızda (500 rpm) karıştırılmıştır. Reaksiyon sonuna doğru sistemdeki (8) nolu vana açılarak CO₂'nin yavaşça tahliyesi sağlanmış ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Sentez sonunda elde edilen silika mikroküreler metanol ile yıkanmış ve 120 °C'de etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur.

5.2.2. Silika mikroküre oluşumuna etki eden faktörler

SCO₂ ortamında silika mikrokürelerin sentezi gerçekleştirildikten sonra reaksiyonu etkileyen faktörler araştırılmıştır. Yardımcı çözücünün türü ve oranı, akış hızı, basınç, sıcaklık ve zamanın etkilerini incelemek amacıyla deney sonrasında sentezlenen silika mikroküreler, SEM (Carl Zeiss Ultra Plus) cihazında görüntülenmiş, homojen ve küresel yapıya sahip silika mikrokürelerin elde edildiği parametreler optimum koşul olarak seçilmiştir. Silika mikroküreleri için incelenen parametreler Çizelge 5.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 5.2. Silika mikroküreleri oluşumu için incelenen parametreler

Parametre	Türü/Miktarı/Değeri
Yardımcı çözücü	Etanol, izopropanol, aseton, sikloheksan ve diklorometan
Yardımcı çözücü miktarı (%v/v)	1,0; 2,0; 2,5; 4,0 ve 5,0
Akış hızı (mL dk ⁻¹)	1; 2,5; 5 ve 10
Basınç (bar)	125, 150, 200 ve 250
Sıcaklık (°C)	50, 60, 70, 80, 90 ve 100
Zaman (sa)	1, 2, 3, 4 ve 5

5.2.3. Karakterizasyon çalışmaları

Silika mikrokürelerin karakterizasyonunda SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDX (Enerji Ayırmalı X-ışınları), X-ışınları Difraktometresi (Bruker D8 Advance), BET (Brunauer Emmett Teller) yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı (Quantachrome, Nova 2200e), yüzey yükü ölçüm cihazı (Malvern, ZEN 3600 Model Zetasizer Nano Z-S) ve FT-IR Spektrofotometresi (PerkinElmer Spektrum 100 Model) kullanılmıştır.

SCO₂ ortamında sentezlenen silikanın mikroküre yapısında oluşup oluşmadığı ve optimum deneysel parametrelerin denetlenmesi amacıyla öncelikle SEM kullanılmıştır. Silika mikrokürelerin SEM görüntülerinin elde edilebilmesi için örnek yüzeyi 50 mA'lık akımla 1 dk boyunca altın kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Daha sonra 5 kV'luk enerji ve SE2 dedektörü kullanılarak 10000 kat büyütme sonucunda numunelerin görüntüleri elde edilmiştir. Bundan sonraki karakterizasyon çalışmaları sadece optimum koşullarda elde edilen silika mikroküre numuneleri için yapılmıştır. Ayrıca silika mikrokürelerinin kimyasal analizleri SEM-EDX ile gerçekleştirilmiştir.

Silika mikrokürelerin özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi yüzey özelliklerini belirlemek için 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu/desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla analizden önce numune, vakum etüvünde 150 °C'de bir gece bekletilmiştir. Daha sonra 150 °C ve 44 mbar vakum altında numunenin bir saat boyunca degas işlemi yapılmıştır. Degas sonrasında numune adsorpsiyon/desorpsiyon portuna alınmıştır. Elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden, BET izoterm eşitliğine göre spesifik yüzey alanı hesaplanmış ve BJH (Barret-Joyner-Halenda) yöntemi kullanılarak gözenek boyutu da belirlenmiştir.

Silika mikrokürelerin sahip oldukları fonksiyonel gruplar FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu amaçla numune 1/100 oranında KBr ile karıştırılarak disk haline getirilmiş ve 4000-400 cm⁻¹ aralığında spektrumu alınmıştır.

Sentezlenen numunenin Cu K_{α} ışınması kullanılarak 10° - 50° (2θ) aralığında X-ışını kırınım deseni elde edilmiştir.

Zeta potansiyeli ölçümleri, otomatik titratörün bağlı olduğu zetametre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 5 mW'luk He-Ne (638 nm) lazerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, bir miktar silika 50 mL deiyonize su içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk boyunca dağıtılmış, büyük partiküllerin çökmesi için 5 dk bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyondan 10 mL alınarak hazırlanan numune ve pH ayarlamaları için kullanılan belirli derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri otomatik titratöre yerleştirilmiştir. Bu şekilde numunenin, pH 2-10 aralığında zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiş ve pH'ın yüzey yüküne olan etkisi incelenmiştir.

5.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları

SCO₂ ortamında sentezlenen silika mikrokürelerin farklı türdeki kirlilik gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla ağır metal [Pb(II) ve Cu(II)] iyonları ile tekstil boyarmaddeleri [C.I. Asit Mavisi 260 (AM260) ve C.I. Reaktif Mavisi 19 (RM19)] model kirleticiler olarak kullanılmıştır. Bu amaçla; 1000 ppm stok çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan 50 ppm Pb(II) veya Cu(II) çözeltileri ile 250 ppm boyarmadde çözeltilerinden bu kirliliklerin uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri daha önceden belirlenen optimum pH'larda (ağır metal iyonları çözeltileri için pH=5,5 ve boyarmadde çözeltileri için pH=1,5) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, farklı türde kirlilik içeren çözeltilerden 50 mL alınarak, üzerine 0,025 g silika eklenmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamasında farklı derişim ve miktarlardaki sodyum asetat tamponu veya HCl/NaOH çözeltileri kullanılmış, pH ölçümlerinde ise bir pH-metre (Radiometer Analytical MeterLab pHM 220) kullanılmıştır. Karışım 20 °C sabit sıcaklıktaki bir su banyosunda, manyetik karıştırıcı kullanılarak 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde karışımdan farklı zaman aralıklarında örnekler alınmış ve adi süzgeç kağıdından süzölmüştür. Elde edilen süzöntüler gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra ağır metal iyonlarını içeren çözeltiler Perkin Elmer AAnalyst 800 Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS),

boyarmadde çözeltileri ise Shimadzu UV-1201 Model UV-vis spektrometresinde analiz edilmiştir.

AAS'de analiz edilecek örneklerin çözeltileri ppm düzeyinde olduğu için hava-asetilen alevinde analiz edilmiştir. Cihazda çalışma akımı 7,5 mA, kurşun ve bakır için dalga boyları sırasıyla 283,3 ve 324,8 nm'dir. Analiz için, hangi metalin analizi yapılacak ise o metalin standart çözeltileri hazırlanıp, metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okumalar yapılarak derişime (C) karşı absorbans (A) değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Her deney sonrasındaki süzöntü analizlerinden önce bu kalibrasyon grafiği tekrar oluşturulmuştur. Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu derişimleri gerekli oranlardaki seyreltmeler yapıldıktan sonra kalibrasyon grafiğinden yararlanarak belirlenmiş ve buradan adsorbanın adsorpladığı miktarlar hesaplanmıştır.

UV spektrometresinde adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boyarmaddelerin analizleri ise sırasıyla AM260 ve RM19 için maksimum dalga boyları olan 627 nm ve 592 nm'de gerçekleştirilmiştir. Bu dalga boylarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri kullanılarak süzöntülerin absorbans değerleri ölçülmüş buradan da çözeltilerin derişimleri hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun zamanla değişimini incelemek için 50 ppm Pb(II) ve 250 ppm AM260 çözeltilerinden 1 L alınmış, üzerine 0,25 g silika eklenmiş ve metal iyonu çözeltisi için pH=5,5 ve boyarmadde çözeltisi için pH=1,5 olacak şekilde pH ayarlaması yapılmıştır. Karışımlar 120 dk boyunca 20 °C'deki su banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde karışımdan farklı zaman aralıklarında alınan örnekler, adi süzgeç kağıdından süzölmüş, elde edilen süzöntüler gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra analiz edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Silika Mikrokürelerin Sentezi

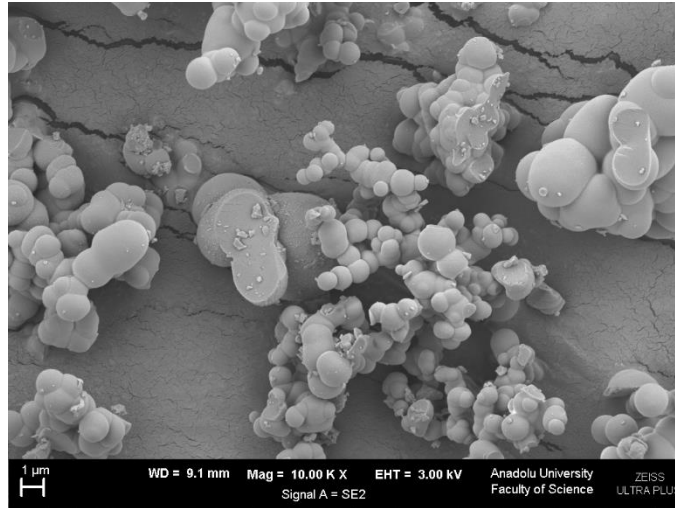
Süperkritik karbondioksit ortamında silika mikrokürelerin sentezi amacıyla Şekil 5.1’de belirtilen (5) nolu ekstraksiyon hücresi kullanılmadan TEOS ve formik asidin aynı anda reaktör içerisine konulmasıyla (280 bar ve 55 °C’de) yapılan ön denemeler sonucunda elde edilen silikaya ait SEM görüntüsü Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Ön denemelerden elde edilen silikaya ait SEM görüntüsü [TEOS:formik asit= 1:4 mL; 280 bar, 55 °C, 5 sa]

Şekil 6.1 incelendiğinde sentezlenen silikanın mikroküre yapısında olmadığı açıkça görülmektedir. Buna göre; TEOS’un reaktör içerisine formik asit ile birlikte reaktöre konulması sonucu reaksiyonda oluşan çekirdeklerin etrafındaki büyümenin hızlı olduğu ve çekirdeklerin birbirleri arasındaki çekim kuvvetini yenecek bir etki olmaması nedeniyle sol-jel reaksiyonundaki jelleşmenin hızla gerçekleşmesi sonucu mikroküre oluşumunun mümkün olmadığı söylenebilir. Ayrıca reaksiyonun daha homojen bir şekilde gerçekleşebilmesi için önemli noktalardan birisi de maddelerin süperkritik akışkan içerisindeki çözünürlükleridir. Reaksiyon için bir diğer etken de SCO_2 ’in apolar yapısından

dolayı ortam polaritesinin reaksiyonu olumsuz yönde etkilemiş olabileceğidir. Bu iki parametre de göz önüne alınarak, Şekil 5.1’de gösterilen sistemde belirtilen (5) nolu hücre içerisine TEOS konularak SCO_2 ’de belirli bir süre bekletilmiş daha sonra TEOS sisteme yavaş yavaş sabit bir akış hızında verilmiş ve aynı zamanda SCO_2 ’in polaritesinin artırılması amacıyla yardımcı bir çözücü de sisteme eklenmiştir. Ortamın polaritesinin artırılmasında kullanılan bir başka yol ise süperkritik akışkanın değiştirilerek daha polar bir maddenin seçilmesidir. Ancak tercih edilebilecek olan maddelerin çok daha yüksek kritik değerlere sahip olması, çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeleri nedeniyle bu yol tercih edilmemiştir. Bu sebeplerden dolayı deneyler Şekil 5.1’de gösterilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEOS’un (5) nolu hücreden belirli bir akış hızında verilmesi ve reaktör içine bir miktar yardımcı çözücü eklenmesi sonucunda sentezlenen silikanın SEM görüntüsü Şekil 6.2’de gösterilmektedir. Reaksiyon sırasında ortamın karıştırılması da çözünürlüğü ve mikroküre yapılı silika oluşumunu etkilemektedir.



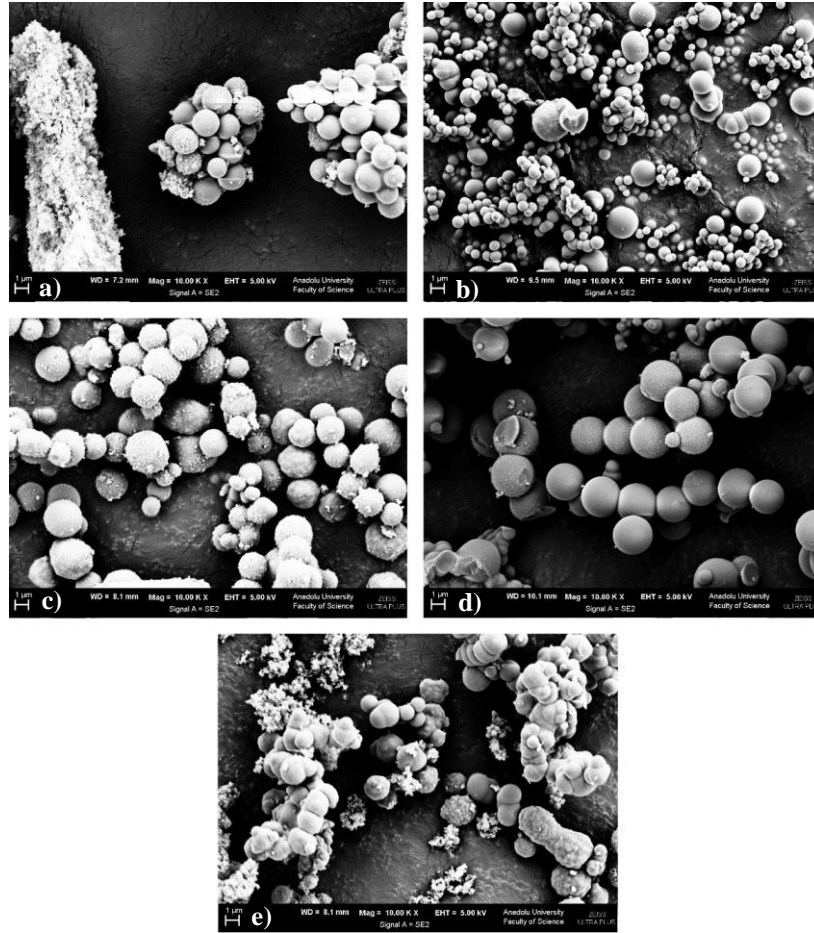
Şekil 6.2. Yardımcı çözücü diklorometan varlığında sentezlenen silikanın SEM görüntüsü [TEOS:formik asit:yardımcı çözücü= 3:3:11,5 mL, 2,5 mL dk^{-1} akış hızı, 150 bar, 80 $^{\circ}\text{C}$, 5 sa]

Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi homojen olmasa da mikro boyutlu ve küre yapılı silika elde edilebilmiştir. Uygun nitelikte mikroküre eldesi için gerekli parametreler belirlendikten sonra optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

6.2. Mikroküre Oluşumunu Etkileyen Faktörler

6.2.1. Yardımcı çözücü türü

Farklı organik çözücülerin SCO_2 ortamına yardımcı çözücü olarak eklenmesiyle elde edilen silika mikrokürelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.3'de gösterilmektedir.

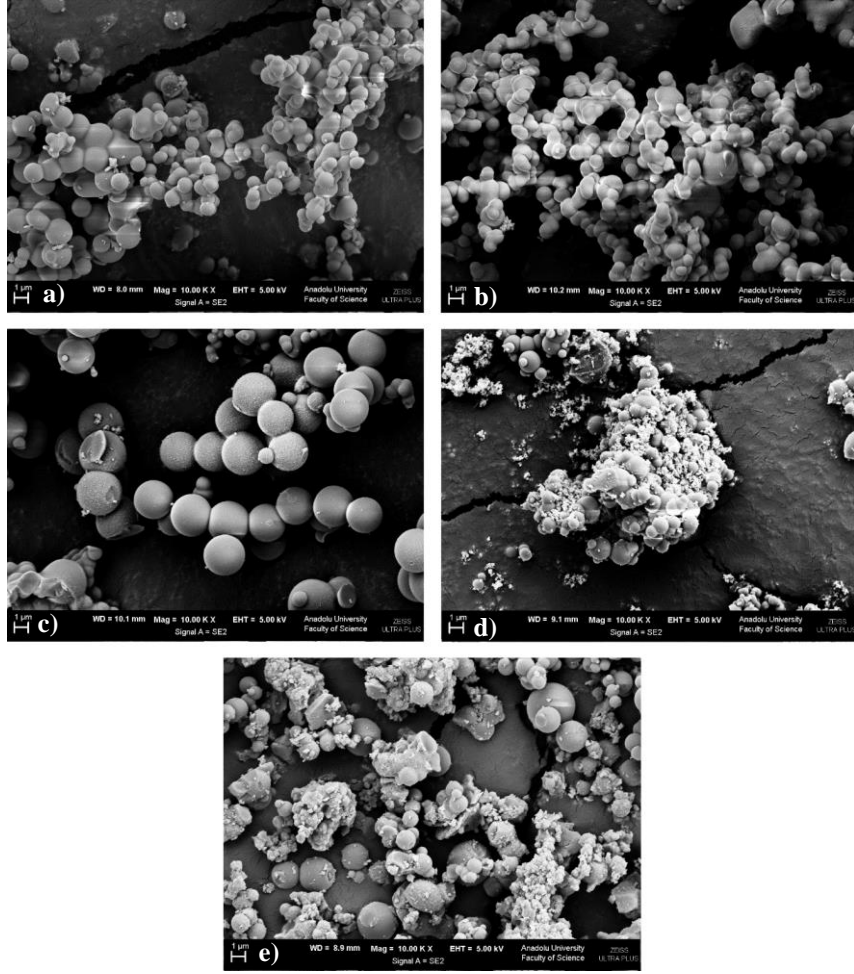


Şekil 6.3. Silika mikrokürelerin oluşumuna yardımcı çözücü türünün etkisi: a) etanol, b) aseton c) izopropanol, d) dikolorometan ve e) sikloheksan [TEOS:formik asit:yardımcı çözücü= 3:3:11,5 mL, 2,5 mL dk^{-1} akış hızı, 200 bar, 80 °C, 5 sa]

Yardımcı çözücü olarak eklenen etanol, aseton, izopropanol, diklorometan ve sikloheksanın polarite indeks değerleri sırasıyla 5,2; 5,1; 3,9; 3,2 ve 0,2 şeklinde azalmaktadır. Buna göre; bu çözücü sıralamasında etanol, polaritesi en yüksek olan ve sikloheksan ise polaritesi en düşük olan çözücüdür. SCO_2 ortamına eklenen polar çözücüler, ortam polaritesini arttırarak daha polar moleküllerin çözünmesine yardımcı olmaktadır. Şekil 6.3 incelendiğinde eklenen çözücülerden polarite değerleri diğerlerine göre yüksek olan etanol ve aseton gibi yardımcı çözücülerin varlığında elde edilen mikrokürelere ait SEM görüntülerinde (Şekil 6.3 a ve b) topaklanmalar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni polaritesi yüksek olan çözücülerin çözme gücünün fazla olması sonucunda çekirdek oluşumu sırasında oluşan çekirdeklerin birbirine daha çok yaklaşması ve reaksiyon süresince topaklanmaya yol açmasıdır. Bu çözücüler arasında polarite değeri en küçük olan sikloheksanın kullanıldığı durumda ise çözme gücü yetersiz olmamakla birlikte küre oluşumu istenilen düzeyde değildir (Şekil 6.3 e). Bu sonuçlara göre; en iyi mikroküre oluşumu polarite değerleri orta düzeyde ve birbirine yakın olan izopropanol ve diklorometan varlığında elde edilmiştir (Şekil 6.3 c ve d). Bu görüntülerden izopropanol ile elde edilen küreler üzerinde farklı oluşumların bulunmasından dolayı deneylerde yardımcı çözücü olarak diklorometanın kullanılmasına karar verilmiştir.

6.2.2 Yardımcı çözücü oranı

Yardımcı çözücünün türü belirlendikten sonra, kullanılan organik çözücünün miktarının mikroküre oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, reaktöre göre hacimce (v/v) %1; 2; 2,5; 4 ve 5 oranlarında diklorometan eklemesi yapılarak mikroküre oluşumunda en uygun yardımcı çözücü miktarı belirlenmiştir (Şekil 6.4).



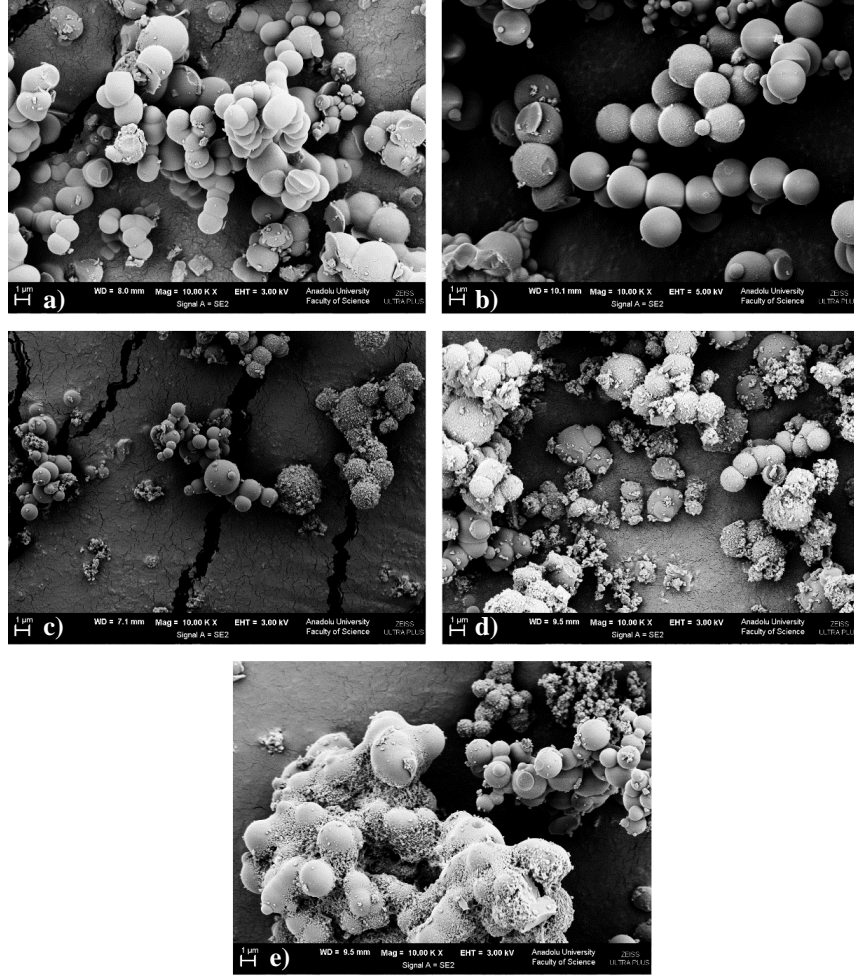
Şekil 6.4. Silika mikrokürelerin oluşumuna diklorometan miktarının etkisi; a) %1, b) %2, c) %2,5, d) %4 ve e) %5 (v/v) [TEOS:formik asit= 3:3 mL, 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı, 200 bar, 80 °C, 5 sa]

Şekil 6.4'e göre en iyi silika mikrokürelerin, ortama %2,5 oranında diklorometan eklenmesiyle oluştuğu görülmektedir. Mikroküre oluşumunda belirtilen miktardan daha az ortama diklorometan eklendiğinde ise SCO₂'in çözme gücü istenilen düzeye ulaşamamış ve mikroküreler daha küçük ve üst üste, yığın halinde oluşmuştur (Şekil 6.4 a ve b). Optimum miktardan daha fazla diklorometan eklenmesinde ise homojen olmayan bir silika yapısı ile karşılaşmıştır. Bu durum; ortam polaritesinin kritik değerden daha fazla yükseltilmesinin mikroküre oluşumunu olumsuz yönde etkilediği, az sayıda çekirdeklerin oluşması ve bu oluşan çekirdekler arasındaki etkileşimin

artmasından dolayı mikroküre oluşumu azalmaktadır. Buna göre yardımcı çözücü miktarı için en uygun değerin %2,5 olduğu sonucuna varılmıştır.

6.2.3. Akış hızı

Silika mikrokürelerin sentezinde kullanılan süperkritik akışkan sisteminde, inde SCO_2 'de çözünen TEOS belirli bir akış hızında reaktör içerisine sürüklenir. Reaktörde daha önceden SCO_2 içerisinde çözülmüş formik asit ile karşılaşır ve çekirdek oluşumu başlar. Bu çekirdekler ile asit arasındaki hidroliz reaksiyonu sonucunda sistem içerisinde silika oluşumu gerçekleşir. Bu nedenle ekstraksiyon hücresinden reaktöre doğru gönderilen TEOS'un sürüklenme hızı mikroküre oluşumu için önemli bir parametredir. TEOS'un sürüklenmesi CO_2 'in akış hızı ile kontrol edildiğinden akış hızının mikroküre oluşumuna etkisi de incelenmiştir. Farklı akış hızlarında ($1-10 \text{ mL dk}^{-1}$) elde edilen silika mikrokürelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.5'te gösterilmektedir.



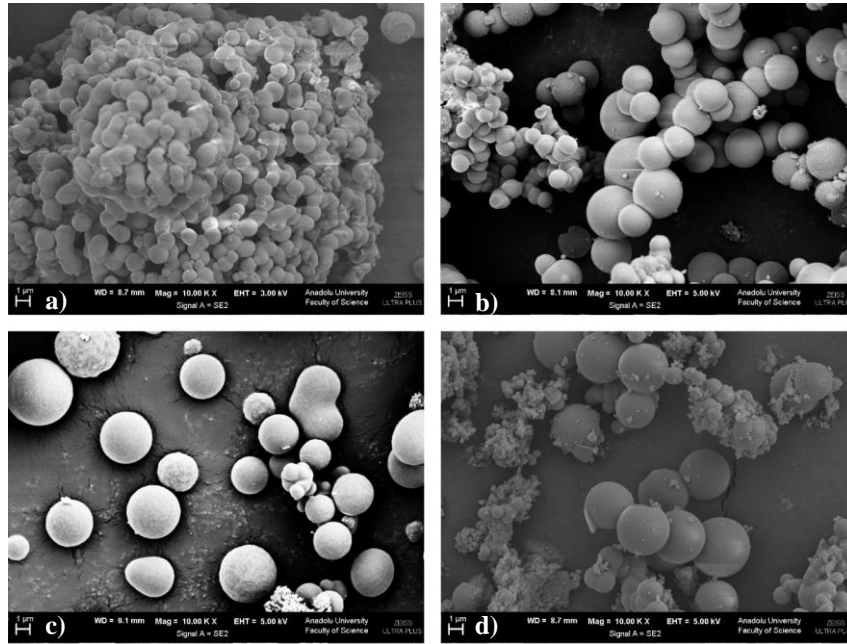
Şekil 6.5. Silika mikrokürelerin oluşumuna CO₂ akış hızının etkisi; a) 1 mL dk⁻¹, b) 2,5 mL dk⁻¹, c) 5 mL dk⁻¹, d) 7,5 mL dk⁻¹ ve e) 10 mL dk⁻¹ [TEOS:formik asit:diklorometan= 3:3:11,5 mL, 200 bar, 80 °C, 5 sa]

Şekil 6.5'den de görüldüğü gibi en iyi silika mikroküreleri 2,5 mL dk⁻¹ akış hızında elde edilmiştir. Düşük akış hızında kürelerin küçüldüğü ancak topaklanmanın arttığı görülmektedir. Bu sonuç; TEOS ile asidin karşılaşma hızının yavaşlaması sonucu reaktantlar arasındaki etkileşimin ilk anda daha fazla olması ve çekirdek oluşma olasılığının artması ile açıklanabilir. Daha yüksek akış hızlarında ise hızlı sürüklenmeden dolayı reaktantlar arasındaki etkileşim süresi azalmakta ve buna bağlı olarak çekirdek oluşum sayısı da azalmaktadır. Bunun sonucunda; homojen olmayan küre yapılarının yanında amorf yapıdaki partiküllerin oluşumu da söz konusudur. Bu sonuçlar ışığında silika

mikrokürelerin oluşumu için en uygun CO₂ akış hızının 2,5 mL dk⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

6.2.4. Basınç

SCO₂'in çözme gücü basınca bağlı olduğundan silika mikrokürelerin oluşumuna basıncın etkisi de araştırılmıştır. SCO₂ basıncı arttıkça genellikle çözme gücü de artmaktadır. Buna karşın yüksek basınçta mikrokürelerin üst üste yığılma yani topaklanma olasılığı da artmaktadır. Farklı basınçlarda elde edilen silika mikrokürelerin SEM görüntüleri Şekil 6.6'da gösterilmektedir.



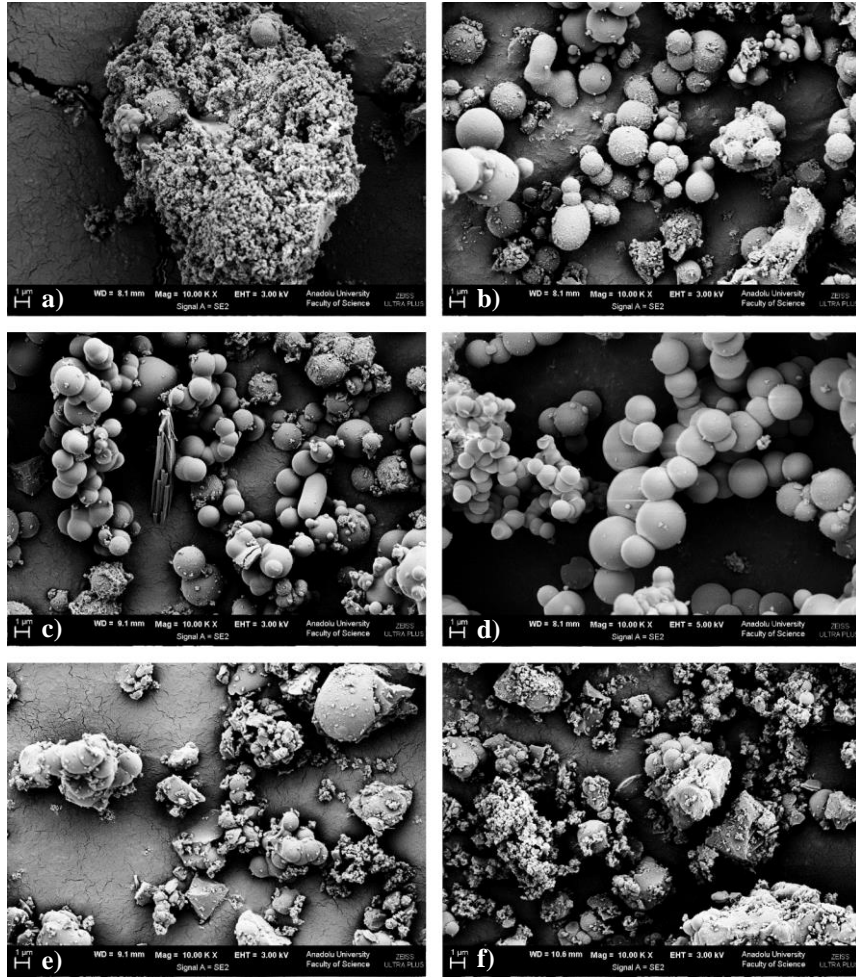
Şekil 6.6. Silika mikrokürelerin oluşumuna basıncın etkisi; a) 125 bar, b) 150 bar, c) 200 bar ve d) 250 bar [TEOS:formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL, 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı, 80 °C, 5 sa]

Bu sonuçlara göre; 150 bar ve 200 bar basınçlarda daha düzgün yapıda silika mikrokürelerin oluştuğu söylenebilir. Ancak düşük basınç daha avantajlı olduğu için optimum basınç 150 bar olarak belirlenmiştir. Ayrıca 125 bar'da

basıncın düşük olmasına nedeniyle mikrokürelerin üst üste yığıl halinde, 250 bar basınçta ise mikrokürelerin yanında daha düzensiz yapıllı küçük partiküllerin oluşumu da dikkat çekmektedir.

6.2.5. Sıcaklık

SCO₂ ortamında 150 bar basınçta silika mikrokürelerin oluşumuna sıcaklığın etkisi 50-100 °C aralığında incelenmiştir. Elde edilen silika mikrokürelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.7’de sunulmaktadır.

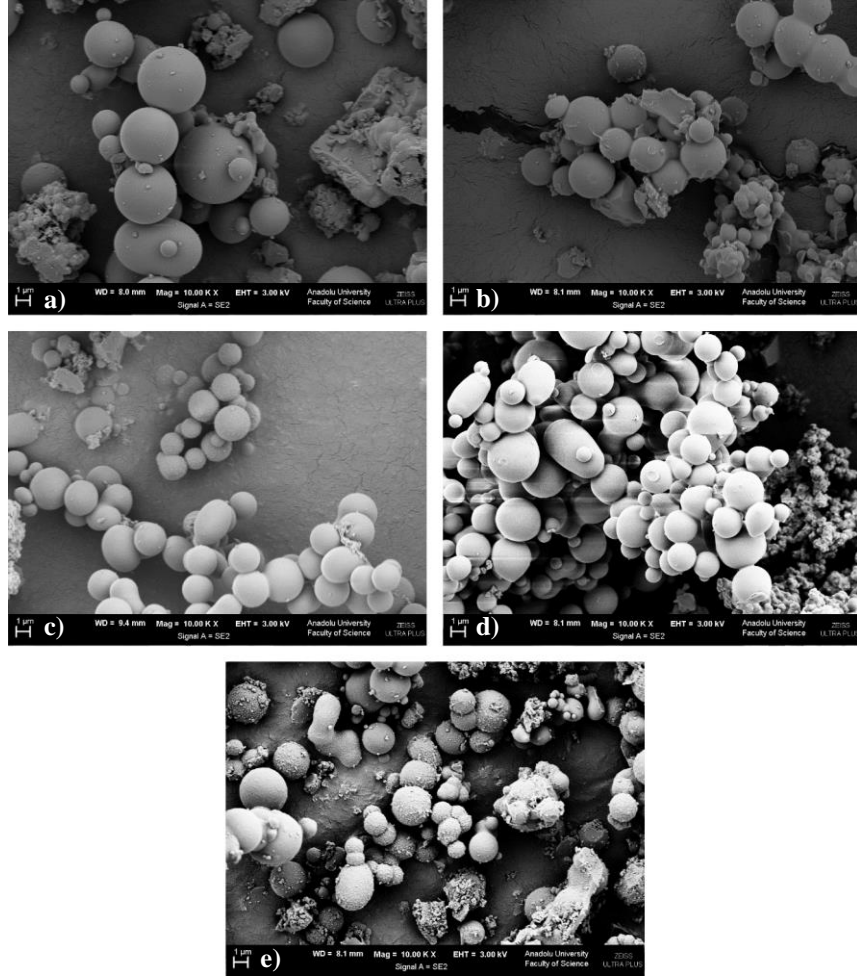


Şekil 6.7. Silika mikrokürelerin oluşumuna sıcaklığın etkisi; a) 50 °C, b) 60 °C, c) 70 °C, d) 80 °C, e) 90 °C ve f) 100 °C [TEOS:formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL, 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı, 150 bar, 5 sa]

Reaksiyon ortamının sıcaklığı artıkça SCO_2 'in yoğunluğu azalmakta, bunun sonucunda ortamdaki madde difüzyonu artmaktadır. Difüzyon artışına bağlı olarak silika mikrokürelerin daha düzenli bir şekilde oluşması gerektiği düşünülebilir. Ancak madde karışımının süperkritik ortamdaki çözünürlüğü de önemli bir etkidir. Ortam yoğunluğunun düşmesi sonucu madde karışımının çözünürlüğü de azalacağından, daha yüksek sıcaklıklarda (90-100 °C) silika mikrokürelerin homojen bir şekilde oluşmaması da söz konusudur. Şekil 6.7'den görüldüğü gibi 80°C sıcaklık, silika mikroküre oluşumu için ideal bir sıcaklık olarak kabul edilebilir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda ise silika mikrokürelerin şekli, daha düşük sıcaklığa doğru gidildikçe bozulmakta ve özellikle 50 °C'de küre yapısından bile söz edilememektedir.

6.2.6. Reaksiyon süresi

SCO_2 ortamında silika mikrokürelerin oluşumuna zamanın etkisini incelemek amacıyla farklı sürelerde (1-5 sa) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen silikalara ait SEM görüntüleri Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Sol-jel yöntemine göre silika eldesinde olgunlaştırma süresinin etkisi önemli olmasına karşın süperkritik ortamda 3 saat bekleme süresinin yeterli olduğu gözlenmiştir.



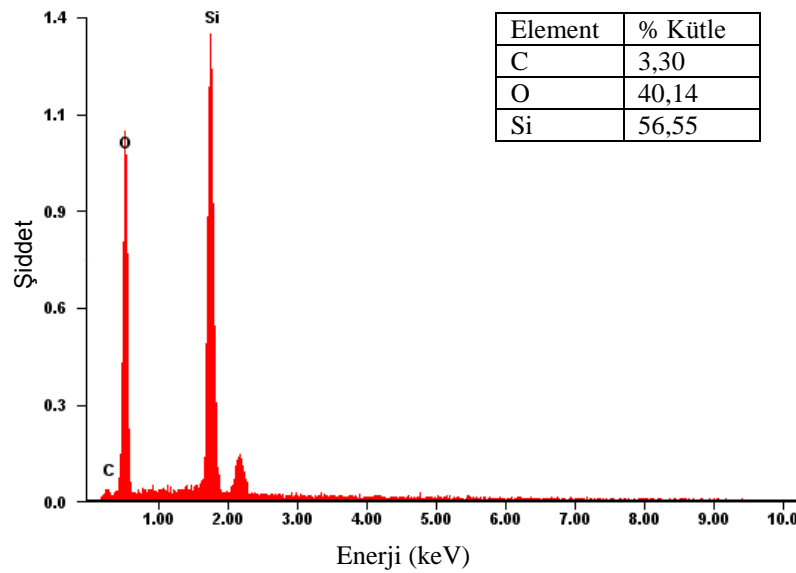
Şekil 6.8. Silika mikrokürelerin oluşumuna zamanın etkisi; a) 1 sa, b) 2 sa, c) 3 sa, d) 4 sa ve e) 5 sa [TEOS:formik asit:diklorometan = 3:3: 11,5 mL, 2,5 mL dk^{-1} akış hızı, 80 °C, 150 bar]

6.3. Silika Mikrokürelerin Karakterizasyonu

Silika mikrokürelerin sentezine etki eden faktörlerin en uygun değerleri belirlendikten sonra, silika mikrokürelerin farklı yöntemler ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

6.3.1. SEM/EDX analizi

SEM/EDX yöntemi kullanılarak silika mikrokürelerin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Bu analize göre silisyum ve oksijen elementlerinin silika mikrokürelerini oluşturan temel elementler olduğu görülmektedir (Şekil 6.9). Ayrıca kimyasal bileşimde az miktarda karbon elementi ile de karşılaşılmıştır. Yapıda bulunan karbon elementi, reaksiyonlarda kullanılan kimyasallardan gelen ve silika mikrokürelerinden uzaklaştırılamayan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

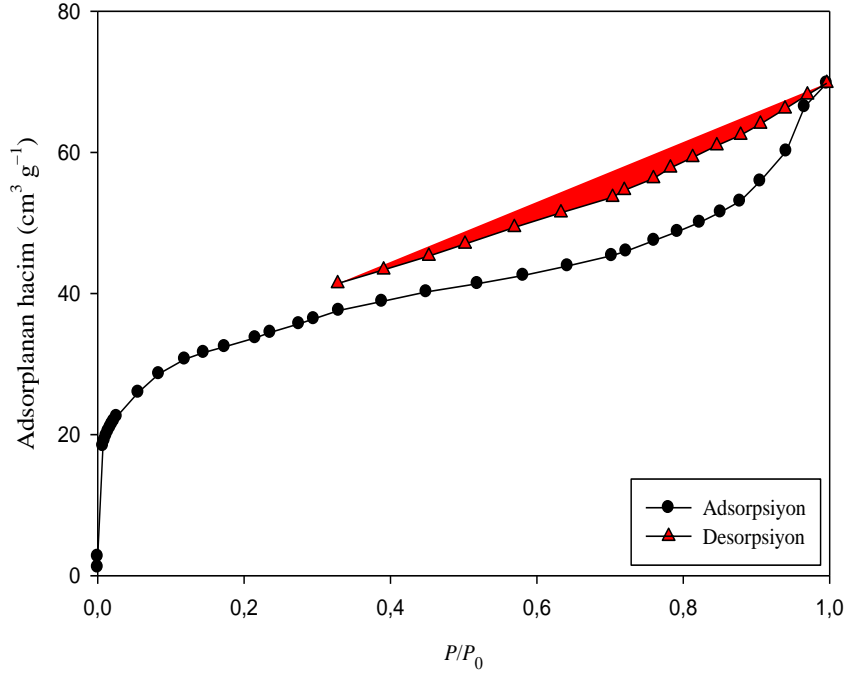


Şekil 6.9. Silika mikrokürelerinin SEM/EDX spektrumu

6.3.2. Yüzey alanı analizi

Silika mikrokürelerin özgül yüzey alanı, 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu ile belirlenmiştir (Şekil 6.10). İzoterm sonuçlarına göre özgül yüzey alanı 115,2 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca BJH yöntemine göre belirlenen gözenek çapı ise 3,368 nm olarak bulunmuştur. IUPAC gözenek sınıflandırmasına göre gözenek çapı 2 nm'nin altında olanlar mikro ve 2-50 nm aralığında olanlar mezogözenek

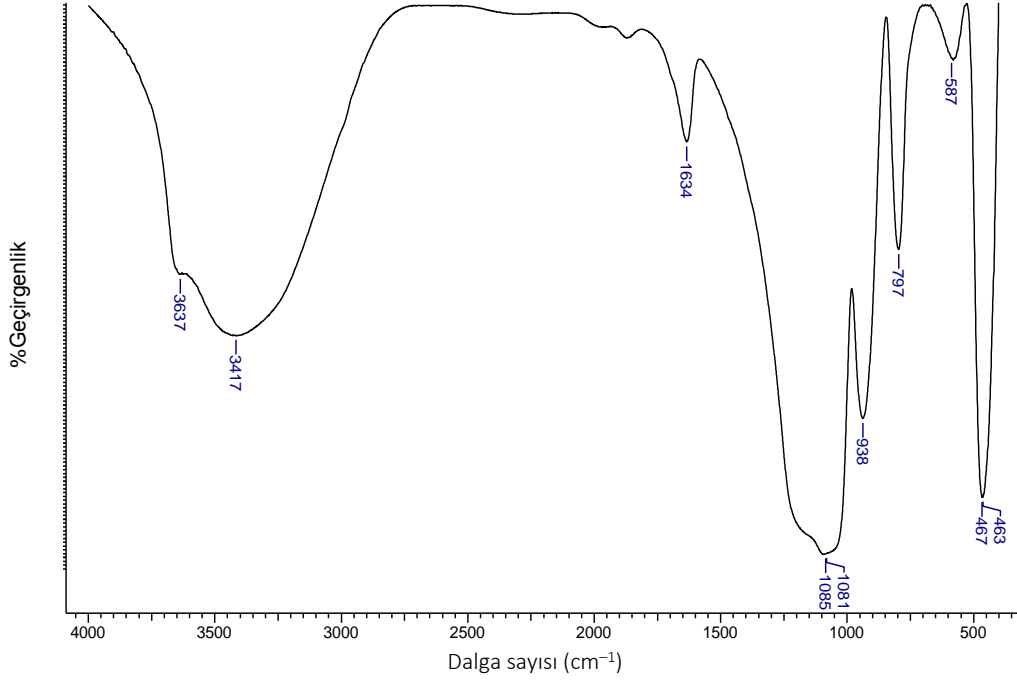
olarak adlandırılmaktadırlar. Buna göre elde edilen değer mezogözenek sınıflandırmasına uymakla birlikte mikrogözenek boyutuna da yakındır.



Şekil 6.10. N₂ gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

6.3.3. FTIR analizi

Silika mikroküreler için 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 6.11’de gösterilmektedir.

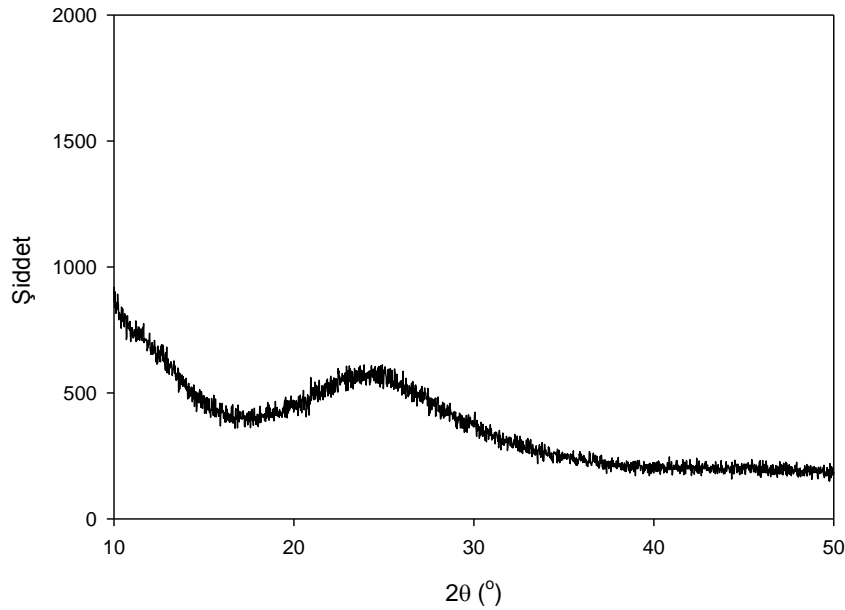


Şekil 6.11. Silika mikrokürelerine ait FT-IR spektrumu

Silika mikrokürelerin FT-IR spektrumunda 3637 cm^{-1} ve 3417 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, yüzeydeki silanol gruplarına hidrojen bağı ile bağlanmış su moleküllerinin $-\text{OH}$ fonksiyonel gruplarının gerilmesine ait titreşim bantlarıdır. 1634 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise sudaki $-\text{OH}$ 'in deformasyonuna aittir. 938 cm^{-1} 'de gözlenen bant $\text{Si}-\text{OH}$ gruplarındaki $\text{Si}-\text{O}$ düzlem içi gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen şiddetli pikler ise $\text{Si}-\text{O}$ titreşim bantlarıdır. Bu aralıkta, 1085 cm^{-1} ve 1081 cm^{-1} 'de gözlenen çok şiddetli ve geniş bantlar $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ asimetric gerilme titreşimlerine aittir. $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ simetric gerilme titreşimlerine ait pik 797 cm^{-1} 'de, bükülme titreşimlerine ait pikler ise 463 cm^{-1} ve 467 cm^{-1} 'de görülmektedir. 587 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise silika mikrokürelerin ağ yapısında meydana gelen bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca spektrumda bu fonksiyonel grupların dışında herhangi bir fonksiyonel gruba ait piklerin gözlenmemesi, elde edilen silika mikrokürelerinin yüksek saflıkta olduğunun bir göstergesidir.

6.3.4. XRD analizi

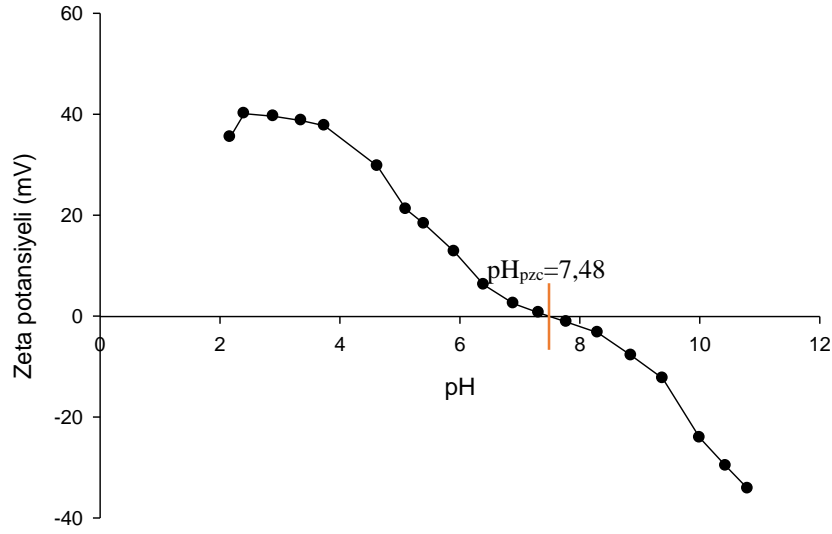
Silika mikrokürelere ait XRD spektrumu Şekil 6.12’de gösterilmektedir. Şekil 6.12 incelendiğinde 25° (2θ) civarında geniş yayvan bir pik gözlenmektedir. Bu pikin varlığı silika mikrokürelerinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.12. Silika mikrokürelerine ait XRD spektrumu

6.3.5. Zeta potansiyeli ölçümleri

Silika mikrokürelerin zeta potansiyellerinin pH ile değişimine ait sonuçlar Şekil 6.13’de gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre; silika mikroküreleri $\text{pH}=7,48$ ’de bir sıfır yük noktasına (pH_{pzc}) sahiptir. Bu değerin altındaki pH’larda silika pozitif yüklü olup, bu noktanın üzerindeki pH’larda ise negatif yüklüdür. Bunun nedeni; düşük pH’larda ile hidronyum iyon derişimi arttıkça yüzeydeki silanol gruplarının kolaylıkla protonlanması sonucu silika yüzeyinin pozitif yükle yüklenmesidir. Yüksek pH’larda ise hidroksit iyonlarının derişiminin artması ile silanol gruplarından hidrojen iyonunun koparılması ile yüzeyin negatif yükle yüklenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.13. Silika mikrokürelerin yüzey yükünün pH ile değişimi

6.4. Adsorpsiyon Sonuçları

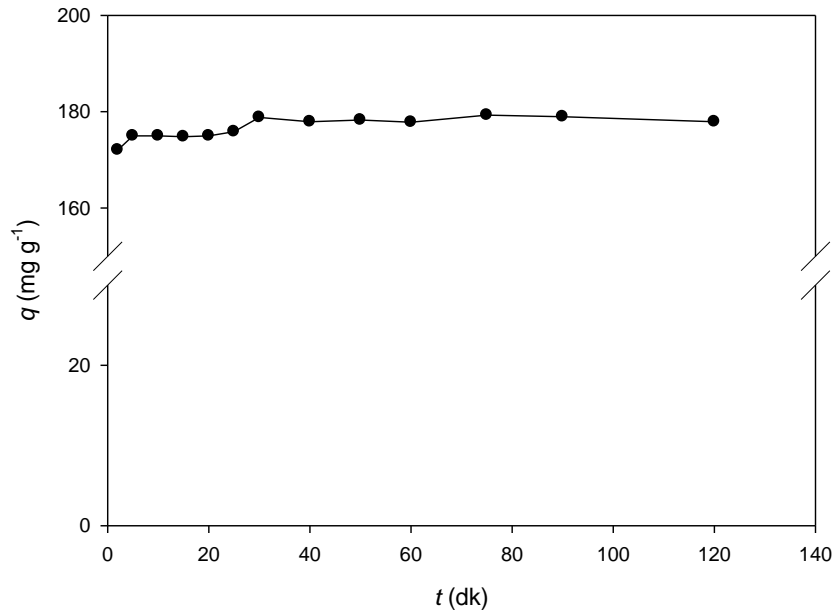
Silika mikrokürelerin ağır metal iyonları ve tekstil boyarmaddeleri gibi kirliliklerin gideriminde adsorban olarak kullanılmasına yönelik yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Adsorpsiyon sonuçları

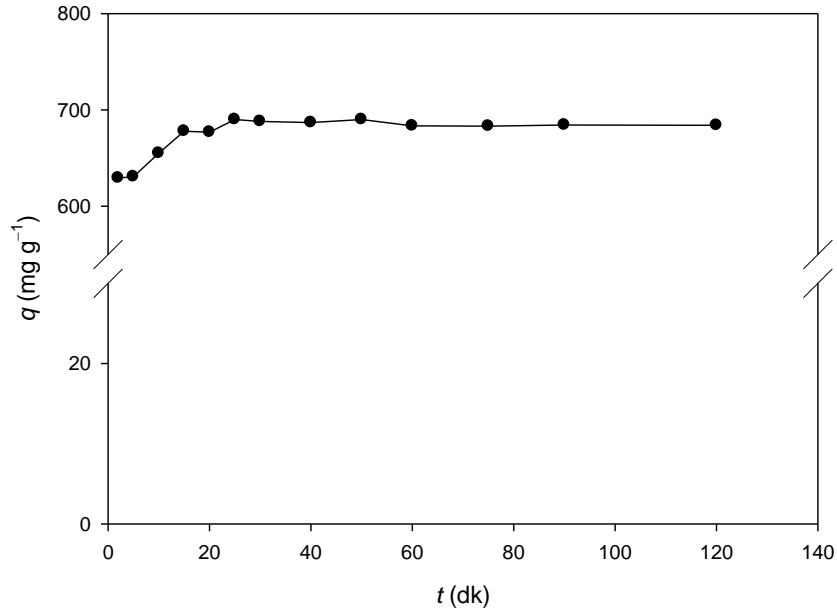
Kirlilik türü	Adsorplanan madde miktarı (mg g ⁻¹)
Pb(II) iyonu	89,59
Cu(II) iyonu	42,26
AM260	415,10
RM19	164,32

Çizelge 6.1'deki sonuçlar incelendiğinde; silika mikroküreler üzerine Pb(II) iyonunun, Cu(II) iyonuna göre daha fazla ve AM260 boyarmaddesinin de, RM19

boyarmaddesine göre daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, silika mikrokürelerinin Pb(II) iyonlarına ve AM260 boyarmaddesine karşı daha seçici olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda silika mikroküreleri üzerine Pb(II) iyonları ve AM260 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir. Pb(II) iyonları ve AM260 adsorpsiyonunun zamanla değişimi sırasıyla Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de gösterilmektedir.



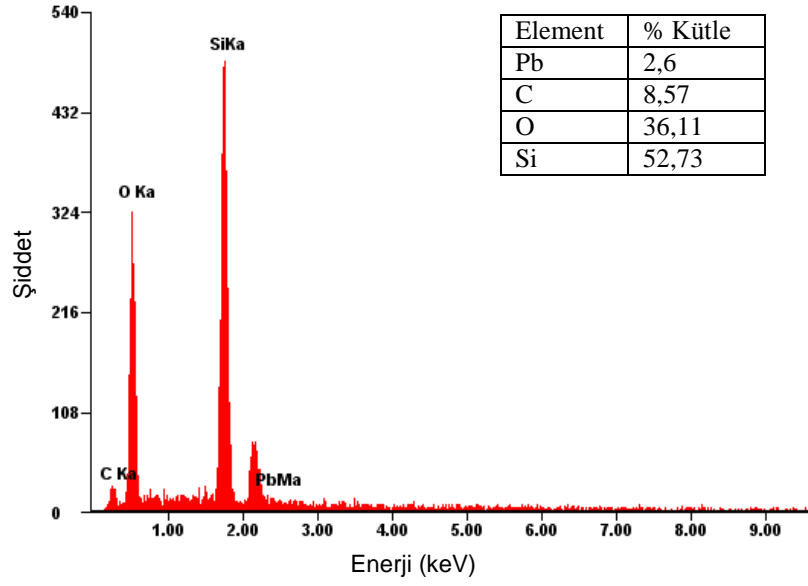
Şekil 6.14. Silika mikroküreler üzerine Pb(II) iyonları adsorpsiyonunun zaman ile değişimi



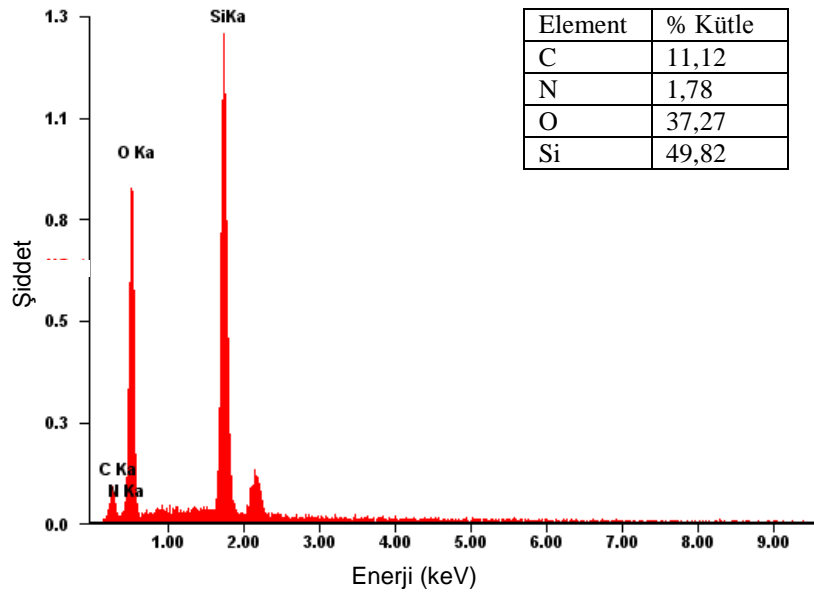
Şekil 6.15. Silika mikroküreler üzerine AM260 adsorpsiyonunun zaman ile değişimi

Şekil 6.14'den de görüldüğü gibi; silika mikroküreler üzerine Pb(II) iyonları adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun 30 dk'da dengeye geldiği açıkça görülmektedir. Benzer şekilde, silika mikroküreler üzerine AM260 adsorpsiyonunun yüksek verimle ve denge süresinin 30 dk olduğu gözlenmektedir (Şekil 6.15).

Pb(II) iyonları ve AB260 boyarmaddesi adsorbe olmuş silika mikrokürelerin SEM/EDX analizleri sırasıyla Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de gösterilmektedir. EDX sonuçlarına göre Pb(II) iyonları adsorpsiyonundan sonra silika yapısında gözlenen Pb (Şekil 6.16) ve AM260 adsorpsiyonundan sonra gözlenen C ve N elementleri varlığı adsorpsiyon olayının gerçekleştiğinin birer kanıtıdır.



Şekil 6.16. Pb(II) iyonları adsorplanmış silika mikrokürelere ait SEM/EDX spektrumu



Şekil 6.17. AM260 adsorplanmış silika mikrokürelere ait SEM/EDX spektrumu

6.5. Sonuç

Bu çalışmada, asit katalizörlüğünde silisyum alkoksit (TEOS) kullanılarak SCO_2 ortamında silika mikroküreler sentezlenerek, reaksiyona etki eden faktörler araştırılmıştır. Elde edilen silika mikroküreleri, su kirliliğine neden olan bazı ağır metal iyonlarının [(Pb(II) ve Cu(II)] ve tekstil boyarmaddelerin (AM260 ve RM19) gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- ✓ Öncelikle silika mikrokürelerini sentezlemek için kullanılan süperkritik reaksiyon sisteminin dizaynı gerçekleştirilmiş ve bu sistem ile ön denemeler yapılarak mikrokürelerin istenilen düzeyde sentezlenebildiği görülmüştür.
- ✓ Daha sonra silika mikrokürelerin sentezini etkileyen faktörlerden yardımcı çözücü türü ve miktarı, akış hızı, basınç, sıcaklık ve reaksiyon süresi incelenmiş ve sentez için en uygun koşullar belirlenmiştir.
 - * Yardımcı çözücü türünü belirlemek için sırasıyla etanol, izopropanol, sikloheksan, aseton ve diklorometan kullanılmıştır. En iyi mikrokürelerin diklorometanın yardımcı çözücü olarak kullanılmasıyla elde edildiği görülmüştür.
 - * Optimum yardımcı çözücü miktarını belirlemek için sırasıyla hacimce %1; 2; 2,5; 4 ve 5 oranlarında diklorometan reaktöre eklenmiş ve en iyi mikroküreler %2,5(v/v) diklorometan oranında elde edilmiştir.
 - * Akış hızının da mikroküre oluşumuna etkisi incelenmiştir (1; 2,5; 5; 7,5 ve 10 mL dk⁻¹). En iyi mikrokürelerin 2,5 mL dk⁻¹ akış hızıyla elde edildiği gözlenmiştir.
 - * Silika mikrokürelerin sentezine basıncın etkisi de araştırılmış ve mikrokürelerin 150 bar basınçta oldukça düzgün bir morfolojiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

- * Reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığı 50-100 °C aralığında değiştirilmiş ve 80 °C sıcaklık, mikrokürelerin oluşumunda optimum sıcaklık olarak tespit edilmiştir.
- * Silika mikrokürelerin oluşumuna etki eden reaksiyon süresi için yapılan deneyler sonucunda ise 3 saatin mikroküre oluşumu için en uygun zaman olduğu görülmüştür.
- ✓ Silika mikrokürelerinin sentezi için en uygun parametreler belirlendikten sonra; bu koşullarda elde edilen mikroküreler için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla SEM/EDX, BET, FTIR, XRD ve zeta potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM/EDX analizinde yapının yüksek oranda Si ve O elementlerinden oluştuğu gözlenmiştir. BET yöntemi ile mikrokürelerin özgül yüzey alanı $115,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. FTIR analizinden mikrokürelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. XRD analizi ile $2\theta=25^\circ$ civarında amorf silikaya ait olan pik gözlenmiştir. Zeta potansiyel ölçümlerinden ise mikrokürelerin $\text{pH}=7,48$ 'de bir pH_{pzc} 'ye sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Son olarak elde edilen mikrokürelerin su kirliliğine neden olan Pb(II) ve Cu(II) ağır metal iyonları ile AM260 ve RM19 boyarmaddelerinin giderimi için adsorban olarak kullanılabilirliği incelenmiş ve bu maddelerin gideriminde etkili bir adsorban olduğu kanısına varılmıştır.

Sonuç olarak; çevre dostu bir sistem içerisinde sentezlenen mikro boyutta küresel morfolojiye sahip silika mikroküreleri üzerine yapılan bu çalışmada oldukça yararlı bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen silika mikrokürelerin su kirliliğinin gideriminde adsorban olarak kullanılmasına yönelik yapılan çalışma ise bundan sonraki yapılacak olan çalışmalara yol gösterici olması açısından önemlidir. Ayrıca bu çalışmanın devamı olarak, daha düzgün partikül ve gözenek boyutuna sahip silika mikrokürelerin elde edilmesi ve/veya mikrokürelerin yüzeylerinin modifiye edilmesi ile farklı uygulama alanlarında kullanılabilen malzemelerin geliştirilmesi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akdemir, E. (2008), *Sol-gel yöntemi ile sentezlenen etilendiamin-silika materyali ile Nikel(II)'nin zenginleştirme şartlarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Alnaief, M. ve Smirnova, I. (2011), "In situ production of spherical aerogel microparticles," *J. Supercrit. Fluid.*, **55**, 1118-1123.
- Alnaief, M., Antonyuk, S., Hentzschel, C.M., Leopold, C.S., Heinrich, S. ve Smirnova, I. (2012), "A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **160**, 167-173.
- Anonim (2011), *The world market for metal oxide nanopowders*, Future Markets Inc.
- Arkhireeva, A., Hay, J.N., Lane, J.M., Manzano, M., Masters, H., Oware, W. ve Shaw, S.J. (2004), "Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **31**, 31-36.
- Bahrami, M. ve Ranjbarian, S. (2007), "Production of micro and nano composite particles by supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **40**, 263-283.
- Bergna, H.E. ve Roberts, W.O. (2006), *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, CRC Press, Denver, U.S.A.
- Boyere, C. Jerome, C. ve Debuigne, A. (2014), "Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis: An overview," *Eur. Polym. J.*, **61**, 45-63.
- Breck, D.W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, U.S.A.
- Breitenbach, A., Mohr, D. ve Kissel, T. (2000) "Biodegradable semi-crystalline comb polyesters influence the microsphere production by means of a supercritical fluid extraction technique (ASES)," *J. Control. Release*, **63**, 53-68.

- Byrappa, K., Adschiri, T. ve Ohara, S. (2008) “Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology towards biomedical applications,” *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **60**, 299-327.
- Candemir, C. (2009), *Deodorizer destilattan “squalene”nin süperkritik CO₂ ortamında zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Chen, Z., Zhuo, M., Xue, F., Chen, J. ve Xu, Q. (2009), “Preparation of magnetically separable mesoporous silica microspheres with open pore systems in supercritical carbon dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 3441-3445.
- Chen, A.Z., Zhao, Z., Wang, S.B., Li, Y., Zhao, C. ve Liu, Y.G. (2011), “A continuous RESS process to prepare PLA-PEG-PLA microparticles,” *J. Supercrit. Fluid.*, **59**, 92-97.
- Chimwitz, N.L. ve Pennisi, K.J. (1986), *Process synthesis concepts for supercritical fluid extraction in the cross over region*, *A.I.Ch.E.J.*, **32**, 1655.
- Clifford, A.A. (1999), *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press, U.K.
- De Boer, J.H. ve Vleeskens, J.M. (1958), “The chemisorption and physical adsorption of water on silica II,” *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, Proc. Ser. B*, **61**, 2.
- Do, K.M., Yuvaraj, H., Woo, M.H., Kim, H.G., Jeong, E.D., Johnston, K.P. ve Lim, K.T. (2008), “Synthesis of polystyrene/SiO₂ composite microparticles by dispersion polymerization in supercritical fluid,” *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1343-1348.
- Döker, O. (2007), *RESS süreci ile eritromisin tanecikleri oluşumu*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Garcia-Gonzalez, C.A. ve Simirnova, I. (2013), "Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems," *J. Supercrit. Fluid.*, **79**, 152-158.
- Garcia-Gonzalez, C.A., Uy, J.J., Alnaief, M. ve Smirnova, I. (2012), "Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method," *Carbohydr. Polym.*, **88**, 1378-1386.
- Gerçek, Z. (2012), "The new color of chemistry: Green chemistry," *J. High Educ. Sci.*, **2**, 50-53.
- Gholami, T., Salavati-Niasari, M., Bazarganipour, M. ve Noori, E. (2013), "Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by organic ligand," *Superlattice. Microst.*, **61**, 33-41.
- Gould, E.S. (1957), *Inorganic Reactions & Structures*, Henry Holt & Company, New York, U.S.A.
- Gök, Ö. (2011), *Süperkritik karbon dioksit ortamında doğal ve modifiye bentonitler ile benzoik ve salisilik asitlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Howard, A.G. ve Khedary N.H. (2007), "Spray synthesis of monodisperse sub-micron spherical silica particles," *Matter. Lett.*, **61**, 1951-1954.
- Hwang, H.S., Bae, J.H., Park, I., Park, J.M. ve Lim, K.T. (2009), "Fabrication of hollow silica particles using copolymeric spheres prepared in supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **50**, 292-296.
- Iler, R.K. (1955), *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, New York, U.S.A.
- İşçan, E. (2006), *Süperkritik ortamda biodizel üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Jesionowski, T. (2008), "Synthesis and characterization of spherical silica precipitated via emulsion route," *J. Matter. Process. Tech.*, **203**, 121-128.
- Jespersen, H.T., Standeker, S., Novak, Z., Schaumburg, K., Madsen, J. ve Knez, Z. (2008), "Supercritical fluids applied to the sol-gel process for preparation of AEROMOSILS/palladium particle nanocomposite catalyst," *J. Supercrit. Fluid.*, **46**, 178-184.
- Jung, J. ve Perrut, M. (2001), "Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey," *J. Supercrit. Fluid.*, **20**, 179-219.
- Kingery, W.D., Borren, H.K. ve Uhlman, D.R. (1976), *Introduction to ceramics*, Wiley, New York, U.S.A.
- Korkmaz, H. (2011), *Kabak çekirdeği yağ asitlerinin süperkritik akışkan ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kothalawala, N., Blitz, J.P., Gun'ko, V.M., Jaroniecc, M., Grabicka, B. ve Semeniuc, R.F. (2013), "Post-synthesis surface-modified silicas as adsorbents for heavy metal ion contaminants Cd(II), Cu(II), Cr(III), and Sr(II) in aqueous solutions," *J. Colloid Interf. Sci.*, **392**, 57-64.
- Legrand, A.P. (1998), *The Surface Properties of Silicas*, John Wiley & Sons, England.
- Leitner, W. ve Jessop, P.G. (1999), *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Lesoin, L., Crampon, C., Boutin, O. ve Badens, E. (2011), "Preparation of liposomes using the supercritical anti-solvent (SAS) process and comparison with a conventional method," *J. Supercrit. Fluid.*, **57**, 162-174.
- McHugh, M.A. ve Krukoni, V.J. (1994), *Supercritical Fluid Exrtaction: Principles and Practice*, 2nd Ed., Butterworths, U.S.A.

- McNaught, A.D. (1997), *IUPAC; Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.
- Merlini, C., Rosa, B.S., Müller, D., Ecco, L.G., Ramoa, S.D.A.S. ve Barra, G.M.O. (2012), "Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization," *Polym. Test.*, **31**, 971-977.
- Miller, C.R., Vogel, R., Surawski, P.P.T., Jack, K.S., Corrie, S.R. ve Trau, M. (2005), "Functionalized organosilica microspheres via a novel emulsion-based route," *Langmuir*, **21**, 9733-9740.
- Moner-Girona, M., Roig, A., ve Molins, E. (2003), "Sol-Gel route to direct formation of silica aerogel microparticles using supercritical solvents," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **26**, 645-649.
- Montes, A., Gordillo, M.D., Pereyra, C., de la Rosa-Fox, N. ve de la Ossa, E.J.M. (2013), "Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids," *J. Supercrit. Fluid.*, **75**, 88-93.
- Özcan, A.S. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite," *J. Colloid Interf. Sci.*, **276**, 39-46.
- Özcan, A.S. ve Özcan, A. (2005), "Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **35**, 133-139.
- Reverchon, E., Porta, G.D., ve Torino, E. (2010), "Production of metal oxide nanoparticles by supercritical emulsion reaction," *J. Supercrit. Fluid.*, **53**, 95-101.
- Roy, B.C., Goto, M., Kodama, A. ve Hirose, T. (1996), "Supercritical CO₂ extraction essential oils and cuticular waxes from peppermint leaves," *J. Chem. Technol. Biot.*, **67**, 21-26.
- Sachse, A., Galarneau, A., Fajula, F., Di Renzo, F., Creux, P. ve Coq, B. (2011), "Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **140**, 58-68.

- Salgın, U. (2004), *Kapsidiolün süperkritik akışkan ekstraksiyonu*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sarikaya, Y. (2004), *Fizikokimya*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Turkey.
- Stöber, W., Fink, A. ve Bohn, E. (1968), “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **26**, 62-69.
- Sui, R. ve Charpentier, P.A. (2012), “Synthesis of metal oxide nanostructures by direct sol–gel chemistry in supercritical fluids” *Chem. Rev.*, **112**, 3057-3082.
- Sui, R., Rizkalla, A.S. ve Charpentier, P.A. (2004), “Synthesis and formation of silica aerogel particles by a novel sol–gel route in supercritical carbon dioxide,” *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11886–11892.
- Sun, G., Chen, Z., Wang, S., Li, L., Fu, J., Chen, J. ve Xu, Q. (2011), “Preparation of hollow silica microspheres with controlled shell thickness in supercritical fluids,” *Colloid Poly. Sci.*, **289**, 1397-1406.
- Taberero, A., Martin del Valle, E.M. ve Galan, M.A. (2012), “Precipitation of tretinoin and acetaminophen with solution enhanced dispersion by supercritical fluids (SEDS). Role of phase equilibria to optimize particle diameter,” *Powder Technol.*, **217**, 177-188.
- Türk, M. (2000), “Influence of thermodynamic behavior and solute properties on homogeneous nucleation in supercritical solutions,” *J. Supercrit. Fluid.*, **18**, 169-184.
- Unger, K.K. (1979), *Porous Silica*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands.
- Vansant, E. F., Van der Voort, P., ve Vrancken, K. C., (1997), *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier Science B.V., Netherlands.
- Wells, A.F. (1962), *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, U.K.

- Wenjun, L., Minna, L., Hongbiao, C., Jiao, X., Gao, Y. ve Huaming, L. (2014), "Phenylboronate-diol crosslinked polymer/SWCNT hybrid gels with reversible sol-gel transition," *Pol. Adv. Technol.*, **25**, 233-239.
- Yang, L., Wang, Y., Huang, D., Luo, G. ve Dai, Y. (2007), "Preparation of high performance adsorbents by functionalizing mesostructured silica spheres for selective adsorption of organosulfur compounds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 579-583.
- Yılmaz, M. (2009), *Süperkritik akışkan ortamında kopolimerizasyon*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zhang, C., Zhang, J., Zhang, X., Feng, X., Chen, J., Han, B. ve Yang, G. (2007), "Preparation of silica and titanium-containing silica hollow spheres at supercritical CO₂/H₂O interface," *J. Supercrit. Fluid.*, **42**, 142-149.