



MİKRODALGALAR İLE MATERYALLER ARASINDAKİ TERMAL OLAN VE OLMAYAN ETKİLEŞİMLERİN İNCELENMESİ VE MİKRODALGA KİMYASI

Soner KUŞLU*, Mahmut BAYRAMOĞLU**

*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 25240/Erzurum

**Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Çevre Bölümü, Gebze/Kocaeli

Geliş Tarihi : 11.01.2002

ÖZET

Mikrodalga radyasyonun diğer termal ısıtmaya alternatif olarak endüstride kullanımı, proses zamanını önemli ölçüde düşürdüğü için, son zamanlarda önem kazanmıştır. Mikrodalgaların çok geniş uygulama alanları olmasına rağmen, materyallerle olan etkileşim mekanizması henüz çözülmüş değildir. Bugün mikrodalga radyasyonun diğer termal ısıtmaya alternatif olmasındaki tartışmalar, iyi bilinen “dielektrik ısıtma” üzerine değil, mikrodalganın spesifik etkisi üzerinedir. Bu makalede mikrodalga ve termal yöntemler için aynı sıcaklıklarda aynı kinetiği gösteren çeşitli reaksiyonlar göz önüne alınarak, materyalin dielektrik ısınması hakkında bilgi verilmiştir. Benzer reaksiyon koşullarında ve sıcaklıklarında, mikrodalga radyasyon altında reaksiyon oranının net bir şekilde artması, termal yöntemle karşılaştırılmış ve sonuçta; materyalin basit dielektrik ısınması dışındaki mikrodalga spesifik etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, mikrodalga etkisini değişik başlıklar altında değerlendiren görüş ve tartışmalara yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Mikrodalga, Mikrodalga kimyası, Termal ve termal olmayan etkileşim

INVESTIGATION OF THERMAL AND NON-THERMAL INTERACTIONS OF MICROWAVES WITH MATERIALS AND MICROWAVE CHEMISTRY

ABSTRACT

The use of microwaves in industry has generated interest recently as an alternative to classic thermal heating because of the drastic reduction in the processing time. In spite of the fact that there is a wide application of microwaves, the interaction mechanism between microwaves and materials has not been well understood. Nowadays, the fact that there is a debate on the alternative use of microwaves is on not the dielectric heating which is well known but microwave specific effect. In this article there are reports which show similar kinetic in both microwave and classic thermal methods at similar temperature and simple dielectric heating of materials under microwaves conditions. There are also reports which show a clear reaction rate enhancement by microwave radiation compared to the thermal method under similar reactions conditions and temperatures indicating microwave specific effect. In addition, the study on the effects of microwaves on chemical reactions and hypothesis associated with the microwave effects will discuss.

Key Words : Microwave, Microwave chemistry, Thermal and nonthermal interaction

1. GİRİŞ

Elektromanyetik spektrumun mikrodalga alanı; 1mm -1m boyundaki dalgaların (frekansları sırasıyla

300 GHz - 300 MHz arasında) oluşturduğu bölgedir. Konutlarda ve endüstriyel alanda kullanılan fırınlar genellikle 12.2 cm dalga boyuna ve $1.02 \cdot 10^{-5}$ eV enerjiye karşılık gelen 2.45 GHz frekansta çalışırlar. Mikrodalgalar, elektrik ve magnetik alan

komponentleri ihtiva eden elektromagnetik dalgalar olduklarından dolayı birbirine dik yönde etkiyen elektrik ve magnetik alan bileşenlerine sahiptirler. İletişim sahasında kullanımları yanında endüstriyel ve akademik sahada da uygulamalara sahiptirler. Tıbbi, endüstriyel ve bilimsel çalışmalar için genelde 2450 MHz frekanslar tahsis edilmiştir. Mikrodalgalar; ultraviyole, görünür yada infrared ışık gibi diğer elektromagnetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir (Langa et al., 1996; Kingston and Haswell, 1997).

Yüksek frekansa sahip bir elektromagnetik dalga tesiri altında bulunan bir materyalin ısınabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu ısınma etkisi, materyal içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalganın elektrik saha komponentinin etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan ısınmaya 2 önemli etki sebep olur. Eğer yüklü parçacıklar materyal içinde serbestçe hareket edebiliyorsa, bu saha içinde serbestçe hareketlenmeye sebep olacak bir akım oluşacaktır. Eğer bu yüklü parçacıklar, mikrodalga ışınma altında bulunan materyal içerisinde bağlı ise, bu durumda mikrodalganın elektrik saha komponenti, bu yüklü parçacıkların hareketlenmesini teşvik edecektir. Yüklü parçacığı bir arada materyal içerisinde tutan bağ, bu hareketlenmeye zıt bir kuvvet oluşturacaktır. Bu durum elektrik sahasının oluşturmuş olduğu kuvvetin bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar sürer ve materyal içerisindeki dipolar polarizasyon olarak tanımlanır. Neticede yüklü partiküller ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü partiküllerin hareketlenmesinden dolayı polar partiküllerin polarizasyon derecesi artar. Mikrodalgaların elektrik ve magnetik alanları etkisi ile birlikte oluşturulan bu çok hızlı hareketlilik (saniyede 2.4×10^9 kez) partikülün ısınmasına yol açacaktır. Partikülü oluşturan moleküllerin bir arada bulunması bu hareketlenmeye çok çabuk cevap veremeyecektir. Bu gecikmeden dolayı hareketlenmeyi engelleyici zıt bir kuvvet oluşacak ve partikül içerisinde meydana gelen bu sürtünme sonucunda belirli bir ısı oluşacaktır. Bu olay literatürde mikrodalga dielektrik ısıtma olarak geçmektedir. Mikrodalganın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerinde güç uygular. Eğer yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve yalnızca faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönelir. Bu durum, dielektrik polarizasyon olarak ifade edilir. Dielektrik polarizasyon, madde içindeki yüklü parçacıkların farklı tiplerine bağlı olarak dört bileşenden oluşur : elektronlar, çekirdek, sürekli

dipoller ve ara yüzey yükleri (Jacob et al., 1995; Galema, 1997).

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (1)$$

Mikrodalga alan içerisinde bulunan bir materyalin ne ölçüde ısınacağına materyalin dielektrik özellikleri, ϵ^* , ϵ' ve ϵ'' , karar verir.

$$\epsilon^* = \epsilon' + j.\epsilon'' \quad (2)$$

Çok yüksek ve çok düşük frekanslarda, ϵ' , materyalin toplam (kompleks) dielektrik sabitine eşit olacaktır. Elektromagnetik enerjinin materyal tarafından ısıya dönüştürüldüğü yerde ϵ'' 'nin değeri elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşen miktarı ile ilişkilidir. Dielektrik saha mevcudiyetinde ısınmanın yükselmesi aşağıda (3) eşitliği ile verilen ifade ile belirtilir (Jacob et al., 1995).

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (3)$$

Bir materyalin $\tan\delta$ değeri ne kadar büyük ise mikrodalga enerjisini alma kabiliyeti de o kadar yüksektir. Bir arada bulunan moleküllerin $\tan\delta$ değeri elektromagnetik dalgaların frekansına, karışımın sıcaklığına, bileşimine ve fiziksel yapısına bağlıdır. Örneğin su için, relatif geçirgenlik, mikrodalga frekansının artması ile azalır, fakat, dielektrik kayıp faktörü, 3×10^8 ile 1×10^{10} Hz frekans aralığında frekansın artması ile artar. Elektrolit mevcudiyetinde relatif geçirgenlik pek değişikliğe uğramaz fakat, dielektrik kayıp faktörü değişir (Oktay ve ark., 1999).

Dielektrik ısınma hızı reaksiyon karışımının miktarına ve ortamın ısı kapasitesine bağlıdır. Reaksiyon karışımının hacminin artması neticesinde gelen mikrodalgalar absorblanır ve gelen ışımanın penetrasyon derinliği $\tan\delta$ ile ilişkili olur. Penetrasyon derinliği aşağıdaki (4) eşitliği ile verilir (Kingston and Haswell, 1997).

$$D_p = \lambda_o \times (\epsilon' / \epsilon'')^{(1/2)} \quad (4)$$

Yüksek frekanslı mikrodalgaların yayıldığı sonsuz boyutlu bir yalıtkan ortamda ısıya dönüşen güç yoğunluğu 5 eşitliği ile verilir (Oktay ve ark., 1999).

$$P = 55.6 \times E^2 \times f \times \epsilon'' \times 10^{-6} \quad (5)$$

Elektromagnetik dalgalar, herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Yani akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnızca malzemenin kapladığı hacim içinde hasıl olur ve civarı soğuk kalır. Başka bir

deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmak için harcanır ve böylece, klasik ısıtma işlemleri ile mukayese edildiğinde elektromagnetik enerjinin kullanımının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur (Baysar and Kuester, 1994). Genel olarak mikrodalgalar aşağıdaki özelliklere sahiptirler (Strauss and Trainor, 1995; Kuester, 1994) :

- Proses hızı klasik metotlardan daha hızlıdır,
- Kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır,
- Karışımlarda seçici ısıtma sağlar,
- Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemlerle kolaylıkla adapte edilebilir ve güç seviyesi elektronik olarak görülebilir,
- Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradyeni üreten volumetrik bir prosesdir,
- Kayıp faktörü, sıcaklık belirli bir kritik sıcaklığa ulaştığı zaman hızla yükselir ve bu durum mikrodalga ile ısıtılan maddenin sıcaklığında ani bir yükselme meydana getirir,
- Isıtma doğrudan ve merkezde, enerji elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez, maddede sıcaklık gradienti minimum olur,
- Enerji maddenin içine kadar nüfuz ederek endüstriyel işlemin daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlar,
- Sistemler kolaylıkla otomatize edilebilir, optimum şartlarda klasik sistemlere nazaran enerji ve zaman tasarrufu sağlar ve bunun sonucunda enerji kaybı minimum olur,
- Uzaktan etki yapar, enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir araç bulunmaz, kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz olarak kullanılabilmesini ve sistemlerin kesikli ve sürekli olacak şekilde esnek olarak uygulanabilmesini sağlar.

Termal iyileştirme yöntemlerine alternatif olarak mikrodalga radyasyonunun endüstride kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Bununla birlikte kimyasal sentez alanında ve çeşitli kimyasal reaksiyonlarla kullanımı yaygınlaşmaktadır. Mikrodalga geniş uygulama alanı bulsa bile, bunun materyallerle interaksiyonunun kimyasal mekanizması henüz anlaşılmaş değildir. Mikrodalga kataliz alanında, mikrodalgalar farklı materyallerle farklı şekilde etkileşirler. Mikrodalga kataliz sahasında genellikle, mikrodalgayı absorblayabilen, kimyasal reaksiyonu başlatmak için mikrodalga enerjisini diğer maddelere iletebilen ve Sentizer adı verilen bir madde tercih edilir. Bu durum, katalitik reaksiyonların başlatılmasında ve kontrolünde temel ilke olarak kullanılır (Jacob et al., 1995). Üründe istenilen kimyasal seçicilik, yeterli mikrodalga titreşimi ile başarılabilir. MORE kimyası

(mikrodalga fırında reaksiyonların hızlandırılması) alanında polar moleküllerin polar olmayan moleküllere göre daha fazla mikrodalgayı absorbladığı görülmüştür (Gedye et al., 1991). Mikrodalga fırınlarda reaksiyonu hızlı gerçekleştirmek için kullanılacak çözücünün seçimi çok önemlidir. Mikrodalgayı oldukça iyi alabilecek çözücüler kullanılır. Mikrodalga spesifik hareketinin mikrodalga radyasyona özgü eşsiz bir etkileşme yada aktivasyon olup olmadığı tartışılır bir kavram olmuştur. Geleneksel ısıtma yöntemleriyle saatler hatta günler alabilen reaksiyonlar mikrodalga radyasyon kullanılarak çok kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir (Mingos, 1994). Bu mikrodalga etkisinin yeterli bir açıklaması şimdiye kadar gerçekleştirilmemiştir. Genel olarak, hız artışları aşağıdaki sebeplere dayandırılmaktadır :

1. Sıcak noktalardan dolayı reaksiyon hızındaki artış (lokalize olmuş ısıtma etkisi),
2. Süper ısıtmadan dolayı reaksiyon hızındaki artış (süper ısıtma etkisi),
3. Organik moleküllerin geliştirilmiş (düzenlenmiş) taşınım özelliklerinden dolayı reaksiyon hızındaki artış (difüzyon artışı),
4. Seçici ısıtmadan dolayı reaksiyon hız artışı (aktif yan ısıtma, heterojen kataliz),
5. Kimyasal reaksiyonun seçiciliğinin değişiminden kaynaklanan hız artışı (hızlı ısıtma).

Mikrodalganın reaksiyonu hızlandırması konusunda yapılan araştırmalardan çıkarılan iki kimyasal mekanizma modeli öne sürülmüştür. Bunlardan birincisinde reaksiyon süresinde önemli bir düşüşe sebep olan mikrodalga reaksiyon esnasında, reaksiyon kinetiği veya mekanizması değişmez. Reaksiyon hızını artıran faktör sistem sıcaklığının büyük ölçüde artmasıdır. Bu düşünceye göre reaksiyon oranının artması basitçe "termal dielektrik ısıtma faktörü"dür. Alternatif düşünceye göre ise dielektrik ısınma olmadan daha önce mikrodalga radyasyondan kaynaklanan "spesifik aktivasyon faktörü" söz konusudur. Bu termal olmayan mikrodalga faktörü olarak da düşünülebilir. Temel anlaşmazlıklardan biri, mikrodalgaların, ışımaya tabii tutulan madde içinde dielektrik ısınmayı teşvik etmesidir (Jacob et al., 1995, Westaway and Gedye, 1995). Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkilerini açıklamak için değişik alternatif görüşler vardır. Bu görüşlerde mikrodalga enerjisinin meydana getirmiş olduğu etkiler termal ve termal olmayan etkiler olmak üzere 2 sınıfa ayrılmıştır. Termal etkiler, mikrodalga dielektrik ısıtmadan dolayı kaynaklanan farklı sıcaklık rejiminden dolayı oluşan etkilerdir. Termal olmayan etkiler ise farklı sıcaklık rejiminden dolayı kaynaklanmayan fakat mikrodalgaların

spesifik olarak doğal etkileri sonucu oluştuğu kabul edilen etkilerdir (Galema, 1997).

2. MİKRODALGA RADYASYONUN TERMAL AKTİVASYONU

Bazı yazarlar, bir reaksiyonun mikrodalga dielektrik saha içinde yürütülmesiyle reaksiyonda sıcaklık etkilerinin beklenebileceğini belirtmişlerdir. Bu etkiler çok sayıda iyon varlığında oluşan süper ısınma, reaksiyon sıcaklığında çok hızlı ve ani artış, ve etkili karışma ve sınır etkileridir. Bütün bu etkiler belirlenmiş ve hızlı ısıtma etkisi, kızgın nokta ve basınç etkisi olmak üzere tanımlanmıştır (Galema, 1997).

2. 1. Hızlı Isıtma Etkisi

Eklenebilir bileşiklerin hazırlanmasında daha iyi bir kristallenme elde edilebilir. Zeolit ve seramik gibi proseslerde bu önemli bir avantaj oluşturur. Eğer, mikrodalga enerjisi reaktan tarafından absorblanır ve absorbe edici tarafından (örneğin çözücüler) absorblanmaz ise, reaksiyon hızı artışı gözlenebilir. Ayrıca polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesinde birçok araştırmacı tarafından mikrodalga enerjisi kullanılmış ve daha iyi verimler elde edilmiştir.

2. 2. Kızgın Noktalar, Yüzey Etkileri

Spesifik olarak, mikrodalga ışıma altında ısıtılacak olan katı bir madde varlığında, ısıtma hızı ile ilgili olarak bazı etkiler görülür. Halbuki bu etkiler organik çözücülerde görülmez. Mikrodalga ışıma ile reaksiyon sürelerinin azaltılması sonucu birçok organometalik bileşiğin sentezi yapılabilmektedir. Bütün bu etkiler, standart (klasik) şartlar altında hazırlanmasının zor olduğu düşünülen ikinci ve üçüncü sıradaki kararsız metal iyon komplekslerinin verimli sentezlerinde ortaya çıkmıştır. Lokal oluşan kızgın noktalar germanyum türevlerinin sentezlerinde de kullanılmıştır.

2. 3. Basınç Etkisi

Mikrodalga denemelerde kullanılan reaksiyon ortamı çalışmalarında genellikle yüksek sıcaklıklara ve bazen de yüksek basınçlara ulaşılır. Yüksek sıcaklıklar gözlemlenen hız artışlarına sebep olurlar. Birçok durumda mikrodalga ısıtma esnasında görünen sıcaklık etkilerine bulk sıcaklığı düşük olduğu zaman ortaya çıkan lokal kızgın noktaların sebep olduğu düşünülmüdü. Klasik olarak ısıtılan reaksiyonlar kapalı ve uygun tüpler içinde oluşturulduğu zaman, reaksiyon verimi mikrodalgalar ile elde edilen reaksiyon verimine

yaklaşmıştır. Böylece güvenli tüpler içerisinde oluşan basıncın artması ile ortaya çıkan sıcaklık etkileri, mikrodalga ısıtma esnasında gözlemlenen etkilerin sebebini izah etmektedir.

Mikrodalga fırında, kapalı teflon kaplarda organik reaksiyonlar incelenmiş ve reaksiyon hız artışlarının termal yöntemle göre 10 - 1200 kat daha fazla gerçekleştiği gözlenmiştir (Gedye and Wei, 1997). Artış oranı ve çözücünün kaynama noktası arasındaki ilişki bir seri esterifikasyon reaksiyonu ile kanıtlanmıştır. Reaksiyon oranının, 4-cyanphenyl benzyl ether eldesinde kap içinde oluşturulan basınç ile orantılı olduğu görülmüştür. Benzer şekilde mikrodalga fırın kullanılarak birçok organik reaksiyonda reaksiyon süresinin azaldığı ispatlanmıştır (Baghurst and Mingos, 1992). Organometalik sentezler için başlangıç maddesi olarak kullanılan Rhodium ve İridyum dimerleri, alkol-su karışımlarından, riflak altında 4 ile 36 saatte hazırlanır. Aynı reaksiyon bir mikrodalga otoklavda daha iyi ürün verimiyle bir dakikadan daha az bir zamanda gerçekleşmektedir. Hız artış oranı, kapalı kapta meydana gelen yüksek basınç ve sıcaklığa atfedilmiştir (Jacob et al., 1995).

Mikrodalga ve termal yöntemlerin daha iyi bir karşılaştırmasını yapmak için, her iki yöntemde de benzer koşulların sürdürülmesi sağlanmalıdır. Mikrodalga fırında sıcaklık ölçümünün zor olmasından dolayı sıcaklık ölçülemez. Deneyleri aynı sıcaklık ve basınçta yapabilmek için propan-1-ol'ün asit kataliz esterifikasyonu etanoik asit ile, atmosfer basıncında ve riflaks sıcaklığında yapılmıştır. Mikrodalga ışıması çok modlu değişebilir güçlü mikrodalga fırından elde edilmiş ve çözücünün riflaks edilmesini sağlayacak düzenlemeler mikrodalga fırında yapılmıştır. Esterin konsantrasyonunun zamanla değişimi mikrodalga ve klasik şartlar altında aynı olmuştur. Bütün reaktant ve ürünlerde parçacıkların mikrodalga radyasyonu iyi absorbe etmesi ve spesifik etkisi görülmemesinden dolayı çalışma sona erdirilmiştir (Jacob et al., 1995).

Triklorobenzen içine Anthracene ve dimetilfumaratın cyclo ilavesi mikrodalga fırında yapılmış ve reaksiyon sıcaklığı, farklı maddelerle doldurulan kapiler borular yerleştirilerek belirlenmiştir (Jacob et al., 1995). Kapiler içinde erime noktasında eriyen maddeler mikrodalga fırında reaksiyon sıcaklığını vermiştir. Aynı reaksiyon 190-200 °C'deki yağ banyosunda yapılmış ve mikrodalgadaki artış oranına ulaşılmadığı gözlenmiştir. Benzer sonuçlar karbonil enophileri içeren reaksiyonlarda da elde edilmiştir.

Dietilmesoksalat'ın 1-decene ve beta-pinene ile olan reaksiyonu ve (+)-citronellal'ın cyclization reaksiyonları homojen ve heterojen şartlarda aynı sıcaklık ve basınçta çalışılmıştır. Mikroalga fırındaki örneğin sıcaklığını ölçmek için Luxtron fiber optik termometresi kullanılmıştır. Isıtma modunun reaksiyon veriminin zamanla değişimine ve ürünün seçici-isomer oranına etki etmediği ortaya çıkmıştır.

Jahngen et al., (1990) mikroalgaya tabii tutulmuş numunede büyük sıcaklık gradyeninin olduğunu (30 °C) infrared bir kamera ile tespit etmişlerdir. Bundan sonra doğru sıcaklık ölçümü mümkün olmuştur. Mikroalga radyasyon çok modlu mikroalga sisteminde ayarlanabilir güç çıkışı ile iletilir. ATP (Adenozin trifosfat)'nin reaksiyonunu belirlemiş ve Arrhenius parametrelerini hesaplamışlardır. Arrhenius parametreleri ve sıcaklık bilindiğinde reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonu tahmin edilebilmektedir. Sıcaklık gradyeni dikkate alındığında, mikroalga fırında parçacık (partikül) sıcaklığında teşekkül etmiş ürünün konsantrasyonu belirlenmiş ve mikroalga ışımaya tabii tutulmuş numunedeki reaksiyon ürünlerinin ölçülen konsantrasyon ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Artış oranının tamamen termal sebeplerden olduğu sonucuna

varılmıştır (Jahngen et al.,1990).

Raner et al., (1993) klasik ısıtma yöntemi ile, 2-propanol içinde 2, 4, 6-trimetil benzoik asitin, asit kataliz esterifikasyon reaksiyonunun Arrhenious parametrelerini ve reaksiyon kinetiğini belirlemişlerdir. Bu parametrelerle mikroalga fırındaki reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonunu tahmin edilmiş ve tahminlerinin doğru olduğu ortaya çıkmıştır. Mikroalga reaktörde elde edilen Arrhenious değeri ile yağ banyosunda elde edilen Arrhenious değeri aynı çıkmıştır. Ayrıca, carvone'nin carvocola asit katalizli esterifikasyonu ve anthracene ile dimetil meleate arasındaki Diels-Alder reaksiyonu, mikroalga radyasyon ve diğer ısıtma yöntemleriyle aynı sıcaklıkta incelemiştir. Her iki koşulda değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri ölçülmüş ve aktivasyon parametreleri tahmin edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her iki koşul altında reaksiyon derecelerinin benzer olduğu görülmüştür. Tablo 1'de özetlenen bütün sonuçlardan, koşullar aynı olduğunda diğer yöntemlere göre mikroalga fırındaki reaksiyonda derece artışı olmadığı, aynı zamanda mikroalga radyasyonun, reaksiyon kinetiğinde de bir değişime neden olmadığı görülmüştür (Raner et. al., 1992).

Tablo 1. Klasik ve Mikroalga Şartlar Altında Mukayese Edilip Aynı Reaksiyon Hızlarının Gözlendiği Reaksiyon Sistemleri

Reaksiyon Sistemi	Mikroalga Kaynak
Propan-1-ol'ün etanoik asit ile asit kataliz esterifikasyonu	Ev için kullanılan 650W'lık modifiye mikroalga fırın
Triklorobenzen'de anthracene ve dimetilfumarate'in cycloadditionu	Ev için kullanılan mikroalga fırın
(+)-citronellal'ın homojen ve heterojen cyclizasyonu	Ayarlanabilir güç TE ₀₁ modunda çalışan tekli dalga klavuzu
1-decene ve betapinene ile dietilmesoksalat	Ayarlanabilir güçte tekli mikroalga fırın
Adenozin trifosfat (ATP)'in hidrolizi	Ayarlanabilir güç mikroalga kaynak
2-propanol ile 2, 4, 6-trimetilbenzoik asidin asit kataliz esterifikasyonu	Modifiye 750 W manyetik karıştırıcılı ev mikroalga fırını
Carvonenin carvocola asit kataliz izomerizasyonu	Modifiye 750 W manyetik karıştırıcılı ev mikroalga fırını
Dietilmeleate ve anthracene'in 1, 2-xy-lene'de cycloadditionu	Modifiye 750 W manyetik karıştırıcılı ev mikroalga fırını
Epoksi reçinesinin çarpaz bağlanması	TE ₀₁ modunda çalışan dalga klavuzu

Dielektrik saha içerisinde gerçekleştirildiği zaman avantajlı olan farklı tipte birçok örnek vardır. Radiofarmasötikaller sentezlenmesinde, silika hazırlanmasında, inorganik komplekslerin sentezinde, intercalation reaksiyonların yürütülmesinde, kuru reaksiyon şartlarında organik reaksiyonların yürütülmesinde, plazma kimyasında, polimer iyileştirmede, ve analitik kimya sahasında mikroalgalar kullanılmaktadır.

Radiofarmasötikaller genellikle tıbbi araştırmalarda kullanılırlar ve hızlı ve etkili bir şekilde kısa sürede

hazırlanmalıdırlar. Aksi takdirde bileşiğin bir kısmı uzun süren hazırlık döneminde kaybedilebilir. Bu işlemlerde zaman kritik bir faktördür. Mikroalgalara karşı geçirgen olan kapalı teflon kaplarında mikroalga dielektrik ısıtma işlemi ile Radiofarmasötikallerin daha kısa sürede hazırlanması ve reaksiyon sürelerinin düşürülmesi sözkonusudur (Galema, 1997).

Farklı sıcaklık rejim alanlarının avantajlı olduğu bir diğer yer zeolitlerin hazırlanmasında ortaya çıkar. Mikroalgaların kullanımı sırasında numune

üzerinde oluşan sıcaklık rejiminin farklı olmasından ve jel'in çok hızlı çözünmesinden dolayı bazı zeolitler klasik ısıtmaya göre daha hızlı kristal büyümesi göstermişlerdir. Sodyum yada tetrametil tuzları ile hazırlanan hidroksisodalitde de bu etki görülmüştür. Tek modlu silindirik kavite içinde Al_2O_3 - MgO ve $Al_2O_3:ZrO_2-SiO_2$ seramik oksitlerin sinterlenmesinde büyük tane boyutu ve yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Aktifleştirilmiş karbon katalizler üzerinde metal oksitlerin kalsinasyonunda, Co_3O_4 üretiminde ve saf elementlerden kalkopirit üretilmesinde kullanılması faydalı olmuştur (Galema, 1997).

Dielektrik ısıtma işleminin yüksek dielektrik kayıp tanjantı ve dipol momente sahip karışımlar üzerinde etkili olmasından dolayı, dielektrik ısıtma işlemi sırasında kondüksiyonla ısı iletimi açısından çözücünün kullanımı gerekli değildir. Dolayısıyla, mikroalga kimyası alanında kuru ortamda reaksiyonların yapılması yaygınlaşmakta ve böylece çözücünün buharlaşması, reaksiyon kabı içerisinde istenen yada istenmeyen basıncın oluşması gibi problemler ortadan kalkmaktadır. Mikroalgalarla kuru ortamda reaksiyonları faz transfer katalizleri için uygulanmıştır. Faz transfer katalizi olarak ticari ismi tetrakil amonyum tuzu olan Aliquat kullanarak karboksilik asidin alkilasyonu, KSF montmonirollite gibi değişik katı destekler üzerinde, izopropilen asetat ve zeolit 13X ile, kataliz olarak toluen p-sülfonik asit ile asit katalizli esterleşme reaksiyonları incelenmiştir. Modifiye edilmiş değişik alümina taşıyıcılar yada Spherosil yada Amberlist gibi montmorillonitler üzerinde transesterleşme reaksiyonlarının mikroalga ile kuru şartlarda yapılması önerilmiştir. Genellikle denge kurulması için ürünlerden birinin buharlaştırılması gereken reaksiyonlarda kuru şartlar altında mikroalgalar ile yürütülmesi tavsiye edilmektedir. Ayrıca kuru ortamda mikroalgalarla nitrillerin kuru hidroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve mikroalgaların kinetik etkisi gözlenmemiştir. Fakat, yüksek sıcaklıklarda mikroalga ısıtma ile daha iyi bir verim ve seçicilik sağlandığı gözlenmiştir. Mikroalga fırında taşıyıcı materyal olarak bentonit kullanılarak dihidropiridinlerin oksidasyonu yapılmış ve bu işlemin mikroalga ile yapılmasının avantajlı olduğu görülmüştür (Galema, 1997).

Mikroalgalar gaz faz sistemi ve şekillendirilecek bir plazma üzerine geldiğinde moleküller, ya gaz faz molekülleri ile reaksiyona girer, yada gaz faz moleküllerinden sentezlenirler. Bu yaklaşımla, mikroalgalarla, nikel tozları üzerine olefinlerin de kompozisyonu ve katalitik yüzeyler ihtiva eden metaller üzerinde alkil ve aril-halidelerin dekompozisyonu başarılıdır (Galema, 1997).

Mikroalgaların kullanım alanlarından biride analitik kimya sahasıdır. Yanma yada asid digestion ihtiva eden, numune hazırlama işlemleri hızlı ve kontrollü bir şekilde mikroalgalarla yapılabilmektedir. Numuneler teflon kaplar içinde hazırlanırlar. Uçucuların ekstraksiyonunda çevresel çalışmalar için önemli elementler ile ilgili çalışmalarda, Kjeldahl'ın distilasyonunda mikroalga destekli prosesler (Microwave Assisted Process, MAP) kullanılmaktadır (Galema, 1997).

Mikroalgaların çok hızlı ısıtma etkisinden dolayı, polimerlerin iyileştirilmesi de mikroalgalarla yapılabilmektedir. Pratikte çok yaygın kullanılmaktadır. Hızlı ısıtma etkisi önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

3. MİKRODALGA RADYASYONUN TERMAL OLMAYAN ETKİLEŞİMİ

Mikroalga spesifik hareketini destekleyen reaksiyonlar Tablo 2'de özetlenen 6 grup altında mikroalga radyasyonun termal olmayan etkileşimi sonucunda sınıflandırılmıştır (Jacob et al., 1995). Bu etkileşim türü spesifik olarak mikroalgaların doğal etkileri şeklinde kabul edilen etkilerdir.

3. 1. Kızgın Nokta-Bölgesel Isınma Etkisinden Kaynaklanan Reaksiyon Artış Oranı

Ticari mikroalga fırın kullanıldığında kuru ortamda, alüminyum oksit üzerindeki uzun alkil asetat zinciri sentezinde hız artışının 300 kat'dan fazla olduğu gözlenmiştir (Jacob et al., 1995). Yazarlar destekli reaksiyonların olduğu yerde, basit dielektrik ısıtmanın gözlenen reaksiyon artış oranını açıklamak için yeterli olmadığını belirtmişlerdir.

Mikroalga ve diğer ısıtma sistemlerinde polimidlerin kurutma kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon derecesi Fourier transform enfrauj spektroskopisi (FT-IR) ile izlenmiştir. Reaksiyon hızında $160^{\circ}C$ sıcaklıkta 34 kat ve $170^{\circ}C$ sıcaklıkta 20 kat artış olduğu belirlenmiştir. Bu grup, epoksi sistemin iyileştirilmesi üzerine de çalışmıştır. DGEBA (bisphenol'un diglycidly ether) ve DDS (diaminodiphenyl sulphone) reçinesini. Mikroalga iyileştirme sırasında, fiberoptik uç kullanılarak ölçülen reçine sıcaklığı monitörden sürekli izlendi. İşlemin % 100 tamamlanması için mikroalgalar kullanıldığı zaman işlem süresinde klasik metoda göre 8-10 kat düşüş gözlenmiştir.

Yazarlar bölgesel süper ısınma etkisinin, mikroalga ısımanın gözlenen artış oranında sebep teşkil ettiğini

ileri sürmüşlerdir (Jacob et al., 1995). Epoksi maddelerinin (DGEBA ve DDS) izotermal polimerizasyonunu, 140-200 °C sıcaklıkta kontrol

edilerek dielektrik özellikleri ve infrared spektroskopisi incelenmiştir.

Tablo 2. Klasik ve Mikrodalga Şartlar Altında Mukayese Edilip Mikrodalga Sisteminde Daha Büyük Reaksiyon Hız Artışının Gözlemlendiği Reaksiyonlar

Reaksiyon Sistemi	Mikrodalga Kaynak
Ürenin cyclic trimerizasyonu	Ayarlanabilir güç tekmod mikrodalga fırın
Dietilmaleate ve anthracenein cycloadditionu	Ayarlanabilir güç tekmod mikrodalga fırın
Geri çekme koşulları altında organometalik bileşiklerin sentezi	Modifiye ev için kullanılan reflux tekniğine uygun mikrodalga fırın
Alümindeki uzun alkil asetat zincirinin kuru ortamda sentezi	Ev için kullanılan mikrodalga fırın
Polyimidelerin kurutulması	85W tek mod TE ₁₁₁ modunda çalışan rezonant kavite
Epoksi reçinesinin (DGEBA ve DDS) kurutulması	Tek mod dalga klavuzu
Epoksi reçinesinin (DGEBA ve mPDA ve DGEBA ve DDS) kurutulması	100W tek mod TE ₁₁₁ modunda çalışan rezonant kavite
Oda sıcaklığına yakın ve daha düşük sıcaklıklarda çeşitli heterocycles sentezi	Ev için kullanılan mikrodalga fırın
Pyrex camında çeşitli katyonların difüzyonu	1.6 kW multimod mikrodalga kaynak
Polyamyleneetherketone un çarpaz bağlanması	Tek mod rezonant kavite
Polivinilklorid içinde etilenoksidin difüzyonu	750W mod karıştırıcılı mikrodalga kaynak
Kısa ömürlü radionucleides ilelelabelled radiopharmaceuticals sentezi	-
Ekli VO(PO) ₄ .2H ₂ O sentezi	-
Seramik oksit sentezi	Modifiye 500W ev kullanımı için mikrodalga fırın
Epoksi (DGEBA ve DDS) fiber glass kompozitin kurutulması	Değiştirilebilir güç çok modlu mikrodalga kaynak
Epoksi reçinesinin (DGEBA ve DDS) kurutulması	Tek mod kavite

Numune, kavite perturbasyon yöntemi kullanılarak, kızgın N₂ gazı veya mikrodalga üreteçe bağlı dalga klavuzunda kurutulmuştur ve dielektrik sabiti enfraruj fiber optikle periyodik olarak ölçülmüştür. Numunenin enfraruj spektrumu hem mikrodalga radyasyon hem de termal ısıtmada, uzaktan algılanmalı fiber ile ölçüldü. Sonuçta çarpaz bağlanma oranının termal yöntemle göre mikrodalga ile çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu hızlı çarpaz bağlanmanın sebebinin reaksiyona giremeyecek kadar rijit yapıdaki moleküler ağ olduğu, bu nedenle gerçekte daha düşük dereceli kurutmaya neden olduğu görülmüştür. 2 muhtemel neden öne sürülmüştür (Jacob et al., 1995) :

1. Diğer yöntem esnasında reaktif polar moleküller mikrodalgayı seçerek reaksiyonu hızlı bir şekilde artırmakta, bütün moleküller reaksiyon olmadan önce ısınmaktadır,
2. Sterik nedenlerden dolayı genellikle ikincil aminler birincil aminlere göre daha az reaktiftir.

Mikrodalga reaksiyon altında ikincil aminler, birincil aminler gibi moleküler inversiyona neden

olan mikrodalga enerjiyi absorplar ve reaktiflikleri iki amino grup için de aynı olur. Mikrodalga ile kurutulmuş örnekte bu yüzden artan çarpaz bağlanma reaksiyonu hızlandırır. Cam fiberglas karışım üzerinde DGEBA ve DDS reçinesinin mikrodalga kurutulması da reaksiyon oranında artış ile sonuçlanmıştır. Termal olarak işlenmiş kompozit 10 saat için 110 °C'de ve son işlem, 4 saat için 125 °C'de, 111 °C'lik cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile polimer oluşturmuştur. T_g'ye benzer polimerin, mikrodalga ile işlenmiş kompozitler için verilen radyasyonun gücüne bağlı olarak, 13-20 dakikada oluştuğu kanıtlanmıştır. Mikrodalga ile işlenmiş yüksek nem içeren örnekte, T_g'nin maksimizasyonu için sürenin azaldığı belirlenmesine rağmen işleme prosesi esnasında boşluk oranının azaldığı gözlenmiştir. Üstelik kavurma işlemi oldukça yüksek mikrodalga radyasyon gücünde (800 W) gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde DGEBA/3DCM (4,4'-diamino-3,3 dimetilidisikloheksilmetan)'nın mikrodalga ile işlenmesinde örneklerin oksidasyon ve redüksiyonu daha yüksek enerji gerektirmiştir (Jacob et al., 1995). Yukarıdaki örneğin cam kompoziti de çalışıldığında, büyük boyutlu (20-25

cm) örneklerin mikrodalga ile kurutulmasında homojenlik sağlanmıştır (Jacob et al., 1995).

Berlan et al., (1991) ürenin cyclic trimerizasyonu ile beraber, bazı Diels-Alder reaksiyonlarının reaksiyon artış oranını incelemişlerdir. Reaksiyon oranları aynı sıcaklık altında, mikrodalga (tekli dalga klavuzu) ve klasik yöntemlerle karşılaştırıldı. Yazarlar, reaksiyon karışım sıcaklığının reaksiyon şartlarını ve sonokimiyadaki sıcak noktayı temsil edemeyeceğini ve mikrodalga harekete, moleküler skaladaki dielektrik gevşemeden kaynaklanan kızgın noktalar'ın sebep olduğunu belirtmişlerdir. Çözücünün riflaks olmasını sağlamak için mikrodalga kavite içinde uygun düzenleme yaparak organometalik sentezler gerçekleştirilmiş ve reaksiyon artış oranının klasik yöntemlere göre 6-40 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Mikrodalga radyasyonun reaksiyonu hızlandırması (Berlan et al., 1991) :

- Mevcut çok sayıdaki iyonun bulunmasından dolayı süper ısınma etkisine,
- Karışmayan sıvıların, reaktanların karışmasını etkisinin birlikte sınırladığı kızdırma etkisine,
- Mikrodalga dielektrik etkisinin neden olduğu reaksiyon sıcaklığının hızlı artmasına, atfedilmiştir.

3. 2. Moleküler Karışıklıktan Dolayı Reaksiyon Hızında Artış

Mikrodalga, bileşiğin molekülleri içinde bulunan dipollerin hızlı değişmesine neden olur. Moleküller arası bağlar, elektromanyetik radyasyonu takip eden dipollerde geri kalmaya sebep olan dipollerin devrine engel olurlar. Bu olay, mikrodalga radyasyon etkisinde kalmış numune üzerinde ısıtma etkisi için bir sebep olarak açıklanabilir. Bu proses, moleküler karışma veya hareketlenmede de gözlenmektedir. Chen et al., (1989) sığağa dayanıklı β -dallanmış amino asitlerin sentezinde, mikrodalga radyasyonun mekanik hareketi değiştirdiğini ifade etmiştir. Mikrodalga radyasyonla peptit veriminde 8-10 kat artış olduğu görülmüştür. Bu yüksek etki yüksek sıcaklık ve mikrodalga tarafından meydana getirilen moleküler dipol momentteki karşılıktır. Mikrodalga yapmış olduğu karışıklık ve hareketlenmenin, mikrodalga'nın termal olmayan etkisine neden olduğunu öne sürmüşlerdir (Chen et al., 1989).

3. 3. Moleküllerin Geliştirilen Taşınım Özelliklerinden Dolayı Reaksiyon Hız Artışı

Katı faz reaksiyonlarında en yavaş basamak reaktanın bir yerden başka bir yere doğru difüzyonudur. Reaksiyonu kontrol eden basamak en

düşük basamak olduğundan dolayı, reaktanların difüzyon hızını artıracak herhangi bir proses, reaksiyon hızının belirli bir şekilde artmasına yol açar. Seramik komponent materyallerin mikrodalga proseslenmesi ile ilgilenen araştırmacılar, taşınım özelliklerinin mikrodalga ışınması altında hızlandığını belirtmiştir. Pyrex camlardaki değişik katyonların ve polivinil klorid içindeki etilen oksidin difüzyonu klasik ve mikrodalga şartlar altında incelenmiştir. Aynı sıcaklıkta ve daha düşük sıcaklıktaki klasik ısıtma ile mukayeseli olarak yapılan ve mikrodalga ışınma deneylerinde reaktanın difüzyon hızının arttığı tespit edilmiştir. Reaktanlar üzerinde mikrodalga aktivasyonu polivinil klorürde etilen dioksidin desorbsiyonunda çalışılmıştır. Mikrodalga ışınma ile yapılan bu işlem, etilen dioksit ile polivinil klorür arasındaki hidrojen bağlarının aktif olarak parçalanmasıyla sona ermiştir (Jacob et al., 1995).

Amin, maleimide ve nadimide gibi sonlu gruplar ihtiva eden polyamilen eter keton'un zıt bağlarının indüklenmesi mikrodalga ile incelenmiştir. Termal iyileştirme mikrodalga fırında ve klasik fırında aynı sıcaklıkta yapılmıştır. Soxhlet cihazında gerçekleştirilen bu işlem klasik olarak 72 saat sürerken, mikrodalga ışınma sayesinde bu süre 20 kat azaltılmıştır. İşlem süresinde oluşan bu azalmanın mikrodalga ile reaktif iyonların difüzyon hızında meydana gelen artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir (Jacob et al., 1995).

Yine benzer bir sonuca DGEBA/DDS ve DGEBA/MPDA sistemindeki ince filmlerin mikrodalga ile işlenmesi sonucunda varılmıştır. Mikrodalga işlem sonunda araştırmacılar gözlemlenen reaksiyon hız artışına, reaktanın taşınım hızının yol açtığı sonucuna varmışlardır. MPDA sistemine nazaran DDS sisteminde gözlenen hız artışı daha büyük olmuştur. MMA'nın jel etkisinin mikrodalga ışınmadan etkilendiği ortaya çıkmıştır. MMA'nın mikrodalga işlemi jel etkisi ile oluşan polimerin molekül ağırlığında bir azalma olduğunu ve bunun mikrodalga ışınmanın jel etkisinde difüzyon kontrollü proses üzerinde etkin olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Tromsdorf etkisi olarak bilinen bu jel etkisi, difüzyon kontrollü proses olarak bilinir (Jacob et al., 1995). Bu jel etkisinde teoriksel yaklaşımlar ve deneysel sonuçlar şekillenen polimerin molekül ağırlığında artış olduğunu göstermiştir.

3. 4. Diğer Sebeplerden Dolayı Reaksiyon Hız Artışı

Bose et al., MORE kimyasının termal etkilerden dolayı oluşmadığını belirtmişlerdir. Çalışmalarını 2.45 GHz'de çalışan ticari mikrodalga fırında yapmışlardır. Termal ısıtmanın olmadığını

göstermek için bir buz bloğu içine reaksiyon şişesini koymuş ve şişe ile birlikte buz bloğunu mikrodalga ışıma tabii tutmuştur. Deneye başladıktan 3 dakika sonra, arzu edilen ürün alınabilmiştir. Bunun sonucu olarak, mikrodalga reaksiyon artışının basit termal etkilerden olduğunu dile getirmişlerdir (Bose et al., 1990). Ulaşılan en yüksek sıcaklıkların dönüşüm basamağının bir fonksiyonu olmadığı belirtilmiştir. Mikrodalgaların spesifik titreşimi, yüksek dönüşüme sebep olmuştur. Hatta, C^{13} nükleer magnetik rezonans kullanılarak kısa zamanlarda tekrarlamaya periyotlu mikrodalga ışıma, DGEBA ve DDS sistemlerinin tekli polimerizasyonuna sebep olmuştur. Kimyasal reaksiyon ile mikrodalga ışıma arasındaki benzer bir korelasyon DDM ile DGEBA'nın çapraz bağlanma reaksiyonudur. Bütün bu sonuçlar mikrodalga ışıma sonucu yapılan bu reaksiyonların numune içindeki sıcaklık artışına bağlı olmadığını göstermektedir (Jacob et al., 1995).

3. 5. Mikrodalga Işımadan Kaynaklanan Ürün Seçiciliği

Mikrodalga ışıma sonunda oluşan ürün seçiciliği birkaç reaksiyonla incelenmiştir. 6 dimetiloksi-b-dihydrohebine ile aşırı metilvinilketon'un vermiş olduğu Diesel-Alder reaksiyonu klasik şartlar altında yapılmış ve yaygın olan polimerizasyon ürünleri elde edilmiştir. Aynı reaksiyon mikrodalga ışıma altında yapılmış daha az polimerik madde elde edilmiştir. Kuru ortamda birkaç organik reaksiyon incelenmiş ve arzu edilen ürünün yüksek verimine mikrodalga ışıma ile ulaşılmıştır. Aynı reaksiyon klasik yolla yapılmış, fakat sadece arzu edilen ürünün bir kısmı elde edilmiştir. Örneğin, KSF kil'in üzerinde adsorbe edilen asetilen alkol'ün 5 dakikalık mikrodalga ışıma altında adsorbe oranı % 95 iken 5 dakikalık klasik yol ile elde edilen sonuç % 2 olmuştur. Spesifik bir mikrodalga etkisi zeolitler üzerindeki neopentanin parçalanmasında da görülmüştür. Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma altında neopentandan daha fazla metan elde edilmiştir. Aynı sonuç, Pt/Al₂O₃ kataliz yatağı üzerinde, metil 2 pentan reaksiyonunda gözlenmiştir. Mikrodalga ışıma benzenin üretimini klasik ısıtmaya göre daha iyi sağlamıştır (Jacob et al., 1995).

3. 6. Mikrodalga Işımaya Atfedilen Daha Üstün Mekanik Özellikler

Birkaç makalede mikrodalga ile muamele edilen numuneler ile klasik yolla muamele edilen numunelerin mekaniksel ve morfolojik özellikleri karşılaştırılmaktadır. 600 s boyunca, 75 W mikrodalga ışıma altında (sıcaklık 375 K'den düşük) sertleştirici HY991 ve ticari epoksi reçinelerini AY 103 polimerize etmişler ve aynı işlemi klasik şartlarda 1 saat boyunca 373 K'de klasik fırında

yapmışlardır. Her iki işlem sonunda polimerlerin Young Modül değerleri karşılaştırılmış ve mikrodalga ile elde edilen sonucun % 10 daha iyi olduğu görülmüştür (Jacob et al., 1995). Mikrodalga ve klasik şartlar altında yapılan epoksi amin sisteminin gerilim mukavemeti ve Young modül değerleri mukayese edilmiş ve sonuçta mikrodalga ışıma tabii tutulan numunenin kesin olarak daha yüksek Young modülüne ve belirli bir şekilde daha düşük gerilim mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir (Jacob et al., 1995). Hercules AS4/3501-6 bileşiğinin mekanik özelliklerinin klasik duruma göre mikrodalga işlem sonucu geliştiği de görülmüştür. Yine benzer şekilde 175 W mikrodalga ışıma altında işlenen epoksi cam kompozitlerinin (DGEBA/DDS sistemi) 20 dakikalık muamele sonunda 20 MPa'lık maksimum mukavemete sahip olduğunu ve aynı işlemin klasik metodlarla 12 saat boyunca 120 °C sıcaklıkla ancak 15 MPa'lık bir mukavemetle sonuçlandığını bildirmiştir. Mikrodalga işlemi 275, 400 ve 500 W gibi yüksek ışımalarda daha kısa sürede daha yüksek arayüzey mukavemeti oluşturmuştur. Numunenin sürekli olarak ışıma altında tutulması polimerleşme derecesini azaltmıştır ve numunenin çok aşırı ısınmasını engellemek için proses optimize edilmiştir. Yine karbon fiber kompozitlerinin mukavemetlerinin mikrodalga enerjisi ile geliştiği belirtilmiştir. TiB₂ ve % 3 CrB₂ seramik numunelerinin mikrodalga ışıma altında sinterlenmesi sonucu bu numunelerin sertlik ve kırılma dayanım değerleri klasik metotla yapılan sinterlenme işlemine göre daha yüksek çıkmıştır (Jacob et al., 1995).

4. SONUÇLAR

Materyaller ile mikrodalgalar arasındaki etkileşim günümüzde sürekli olarak çalışılan ve tartışılan bir konu halindedir. Mikrodalgaların ışıma tabii tutulan materyallerin bütün özellikleri üzerine olan etkileri incelenip ortaya konulmalıdır. Mikrodalga ile işlem görmüş bir materyalin özellikleri ile klasik olarak işlem görmüş materyalin özellikleri arasında benzerlikler olmadığı görülmektedir. Yukarıda ele alınan hem termal ve hem de termal olmayan mikrodalga dielektrik ısıtma etkilerinin kesinlik kazanmış olmamasına rağmen, reaksiyonlarda meydana gelen herhangi bir hız artışı için ortaya konan ana sebep mikrodalga dielektrik ısıtma sonucu elde edilen farklı sıcaklık rejimleridir. Termal etkilerin; ya daha hızlı ilk ısıtma etkisinden dolayı ya da daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan lokal noktaların meydana gelmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Özellikle, son 10 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası

alandaki Mikrodalga Kimyası adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşturulmuştur (Anon., 1998; 2000). Mikrodalga Kimyası, uluslararası sahada önemi giderek artan ve 4 yıl önce başlayarak 2 yılda bir gerçekleştirilen uluslararası sempozyumlar ile bu konuda yapılmış çalışmaları değişik başlıklar altında toplayan, inceleyen ve tartışan bir bilim dalı haline gelmiştir (Anon., 1998; 2000). Bu bilim dalında ele alınan temel konular aşağıda verilmiştir :

- Malzemelerin dielektrik özelliklerinin tespiti,
- İnorganik kimya, organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmesi ve klasik yöntemlere göre ortaya çıkan farklılıkların tartışılması,
- Mikrodalga enerjisinin katalitik etkisi,
- Polimerler ve kompozitleri üzerine mikrodalga enerjisinin etkileri,
- Biokimya, doğal ürünler ve çevre üzerine olan etkiler,
- İnorganik ve seramik bileşiklerinin mikrodalga enerjisi ile muamelesi.

Bu çalışma alanına girecek mahiyette mikrodalga enerjisinin özelliklerinden ileri gelen yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir. Birçok kimyasal reaksiyon mikrodalga enerjisi ile yapılmış ve kimyasal reaksiyonlar üzerinde reaksiyonların daha kısa sürede daha yüksek verimlerle oluşması sağlanmıştır. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini, termal, atermal ve nonthermal etkiler şeklinde açıklamaya çalışan değişik hipotezler ileri sürülmüş, fakat bu konuda henüz ortak bir fikir oluşmamıştır. Ülkemizin de, yeni fikir ve uygulamalara açık olan Mikrodalga Kimyası alanında uluslararası bilimsel yarış ve rekabetten uzak kalmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

5. NOTASYON

- α_t : Toplam dielektrik polarizasyon,
 α_e : Çekirdeğin etrafını saran elektronların polarizasyonundan kaynaklanan elektronik polarizasyon,
 α_a : Çekirdeğin polarizasyonundan kaynaklanan atomik polarizasyon,
 α_d : Madde içerisindeki sürekli dipollerin polarizasyonundan kaynaklanan dipolar polarizasyon ,
 α_i : Arayüzeydeki yüklerin polarizasyonundan kaynaklanan arayüzey (interfacial)

- polarizasyon.
 ϵ^* : Materyalin dielektrik özelliklerini tanımlayan kompleks dielektrik sabiti
 ϵ' : Dielektrik sabitinin gerçek kısmını oluşturan relatif geçirgenlik
 ϵ'' : dielektrik sabitinin imajiner kısmını oluşturan dielektrik kayıp faktörü
 $\tan\delta$: Dielektrik kayıp tanjantı,
 D_p : Penetrasyon derinliği, (cm)
 λ_o : Mikrodalga ışımanın dalga boyu, (cm)
 E : Elektrik alan, (V/m)
 f : Frekans, (MHz)
 P : Güç, (W/m³)

6. KAYNAKLAR

Anonymous. 1998. Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of Czech Republic, Prague, Czech Republic.

Anonymous. 2000. Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry, Association for Microwave Power in Europe for Research and Education, Antibes, France.

Baghurst, D. R. and Mingos, D. M. P. 1992. Superheating Effects Associated With Microwave Dielectric Heating. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* 9. 674-677.

Baysar, A. ve Kuester, L. 1994. "Mikrodalgalarla Isıtılan Akışkan Yataklı Reaktörlerde Saf Silisyum Üretimi" **1.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongre Kitabı**, 13-16 Eylül 1994, Ankara, Cilt 1, 528-537 .

Berlan, J., Giboreau, P., Lefevre, S. and Marchand, J. 1991. *Synthese Organique Sous Champ Microondes : Premier Exemple D'activation Specifique En Phase Homogene*. *Tetrahedron Letters*. 32, 2363.

Bose, A. K., Manhas, M. S., Ghosh, M., Raju, V. S., Tabei, K. and Lipkowska, Z. 1990. Higly Accelerated Reactions in a Microwave Oven : Synthesis of Heterocycles. *Heterocycles*. 30, 741.

Chen, S. T., Chiou, S. H. and Wang, K. T. 1989. Rapid Recamization of Optically Active Amino Acides by Microwave Oven Based Heating Treatment. *Intl. J. Peptide and Protein Resarch*. 33. 73.

Galema, S. A. 1997. *Microwave Chemistry*. *Chemical Society Reviews*, 26, 233-238.

Gedye, R. N., Smith, F. E. and Westaway, K. C. 1991. Microwaves in Organic and Organometallic Synthesis. J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 26, 3-17.

Gedye, R. N. and Wei, J. B. 1997. Rate Enhancement of Organic Reactions by Microwaves at Atmospheric Pressure. Can. J. Chem., 76, 525-532.

Jacob, J., Chia, L. H. L. and Boey, F. C. 1995. Review Thermal and Non-thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials, Journal of Materials Science. 30, 5321- 5327.

Jahngen, E. G. E., Lentz, R. R., Pesheck, P. S. and Sackett, P. H. 1990. Hydrolysis of Adenosine Triphosphate by Conventional or Microwave Heating. J. Organic Chemistry, 55, 3406.

Kingston, H. and Haswell, J. 1997. Microwave - Enhanced Chemistry. Fundamentals. Sample Preparation Applications, 774 p. American Chemical Society, Washington, DC .

Kuester, J. L. 1994. Design, Operation and Analysis of Microwave Heated Chemical Reactors. Res. Chem. Intermed., 20 (1), 51-59.

Langa, F., Cruz, P. L., De La Hoz, A., Ortiz, A. D. and Barra, E. D. 1996. Microwave Irradiation : More Than Just a Method For Accelerating Reactions, Contemporary Organic Synthesis, 373-386.

Mingos, D. M. P. 1994. The Application of Microwaves in Chemical Syntheses. Res. Chem. Intermediate, 20 (1), 85-91.

Oktaç, A., Akın, O. ve Uğuz, A. 1999. "Seramiklerin Mikrodalga Enerjisi ile Kurutulması ve Sinterlenmesi" **Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongre Kitabı**, 11-17 Eylül 1999, Bursa, 672- 675.

Raner, K. D., Strauss, C. R., Vyskoc, F. and Mokbel, L. 1993. A Comparison of Reaction Kinetics Observed Under Microwave Irradiation and Conventional Heating. J. Organic Chemistry, 58, 950.

Strauss, C. R. and Trainor, R. W. 1995. Invited Review Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. Aust. J. Chem. 48, 1665-1692 .

Westaway, K.C. and Gedye, R. N. 1995. The Question of Specific Activation of Organic Reactions by Microwaves. J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 30 (4), 219-230.