

Farmasötik Teknoloji

Anabilim Dalı

Farmasötik Teknoloji II

Bahar Y.Y

ADSORPSİYON

- İki faz arasındaki düzleme yüzey ya da arayüzey denir.
- Dengelenmemiş kuvvetler nedeniyle arayüzdeki atom, iyon ya da moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindir.
- Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir yüzey yada arayüzeyde tutunması olan adsorbsiyon olgusu bu nedenle ortaya çıkmaktadır.

Adsorpsiyon

Bir yada birden fazla maddenin bir yüzeyde bir yüzey ve yüzeyler arası tabaka oluşturacak şekilde toplanmasıdır.

gaz-katı, sıvı-katı veya birbiri ile karışmayan sıvı-sıvı tipindeki arayüzeyler söz konusu olduğunda gerçekleşen bir olaydır.

Herhangi bir maddenin bir sıvı veya katı yüzeyinde esas fazdakine oranla daha yüksek konsantrasyonda bulunmasına **adsorpsiyon** denir ve yüzeylerin önemli bir özelliğidir.

Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon** denir.

Sıvı veya katı yüzeyinde konsantrasyonu artan maddeye **adsorplanmış madde** (adsorbat) adsorplayan maddeye de **adsorban** denir.

Absorpsiyon

Absorbe edilen maddenin, absorbe olduğu maddenin porlarına, kılcal kanallarına penetre olmasıdır.

Adsorpsiyon

1-Sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon

2-Katı arayüzeyinde adsorpsiyon

3-Katı gaz arayüzeyinde adsorpsiyon

Sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon

Sıvı içinde bazı moleküller ve iyonlar disperse edildiğinde ara yüzeye gitme eğilimindedirler. Bu durumda arayüzeyde konsantrasyonları daha yüksek olur.

Bu durumda serbest yüzey enerjisini ve yüzey gerilimini düşürürler.

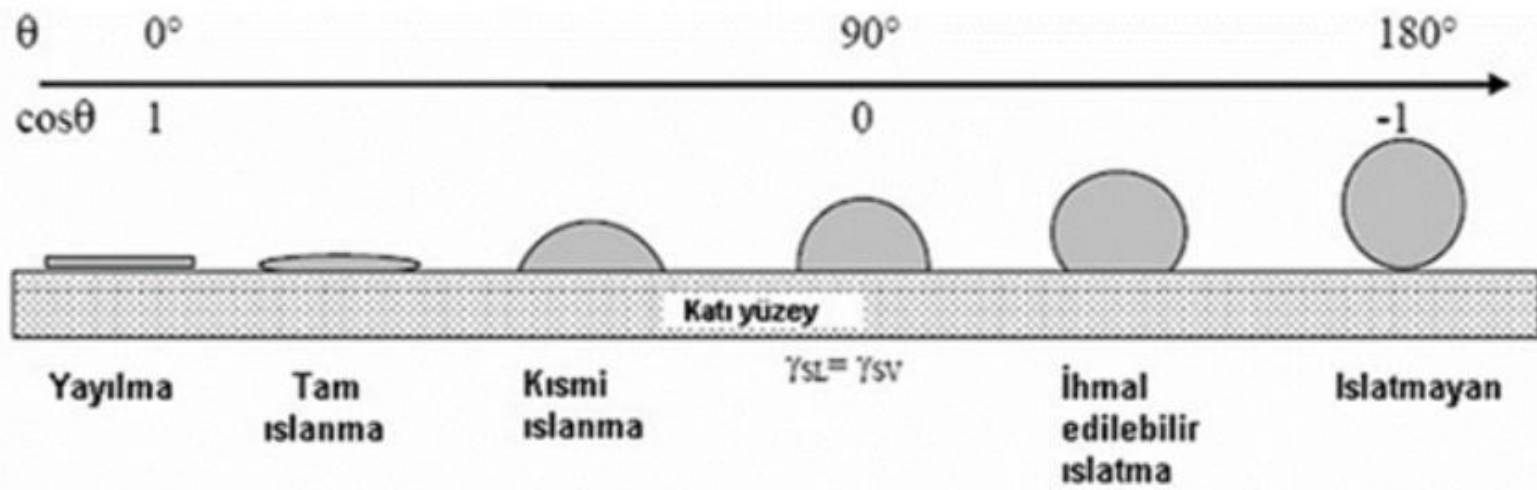
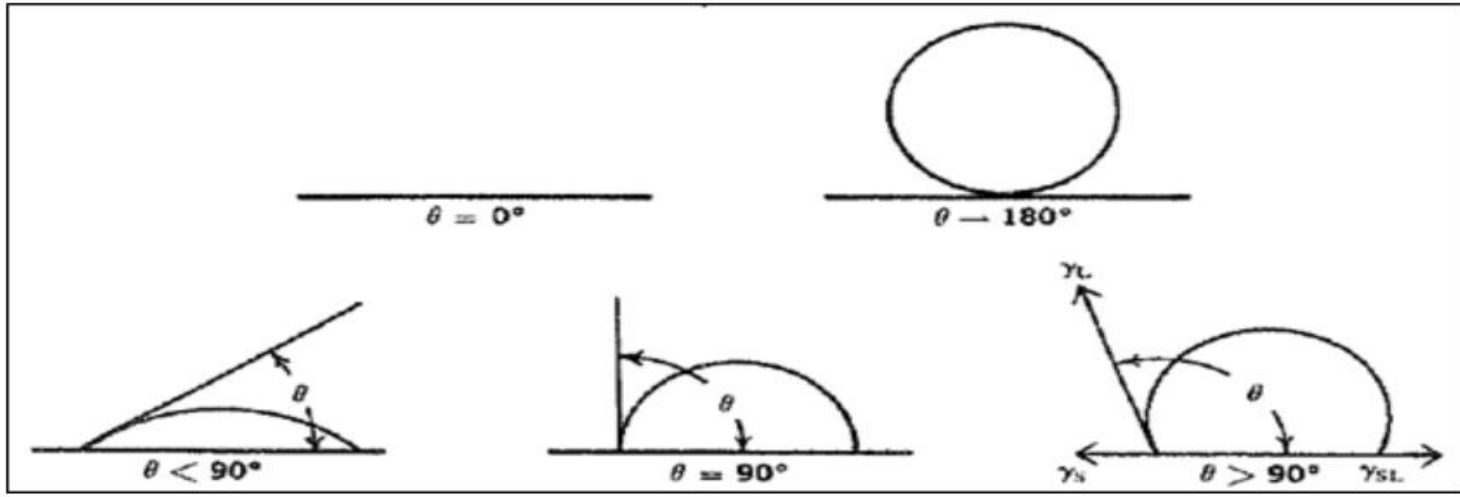
İlave edilen bu moleküllerin ara yüzeyde birikmelerine adsorpsiyon denir.

Katı arayüzeyinde adsorpsiyon

Katı arayüzeye sıvıdan veya gazdan adsorpsiyon olabilir.

renk giderme çözeltilerinde, kromatografi, deterjanlar ve ıslatma işlemlerinde bu adsorpsiyon söz konusu olabilir.

Katının yüzey geriliminin hesaplanması oldukça zordur.



Temas (Değme) açısı, yüzeyin ıslatma karakteristiklerinin bir ölçüsüdür. 90°'den daha az temas açısına sahip bir yüzeye hidrofilik veya ıslatmış yüzey, temas açısı 90° veya daha yüksek bir yüzey ise hidrofobik veya ıslatmamış yüzey denir.

Değme açısı

- Bir sıvı damlası ile, bu sıvı damlasının, üzerinde yayıldığı yüzey arasındaki açıdır. Değme açısı $0-180^{\circ}$ arasında olabilir.
- 0° tam ıslanma vardır.
- 180° hiç ıslanma yoktur.

Katı gaz arayüzeyinde adsorpsiyon

Bir katıyı meydana getiren iyon, atom veya moleküller bazı güçlerle bir arada tutulurlar.

Bu güçler elektrostatik ve vanderwalls güçleridir.

Bu güçlerin etkisiyle partiküllerin yüzeyindeki yükler tam olarak dengelenmemiştir ve bir çekim kuvveti söz konusudur.

Bu dengesizliğin bir neticesi olarak yüzeydeki partiküller diğer molekülleri kendine doğru çekerler. Bu olay katı yüzeyde adsorpsiyon olarak tanımlanır.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu iki türdür.

1-Fiziksel adsorpsiyon

2-Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon

Adsorblamış olan yüzey ile adsorbe olan madde arasındaki bağlar zayıf van der waals kuvvetleridir. Sadece yüzeyle ilgilidir. Geri dönüşümü olabilir.

Kimyasal adsorpsiyon

Kuvvetli balans bağlarıyla bir adsorpsiyon oluşur. Bunun oluşumu için belli bir aktivasyon enerjisi gerekir.

Genellikle yüksek sıcaklıkta meydana gelen ve yavaş yürüyen bir etkileşimdir. Geri dönüşümü yoktur.

Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

■ Fiziksel Adsorpsiyon

- ✓ Zayıf van der waals etkileşimleri vardır.
- ✓ Tamamen geridönüşümlüdür.
- ✓ Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır.
- ✓ Adsorpsiyon ısısı 10kcal/mol den daha düşüktür.
- ✓ Aktivasyon enerjisi gerekmez.
- ✓ Sıcaklık ile azalır.

■ Kimyasal Adsorpsiyon

- ✓ Daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır
- ✓ Geridönüşüm yoktur.
- ✓ Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- ✓ Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol den daha büyüktür.
- ✓ Aktivasyon enerjisi gerekir.
- ✓ Sıcaklıkla artar.

Adsorpsiyon ölçümleri

Adsorpsiyon ölçüm tekniklerinin esası bir arayüzeyde adsorbatın birikme boyutunun belirlenmesine dayanır.

Gaz-katı ve katı-sıvı ara yüzeylerinde adsorpsiyon ölçümleri nispeten kolay olup direkt ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ara yüzeylerinde bu ölçümler daha güç olmakta ve teorik modeller gibi indirekt yöntemlerin kullanılmasını gerektirmektedir.

Adsorpsiyonun boyutu, adsorpsiyon profilleri ve adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi ile belirlenebilir.

- Adsorplayıcı, adsorplanan ve sıcaklık sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnız basınca, çözüeltiden adsorpsiyon ise yalnızca konsantrasyona bağlıdır.
- Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da konsantrasyonla değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denir.

- Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla, dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya **adsorpsiyon izotermi** adı verilir.

Bu izoterm, birim kütle tutucu katıda biriken çözünmüş madde mol sayısı ve sabit sıcaklıkta dengede çözülmüş kalan çözünmüş madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklar.

İzoterm, deneysel olarak, adsorbantın bilinen bir miktarının, başlangıçtaki çözünmüş madde konsantrasyonu bilinen bir sıvının belirli bir hacmine karıştırılması ile elde edilir. Sistemin belirlenen bir sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanır ve sıvı fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu ölçülür. Konsantrasyon değişimi, adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısını hesaplamak için kullanılır.

$$x = (C_Y - C_E) (V)$$

Burada ; x : adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısı, C_Y ve C_E : sırası ile, başlangıçta ve dengedeki çözünmüş madde molar konsantrasyonları ve V : sıvı hacmi.

Adsorbe edilen mol sayıları (x), tutucu kütlesine (M) bölünerek elde edilen sonuçlar, denge konsantrasyonuna (C_E) karşı grafiğe geçirilir.

Denge verileri günümüz tasarım evresinde en yaygın kullanılan üç modelden birisine uygulanır.

Gaz-sıvı adsorpsiyon izotermeleri için

- * Langmuir,
- * Freundlich,
- * BET izotermi olmak üzere üç tip izotermden söz edilebilir.

Langmuir İzoterminde

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir.

Langmuir İzotermi

Adsorplanan gaz miktarı başlangıçta basınç ile artarken bir süre sonra maksimuma ulaşır ve basınç artışına rağmen sabit kalır.

İzotermin platoya ulaştığı nokta, katı üzerinde tek tabaka oluşumunun tamamlandığını gösterir ki buradan katının özgül yüzey alanının hesaplanması mümkün olmaktadır.

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi genellikle kimyasal bağlarla oluşan kimyasal tipte bir adsorpsiyonu ifade eder.

Freudlich İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile çözüteideki madde arasındaki konsantrasyon bağıntısını veren izotermilerdir.

Freudlich İzotermi

Artan basınç ile adsorplanan gaz miktarında artış gözlenir ve çok tabakalı adsorpsiyon söz konusudur.

Bu tip bir izoterm van der waals çekim kuvvetlerine bağlı gerçek bir fiziksel adsorpsiyonu gösterir.

Katılar üzerine inert gazların adsorpsiyonu buna güzel bir örnektir.

BET izotermi

BET adsorbsiyon modeli, moleküllerin önceden adsorbe olan moleküllerin üzerine adsorbe olduklarını kabul eder.

Her bir tabaka " Langmuir " modeline uygun olarak adsorbe olur.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin çok tabakalılara uygulanmış olanıdır.

Tipik bir sigmoit eğri oluşumu ile gerçekleşir, Çok gözenekli katı yüzeylerinde oluşmaktadır.

Adsorpsiyona etki eden faktörler

- 1-Adsorban maddenin yüzey alanı
- 2-Kullanılan gazın basıncı yada çözeltinin konsantrasyonu
- 3-Çözücünün etkisi
- 4-Adsorban ile etken madde arasındaki ilgi
- 5-Sıcaklığın etkisi
- 6-Çözeltinin pH sınırının etkisi
- 7-YEM'nin etkisi

Adsorban maddenin yüzey alanı

Partikül büyüklüğünün azaltılması veya gözenekli madde kullanılması ile artırılan yüzey alanı adsorpsiyon miktarını artırır.

Kullanılan gazın basıncı ya da çözeltinin konsantrasyonu

Seyreltik çözeltilerde
Konsantre çözeltilere göre
adsorpsiyon daha fazladır.

Çözücünün etkisi

Katı maddelerin kolay çözüdüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolaydır.

Adsorban ile etken madde arasındaki ilgi

Adsorbanların çeşitli etkin maddeleri adsorbe etme yetenekleri farklıdır. Örneğin tıbbi kömür distile sudan toksinleri adsorbe edebilir.

Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha kolay adsorbe olurlar (Molekül büyüdükçe van der vaals kuvveti de artar).

Sıcaklığın etkisi

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır.

Düşük sıcaklıkta adsorpsiyon daha fazladır.

Bazı sistemlerde ise, sıcaklık artışı adsorpsiyonu da artırır.

Eğer adsorpsiyon ısısı düşükse, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi önemli değildir.

Çözeltinin pH sının etkisi

Eğer katı madde elektriksel yönden yüklü bir iyon veya kolloidal bir partikül ise, pH'ın etkisi önemli bir parametredir.

Çözeltinin pH'sı adsorbe olan maddenin disosiasyon derecesini etkilemekte ve disosiye olmayan moleküllere göre daha kolay adsorbe olmaktadır.

Amfoterik yapıdaki maddeler izo-elektrik noktadaki pH'da daha kolay adsorbe olurlar.

Elektrolit özellik göstermeyen maddelerin adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmez.

Çözeltinin pH sıının etkisi

Çözeltinin pH'sı ilaç moleküllerinin iyonizasyon derecesini ve çözünürlüğünü etkilediğinden adsorpsiyon olayı için önem taşır.

Adsorplanmış moleküllerin iyonizasyonu engellediği sürece adsorpsiyon artar ve moleküllerin tamamen iyonize olmadığı durumlarda ise adsorpsiyon maksimuma ulaşır.

YEM nin etkisi

Yüzey etkenlik arttıkça adsorpsiyon artar. Misel oluşturan maddelerin adsorpsiyonu, kritik misel konsantrasyonunun altında ise iyon değişimi yoluyla; üstünde ise, moleküler bağlanma ile olur.

Adsorpsiyonun Teknolojik Uygulamalarına Örnekler

****Katı-gaz, yüzeyinde adsorpsiyon;**

- Gaz maskeleri yapımında yararlanır.
- Fena kokuların ortamdan ve yiyeceklerden giderilmesinde yararlanır.
- Gaz reaksiyonlarının katalizinde yararlanır.

**Katı-sıvı, yüzeyinde adsorpsiyon

- Çözelti rengini giderme, ıslanma ve deterjanla temizlemede kullanılır.
- Kum filtreleri kumun suda bulunan bakteri ve yabancı cisimleri absorplaması prensibine dayanır.
- Katı-sıvı yüzeyinde adsorpsiyon da adsorpsiyon kromatografisi en önemli uygulama alanlarından birisidir.

**Sıvı-gaz yüzeyinde adsorpsiyon;

- Köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir.
- Sabun köpüğü, köpüklü tip yangın söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanması ve istenen köpüğün sağlanmasında önemlidir.