

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**KEÇİBOYNUZUNDAN SIVI ŞEKER ELDESİ İLE
ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI**

Funda TURAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret PAZIR

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 612.02.00

Sunuş Tarihi :09/08/2017

Bornova-İZMİR

2017

Funda TURAN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Keçi boynuzundan Sıvı Şeker Eldesi ile Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 09.08.2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

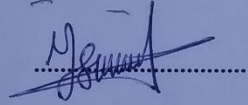
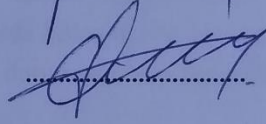
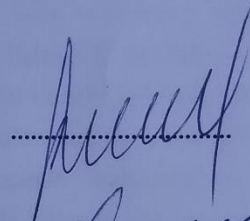
Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Fikret PAZIR

Raportör Üye : Prof. Dr. Gülden OVA

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail EREN



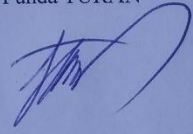
EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Keçiboynuzundan Sıvı Şeker Eldesi ile Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması.” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

20 / 06 / 2017

Funda TURAN



ÖZET**KEÇİBOYNUZUNDAN SIVI ŞEKER ELDESİ İLE
ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI**

TURAN, Funda

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret PAZIR

Ağustos 2017, 150 sayfa

Bu araştırmada, keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi ve adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır. Çekirdekleri çıkarılan ve parçalanmış keçiboynuzu meyvelerinden 22°Briks’lik keçiboynuzu özütü elde edilmiştir. Elde edilen özütün bulanıklığı fazladır. Bu nedenle, jelatin, bentonit ve kizelsol ile berraklaştırılmıştır. Berraklaştırılan keçiboynuzu özütleri önce aktif karbon ile renk açma işlemine, ardından iyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme işlemine tabi tutulmuştur.

Çalışmamızda, üç farklı konsantrasyonlara sahip keçiboynuzu özütleri kullanılmıştır. Bu nedenle, 22°Briks konsantrasyona sahip olan berrak keçiboynuzu özütü, 5, 10 ve 15°Briks konsantrasyonlara ayarlanıp çalışma koşullarına getirilmiştir.

Konsantrasyonları ayarlanan özütlerin renginin giderilebilmesi amacı ile 20, 25 ve 30°C sıcaklıkta, 5, 10 ve 15 g/L toz aktif karbon ile çalışılmıştır. Aktif karbon renkte açılma sağlamış, ancak özütlerin parlaklığını azaltmıştır.

Aktif karbon uygulamasından sonra 25 g Dowex Marathon MR-3 reçine/ 100 ml özüt olacak şekilde reçine ilave edilmiştir. Reçine ile muamele işleminden sonra özütlerde aktif karbonun neden olduğu sorunlar ve safsızlıklar giderilmiştir.

Bu çalışmada hedefimiz iyon değiştirici reçine uygulamasından sonra elde edilen ürünlerin kontrol grupları ile kıyaslandığında L* değerlerinin yüksek, a* ve b* değerlerinin ise düşük olmasıdır. Reçine uygulamasından sonra yapılan Hunter Lab renk ölçüm değerleri incelendiğinde, 15°Briks keçiboynuzu özütünün L* değeri kontrol grubundan yüksek, a* ve b* değerlerinin de kontrol grubundan düşük

olduğu gör÷lmektedir. En etkin uygulama 15°Briks keçiboynuzu öz÷t÷ ile gerçekleştirilmiştir.

Dowex Marathon MR-3 reçine ile adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmaları yapılmıştır. 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 10°Briks berrak keçiboynuzu öz÷t÷ ile çalışıldığında, en y÷ksek fenolik uzaklaşma veriminin 40°C sıcaklıkta 20 g/L reçine kullanıldığı zaman olduğu gör÷lm÷řt÷r. Adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermiyle açıklanmaktadır. Proses pseudo-birinci dereceden kinetik model olarak tespit edilmiş ve por dif÷zyonunun hız belirleyici basamak olduğu gör÷lm÷řt÷r. Proses fiziksel adsorpsiyon ile kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir prosestir.

Anahtar Szc÷kler: Keçiboynuzu, sıvı şeker, aktif karbon, iyon değiştirici reçine, adsorpsiyon

ABSTRACT

EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES ON THE ADSORPTION PROCESS WITH LIQUID SUGAR PRODUCTION FROM CAROB

TURAN, Funda

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fikret PAZIR

August 2017, 150 pages

The objective of this research is to conduct liquid sugar production from carob fruit in addition to the examination of its adsorption kinetics and mechanism. Within this framework, 22 brix concentrate extracts were obtained by the seedfree and chopped parts of the carob fruits. The extracts possess a great deal of turbidity. Therefore, gelatine, bentonite and kieselsol agents were applied for clear fruit juice production. The bleached carob extracts were first treated with powder activated charcoal prior to the removal of impurities by an ion-exchange resin.

In this study, three different concentrates of carob extracts were used. Thus, the Brix value of the 22 brix carob extracts was adjusted to three different concentrates of 5, 10 and 15 brix which will be analyzed in the following part of the research.

In order to bleach the extracts whose brix values were adjusted for the working conditions, three different concentrations (5,10 and 15 g/L) of powder activated charcoal at 20, 25 and 30°C were used. Powder activated charcoal provided the decolorization of the samples but led to a reduction in the lightness of the extracts.

Having treated with powder activated charcoal, 25 g of Dowex Marathon MR-3 resin per 100 ml extract was added in order to increase the lightness and remove the impurities. After the treatment with the resin, the problems and impurities caused by the powder activated charcoal were eliminated.

The goal of this study is to obtain higher L* and lower a* and b* values for the final products in comparison with the control groups after the treatment with

ion exchange resin. Following this, Hunter Lab color analysis were performed which revealed higher L^* values of 15 Brix concentrates and lower values of a^* and b^* compared to the control group. The most effective application was carried out with the 15 brix concentrates of carob extracts.

The studies in relation to the adsorption kinetics and mechanism were conducted by the Dowex Marathon MR-3 resin. The highest removal was yielded by treating with the resin of 20 g/L at 40⁰ C under the working conditions with the resin concentrations of 10 g/L and 20 g/L at 30, 40 and 50°C. The adsorption process was described by the Langmuir isotherm model. The process was determined as a pseudo first order reaction and it was observed that pore diffusion is the rate determining step. This process occurs spontaneously by physical adsorption and it is also an exothermic reaction.

Key words: Carob, liquid sugar, powder activated charcoal, ion exchange resin, adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerekli bütün çalışma ortamını sağlayan, bana her türlü konuda destek olan, bilgisi ve deneyimleriyle her daim yol gösteren, saygıdeğer danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Fikret PAZIR**' a

Tezimin her aşamasında yanımda olan, uzun çalışma saatleri boyunca bana yardım eden çok değerli yüksek lisans arkadaşlarım **Şeyma UYSAL**' a, **Erinç KOÇAK**'a

Tezimde hammadde olarak kullandığım keçiboynuzlarını temin etmemi sağlayan çok değerli yüksek lisans arkadaşım **Yüksel ALPER**'e

Hayatım boyunca bana ve kardeşime her şeyin en iyisini sağlamak için çalışan, maddi manevi her türlü desteğiyle hep yanımda olan, ilgisi ve hayat tecrübeleriyle yarınima ışık tutan değerli annem **Beyhan TURAN**'a ve babam **Mehmet TURAN**'a, bu süreç boyunca bana hep destek olan kardeşim **Cenk TURAN**'a

Sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Keçiboynuzu Meyvesinden Sıvı Şeker Üretimi ile İlgili Literatür Özeti.....	3
2.1.1 Meyvelerde bulunan şekerler.....	3
2.1.2 Sıvı Şekerler.....	3
2.1.3 Keçiboynuzu meyvesi (<i>Ceratonia siliqua</i> L.)	4
2.1.4 Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi	12
2.2 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Literatür Özeti.....	19
2.2.1 Adsorpsiyon tanımı.....	19
2.2.2 Adsorpsiyon teorisi	20
2.2.3 Adsorbsiyon verimi	23
2.2.4 Adsorbsiyonu etkileyen faktörler	24
2.2.5 Adsorban maddeler	26
2.2.6 Adsorpsiyon izotermi	29
2.2.7 Adsorpsiyon kinetiği.....	32
2.2.8 Adsorpsiyon mekanizması.....	33
2.2.9 Adsorpsiyon Termodinamiği	33
2.2.10 Meyve/meyve sularında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi ile ilgili çalışmalar	34
3. MATERYAL VE METOT	37
3.1. Materyal.....	37
3.2. Metot	38
3.2.1 Keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi	38
3.2.2 Adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının incelenmesi	54

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	60
4.2 Keçiboynuzu Meyvesinden Sıvı Şeker Üretimi.....	62
4.2.1 Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesi	62
4.2.2 Keçiboynuzu özütünü berraklaştırma.....	64
4.2.3 Aktif karbon ile renk giderme	66
4.2.4 İyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme ile bulgular	71
4.3 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Bulgular ve Tartışma	76
4.3.1 Adsorpsiyon verimi	76
4.3.2 Adsorpsiyon izotermi	82
4.3.3 Adsorpsiyon kinetiği	85
4.3.4 Adsorpsiyon mekanizması	89
4.3.5 Adsorpsiyon termodinamiği	94
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	100
5.1 Keçiboynuzundan Sıvı Şeker Üretimi ile İlgili Sonuçlar.....	100
5.2 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Sonuçlar.....	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	113
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Keçiboynuzu ağacı.....	5
2.2 Ham keçiboynuzu meyvesi	5
2.3 Olgun keçiboynuzu Meyvesi	6
2.4 Keçiboynuzu Meyvesinin Yetiştği Yerlerin Dünya Geneline Dağılımı.....	6
2.5 Katı faz üzerinde adsorpsiyon işlemleri.....	20
2.6 Aktif karbon por yapısı	27
2.7 Nem tutucu olarak kullanılan aktif alümina.....	27
2.8 İyon değiştirici reçine üzerine etkileşim	29
2.9 Adsorpsiyon izotermi prosesi şematik gösterimi	29
2.10 Adsorpsiyon izotermi çeşitleri (a) Doğrusal, (b) Langmuir, (c) BET, (d) Freundlich	30
2.11 Tek tabakalı adsorpsiyon şematik gösterimi	31
3.1 Parçalama işlemine tabi tutulan keçiboynuzları.....	37
3.2 Hammadde olarak kullanılan parçalanmış keçiboynuzları	38
3.3 Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi akım şeması	39
3.4 Kesikli sistem keçiboynuzu ekstraksiyonu şematik gösterimi.....	40
3.5 Kesikli sistem keçiboynuzu ekstraksiyonu	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6 Keçiboynuzu meyvesi su ile ekstraksiyon akım şeması	41
3.7 Keçiboynuzu berraklaştırma, ön deneme karıştırma işlemi	43
3.8 Keçiboynuzu berraklaştırma ön deneme filtrasyon işlemi	43
3.9 (a) kontrol grubu keçiboynuzu özütü, (b) granül aktif karbon ile gerçekleştirilen muamele, (c) toz aktif karbon ile gerçekleştirilen muamele	45
3.10 Aktif karbon ile renk giderme parametreleri	45
3.11 Aktif karbon ile renk giderme deneme deseni	46
3.12 Titrasyon asitliği tayini için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi	48
3.13 Analizlerde Kullanılan Refraktometre.....	48
3.14 Inolab marka pH level 7110 model	49
3.15 Titrasyon asitliği tayini için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi	50
3.16 Agilent 1200 (ABD) marka HPLC cihazı	51
3.17 Agilent Technologies Cary 60 UV-VIS Spektrofotometre	51
3.18 Analitik Jena ContrAA 700 model alev emisyon atomik absorpsiyon spektroskopisi	53
3.19 Kesikli adsorpsiyon prosesi şematik gösterimi.....	54
3.20 Farklı n_f değerlerine sahip Freundlich izotermi	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 (a) kontrol grubu keçiboynuzu özütü (b) aktif karbon uygulama prosesinden sonra gri-siyah renk görülmüş keçiboynuzu özütü.....	69
4.2 30°C sıcaklıkta 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği.....	77
4.3 40°C sıcaklıkta 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği.....	77
4.4 50°C sıcaklıkta 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği.....	78
4.5 10 g/L reçine konsantrasyonu ile 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği.....	80
4.6 20 g/L reçine konsantrasyonu ile 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği.....	80
4.7 Adsorpsiyon prosesine ait Langmuir izotermi modeli.....	82
4.8 Adsorpsiyon prosesine ait Freundlich izotermi modeli.....	83
4.9 10 g/L reçine kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği.....	86
4.10 20 g/L reçine kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği.....	86
4.11 10 g/L reçine kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	87
4.12 20 g/L reçine kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	87
4.13 10 g/L reçine kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli grafiği.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.14 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak 10 ⁰ Briks keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli grafiği.....	90
4.15 10 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak keçiboynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği.....	92
4.16 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak keçiboynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği.....	93
4.17 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorbsiyonuna ait Arrhenius grafiği.....	95
4.18 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütü ile farklı reçine konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesine ait Van't Hoff grafiği.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Dünya’da 2003 yılı keçiboynuzu dikili alan ve üretimi.....	7
2.2 Keçiboynuzu meyvesinde gerçekleştirilen fiziksel analizlerin literatür değerleri..	8
2.3 Farklı yörelerde yetişen keçiboynuzu meyvesinin bileşimi.....	8
2.4 Farklı keçiboynuzu türlerinin ortalama şeker profilleri	9
2.5 Keçiboynuzu meyvesinin vitamin içeriği	9
2.6 Keçiboynuzu meyvesinin mineral içeriği	10
2.7 Keçiboynuzu meyvesinin fenolik madde içeriği.....	11
2.8 Keçiboynuzu Meyvesinin Kullanım Alanları	12
2.9 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	22
3.1 Ön denemelerde kullanılan durultma ajanı miktarları.... ..	42
3.2 Granül ve toz aktif karbon ile gerçekleştirilen ön deneme	44
4.1 Keçiboynuzu meyvesi fiziksel özellikleri	60
4.2 Keçiboynuzu meyvesi kimyasal özellikleri	61
4.3 Keçiboynuzu mineral madde sonuçları.....	62
4.4 Bulanık keçiboynuzu özütü analiz sonuçları.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 Berrak keçiboynuzu özütlerinde gerçekleştirilen pH, titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde ve renk sonuçları.....	65
4.6 Keçiboynuzu özütlerinde gerçekleştirilen kül ve mineral madde sonuçları...	65
4.7 Aktif karbon uygulama prosesi sonrası Hunter Lab renk değerleri.....	68
4.8 Glikoz, fruktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde değerleri	72
4.9 pH, titrasyon asitliği, Hunter Lab renk (L*, a*, b*) değerleri	73
4.10 Kül ve mineral madde miktarları	74
4.11 İzotermilerin model ve korelasyon katsayıları.....	84
4.12 Fenolik bileşiklerin farklı sıcaklık ve farklı reçine miktarlarındaki adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçları.....	88
4.13 Keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli katsayıları.....	91
4.14 Keçiboynuzu özütüne ait adsorpsiyonda elde edilen por difüzyon hız katsayıları.....	93
4.15 10 ⁰ Briks keçiboynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait serbest Gibbs enerjisi değerleri.....	96
4.16 Van't Hoff Grafiğine göre hesaplanan entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi(ΔS).....	97

1. GİRİŞ

Akdeniz ikliminin hakim olduğu her yerde yetiştirme imkanı bulunan keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua L*), hem besleyici değeri açısından hem de ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Geniş bir üretim alanına sahip ülkemizde yıllık yaklaşık 35.000 ton keçiboynuzu üretildiği bilinmektedir. Bu meyveden çoğunlukla keçiboynuzu pekmezi, gam (locust bean gum), diyet lifi üretilmektedir. Bu ürünlerin üretiminden arta kalan kısım ise çoğu zaman hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir.

Keçiboynuzu meyvesi fenolik madde içeriği açısından ve suda çözünür kuru madde içeriği açısından zengin bir meyvedir. Bu meyvenin suda çözünür kuru madde içeriğinin büyük bir kısmını da şekerler oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda, keçiboynuzu meyvesinden ekonomik anlamda katma değeri daha yüksek olan ürün elde edilmesi çalışmaları kapsamında, bu meyveden sıvı şeker üretimi araştırmaları yapılmaktadır.

Özellikle günümüzde kristal sakkaroz ve nişasta ihtiva eden ürünlere karşı olumsuz tutum sergilenmesinden ve şeker ilavesiz ürünlere eğiliminin artmasından dolayı doğal kaynaklardan sıvı şeker üretimi çalışmaları hız kazanmıştır. Ancak, doğal kaynaklardan ekstraksiyon metodu ile elde edilen sıvı şekerler, meyveye has renge sahip olmak ve bu renk kullanımlarında problemlere neden olmaktadır.

Bu nedenle iki bölümden oluşan bu çalışmamızın birinci aşamasında, keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen özütte berrak meyve suyu üretimi aşamalarından biri olan berraklaştırma işlemi uygulanmış ve elde edilen berrak özütte keçiboynuzu meyvesinin kendine has renginin ve şeker şurupları için safsızlık olarak değerlendirilen bileşenlerin giderilebilmesi için aktif karbon ile renk ve iyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise, safsızlık giderme çalışmaları sırasında kullanılan iyon değiştirici reçine ile berrak keçiboynuzu özütünde, reçinenin adsorpsiyon hızının ve kapasitesinin belirlenebilmesi için, adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İyon değiştirici reçine ile keçiboynuzu özütünde adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmaları kapsamında, adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon termodinamiği belirlenmiştir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Keçiboynuzu Meyvesinden Sıvı Şeker Üretimi ile İlgili Literatür Özeti

2.1.1 Meyvelerde bulunan şekerler

Şekerler meyvelerde genel olarak tümüyle glikozdan (üzüm şekeri) ve fruktozdan (meyve şekeri) ibarettir. Bunun yanında bazı meyvelerde bir miktar sakaroz ve bir heksoz olan mannoz da yer almaktadır. Meyveler şekerlerin yanı sıra bazı şeker alkollerini de içerir. Bu anlamda en fazla bilineni sorbit, sert ve yumuşak çekirdekli meyvelerin hemen hepsinde bulunur.

Meyvelerin çözünür katı maddesinin büyük bir kısmını oluşturan şekerler, meyve taze tüketilerek alınabildiği gibi, meyvenin meyve suyuna işlenmesi işlemi ile alınabilir (Cemeroğlu, 2009).

Gıda sanayiinde en çok kullanılan şeker çeşidi sakarozdur. Genel olarak şeker pancarı veya şeker kamışından elde edilen kristal sakaroz kullanılmaktadır. Gıda sanayisinde sağladığı avantajlar nedeniyle sıvı şeker (şeker şurubu) kullanımı da mevcuttur (<http://www.akademik.adu.edu.tr/myo/cine/> Erişim tarihi: 15.05.2017).

2.1.2 Sıvı Şekerler

Gıda sanayiinde yaygın olarak kullanılan şeker şurupları; invert şeker şurubu, glikoz şurubu veya glikoz-fruktoz şurubu veya fruktoz-glikoz şurubu olarak sıralanabilir.

Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliğinde, invert şeker şurubu; kristallendirilmiş sakarozun suda çözünerek hidroliz yöntemi ile kısmen indirgenmesinden elde edilen ve invert şeker oranı kuru maddede ağırlıkça %50'den fazla olan, sulu sakaroz çözeltisi, glikoz şurubu veya glikoz-fruktoz şurubu veya fruktoz-glikoz şurubu ise nişasta veya inulinden veya bunların karışımından elde edilen besleyici değeri olan sakaridlerin saflaştırılmış ve koyulaştırılmış sulu çözeltisi olarak tanımlanmaktadır (TGK, Tebliğ No:2006/40).

Yüksek besin değerine sahip ve doğal tatlandırıcı olarak kabul edilen şeker şurupları reçel ve marmelat, bisküvi ve kekler, dondurma şekerleme, sakız, baklava, helva, lokum, meşrubat ve meyve suyu üretiminde kullanılmaktadır (MEGEP, 2006).

Günümüzde kristal sakaroza ve nişasta ürünlerine karşı olumsuz tutum sergilendiğinden dolayı şeker ilavesiz ürünlere eğilim artmaktadır. Şeker ilavesiz ürünlerde genel olarak meyve suyu konsantreleri kullanılmaktadır. Gıda sanayiinde meyve suyu konsantrelerinin kullanımı tüketici beklentilerini karşılaması ve meyve suyunda yer alan besin içeriklerinden yararlanılması gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu ürünler meyveye has renk ve lezzete sahip olmaları nedeni ile her alanda kullanım olanağı olmamaktadır.

Bu nedenle meyve suyu konsantrelerinin kullanımında kısıtlayıcı özellik olan renk ve lezzet bileşenlerini ortadan kaldırarak, şeker şuruplarına (sakkaroz vb.) alternatif olabilecek, renksiz ve kendine has aromaya sahip olmayan sıvı şeker üretimi çalışmaları yapılmaktadır.

2.1.3 Keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua L.*)

Ülkemizde harnup veya keçiboynuzu olarak bilinen *Ceratonia siliqua L.*, Akdeniz iklimi meyvesi olup TS 2907'ye göre “ Keçiboynuzu, *Ceratonia siliqua L.* türüne giren ağaçların bakla biçimindeki meyvesidir” şeklinde tanımlanmaktadır (TSE,1977; Demirtaş, 2007). Keçiboynuzu meyvesinin ilk olarak eski Yunanlar tarafından tanındığı düşünülmektedir. Keçiboynuzu meyvenin botanikteki ismi Yunanca boynuz anlamına gelen Keras ve meyvesinin yapısını ifade eden Latince Siliqua kelimelerinden türetilmiştir (Battle and Tous,1997).

Keçiboynuzu ağacı herdem yeşil olan çok yıllık bir bitkidir. Genellikle boyu 12-15 m'ye eni 85 cm'ye ulaşabilen bir ağaçtır (Battle and Tous 1997; Demirtaş, 2007; Karhan vd., 2010).



Şekil 2.1: Keçiboynuzu ağacı

Keçiboynuzu meyveleri Mayıs ayı başında büyümeye başlar ve Haziran-Temmuz aylarında olgunlaşır. Meyve rengi olgunlaştıktan sonra yeşilden kahverengiye dönüşür. Olgunlaşan meyveler Eylül ayında hasat edilmeye başlar ve hasat mevsim koşullarına bağlı olarak Kasım-Aralık aylarına kadar devam edebilir (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).



Şekil 2.2: Ham keçiboynuzu meyvesi



Şekil 2.3: Olgun keşiboynuzu Meyvesi

2.1.3.1 Dünyada ve Türkiye’de keşiboynuzu üretimi

Dünyada keşiboynuzu çoğunlukla Akdeniz ikliminin görüldüğü İspanya, İtalya, Fas, Portekiz, Yunanistan, Kıbrıs ve Türkiye gibi ülkelerde yetişmektedir (Pazır ve Alper,2016). Özellikle İspanya ve Portekiz gibi ülkelerde keşiboynuzu meyvesi kültürü yapılan önemli bir meyve türüdür. Ülkemiz de keşiboynuzu ağacının başlıca yetiştiği bölgelerin arasında yer almaktadır. İzmir’in Urla ilçesinden başlayıp, Hatay’ın Samandağ ilçesine kadar uzanan alanda yetiştirilme hattına sahip olmakla birlikte deniz seviyesinden 600-700 metre yüksekliğe kadar keşiboynuzu meyvesi görülebilmektedir (Pekmezci vd., 2008).



Şekil 2.4: Keşiboynuzu Meyvesinin Yetiştigi Yerlerin Dünya Genelinde Dağılımı (Battle ve Tous, 1997)

Dünya genelinde keşiboynuzu meyvesi yetiştirilen toplam alan, 200.000 hektar civarında olmakla beraber üretim miktarı ise 315.000 ton/yıl’dır. Türkiye’de

ise 13.000 hektar üretim alanı bulunmaktadır. Türkiye ve Kıbrıs yılda yaklaşık 35.000 ton keçiboynuzu meyvesi üretmektedir (Turhan vd., 2007).

Dünya’da 2003 yılı keçiboynuzu dikili alan ve üretimi, Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Dünya’da 2003 yılı keçiboynuzu dikili alan ve üretimi (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003)

Ülkeler	Dikili Alan		Üretim	
	<i>ha</i>	%	<i>ton</i>	%
Kıbrıs	2.400	2.0	6.300	2.6
Türkiye	3.000	2.5	14.300	5.9
Yunanistan	12.600	10.6	18.500	7.7
Portekiz	9.100	7.6	21.600	9.0
Fas	11.000	9.3	24.400	10.2
İtalya	8.800	7.4	39.000	16.3
İspanya	68.000	57.5	114.000	47.6
Toplam	118.200	100.0	239.000	100.0

2.1.3.2 Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri meyvenin yetiştiği bölgeye, yabani veya aşıllı olmasına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda meyvenin ağırlığı, boyu, eni, kalınlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı ve meyve eti ağırlığı gibi özellikler incelenmiştir. Araştırmaların sonuçları bir adet keçiboynuzu meyvesi için hesaplanmış olup Çizelge 2.2’de verilmiştir (Karkacier ve Artık, 1995; Karhan vd., 2010).

Çizelge 2.2: Keçiboynuzu Meyvesinde Gerçekleştirilen Fiziksel Analizlerin Verileri (Karkacier ve Artık, 1995; Karhan vd., 2010)

Analiz Çeşidi	Sonuç	
	Karkacier ve Artık (1995)	Karhan vd. (2010)
Meyve Boyu (cm)	13.870 ±2.27	16.10 ±3.05
Meyve Eni (mm)	23.47 ±0.22	18.13 ± 2.60
Meyve Kalınlığı (mm)	10,070 ±0,12	6.39 ± 1.62
Meyve Ağırlığı (g)	19.45 ± 3.48	12.63 ±4.31
Tohum Sayısı (adet)	9 ± 1	6 – 12 ±2
Tohum Ağırlığı (g)	1.48 ± 0.33	1.92 ±0.48
Meyve Eti Ağırlığı (g)	-	10.65 ±4.09

Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi meyvenin yetiştirildiği bölgeye göre farklılık göstermektedir. Ülkemizde Akdeniz bölgesinde farklı yörelerde ve Kıbrıs'ta yetişen keçiboynuzu meyveleri ile ilgili yapılan çalışma incelendiğinde Alanya ve Silifke yöresinde yetişen meyvelerin şeker içeriklerinin Kaş'ta yetişenlere oranla daha fazla toplam şeker içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Şenay,2009).

Çizelge 2.3: Farklı Yörelerde Yetişen Keçiboynuzu Meyvelerinin Bileşimi (Şenay,2009)

Bileşim Ögesi		Yetiştirme Yöresi				
		Datça	Kaş	Alanya	Silifke	Girne
Toplam kuru madde	%	91,7	91,3	91,3	91,1	91,8
Toplam şeker	%	57,8	52,8	65,6	62,6	56,3
İndirgen şeker	%	13,2	14,3	15,4	12,5	18,5
Sakarov	%	44,6	38,5	50,2	50,1	37,8
Protein	%	3,6	5,4	4,5	4,2	4,9
Ham selüloz	%	5,8	4,6	6,1	5,5	6,2
Ham yağ	%	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2
Pektik madde	%	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03
Toplam kül	%	2,34	2,23	2,31	2,39	2,42
Titrasyon asitliği	%SSA	0,53	0,59	0,56	0,65	0,65

Keçiboynuzu meyve etinin %40-60 oranında şeker içerdiği ve bu şekerinde %30'luk kısmının sakaroz olduğu yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Yüksek oranda şeker içermesi şurup yapımında hammadde olarak kullanılmasını kolaylaştırmaktadır. Biner vd.,(2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kültürlü ve yabani tip keçiboynuzlarının şeker içerikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4: Farklı keçiboynuzu türlerinin ortalama şeker profilleri (Biner vd.,2005)

Temel şekerler (g/kg)	Keçiboynuzu türü					
	Kültür (n=22)			Yabani (n=31)		
	Min.	Maks.	Ortalama	Min.	Maks.	Ortalama
Fruktoz	67,1	179	115±27,1 ^a	59,9	176,9	102±28,0 ^a
Glikoz	14,5	70,0	33,0±16,2 ^a	7,2	90,7	36,8±16,2 ^a
Sakaroz	298	635	384±76,4 ^a	172	464,5	299±75,9 ^a
Toplam	396	823	531±93,2 ^a	282	564,8	437±76,9 ^a
Fruktoz/toplam			0,22			0,23
Glikoz/toplam			0,06			0,08
Sakaroz/toplam			0,72			0,68

Keçiboynuzu meyvesinin vitamin içeriği Çizelge 2.5'te mineral içeriği ise Çizelge 2.6'da yer almaktadır.

Çizelge 2.5: Keçiboynuzu meyvesinin vitamin içeriği (Demirtaş, 2007)

Vitaminler	Miktarı (mg/Kg)
A	-
E	5
B1	1,9
B2	0,6
B6	2,35
Nikotinik asit	31
C Vitamini	60
Folik asit	0,18

Çizelge 2.6: Keçiboynuzu meyvesinin mineral içeriği
(<http://www.turkomp.gov.tr/food/376>, Erişim Tarihi: 06.06.2017)

Mineral Çeşidi	Miktar (mg/ 100g)
Potasyum (K)	843 – 1215
Kalsiyum (Ca)	251 – 361
Magnezyum (Mg)	63 – 326
Fosfor (P)	85 – 681
Sodyum (Na)	4 – 7
Demir (Fe)	1.25 – 5.44
Çinko (Zn)	0.61 – 4.27

Keçiboynuzu meyvesi vitamin ve mineral içeriğinin yanı sıra insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan antioksidan özellik gösteren polifenol maddeler bakımından da zengindir. En yüksek oranda gallik asit içermekle birlikte toplamda 24 farklı fenolik bileşene sahiptir (Owen et al.,2003).

Çizelge 2.7: Keçiboynuzu meyvesinin fenolik madde içeriği (Owen et al.,2003)

Fenolik Madde	Miktar (mg/kg)
Gallik Asit	1647.5
1,2,3,6-Tetra-O-galloyl-β-d-glucose	571.4
1,2,6-Tri-O-galloyl-β-d-glucose	418.9
Kuersetin Ramnosit	403.4
Mirisetin Ramnosit	366.1
1,6-Di-O-galloyl-β-d-glucose	157.4
Mirisetin Glikozit	62.2
Sinamik Asit	49.3
Metil Gallat	40.6
Luteolin	37.8
Chrysoeriol	29.9
Kuersetin Arabinosit	27.8
İsorhamnetin	20.1
Kaempferol Ramnosit	19.1
Naringenin	18.9
Ferulik Asit	16.3
Mirisetin	14.4
Apigenin	12.8
Kuersetin	12.1
Kumarik Asit	11.3
Trisetin 3',5' dimetil eter	3.1
Şiringik Asit	2.4
Kaempferol	1.4
Genistein	0.5

2.1.3.3 Keçiboynuzu meyvesinin kullanım alanları ve endüstriyel önemi

Keçiboynuzu meyvesinin hem etli kısmının hem de çekirdeğinin gıda endüstrisi başta olmak üzere, diğer endüstrilerde çeşitli kullanım olanakları mevcuttur.

Çizelge 2.8: Keçiboynuzu Meyvesinin Kullanım Alanları (Turhan, 2005)

Kullanıldığı Endüstri	Kullanım Amacı
Eczacılık	Briyantin – Çeşitli İlaçlar – Diş Macunu
Kozmetik	Emülsiyonlar – Köpükler – Traş Köpüğü
Kimya	Tutkal – Boya – Parlatıcı – Kumaş Boyası – Kibrit – Pestisit
İnşaat	Nem Çekici Madde – Duvar Sağlamlaştırma
Kağıt	Koyulaştırıcı – Parlatıcı
Gıda – Yem	Hayvan Yemi – Pekmez – Gam Üretimi – Şekerli ve Unlu Mamuller
Tekstil	Deri Ürünlerinin Parlatılması ve Tabaklanması

Keçiboynuzu meyvesi Türkiye’de gıda endüstrisinde en yaygın olarak kullanıldığı alan pekmez olmasına rağmen, farklı şekillerde de değerlendirilebilmektedir. Gıda endüstrisinde keçiboynuzu meyvesi; un üretimi, gam üretimi, D-pinitol eldesi, diyet lifi eldesi ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Keçiboynuzu uygun bir teknolojiyle işlenip değişik gıdalara katılabilir. Özellikle yüksek düzeyde çözünür kuru madde içerdiğinden, içecek endüstrisi için uygun bir hammadde olarak görülmektedir (Yousif ve Alghzawi, 2000).

2.1.4 Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi

2.1.4.1 Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesi

Keçiboynuzu meyvesi içerdiği yüksek derişimdeki şekerlerin elde edilebilmesi için oldukça kuru bir yapıya sahiptir. Meyve suyu üretiminde kullanılan diğer birçok meyve gibi doğal haliyle preslenmesi mümkün olmamaktadır.

Yüksek miktarda çözünür kuru madde içeren ve içerdiği çözünür kuru maddenin büyük bir kısmının (%52-60) sakaroz olduğu bilinmektedir. Sakaroz yanında önemli miktarlarda indirgen şeker ve polifenolik bileşenler içermesi

nedeniyle üründe şeker endüstrisinde kullanılan geleneksel yöntemlerle sakarozun kristalize edilerek eldesi gerçekleştirilememektedir. Keçiboynuzu meyvesi geleneksel olarak su ile özütlenmekte ve elde edilen özüt doğrudan evapore edilerek pekmez olarak da adlandırılan sıvı şeker üretilmektedir (Turhan vd.,2007). Bu nedenle, keçiboynuzunda bulunan çözünür kuru maddenin su ile ekstrakte edilerek, sıvı şeker ya da şeker şurubu olarak gıda endüstrisinde kullanılabileceği öngörülmektedir.

Sengül vd., 2007 tarafından gerçekleştirilen çalışmada, pekmez üretimi için keçiboynuzu özütleme koşulları parçalara ayrılan keçiboynuzu meyvelerini eşit oranlarda su ile karıştırılarak 3 gün bekletildiği söylenmiştir. Pekmez üretimi amacı ile gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise meyveler çekirdekleri çıkarıldıktan sonra iki kez 24 saat su ile ıslatılmışlardır (Akkan vd., 2001).

Yalın-Kaya ve Özdemir (2015) tarafından, keçiboynuzu meyvesinden özüt elde edilmesi sırasında meyve tanecik boyutunun, meyve-su oranının, özütleme sıcaklığı ve özütleme süresinin özüt verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, meyve tanecik boyutu 4 mm, meyve - su oranı 1/4, özütleme sıcaklığı 20°C ve özütleme süresi 200 dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullarda elde edilen özütün çözünür kuru madde içeriğinin % $10,18 \pm 0,86$ olduğu görülmüştür.

Yılmaz (2009) tarafından, keçiboynuzu meyvesinden özüt elde edilmesi sırasında sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacı ile gerçekleştirilen bir çalışmada 20°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarda 1/4 oranında su ile küçük partükül boyutunda 4 saat çalışılmıştır. 80°C sıcaklıkta en yüksek verim elde edilmesine rağmen, yüksek sıcaklıktan dolayı karamelizasyon ve renk koyulaşması problemleri ile karşılaşmıştır. 40°C ve 60°C'de yapılan denemeler sırasında da çok büyük verim farkı görülmediğinden dolayı optimum sıcaklık 50°C seçilmiştir.

Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesinde ekstraksiyonu etkileyen parametreler arasında su sıcaklığı, su oranı, hammadde partikül boyutu, hammadde-çözücü temas süresi, karıştırma ve preslemenin ve mayşe enzimi uygulaması yer almaktadır (Şenay, 2009).

Batal et al.(2013) tarafından gerçekleştirilen doğal keçiboynuzu meyvesinden şurup üretimi ve üretimi ile ilgili çalışmada, 20-45°C sıcaklıklarda, 1-3 saat süre ile meyve- su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar % 39.51 şurup veriminin elde edildiği, 43.45°C sıcaklık, 2.40 saat ekstraksiyon süresi ve meyve-su oranı 2.27 olarak tespit edilmiştir.

2.1.4.2 Keçiboynuzu meyvesinden berrak keçiboynuzu özütü eldesi

Berrak meyve suyu üretim teknolojisinde en önemli proses durultmadır. Bulanık, viskoz ve çamurumsu bir görünüme sahip olan sıvılardan basit bir ekstraksiyonla berrak meyve suları elde edilir. Bulanık meyve sularının verimi düşüktür.

Meyve sularının durultulması, depektinizasyon ve berraklaştırma denen iki aşamalı bir işlem den oluşmaktadır (Cemeroğlu,2009; Yılmaz,2009). Keçiboynuzunda % 0.8 oranındaki düşük pektin içeriği sebebi ile depektinizasyon basamağı gerçekleştirilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır (Prokopiuk et al.,1996).

Meyve sularında genel olarak kullanılan durultma yardımcı maddeleri jelatin, kizelsol, bentonit, kitosandır. Özel olarak kullanılan durultma yardımcı maddeleri ise polivinilpolipirrolidone (PVPP) ve aktif karbondur.

Jelatin: Durultulacak meyve suyu sınırlarında pozitif yük kazanarak, karşılaştığı negatif yüklü fenolik bileşikler ile floklar oluşturarak çöker. Çökelirken diğer bulanıklık unsurlarını da beraberinde sürükleyerek meyve sularında durultma ve berraklaştırma işlemini gerçekleştirir.

Kizelsol: Kizelsol meyve suyunun asit ortamında negatif yük kazanarak ortamdaki pozitif yüklü jelatin ve diğer pozitif yüklü parçacıklar ile floklar oluşturur ve çöker. Çökerken diğer süspansiyon halindeki parçacıkları da sürükleyerek durultma ve berraklaştırma işleminin gerçekleştirilmesini sağlar.

Bentonit: Meyve sularının durultulması ve stabilizasyonunda çok yönlü bir etkiye sahiptir. Meyve suyunda yer alan proteinleri ve yüksek miktarda fenolik maddeyi adsorbe ederek durultma ve berraklaştırma işleminin gerçekleşmesini sağlar.

Kitosan: Kitosan kuvvetli pozitif yüklü olup, negatif yüklü fenolikler üzerinde etkilidir. İçeceklerdeki süspansiyon halinde bulunan parçacıkların ayrılmasında etkilidir.

Polivinilpolipirrolidone (PVPP): Fenolik maddeleri ve pigmentleri adsorbe özelliğine sahiptir. Fenolik madde içeriğini sınırlamak, renk ve berraklık stabilitesi sağlamak için kullanılmaktadır. Özellikle elma suyu ve konsantresi üretiminde koyulaşmış rengi açmak, rengin daha sonra esmerleşmesini önlemek ve rengi ve berraklığı stabilize etmek için kullanılmaktadır (Cemeroğlu,2009).

Aktif Karbon: Aktif karbon meyve sularında renk açma amacı ile kullanılmaktadır. Bu amaçla aktif karbon uygulaması +5 ile +80°C arasında yapılabilir. Sıcaklık ne kadar yüksekse aktif karbonun ortamdan o kadar hızlı ayrılması gerekmektedir (Cemeroğlu, 2009; Kammarer et al., 2011).

Yılmaz (2009) tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tezinde, keçiyoynuzu özütünün durultulması amacı ile klarisil, bentonit ve jelatin kullanılmıştır. Durultma ajanlarının ilave edilen miktarları % 10'luk klarsol çözeltisi için 75 g/hl, % 10'luk bentonit çözeltisi için 100 g/hl, % 1'lik jelâtin çözeltisi içinse 15 g/hl olarak belirlenmiştir.

Şenay (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, jelatin %1'lik çözelti halinde 0.1gr/L, bentonit %10'luk süspansiyon halinde 1 g/L, ve kizelzol %5'lik çözelti halinde 0.5 g/L, dozlarında uygulanmış ve berrak keçiyoynuzu özütleri elde edilmiştir.

Yalım-Kaya (2010) tarafından gerçekleştirilen, keçiyoynuzu özütünün berraklaştırılması ve renginin açılması amacı ile özüte, aktif karbon, jelatin, kizelzol

ve bentonit, birlikte ve sırası ile 50, 20, 0,024, 2 mg durultma yardımcı maddesi/mL özüt eklenmiş ve renkte iyileşme sağlanmıştır.

Jalali et al.(2014) tarafından, hurmadan elde edilen hurma suyunun berraklaştırılması amacı ile bentonit ve jelatin kullanımının değerlendirilmesinin yapıldığı çalışmada, elde edilen ekstrakta 30-70°C su banyosunda 40-120 dakika sürelerde %20'lik çözelti halinde 3 g/L bentonit, 0.05 g/L jelatin ilave edilmiştir. Berraklaştırma süresi ile renk arasında herhangi bir ilişki olmadığı, ancak sıcaklık arttıkça ürünün renginin koyulaştığı görülmüştür. Berraklaştırma prosesinin yüksek sıcaklıklarda renkte iyileştirme yapmadığı tespit edilmiştir.

Fang et al.,(2006) tarafından gerçekleştirilen, defne meyvesinden meyve suyu üretim prosesinde, berraklaştırma amacı ile 50 g/L jelatin ve 50 g/L bentonit kullanılmış ve renkte iyileşme olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar, Rai et al.,(2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da elde edilmiş ve mosambi (tatlı portakal) meyvesinden meyve suyu üretiminde 2000 mg/ kg jelatin ve 2000 mg/kg bentonit kullanılmış ve renkte iyileşme olduğu görülmüştür.

Laksameethanasan et al.,(2012) tarafından gerçekleştirilen, şeker pancarı suyunun şurup üretimi amacı ile berraklaştırılması amacı ile kireç, bentonit ve aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon pH 7'de ve %0.1, 0.2 ve 0.3 (w/w) oranında, %3'lük bentonit ile birlikte kullanıldığında bulanıklık seviyesinde ve renk değerlerinde azalma görülmüştür.

2.1.4.3 Aktif karbon ile renk giderme

Ham meyve suyundan rafine şeker üretimi sırasında renk giderimi için Amberlite 900 ve Amberlite 958 reçinelerini, silika kumu, **aktif karbon** ve diatome toprak ve ayrıca, gözenekli bir polimer olan Amberlit XAD-2, XAD-7 ve XAD-12 adsorblama özelliklerinden dolayı meyve suyunda kullanılabilmektedir (Yalım-Kaya, 2010).

Şenay (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, berraklaştırılmış keçiyoynuzu özütüne renk giderme amaçlı 50°C sıcaklıkta 2 gr/L aktif karbon uygulandıktan sonra 2 saat bekletilmesinin ardından 4 gr/L daha aktif karbon

uygulanarak tekrar 2 saatlik bekleme süresinde oldukça berrak ve açık renk keçiyoynuzu şurubu üretimi sağlandığı vurgulanmıştır.

Kolukısa vd.,(1990) tarafından gerçekleştirilen aktif kömürün renk kontrolü amacı ile elma suyu konsantresi üretiminde kullanımı amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, 12°Briks elma suyuna 100, 250, 375, 500, 675, 750 ve 875 mg/100 ml düzeyinde aktif kömür ilave edilmiş ve her örnek grubu sabit süre (10 dk.) karıştırılmıştır. Örneklerin 440 nm’de transmittans (% geçirgenlik) değerleri okunmuştur. Kullanılan aktif karbon miktarı arttıkça örneklerin transmittans değerlerinin kontrol grubuna oranla arttığı görülmüştür.

Çoklar (2007) tarafından gerçekleştirilen aktif kömür uygulamasının ticari elma suyu konsantresindeki hidroksimetikfurfural ve toplam fenolik madde düzeyi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, 12°Briks elma suyuna toz aktif kömür 22, 30, 40 ve 50°C’de her sıcaklık için 0.5-1.0- 3.0 g/L konsantrasyonlarda 5, 15 ve 30 dk. süre ile uygulanmıştır. Aktif kömür uygulamasının L*, a* ve b* değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu ve aktif kömür uygulamasının elma suyunun parlaklık (L*) düzeyinde, kırmızılık (a*) ve sarılık (b*) düzeyinde azalmaya neden olduğu görülmektedir.

Saenz et al.,(1998) tarafından kaktüs meyvesinden doğal tatlandırıcı elde edilmesi amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, kaktüs meyvesinden elde edilen 16.5°Briks ekstrakt depektinizasyon işleminin ardından Fiber-Cel 5F ile ve diatome toprağı ile berraklaştırılmıştır. Berraklaştırılan özüt 7.5 g/L aktif karbon ile muamele edildikten sonra 60°Brikse konsantre edilmiştir. Elde edilen şurubun kül miktarı glikoz şurubuna kıyasla 3.5 kat daha fazla bulunmuştur. Şurup % 57.1 glikoz ve % 42.9 fruktoz içermektedir. Şurubun rengi altın-sarısı ve yeşil sarı arasında bulunmuştur.

2.1.4.4 İyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme

İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir.

3 farklı iyon değiştirici grubu bulunmaktadır. Sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır.

İyon değişim işlemleri kesikli olarak veya sürekli sistemde kolonlar yardımı ile geręekleřtirilebilmektedir (Eren, 2013).

Günümüzde reğinelerin kullanıldığı alanlardan bazıları:

- şekerin saflaştırılması
- Metallerin ve anyonların ayrılması
- Renk giderici olarak
- Endüstriyel süreç atıklarından fenolün uzaklaştırılması,
- İğme suyu sertliğinin giderilmesi,
- Endüstride ve laboratuvarıda kullanılan suyun demineralizasyonu,
- Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanürün atık sulardan uzaklaştırılmasıdır (Beyhan, 2003).

Yapılan araştırmalarda keçiboynuzundan sakaroz şurubu üretimi ile ilgili bir patente rastlanmıştır (US Patent 5451262). Bu yöntemde, temizlenmiş ve çekirdekleri çıkartılmış keçiboynuzu parçalama işlemine tabi tutulduktan sonra 1-3 saat zaman aralığında ve 15-30°C su ile ekstrakte edilmiş, ön filtrasyon ve dekalsifikasyon işleminden sonra kromotografik olarak safsızlıklar ayrılmadan önce ekstrakt 30 briks'den 60 briks'e kadar konsantre edilmiştir. Bu kademede elde edilen şurup çözünebilen taninler ve şeker olmayan safsızlıklar nedeniyle koyu renkli ve bulanıktır. Mevcut safsızlıkların giderilmesi amacıyla filtreden geğirilmış ve dekalsifiye edilmiş keçiboynuzu, polistren üzerine ağ şeklinde yerleştirilmış katyonik reğinelerden (aktif sülfonik grupları monovalent katyonlar tarafından yüklenmiş K ve NA) geğirilmıştir ve filtre yatağından ekstrakt geğerken sakaroz gibi küçük iyonize olmayan moleküller reçine yataklarında tutulurken, organik ve mineral asit tuzları gibi iyonize, şeker olmayan bileşenler elektrik yüklü aktif grupların hareketiyle atılmıştır. Bu kademede elde edilen şurup tamamen transparan

olmadığından bir sonraki aşamada yine anyonik ve katyonik iyon değiştiriciler vasıtasıyla demineralizasyon ve dekolorizasyon gerçekleştirilmiş. Mevcut patent, bu yöntemin transparan ve yüksek saflıkta bir sakaroz şurubu üretimi için uygun olduğunu öngörmektedir (Şenay, 2009).

Petit ve Pinilla (1994) tarafından keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi saflaştırılması amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, saflaştırma basamağı için 3 kolon içeren sürekli sistem kullanılmış ve sürekli sistem öncesi kesikli olarak kireç sütü ile muamele edilmiştir. 3 kolonlu sistemde yer alan adsorban maddeler, aktif karbon, Amberlite IR-120 (H^+) iyon değiştirici reçine ve Amberlite IRA 402 (Cl^-) iyon değiştirici reçinedir. Saflaştırılmış keçiboynuzu şurubu konsantre edilmiştir.

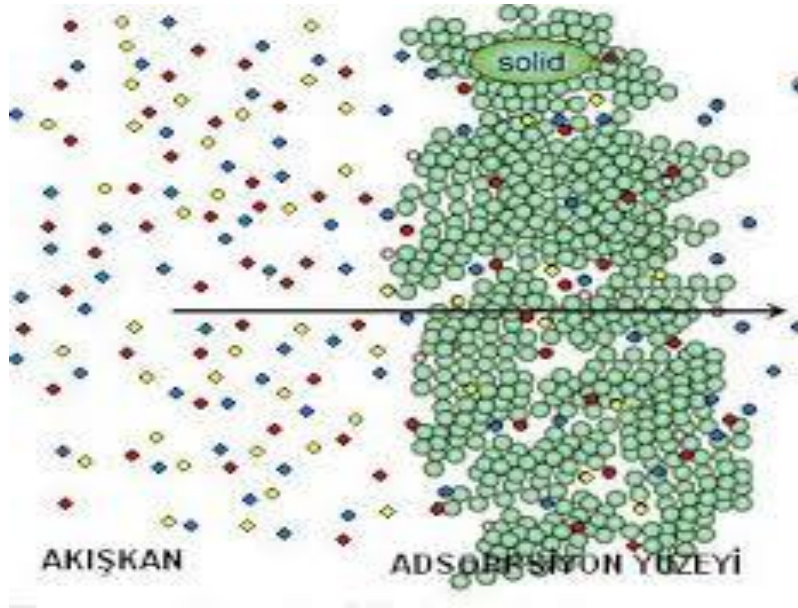
Yalım-Kaya (2010) tarafından gerçekleştirilen doktora tezinde, keçiboynuzundan yüksek saflıkta şeker şurubu üretiminde şurubun saflığının artırılması amacı ile kesikli sistemde, 1 mililitre şerbete 0-1 g iyon değiştirici reçine uygulaması yapılmıştır.

2.2 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Literatür Özeti

2.2.1 Adsorpsiyon tanımı

Maddenin bir ortamda tutulmasına sorpsiyon denir. Gaz, buhar, çözünmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması/toplanması olayına veya derişim (konsantrasyon) değişimine adsorpsiyon, yüzeyde tutunan maddeye adsorban (adsorplanan, soğurulan), maddeyi tutan yüzeye adsorbent(adsorplayıcı, soğuran), tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında İsveç’li C.W.Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T.Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir (McCabe et al.,1993; Demir ve Yalçın,2014). Adsorpsiyon prosesi kesikli sistemde veya sürekli sistemde kolonlarda gerçekleştirilebilir (Ataç-Mogol,2008).

Gıdalarda daha çok katı-sıvı adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmektedir. Katı faz adsorpsiyon prosesin şematik gösterimi Şekil 2.5’de yer almaktadır:



Şekil 2.5: Katı faz üzerinde adsorpsiyon işlemleri (Uyanık, Erişim Tarihi:27.12.2015)

Gıda işlemede adsorpsiyon uygulamaları çeşitli amaçlar ile kullanılabilir. Gıda güvenliğinin sağlanması amacı ile mikrobiyel kontaminantların azaltılması, kalitenin iyileştirilmesi amacı ile proses kusurlarının giderilmesi işlemlerinde, istenmeyen tat ve koku gideriminde kullanılabilir (Gökmen, Erişim Tarihi:12.05.2017).

2.2.2 Adsorpsiyon teorisi

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik, suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbente doğru elektriksel çekimi, Van Der Walls çekimi ve kimyasal yapıdır (Bozkan, 2012).

Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine yani bağlanmanın çeşidine göre fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere ikiye ayrılır (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>,

ErişimTarihi:11.05.2017). Ayrıca son yıllarda elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu iyonik (elektrostatik) adsorpsiyon da üçüncü bir sınıf olarak değerdendirilebilir.

2.2.2.1 Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon temel olarak adsorbat molekülü ve adsorban yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki oldukça zayıf van der Waals kuvveti ve elektrostatik kuvvet ile meydana gelmektedir (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, ErişimTarihi:11.05.2017; Ingilakis and Pouloupoulos, 2006a). Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır (Demir ve Yalçın,2014).

Fiziksel adsorbsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliğı ayırma işleminin temel prensibidir (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, ErişimTarihi:11.05.2017).

2.2.2.2 Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar.

2.2.2.3 İyonik (elektrostatik) adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise tercihli olarak daha küçük olan yüzeye tutunur (Demir ve Yalçın,2014).

Fiziksel adsorpsiyon tersinir olması nedeni ile kimyasal adsorpsiyondan daha üstün kabul edilir. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyon hem tek hem de çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşmektedir (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, ErişimTarihi:11.05.2017).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 2.9'da yer almaktadır.

Çizelge 2.9: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Ataç-Mogol,2008).

Özellik	Kimyasal sorpsiyon	Fiziksel sorpsiyon
Adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı	Hemen hemen limitsiz, ama verilen bir molekül sadece küçük bir aralıkta verimli olarak adsorplanabilir.	Gazın yoğunlaşma noktasının yakınında ya da altında
Adsorpsiyon entalpisi	Geniş aralıkta, kimyasal bağın gücüne bağlı-tipik olarak 40-800 kJ/mol	Molekül kütlesi, polaritesi gibi faktörlere bağlı ama tipik olarak 5- 40 kJ/mol
Adsorpsiyon niteliği	Genelde ayrışmalı ve geri dönüşümsüz olabilir	Ayrışmalı değil ve geri dönüşümlü
Doygunluk	Bir katmanla sınırlı	Çok katmanlı tutma mümkün

Adsorpsiyon kinetiği	Çok değişken; genelde Hızlı, çünkü etkinleştirilmiş. etkinleştirilmemiş proses
-----------------------------	--

2.2.3 Adsorbsiyon verimi

Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerin başında adsorbat (tutulan) ve adsorbant (tutan) maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam karakteristikleri gelmektedir. Tutan maddenin (adsorbantın) özellikleri arasında; yüzey alanı, gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımı, parçacık büyüklüğü ve etkileşim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar sayılabilir. Tutulan maddenin (adsorbatın) çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar ya da molekülün yapısı ve taşınan elektrik yükünün çeşit ve derecesi gibi molekül ve iyon özellikleri de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamının özellikleri arasında; ortamın sıcaklığı, pH ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerin konsantrasyonları sayılabilir.

Bir maddenin etkili bir adsorbant olabilmesi için aranılan özelliklerin başında adsorbantın sıvıdan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin ulaşabilecekleri yüksek bir iç hacme ve geniş bir iç ve dış aktif yüzey alanına sahip olup olmadığı konusu gelmektedir(<http://biyokure.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktorler/6481/erişim> tarihi:23.05.2017)

2.2.4 Adsorbsiyonu etkileyen faktörler

Katı/sıvı adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler adsorbanın özellikleri, adsorplanan maddenin özellikleri ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak üç grup altında toplanabilir.

2.2.4.1 Adsorbanın özellikleri

Adsorban maddenin yüzey alanı, partikül büyüklüğü, gözenek yapısı, miktarı gibi özellikleri adsorpsiyon prosesini etkileyen adsorban ile ilgili faktörler arasında yer almaktadırlar.

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan dolayı adsorban maddenin yüzey alanı prosesi etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır.

Partikül büyüklüğü ve gözenek yapısının etkisi incelendiğinde, bir adsorban partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir.

Gözenek yapısının önemi ise, adsorplanacak maddenin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porları meydana getirir. Mikro porların ($d < 50\text{nm}$) hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Adsorbanda makro porların ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

2.2.4.2 Adsorplanacak maddenin özellikleri

Adsorplanacak maddenin sıvı içindeki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküler yapısı ve sıvı içindeki derişimi adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler arasında yer almaktadır.

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü ile adsorpsiyon miktarı arasında ters bir orantı vardır (Lundelius Kuralı). Çözünürlük arttıkça safsızlıkla çözücü arasındaki bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon azalır. Genel olarak herhangi bir organik bileşğin sudaki çözünürlüğü, bileşğin zincir uzunluğu ile ters orantılıdır (Traube Kuralı). Yani molekül büyüklüğü arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorplanan bileşğin derişimi ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Derişim fazla olduğunda adsorpsiyon az, derişim az olduğunda adsorpsiyon fazladır.

2.2.4.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen ortam özellikleri arasında ortam sıcaklığı, pH ve ortamda bulunan diğer çözünmüş maddeler yer almaktadır.

Adsorpsiyonunun sıcaklılığa bağıllığı endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşir. Endotermik proseslerde sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı, ekzotermik proseslerde ise sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının azaldığı düşünülmektedir.

Ortamın pH'sı hem adsorplanan maddenin yapısını hem de adsorblayan maddenin iyonlaşmasını etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyon sağlarlar.

Ortamda yer alan diğer çözünmüş bileşiklerin miktarları ile adsorpsiyon verimi arasında ters bir ilişki vardır. Ortamda bulunan diğer çözünmüş bileşiklerin miktarları fazla olduğunda, adsorban tarafından tutulma ihtimalleri arttığından, adsorpsiyon verimi azalmaktadır (Site, 2001; Koçer, 2013; <http://biyokure.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktorler/6481/>, Erişim Tarihi:14.06.2017).

2.2.5 Adsorban maddeler

Adsorban maddeler genel olarak üç başlık altında toplanabilir:

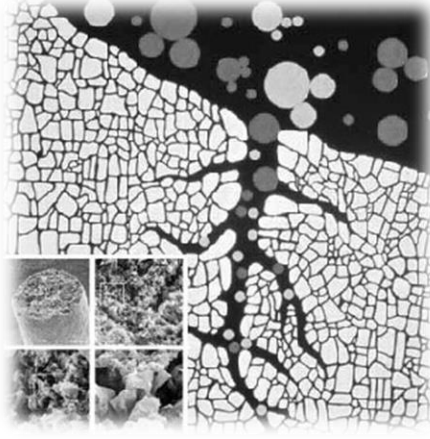
1. Doğal İnorganik Adsorbanlar: Zeolit mineralleri, kil mineralleri, perlit gibi.
2. Doğal Organik Adsorbanlar: Kitosan, selüloz, biyosorbentler (*Saccharomyces cerevisiae*, *Bacillus subtilis* vb.).
3. Yapay Adsorbanlar: Aktif karbon, aktif alümina, uçucu kül, silika jel, iyon değiştirici reçineler (Demir ve Yalçın, 2014).

Doğal adsorban maddelerin ucuz ve bulunabilirliklerinin fazla olmasına karşın, yapay adsorban maddeler kullanım ve uygulama şekilleri kolay olduğundan en fazla tercih edilen adsorban maddelerdir.

2.2.5.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, doğal veya sentetik maddeler hammadde olarak kullanılarak üretilmektedir (Aygün, 2002). Ticari olarak bulunan aktif karbonlar, kömür, linyit, tahta, petrol ve bazen sentetik yüksek polimerler gibi karbon içeren kaynak materyallerden hazırlanmaktadır. Bu materyaller de önce 100°C’de pirolize ve karbonize edilmektedir. Bu proses esnasında uçucu kısım ve pirolizin düşük moleküler ürünleri uzaklaştırılır ve kalan karbonlu materyal ardından 800°C’de buhar ya da yüksek derecede karbondioksit gibi okside edici gazlar kullanılarak bir aktivasyon prosesi uygulanır. Aktivasyon prosesi süresince mikroporlar oluşmaktadır (Ataç-Mogol,2008).

Yüzey alanının diğer adsorban maddelere göre daha yüksek olması ve kimyasal yapısından dolayı hem organik hem de inorganik maddeleri seçici olarak tutmasından dolayı tercih edilmektedir (Aygün 2002; Dabrowski et al.,2005).

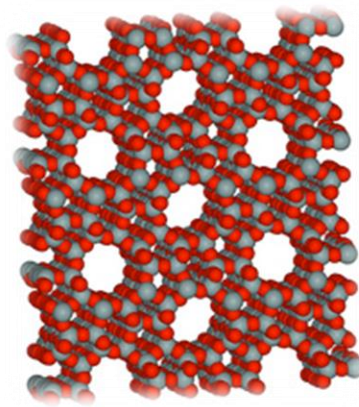


Şekil 2.6: Aktif karbon por yapısı (Charcoal Science, Erişim Tarihi:14.06.2017)

2.2.5.2 Aktif Alümina

Aktifleştirilmiş alümina yüzey alanı $155 \text{ m}^2/\text{g}$, % 28 gözenek hacmine ve 5.8 nm gözenek büyüklüğüne sahiptir (Demir ve Yalçın, 2014).

Aktif alumina endüstriyel tesislerde hava ve çeşitli gazların kurutulmasında, özellikle doymuş gaz ve sıvı akımlarının dinamik adsorpsiyon koşullarında kurutulmasında kullanılan bir adsorbandır (<http://www.silikajel.online/aktif-alumina-pml7>, Erişim Tarihi:14.06.2017). Ayrıca arsenik, flüorür ve metallerin sulu hallerinin saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 2.7: Nem tutucu olarak kullanılan aktif alümina (<http://www.carly-sa.com>, Erişim Tarihi:14.06.2017).

2.2.5.3 Uçucu Kül

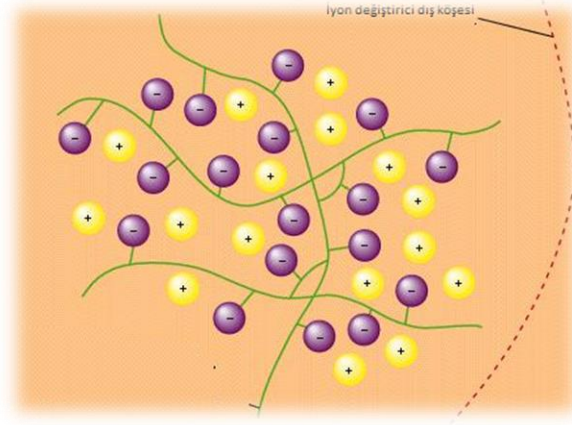
Düşük maliyetli, işletme atığı bir malzeme olması nedeniyle temin edilmesi kolay olduğundan son yıllarda inorganik bileşenleri bulunduran atık suların arıtımında oldukça iyi bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceği ve bir seçenek olarak değerlendirilebileceği görülmüştür (Demir ve Yalçın, 2014).

2.2.5.4 Adsorban Reçineler

İyon değiştiriciler olarak bilinen sentetik reçineler; değişebilir iyonları taşıyan ve çözünmeyen katı maddelerdir. İyon değiştirici maddelerin yapısı, üç boyutlu hidrokarbon ağı ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplar olmak üzere iki kısımdan oluşur. Organik ağ sabit olup genel olarak laboratuvarlarda kullanılan çözücülerde çözünmez ve tepkimeye girmezler. Ancak, matrikse bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir (Demir ve Yalçın 2014; Kammarer et al., 2011).

İyon değiştirici değişen boyut ve şekle sahip por denen birçok açık bölgeye sahiptir. İyon değiştirici reçineler, düzensiz boyutta kanallardan oluşan üç boyutlu bir ağ yapısı göstermektedirler. Matrisin yükü karşı iyon denilen matristeki serbest boşlukta hareket edebilen iyonlarla dengelenmektedir ve eş yük işaretine sahip diğer iyonlarla yer değiştirmektedir. Bu durumda porlar iyonlarla dolmaktadır (Ataç-Mogol,2008).

Başlıca kullanım alanları; endüstriyel kökenli sulardaki Ca, Mg, Fe ve Mn iyonlarının uzaklaştırılması (suyun yumuşatılması), şekerin saflaştırılması, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, esterleşme ve hidroliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması biçiminde sıralanabilir (Demir ve Yalçın, 2014).

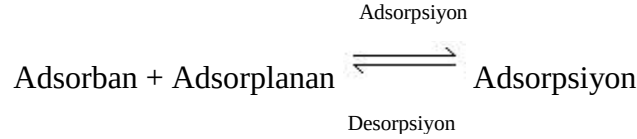


Şekil 2.8: İyon değiştirici reçine üzerine etkileşim,

(<https://www.britannica.com/science/ion-exchange-resin>, Erişim tarihi:14.06.2017)

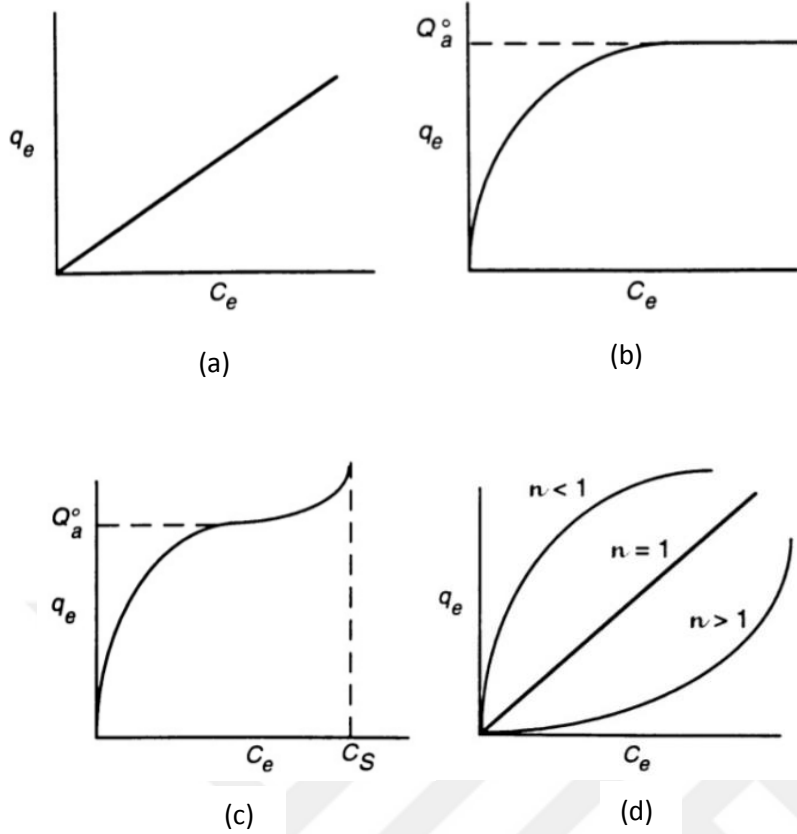
2.2.6 Adsorpsiyon izotermi

Adsorbsiyon verileri genellikle adsorbsiyon izotermi şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi adsorbsiyon izotermi olarak bilinir (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, ErişimTarihi:11.05.2017). Adsorpsiyon prosesi şematik olarak Şekil 2.9’da gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Adsorpsiyon izotermi prosesi şematik gösterimi

Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006). Genel olarak gıdalarda adsorpsiyon izotermilerinin açıklanmasını sağlayan 4 tip izoterm bulunmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Adsorpsiyon izotermi çeşitleri (a) Doğrusal, (b) Langmuir, (c) BET, (d) Freundlich

Gıdalarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon izotermelerini ifade eden birçok matematiksel model bulunmaktadır. Bunlardan en fazla uygulanan adsorpsiyon izotermi modelleri Langmuir İzotermi ve Freundlich İzotermi'dir.

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında, sıvı fazdaki kalan adsorbat konsantrasyonu C_e , birim adsorban tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı da q_e olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel modelleri, denge koşullarında belli sıcaklıkta, C_e ile q_e arasındaki bağıntıyı açıklamaktadır (Brauner, 1945; Gökmen, Erişim Tarihi:12.05.2017).

2.2.6.2 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. 1918 yılında Irving Langmuir tarafından ortaya konmuştur. Katı adsorban yüzeyine tek tabaka adsorpsiyon esas alınarak elde edilmiştir (Şekil 2.7). 1. tip izoterme

örnektir. Langmuir (1918)'e göre eşitliğin türetilmesinde yapılan varsayımlar şunlardır:

- Katı yüzeyinde belli sayıda aktif uç bulunmaktadır. Belli sıcaklıkta ve denge halinde, θ kesri kadar olan uçlarda adsorpsiyon varken, $(1-\theta)$ kesirlik uç boştur.
- Her aktif uca sadece bir molekül adsorplanır.
- Adsorpsiyon ısısı tüm uçlarda aynı olup θ ' ya bağlı değildir.

Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur. Boş bir uçta molekülün yoğunlaşma veya bu uçtan buharlaşma şansı komşu uçların boş veya dolu olmasına bağlı değildir (Dinçyürek, 2006; Ataç-Mogol, 2008).

Langmuir denge izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir (Langmuir, 1918):

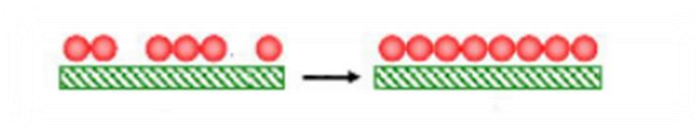
$$\frac{q_e}{q_0} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

C_e = Denge durumunda sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)

q_0 = Tek tabakada adsorplanabilecek maksimum adsorbat miktarı (1/ g reçine)

K_L = Adsorpsiyon denge sabiti (boyutsuz)



Şekil 2.11: Tek tabakalı adsorpsiyon şematik gösterimi

2.2.6.2 Freundlich izotermi

Freundlich tarafından 1932’de Langmuir izoterminden geliştirilmiştir. Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısisına bağılı olarak değışen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Bu bakımdan gıdalar gibi heterojen yüzeylerde sorpsiyonu açıklayan uygun bir modeldir. Nişasta, şekerler, yumurta tozlarının izotermi bu model ile açıklanabilmektedir. Freundlich izotermine ait matematiksel model eşitliğı aşağıda verilmiştir (Freundlich, 1906; Ataç-Mogol,2008; Kammarer et al.,2011).

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f}$$

K_f ve n_f deneysel Freundlich sabitleridir. K_f adsorbat için adsorbanın kapasitesiyle ilgilidir ve genellikle sıcaklığa bağılıdır. n_f adsorpsiyon yüzeyinin enerji olarak heterojen olduğunu karakterize eden bir parametredir (Dinçyürek, 2006; Ataç-Mogol,2008;<http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>, Erişim Tarihi: 14.06.2017).

2.2.7 Adsorpsiyon kinetiğı

Adsorpsiyon olayı, zamana bağılı kinetik bir süreçtir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doydugu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilen adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir (Seyitoğlu, 2011).

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, adsorplanan materyalin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller pseudo-birinci derecen kinetik model, pseudo- ikinci derecen kinetik modeldir.

Bu modeller için kullanılan eşitlikler aşağıda yer almaktadır (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1999;Ataç-Mogol,2008):

Pseudo – birinci derece kinetik model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Pseudo – ikinci derece kinetic model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyonu (1 / g reçine)

k_1 = Pseudo birinci derece hız sabiti (1 / dakika)

k_2 = Pseudo ikinci derece hız sabiti (g reçine / dakika)

2.2.8 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon kinetiği hız sınırlayıcı basamak olan adsorpsiyon mekanizması tarafından kontrol edilmektedir. Keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin reçine üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacı ile, çalışmadan elde edilen veriler por difüzyon modeline uygulanmıştır (Weber and Morris, 1963; Ho and McKay, 1999). Model eşitliği aşağıda yer almaktadır.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyon (1 / g reçine)

k_{id} = por difüzyon hız sabiti [$1 / (g \text{ reçine} \cdot \text{dakika}^{1/2})$]

2.2.9 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği adsorban maddenin içsel enerji değişimi ile ilgili bilgi edinmemizi sağlar (Gao et al., 2013). Bu amaçla hesaplanan parametreler, Arrhenius aktivasyon enerjisi, entalpi değişimi, serbest Gibbs enerjisi değişimi, entropi değişimidir.

Arrhenius aktivasyon enerjisinin hesaplanması adsorpsiyon prosesinin fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiğinin belirlenebilmesi açısından önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu belirlemek amacı ile entalpi değişimi (ΔH) hesaplanmaktadır. Entalpi değişim değerinin negatif olması sistemin ekzotermik, pozitif olması ise endotermik olduğunu göstermektedir (Ataç-Mogol,2008).

Serbest Gibbs enerji değişiminin hesaplanması, adsorpsiyon prosesinin türünü (fizisorpsiyon, kemisorpsiyon veya elektrastatik adsorpsiyon) belirlemek açısından önem taşımaktadır (Özcan vd., 2004).

Diğer bir termodinamik parametre olan entropi değişimi(ΔS) ise sistemdeki rastgelelik ve düzensizlik olarak tanımlanmaktadır. Negatif entropi değişimi değerleri sistemin rastgeleliğinin az ve sistemde adsorplanacak olan maddenin düzenli bir şekilde dağıldığını ifade ederken, pozitif entropi değişimi değerleri, sistemin rastgeleliğinin ve düzensizliğinin fazla olduğunu belirtmektedir (Ataç-Mogol, 2008).

2.2.10 Meyve/meyve sularında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi ile ilgili çalışmalar

Adsorban reçine ile ponkan mandalinasından limonin uzaklaştırılması amacı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi incelendiğinde, adsorpsiyonun ilk üç saatlik süresi içerisinde limonin uzaklaştırma hızının yüksek olduğu ve 3. saat ile adsorpsiyon prosesinin dengeye geldiği 24. saate kadar uzaklaştırma hızının giderek azaldığı vurgulanmıştır. Reçine konsantrasyonunun da adsorpsiyon verimi üzerine etkisi bulunduğu vurgulanmış ve reçine konsantrasyonu arttıkça limonin uzaklaştırılma yüzdesinin arttığı söylenmiştir. %95’lik uzaklaştırma yüzdesi ile en yüksek verim 0.50 g/50 ml ponkan suyu miktarında kullanılan LX920 reçine ile elde edilmiştir. Proses pseudo-ikinci dereceden kinetik modelle açıklanmış ve kütle transferinin ve por difüzyon modelinin hız sınırlayıcı basamaklar olduğu görülmüş ve prosesin Langmuir izotermi ile açıklandığı sonucuna varılmıştır (Liu and Gao, 2015).

Elma suyu ile gerçekleştirilen, elma suyunda yer alan esmer renkli bileşiklerin Dowex S112 adsorban reçine ile uzaklaştırılma prosesinin denge ve kinetik incelemelerinin yapıldığı bir çalışmada ise, farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60, 80°C) esmer renkli bileşiklerin reçine üzerine adsorpsiyon prosesinin yüksek R^2 değerleri nedeni ile Langmuir izotermi ile ifade edildiği belirtilmiş ve 80°C sıcaklıkta en yüksek maksimum adsorplama kapasitesi ve denge sabiti değerleri elde edilmiştir. Elma suyundan koyu renkli bileşiklerin adsorban reçine ile adsorpsiyonuna ait denge ve kinetik araştırmalarının yapıldığı bir çalışmada, elma suyundan Dowex S112 reçine ile koyu renkli bileşiklerin adsorpsiyonu, fiziksel olarak kontrol edilen endotermik bir proses olarak bulunmuştur. Proses 20°C sıcaklıkta, 2 saatte dengeye gelmiştir (Gökmen ve Serpen, 2002).

AB-8 reçine kullanılarak kivi suyundan polifenollerin uzaklaştırılması amacı ile uygulanan adsorpsiyon prosesinin kinetik değerlendirme sonuçları incelendiğinde, 14°Briks kivi suyundan 35°C sıcaklıkta polifenollerin uzaklaştırılması prosesi de pseudo-birinci dereceden kinetik modelle uyum sağlamış ve hem film difüzyonu hem de por difüzyonu hız belirleyici basamak olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi yüksek R^2 değeri nedeni ile Freundlich izotermine uyum sağladığı söylenmiştir. Prosesin, fiziksel adsorpsiyon ile endotermik bir proses olduğu sonucuna varılmıştır (Gao et al., 2013).

Şeftali pulpundan koyu renkli bileşiklerin granül aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait gerçekleştirilen bir çalışmada, 20-60°C sıcaklıkta, 0.5, 1, 3, 5 kg/ m³ şeftali pulpu olacak şekilde granül aktif karbon ilave edilmiştir. Adsorpsiyon hızının başlangıçta yüksek olduğu, daha sonra azaldığı ve bir noktadan sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Aktif karbon dozu arttıkça verim artmıştır. Yüksek R^2 değerleri nedeni ile proses Langmuir izotermi ile açıklanmıştır. Proses Elovich denklemiyle açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olduğu ve prosesin difüzyon mekanizması ile kontrol edildiği sonucuna varılmıştır (Arslanoğlu et al., 2005).

Hurma şurubunda yer alan esmer renkli bileşiklerin uzaklaştırılması amacı ile 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 ve 0.12 g/ml toz aktif karbon ilave edilerek kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Adsorbsiyon verimliliğinin sıcaklığa ve aktif karbon miktarına bağlı olduğu ve en yüksek verimliliğin % 95

uzaklaştırma oranı ile 60°C sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi ile açıklandığı ve pseudo-ikinci dereceden modele uyum sağladığı görülmüştür (Nasehi,2012).

Qui et al.,(2007) tarafından gerçekleştirilen LSA-800B reçine ile elma suyunun renksizleştirilmesi çalışmasında, 25, 40, 55 ve 70°C sıcaklıklarda ve sabit reçine konsantrasyonunda çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimliliği artmıştır. Adsorpsiyon prosesi hem Langmuir hem de Freundlich izotermi ile açıklanabilmektedir. Çalışma sonuçlarında serbest Gibbs enerjisi değimi -0.631 ile -1.206 arasında, entalpi değişimi 4.156 kJ/mol ve entropi değişimi ise 0.016 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır. Bu sistem kendiliğinden gerçekleşen, düzensiz ve endotermik olarak bulunmuştur.

Adsorban reçine kullanılarak elma suyunun renksizleştirilmesi amacı ile gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, 20,30,40 ve 50°C sıcaklıklarda sabit reçine konsantrasyonunda çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarında, adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uyum sağladığı ve prosesin pseudo-ikinci dereceden kinetik model ile açıklandığı görülmüştür. Serbest Gibbs enerjisi değişiminin -0.36 ile -3,53 arasında değiştiği, entalpi değişimi değerinin -36,82 kJ/mol ve entropi değişimi değerinin de -112,3 J/mol K olduğu saptanmıştır. Bu prosesin kendiliğinden gerçekleşen, endotermik ve düzenli olduğu sonucuna varılmıştır (Ataç-Mogol,2008).

Koyuncu et al.(2007) tarafından, elma sularında yer alan esmer renkli bileşiklerin bentonit ile adsorpsiyonunun denge kinetik çalışmalarının gerçekleştirildiği araştırmada, bentonit konsantrasyonunun artırılmasının adsorpsiyon verimliliğini arttırdığı, prosesin Langmuir izotermine uyum sağladı ve kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir proses olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Sıvı şeker üretimi ve adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmalarında kullanılacak keçiboynuzu meyveleri Antalya'nın Kumluca ilçesinden temin edilmiştir. Analizler gerçekleştirilene kadar keçiboynuzu meyveleri ışık ve su buharı geçirgenliği olmayan laminasyonlu ambalajlarda 4°C'de muhafaza edilmişlerdir. Keçiboynuzu meyvelerinin çekirdekleri el ile kırılarak ve bahçe makası yardımı ile kesilerek çıkartılmış ve ortalama 5,1-5,9 mm boyunda, 1,4-2,0 mm eninde parçalara bölünmüştür. Şekil 3.1'de parçalama işlemine tabi tutulan keçiboynuzları, Şekil 3.2'de de hammadde olarak kullanılan parçalanmış keçiboynuzları görülmektedir.



Şekil 3.1: Parçalama işlemine tabi tutulan keçiboynuzları



Şekil 3.2: Hammadde olarak kullanılan parçalanmış keçiboynuzları

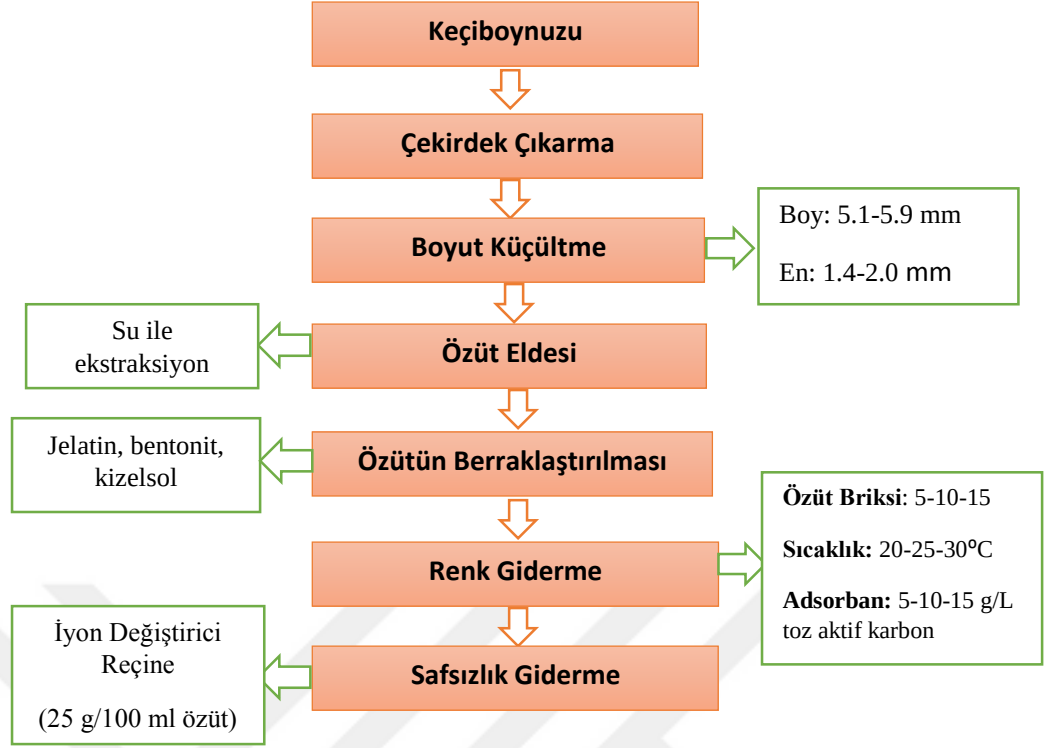
3.2. Metot

3.2.1 Keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi

Keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi 4 aşamada gerçekleştirilecektir. Bu aşamalar:

1. AŞAMA: Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesi
2. AŞAMA: Keçiboynuzu özütünü berraklaştırma
3. AŞAMA: Aktif karbon ile renk giderme
4. AŞAMA: İyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme

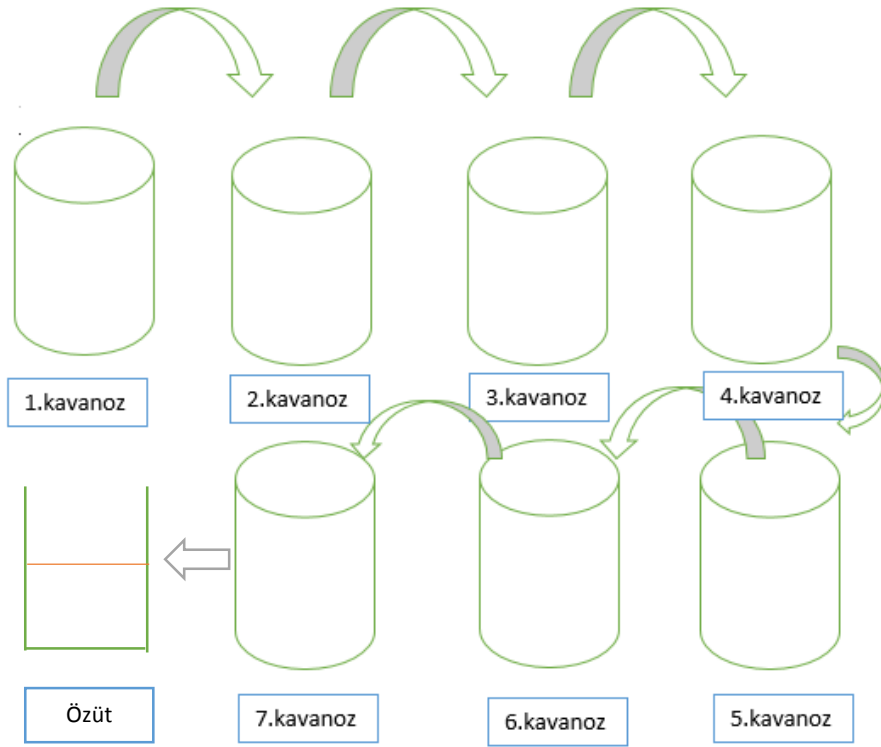
Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi akım şeması Şekil 3.3’de yer almaktadır.



Şekil 3.3: Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi akım şeması

3.2.1.1 Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesi

Boyutları küçültülmüş olan keçiboynuzu meyvelerinden 100'er gram tartılarak 720 cc'lik cam kavanozlara konulmuştur. Toplam 5 kat olacak şekilde 400 ml saf su ilave edilmiş ve 50°C su banyosunda, ürün içerisindeki tüm şekeri ekstrakte edebilmek için kesikli sistemde ilk hazırlanan örneğin (1. kavanoz) briks değeri 0-1 olana kadar ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Homojen bir ekstraksiyon gerçekleşebilmesi için örnekler belirli aralıklarda karıştırılmış ve son örneğin (7. kavanoz) briks değeri 22 olana dek ekstraksiyona devam edilmiştir.

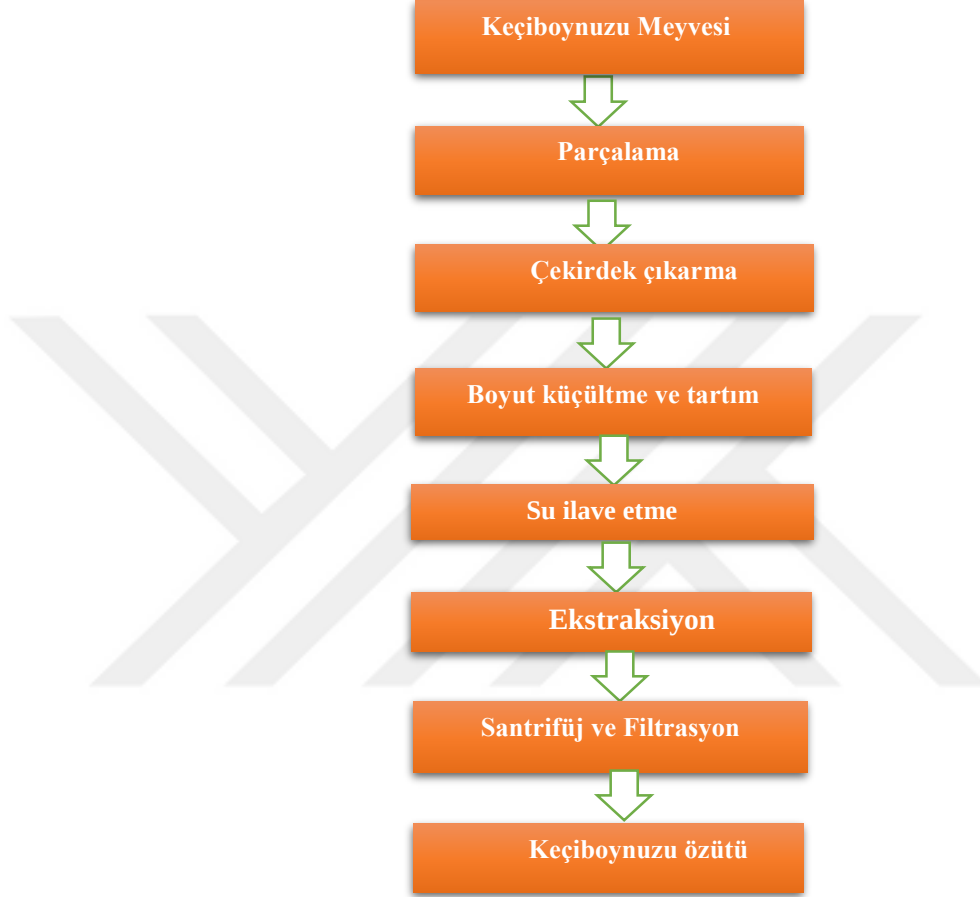


Şekil 3.4: Kesikli sistem keçiboynuzu ekstraksiyonu şematik gösterimi



Şekil 3.5: Kesikli sistem keçiboynuzu ekstraksiyonu

Elde edilen keiboyunu su özütleri oda sıcaklığında ($22\pm3^{\circ}\text{C}$) 4000 devir/dakika hız ile 10 dakika santrifüjlendikten sonra kaba filtre kâğıdı ile filtre edilmiş ve özütlerin briks değerleri ölçülmüş ve değişiklik olup olmadığı kontrol edilmiştir. Keiboyunu meyvesinin su ile ekstraksiyonu akım şeması şekil 3.6’da yer almaktadır.



şekil 3.6: Keiboyunu meyvesi su ile ekstraksiyon akım şeması

Elde edilen bulanık özütler berraklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.1.2 Keiboyunu özütünü berraklaştırma

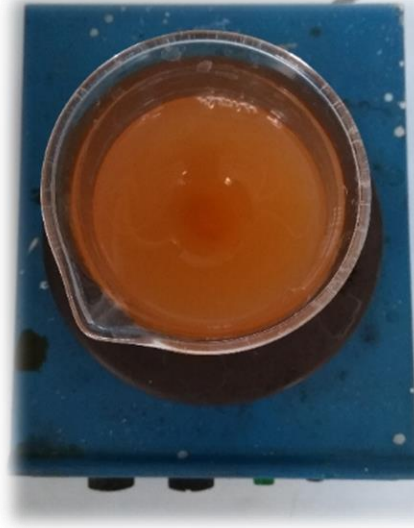
Berrak meyve suyu üretimindeki en önemli aşamalardan biri durultma işlemidir. Durultma işlemi depektinizasyon ve berraklaştırma olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Keiboyununda % 0.8 oranındaki düşük pektin içeriği sebebi ile depektinizasyon basamağı gerçekleştirilmemiş sadece berraklaştırma işlemi uygulanmıştır (Prokopiuk et al.,1996).

Keçiboynuzu meyvesinin yüksek polifenol içeriği nedeni ile bu meyveden elde edilen özütlerin rengi koyu ve bulanıklığı fazladır. Berraklaştırma işlemi için Klarisil ticari adı ile kizelsol, aktif bentonit ve jelatin kullanılmıştır (Karkacıer,1994).

Berraklaştırma ajanları için miktar belirleme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılacak olan durultma yardımcı malzemeleri jelatin ve kizelsol birlikte uygulanıp, ardından bentonit ilave edilmiştir. Miktar belirleme denemelerinde ilave edilen durultma yardımcı maddeleri bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak flokleşme sağlanmıştır (Şekil 3.7). Elde edilen floklar 20 dakika oda koşullarında bekletilerek çökmesi sağlanmıştır. Çöken kısmın durultulmuş kısımdan ayrılması amacı ile çözelti kaba filtreden geçirilmiştir (Şekil 3.8). Ön denemeler sonucunda durultma yardımcı maddelerinin miktarlarına spektrofotometrede 625 nanometre (nm) dalga boyunda yüzde geçirgenlik (%T) değerleri ölçülerek ve refraktometre ile ölçülen suda çözünür kuru madde içeriğinde en az değişikliğe neden olan miktarlar belirlenerek karar verilmiştir (Gülcü,2008). Ön denemeler sonucunda ölçülen yüzde geçirgenlik sonuçları Çizelge 3.1’de yer almaktadır.

Çizelge 3.1: Ön denemelerde kullanılan durultma ajanı miktarları

Ön deneme no	Kizelsol (g/100 ml özüt)	Jelatin (g/100 ml özüt)	Bentonit (g/100 ml özüt)	%T	°Briks
1	0.025	0.025	0.025	20.036±0.5	22
2	0.05	0.05	0.05	55.001±0.3	22
3	0.075	0.075	0.075	69.228±0.5	22
4	0.1	0.1	0.1	82.585±0.5	21
5	0.15	0.15	0.15	97.287±0.5	19



Şekil 3.7: Keçiboynuzu berraklaştırma, ön deneme karıştırma işlemi



Şekil 3.8: Keçiboynuzu berraklaştırma ön deneme filtrasyon işlemi

Çizelge 3.1’de yer alan en yüksek geçirgenlik yüzdesine sahip olan ve suda çözünür kuru madde içeriğinde en az değişikliğe sebep olan, ön deneme adımlarından 4. adımda yer alan miktarlar kullanılmıştır. Buna göre; 0.1 g kizelsol/100 ml özüt, 0.1 g jelatin/100 ml özüt, 0.1 g bentonit/100 ml özüt durultma yardımcı maddesi olarak ilave edilmiştir. Bu miktarların üzerinde kullanılan durultma yardımcı maddelerinin daha yüksek geçirgenlik yüzdesine sahip olduğu, ancak suda çözünür kuru madde düzeyinde yüksek oranda azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Elde edilen özütler çalışılacak olan briks değerlerine ayarlanıp, aktif karbon ile renk giderme işlemine tabi tutulmuştur.

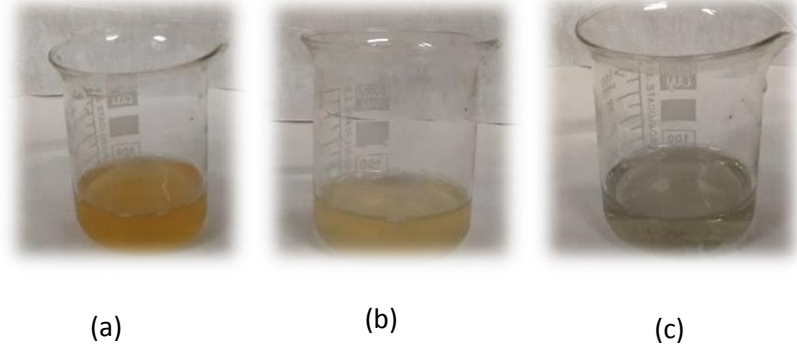
3.2.1.3 Aktif karbon ile renk giderme

Keçiboynuzunda renk giderme çalışmaları durultma aşamasından sonra gerçekleştirilmiş olup, bu amaçla aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılacak olan aktif karbon çeşidinin (granül veya toz) belirlenebilmesi amacı ile ön deneme yapılmıştır. Bu amaçla, oda koşullarında ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$), 10 briks berrak keçiboynuzu özütü 10 g/L toz, 10 g/L granül aktif karbon ile muamele edilmiş ve Çizelge 3.2’de yer alan Hunter Lab renk sonuçlarına göre seçim yapılmıştır.

Çizelge 3.2: Granül ve toz aktif karbon ile gerçekleştirilen ön deneme

Örnek	L*	a*	b*
Kontrol (10 briks berrak keçiboynuzu özütü)	13,5	-1,76	3,1
Granül aktif karbon ilavesi	12,78	-1,23	2,9
Toz aktif karbon ilavesi	12,35	-1,18	0,5

Çizelge 3.2’de yer alan verilere göre granül ve toz aktif karbon ile gerçekleştirilen ön denemelerde toz aktif karbonun granül aktif karbona göre daha fazla renk açma kapasitesi olduğu görülmüş ve denemelere toz aktif karbon ile devam edilmiştir.



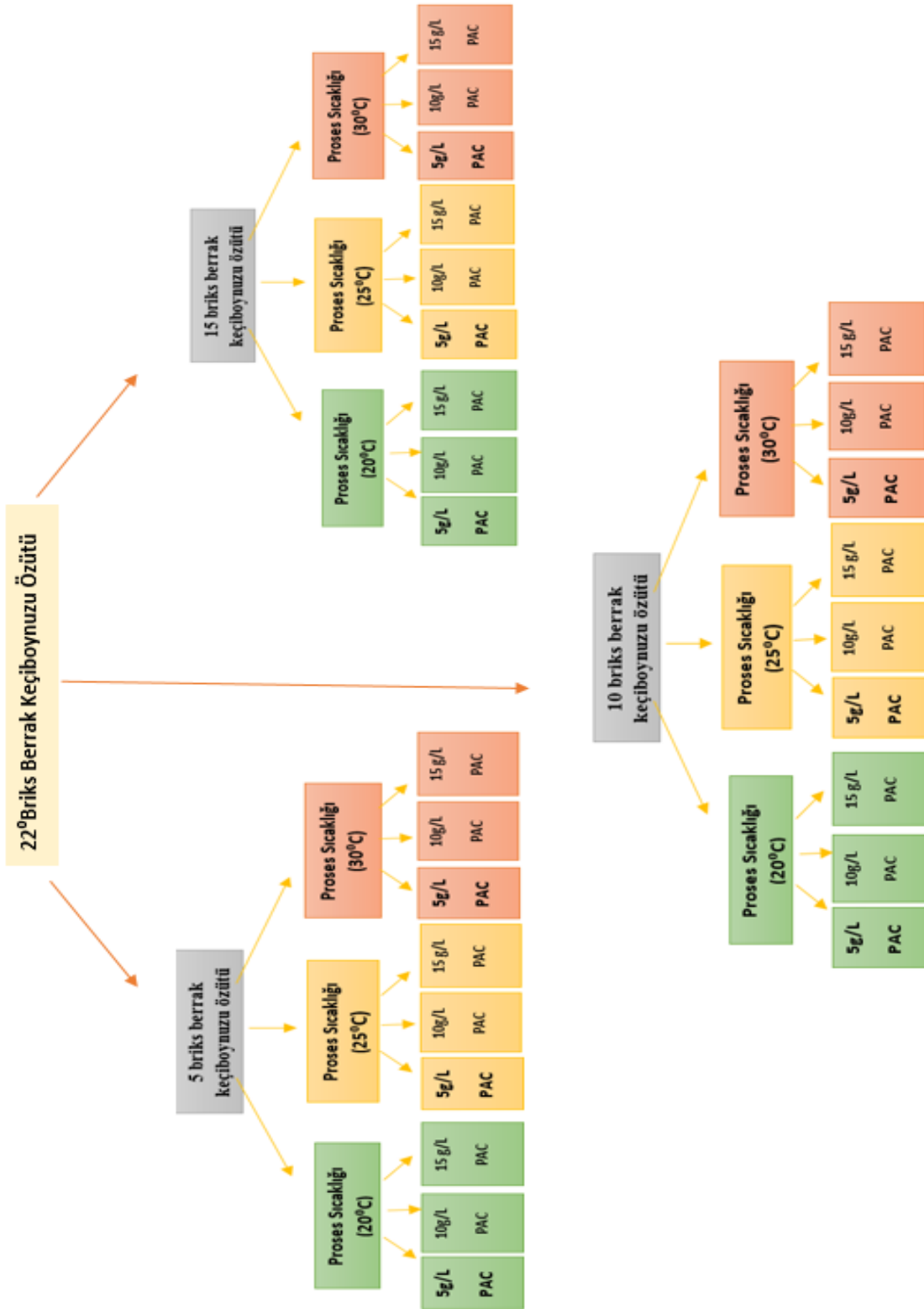
Şekil 3.9: (a) kontrol grubu keçiyoynuzu özütü, (b) granül aktif karbon ile gerçekleştirilen muamele, (c) toz aktif karbon ile gerçekleştirilen muamele

Renk giderme çalışmaları farklı konsantrasyonlardaki (5 Briks, 10 briks ve 15 briks) çözeltilere, farklı sıcaklıklarda (20°C , 25°C ve 30°C) ve farklı oranlarda (5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L) aktif karbon ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ile renk giderme çalışmalarının parametreleri Şekil 3.10’da görülmektedir.



Şekil 3.10: Aktif karbon ile renk giderme parametreleri

Bu parametrelerde çalışılan deneme deseni Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : Aktif karbon ile renk giderme deneme deseni (PAC: toz aktif karbon)

Şekil 3.11’de yer alan akım şemasından da anlaşılacağı üzere, üç farklı parametre ile toplamda 27 adet deneme gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm denemeler iyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.1.4 İyon değiştirici reçine ile safsızlık giderme

Rengi açılmış keçiboynuzu özütünde, aktif karbonun neden olduğu bulanıklığın giderilmesi ve özütte yer alan iyonik maddelerin giderilip saflığının artırılması amacı ile özüte iyon değiştirici reçine uygulaması yapılmıştır. Bu amaçlarla özüte 25 g Dowex^R marathon MR-3/ 100 ml özüt olacak şekilde reçine ilave edilmiş ve kesikli sistemde oda koşullarında manyetik karıştırıcıda sabit karıştırma hızında 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen özüt mavi bant filtre kağıdı ile vakum filtrasyona tabi tutulduktan sonra analizler gerçekleştirilmiştir (Yalın-Kaya,2010).

3.2.1.5 Analiz metotları

3.2.1.5.1 Keçiboynuzu meyvesinde fiziksel analizler

Tüm fiziksel analizler 3 tekerrür halinde gerçekleştirilmiş ve her bir analiz için 15 adet meyve rastgele seçilmiştir.

Meyve Ağırlığı (g) : Keçiboynuzları hassas terazide tartılmış ve ağırlıkları belirlenmiştir.

Meyve Boyu (cm) : Keçiboynuzunun sapından ucuna kadar olan uzunluk kumpas ile ölçülerek belirlenmiştir.

Meyve Kalınlığı (mm): Keçiboynuzları sap, orta ve uç kısımlarından kalınlıkları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

Meyve Eni (mm): Keçiboynuzları sap, orta ve uç kısımlarından enleri kumpas yardımıyla ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

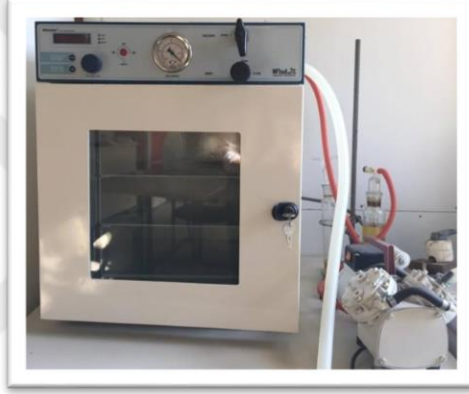
Tohum Sayısı (adet): Keçiboynuzları parçalanarak çekirdekleri alınmış ve tek tek çekirdeklerin sayılmasıyla tohum sayıları hesaplanmıştır.

Tohum ağırlığı (g) : Her bir keçiboynuzunun içinden çıkan tohumlar tartılarak hesaplanmıştır.

Meyve Eti Ağırlığı (g) : Her bir keçiboynuzunun çekirdekleri alındıktan sonra kalan kısmı tartılarak hesaplanmıştır.

3.2.1.5.2 Nem Tayini

Boyutları küçültülmüş keçiboynuzu örneklerinde nem tayini WiseVen marka WOW-30 model (Almanya) (Şekil 3.12) vakumlu etüv yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10). Nem tayin kapları sabit tartıma ulaşınca kadar 65°C'deki vakum etüvde kurutulmuştur. Kuruma işlemi sonrası gerçekleştirilen tartımlarda 0.0001g hassasiyetteki analitik terazi (Ohaus, Pioneer, ABD) kullanılmıştır. Sabit tartıma gelen kaplara 5'er gram örnek tartılarak nem tayini gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu,2013).



Şekil 3.12:Analizlerde Kullanılan Vakumlu Etüv (WiseVen WOW-30 (Almanya))

3.2.1.5.3 Çözünür kuru madde tayini

Keçiboynuzu özütlerinde suda çözünür kuru madde miktarı Krüss (Almanya) marka dijital göstergeli refraktometre (Şekil 3.13) ile belirlenmiş ve 20° de sıcaklık düzeltmesine dikkat edilerek okumalar gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu, 2013).



Şekil 3.13: Analizlerde Kullanılan Refraktometre (Krüss (Almanya))

3.2.1.5.4 pH ve titrasyon asitliği tayini

Örnekler sıvı formada olduklarından dolayı pH ve titrasyon asitliği tayini için örnekler hazırlık aşamasına tabi tutulmadan analizler gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümü amacı ile önceden standardize edilmiş Inolab marka ve pH level 7110 model (Almanya) masa tipi pH-metre kullanılmıştır (Şekil 3.14). Örneklerden 25 ml alınıp pHmetrenin probu örneğe daldırılıp, dijital ekranda sabit bir değer görülene dek beklenmiştir.



Şekil 3.14: Inolab marka pH level 7110 model (Almanya) pHmetre

Titrasyon asitliği tayini için, pH ölçümü için ayrılan örneklerden 10 ml alınıp 0.1 N NaOH çözeltisiyle fenolftaleyn indikatörü eşliğinde pH 8.1 değerine ulaşana dek titrasyon gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu, 2013). Titrasyon asitliği tayini için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.15'te yer almaktadır. Hesaplamalar sarf edilen NaOH çözeltisi miktarına göre tartarik asit cinsinden gerçekleştirilmiştir.

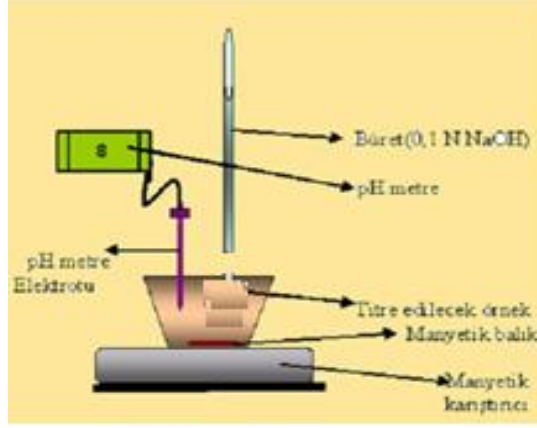
$$\%Titrasyon\ asitli\gi = VxfxEx \frac{100}{m}$$

V= Titrasyonda harcanan 0.1 N NaOH miktarı (ml)

E= 1 ml 0.1 N NaOH'in eşdeğeri asit miktarı (g)

f=Titrasyonda kullanılan NaOH faktörü

m= Titre edilen örneğin gerçek miktarı(g veya ml)



Şekil 3.15: Titrasyon asitliği tayini için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

3.2.1.5.5 Glikoz, früktoz ve sakkaroz tayini

Keçiboynuzu özütlerindeki sakaroz, früktoz ve glikoz miktarları Agilent 1200 (ABD) marka HPLC cihazı (Şekil 3.16) kullanılarak Karhan vd.,2010'da belirtilen koşullara göre belirlenmiştir. Ultra saf su ile uygun oranlarda seyreltilen örnekler 0,45 μm 'lik filtreden süzöldükten sonra enjekte edilmiştir.

İdeal bir ayırım gerçekleştirebilmek için kromatografi koşulları aşağıdaki gibi ayarlanmıştır:

Hareketli faz: Su (Milli – Q)

Hareketli faz akış hızı: 0.6 ml/dk

Analitik kolon: Nucleogel 87 P (20 x 4.00 mm ID)

Enjeksiyon hacmi: 20 μl

Kolon fırını sıcaklığı: 85° C

Dedektör: Refraktif İndeks Dedektörü

Dedektör hücresi sıcaklığı: 55° C



Şekil 3.16: Agilent 1200 (ABD) marka HPLC cihazı

Örneklerdeki şeker derişimlerinin belirlenmesinde dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, saf sakaroz, glikoz ve früktozla hazırlanan şeker çözeltileri kullanılmıştır. Standartların kromatogramları Ek 1’de yer almaktadır.

3.2.1.5.6 Toplam fenolik madde tayini

Keçiboynuzu özütlerinde fenolik madde tayininde Folin – Ciocalteu ayracı ile toplam fenolik madde tayini metodu uygulanmıştır (Cemeroğlu, 2013).

Örneklerin absorbans değerleri, Agilent Technologies Cary 60 UV-VIS Spectrophotometer (ABD) (Şekil 3.17) kullanılarak 720 nm dalga boyunda okunmuştur. Okunan absorbans değerleri, farklı konsantrasyonlarda gallik asit çözeltilerinin absorbans değerlerini okunarak oluşturulmuş olan gallik asit kalibrasyon eğrisine (Ek 2) göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.17 : Agilent Technologies Cary 60 UV-VIS Spektrofotometre

3.2.1.5.7 Renk tayini

Keçiboynuzu özütlerinde renk, Hunter Lab Color Quest XE ile L^* , a^* ve b^* değerleri, ölçülerek belirlenmiştir. Ölçümlerden önce cihazın kalibrasyonu siyah ve beyaz referans plaka ile yapılmıştır. Renk değerleri L^* (beyazlık, parlaklık/siyahlık), a^* (kırmızılık/yeşillik) ve b^* (sarılık/mavilik) olarak ifade edilmiştir (Özoğlu ve Bayındırlı,2002).

3.2.1.5.8 Kül tayini

Katı örneklerde kül tayini direk olarak gerçekleştirilebilmesine karşın, fazla miktarda su içeren gıda örnekleri veya sıvı gıdalar, akmayacak şekilde koyulaşmaya kadar kaynar su banyosu üzerinde tutulup ve daha sonra 100 – 120°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuşlardır.

Kül tayinine özel porselen krozelere iyice temizlenip kurutulduktan sonra 500°C'lik kül fırınına koyulup sabit tartıma gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra desikatöre alınıp soğutularak daraları miligram duyarlılıkta saptanmıştır.

2 g örnek krozelere koyulduktan sonra, duman çıkışı sonlanana kadar sürdürülen ön yakma işleminin ardından krozelere kül fırınına yerleştirilmiş ve kül tamamen beyaz olarak elde edilene kadar yakma işlemi sürdürülmüştür (Cemeroğlu, 2013).

3.2.1.5.9 Mineral madde tayini

Keçiboynuzu özütlerindeki potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), sodyum (Na), demir (Fe), çinko (Zn) minerallerinin miktarları Analytik Jena ContrAA 700 (Şekil 3.18) model alev emisyon atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir.

Örnekler atomik absorpsiyon spektroskopisine enjekte edilmeden önce örnek hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Kuru yakma metodu ile örnekler hazırlanmıştır. 2 g örnek porselen krozeyle tartılmış ve önce ön yakma yapılmıştır.

Ardından örnekler 500°C kül fırınında gri-beyaz kül elde edinceye kadar yakılmıştır. Krozeler soğuduktan sonra, 6 ml 6 N HCl yavaş yavaş krozelere ilave edilip, kül asitte çözündürülmüştür. Elde edilen asitte çözündürülmüş kül süzöldükten sonra, balojojede 100 ml hacme tamamlanmıştır (Hışıl,1993).

Standartlar ile kalibrasyon grafikleri çizildikten sonra, örnek okumaları gerçekleştirilmiş ve mineral madde miktarları belirlenmiştir. Standartların kalibrasyon grafikleri Ek 3a, Ek 3b, Ek 3c, Ek 3d, Ek 3e ve Ek 3f’de yer almaktadır.



Şekil 3.18: Analytik Jena ContrAA 700 model alev emisyon atomik absorpsiyon spektroskopisi(AAS)

3.2.1.6 İstatistiksel Analiz

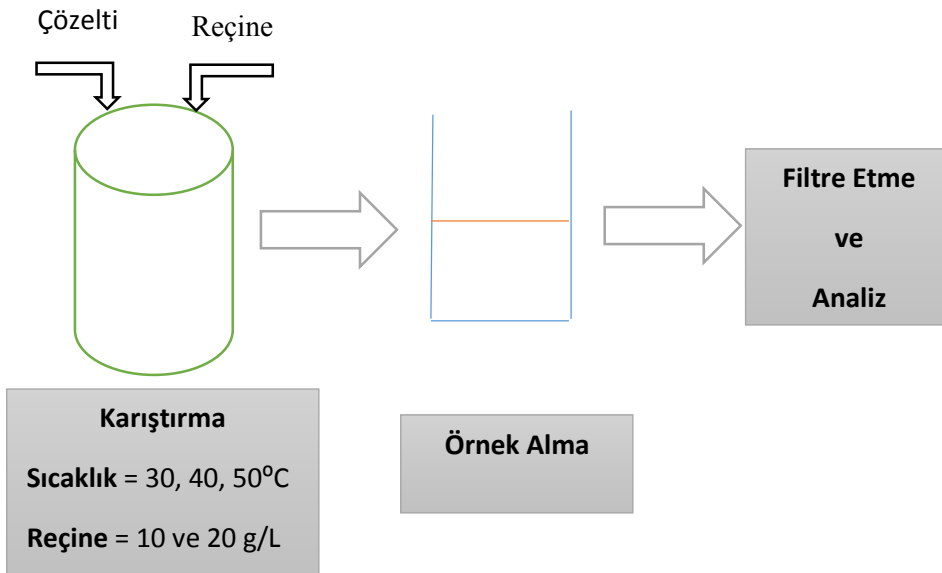
Çalışmalarda gerçekleştirilen istatistiksel analizler SPSS 20 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel analizler tek yönlü ANOVA uygulanarak ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi uygulanarak yorumlanmıştır.

3.2.2 Adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının incelenmesi

3.2.2.1 Adsorpsiyon prosesi

Adsorpsiyon prosesi çalışmaları için kullanılacak olan keçiboynuzu özütü, çekirdekleri çıkarılan keçiboynuzu meyvelerinin boyutları 5.1-5.9 mm boyunda ve 1.4-2.0 mm eninde parçalanması ve bu parçalama işleminden sonra keçiboynuzları meyve ağırlığının 5 katı olacak şekilde su ile ekstraksiyonu işleminin ardından, jelatin, bentonit ve kizelsol kullanılarak berraklaştırılıp elde edilmiştir.

Adsorpsiyon prosesi çalışmaları 100 ml, 10 briks berrak keçiboynuzu özütü ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma, sıcaklık kontrollü Nüve ST-30 marka çalkalamalı su banyosunda kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Fenolik maddelerin adsorplanması amacı ile Dowex Marathon MR-3 reçine kullanılmıştır. Çalışmalarda sıcaklık ve reçine konsantrasyonu etkisi belirlenecektir. Bu amaçla, 30, 40, 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve 10 ve 20 g/L olmak üzere iki farklı reçine konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır (Ataç-Mogol,2008). Kesikli sistem adsorpsiyon prosesi ve koşulları Şekil 3.19'da yer almaktadır.



Şekil 3.19 : Kesikli adsorpsiyon prosesi şematik gösterimi

Kinetik çalışmaları için 0- 1440 dakika arasında farklı zamanlarda, denge çalışmaları için ise sistemin 24 saatte dengeye geldiği varsayımı yapılarak 1440. dakikada örnek alınmıştır. Örnek alımları 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1380 ve 1440. dakikalarda yapılmıştır. Sistemden alınan örnekler 0.45 µm membran filtreden geçirilmiş ve daha sonra Agilent Technologies Cary 60 UV-VIS marka spektrofotometrede 420 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılmıştır. Tüm ölçümler 3 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir (Ataç-Mogol,2008).

3.2.2.2 Adsorpsiyon verimliliği

Adsorpsiyon verimliliği keçi boynuzu özütünde yer alan fenolik bileşiklerin 420 nm’ de ölçülen absorbans değerlerindeki yüzde azalmanın hesaplanması ile hesaplanabilmektedir (Gökmen ve Serpen,2002).

$$\text{Adsorpsiyon verimliliği (\%)} = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100$$

A_0 = 420 nm’de ölçülen ilk absorbans

A = 420 nm’de ölçülen son absorbans

3.2.2.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorbsiyon verileri genellikle adsorbsiyon izotermi şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi adsorbsiyon izotermi olarak bilinir (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, Erişim Tarihi: 11.05.2017).

Adsorpsiyon prosesi hakkında bilgi edinmemizi sağlayan adsorpsiyon izotermi q_e ye karşı C_e grafiğinden elde edilmektedir. Bu çalışmada, adsorbat fenolik bileşikler iken, adsorban iyon değıştirici reçinedir.

$$C_e = \frac{A}{A_0}$$

$$q_e = \frac{\frac{A_0 - A}{A_0}}{m}$$

C_e : Sıvı fazda kalan adsorbat miktarı (birimsiz)

q_e : birim adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (1/g)

A : denge anında ölçülen absorban

A_0 : başlangıçta ölçülen absorbanstır.

m : adsorban reçine miktarı (g)

Adsorpsiyon izotermi için önerilen bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler BET (Brunauer, Emmett, Teller) ve GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğer izotermilere göre daha çok kullanılmaktadır (Gao et al., 2013;

<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, Erişim Tarihi: 11.05.2017).

3.2.2.3.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Homojen katı yüzeyine tek tabakalı adsorpsiyon esas alınarak ve adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığı varsayımı yapılarak türetilmiştir. 1.tip izoterme örnektir (Langmuir,1918).

Langmuir denge izotermi eşitliği aşağıda verilmiştir (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_e =Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

C_e =Denge durumunda sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)

q_m =Tek tabakada adsorplanabilecek maksimum adsorbat miktarı (1/ g reçine)

K_L =Adsorpsiyon denge sabiti (boyutsuz)

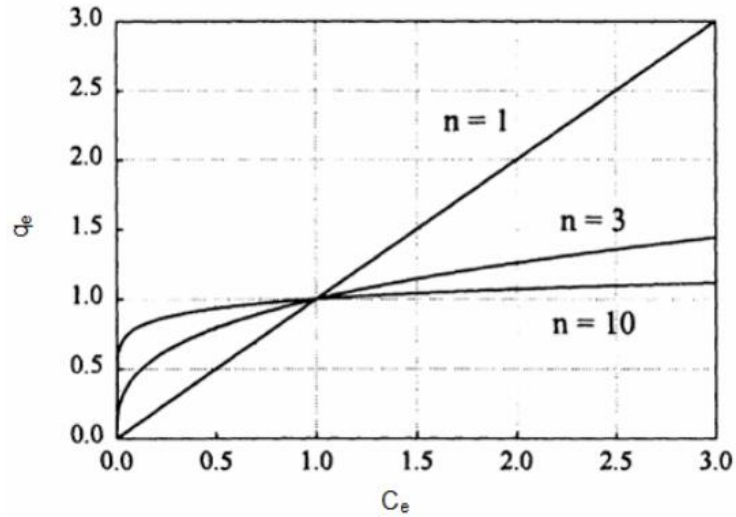
3.2.2.3.2 Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli, gıdalar gibi heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon prosesini açıklamak için kullanılabilecek en uygun modellerden biridir. Freundlich tarafından 1932 yılında Langmuir izotermi geliştirilerek elde edilmiştir (Freundlich,1906).

Freundlich izotermi eşitliği aşağıda verilmiştir (Freundlich,1906):

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f}$$

K_f ve n_f deneysel Freundlich sabitleridir. K_f adsorbat için adsorbanın kapasitesiyle ilgilidir ve genellikle sıcaklığa bağlıdır. n_f adsorpsiyon yüzeyinin enerji olarak heterojen olduğunu karakterize eden bir parametredir. n_f değeri arttıkça izoterm doğrusallıktan sapmaktadır (Do,1998).



Şekil 3.20: Farklı n_f değerlerine sahip Freundlich izotermi (Do, 1998)

3.2.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı kinetik bir süreçtir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doydugu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilerden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir (Seyitoğlu,2011).

Bu çalışmadaki veriler gıdalardaki adsorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayabilecek nitelikte olan iki modele uygulanmıştır. Bu modeller pseudo-birinci derecede ve pseudo-ikinci derece kinetik modeldir. Bu modeller için kullanılan eşitlikler aşağıda yer almaktadır (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1999):

Pseudo – birinci derece kinetik model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Pseudo – ikinci derece kinetic model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyonu (1/g reçine)

k_1 =Pseudo birinci derece hız sabiti (1 / dakika)

k_2 = Pseudo ikinci derece hız sabiti (g reçine / dakika)

3.2.2.5 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon kinetiği hız sınırlayıcı basamak olan adsorpsiyon mekanizması tarafından kontrol edilmektedir. Keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin reçine üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacı ile çalışmadan elde edilen veriler por difüzyon modeline uygulanmıştır (Weber and Morris,1963; Ho and McKay, 1999). Model eşitliği aşağıda yer almaktadır.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyon (1 / g reçine)

k_{id} = por difüzyon hız sabiti [1 / (g reçine · dakika^{1/2})]

3.2.2.6 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği adsorban maddenin içsel enerji değişimi ile ilgili bilgi edinmemizi sağlar. Bu amaçla, bu çalışmadan elde edilen veriler ile çözünen maddenin birim molünün, çözeltiden katı-sıvı yüzeyine transferinin sorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişim (ΔS) hesaplamaları yapılmıştır (Gao et al.,2013).

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta G = -R T \ln K_c$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

C_e = denge durumunda sıvı faz konsantrasyonu

R: Gaz sabiti, 8,314 J / mol K

T: Sıcaklık (K)

K_c denge sabiti (C_{ad} / C)

C_{ad} : Denge anında birim hacimde adsorplanan adsorbat miktarı $[(1-(A/A_o))/L]$, (1 / litre)

C : Denge anında birim hacim sıvı fazda kalan adsorbat miktarı $[(A/A_o)/L]$, (1 / litre)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hammadde olarak kullanılan keçiboynuzu meyveleri Metot 3.2.1.5.1 kısmında belirtilen fiziksel ve kimyasal analizlere tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen fiziksel analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Keçiboynuzu meyvesi fiziksel özellikleri

Analiz Çeşidi	Sonuç
Meyve Boyu	19.5±0.94 cm
Meyve Eni	21.1±1.56 mm
Meyve Kalınlığı	7.63±1.23 mm
Meyve Ağırlığı	21.27±2.48 g
Tohum Sayısı	9 ±1 adet
Tohum Ağırlığı	2.22±0.38 g
Meyve Eti Ağırlığı	19.38±2.75 g

Çizelge 4.1’ de yer alan veriler incelendiği zaman, keçiboynuzu meyvesinin meyve boyu, meyve eni, meyve kalınlığı, meyve ağırlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı, meyve eti ağırlığı gibi ölçülen özellikleri sırası ile 19.5 cm, 21.1 mm, 7.63 mm, 21.27 g, 9±1 adet, 2.22 g ve 19.38 g olarak bulunmuştur.

Alper (2015), tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tezinde, keçiboynuzu meyvesinin meyve boyu 18.73 ± 1.42 cm, meyve eni 21.78 ± 2.62 mm, meyve kalınlığı 8.24 ± 1.86 mm, meyve ağırlığı 20.98 ± 3.64 g, tohum sayısı 10 ± 1 adet, tohum ağırlığı 2.11 ± 0.19 g, meyve eti ağırlığı 20.58 ± 3.17 g olarak bulunmuştur.

Keçiboynuzu meyvesi üzerine gerçekleştirilmiş bir araştırmada keçiboynuzu meyvesinin meyve boyu, meyve eni, meyve kalınlığı, meyve ağırlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı, meyve eti ağırlığı gibi özelliklerini incelenmiş ve sonuçları sırasıyla 16.10 ± 3.05 cm, 18.13 ± 2.60 mm, 6.39 ± 1.62 mm, 12.63 ± 4.31 g, 6 ± 1 adet, 9.92 ± 0.48 g, 10.65 ± 4.09 g olarak tespit edilmiştir (Karhan vd.,2010).

Keçiboynuzu meyvesinde gerçekleştirilen kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 4.2 ve mineral madde sonuçları Çizelge 4.3’de yer almaktadır.

Çizelge 4.2: Keçiboynuzu meyvesi kimyasal özellikleri

Analiz Çeşidi	Sonuç
Nem	% 8.3 ± 0.12
Toplam Kuru Madde	% 91.7 ± 0.88
Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks)	% 62.6 ± 1.70
Sakkaroz	% 34.02 ± 0.15
Glikoz	% 6.15 ± 0.10
Fruktoz	% 10.12 ± 0.13
pH	5.25 ± 0.01
Titrasyon Asitliği (Tartarik asit cinsinden)	% 0.77 ± 0.13
Toplam Kül	% 2.60 ± 0.09
Toplam Fenolik Madde Miktarı	3765.85 ± 33.45 mg/kg

Gerçekleştirilmiş olan kimyasal analizler doğrultusunda hammadde olarak kullanılan keçiboynuzu meyvesinin nem miktarı % 8.3 ± 0.12 , suda çözünür kuru madde miktarı % 62.6 ± 1.70 , sakkaroz miktarı % 34.02 ± 0.15 , glikoz miktarı % 6.15 ± 0.10 , fruktoz miktarı % 10.12 ± 0.13 , pH 5.25 ± 0.01 , titrasyon asitliği % 0.77 ± 0.13 , toplam kül miktarı % 2.60 ± 0.09 , toplam fenolik madde miktarı ise 3765.85 ± 33.45 mg/kg olarak bulunmuştur.

Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi hakkında yapılan literatür çalışmalarında toplam kuru madde % 91-92, suda çözünür kuru madde % 62-67, titrasyon asitliği % 0.57 – 0.93, toplam fenolik madde miktarı ise 3944.7 mg/kg, Hunter Lab renk değerleri L* 42.88, a* 4.662 ve b* 6.461 olarak belirtilmiştir (Alper ve Pazır,2015; Karkacier ve Artık,1995; Karhan vd.,2010).

Çizelge 4.3: Keçiboynuzu Mineral Madde Sonuçları

Mineral Madde	Sonuç (mg/100 g)
K	898.41±65.65
Ca	347.14±46.87
Mg	308.17±44.68
Na	5.60±1.23
Zn	3.77±1.05
Fe	2.61±0.99

Keçiboynuzunun mineral madde sonuçları incelendiğinde, potasyum 898.41±65.65 mg/100 g, kalsiyum 347.14±46.87 mg/100 g, magnezyum 308.17±44.68 mg/100 g, sodyum 5.60±1.23 mg/100 g, çinko 3.77±1.05 mg/100 g ve demir 2.61±0.99 mg/100 g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu veriler Ulusal Gıda Veri Tabanı verileri ile benzerlik göstermektedir (<http://www.turkomp.gov.tr/food/376>, Erişim Tarihi: 06.06.2017).

4.2 Keçiboynuzu Meyvesinden Sıvı Şeker Üretimi

4.2.1 Keçiboynuzu meyvesinden özüt eldesi

Metot 3.2.1.1 bölümünde açıklandığı gibi, çekirdekleri çıkarılıp, 5.1-5.9 mm boyunda, 1.4-2.0 mm eninde parçalara bölünen keçiboynuzu meyvelerinden 100'er gram tartılıp, 400 ml su ilave edilip, 50°C sıcaklıkta su banyosunda kesikli sistemde 22⁰Briks konsantrasyona sahip bulanık keçiboynuzu özütü elde edilmiştir.

Bulanık, keçiboynuzu özütünün pH, suda çözünür kuru madde ve Hunter Lab renk değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu veriler Çizelge 4.4'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4: Bulanık keçiyoynuzu özütü analiz sonuçları

Analiz	Sonuç
Suda çözünür kuru madde (°Briks)	22
pH	4.85±0.21
Hunter Lab Renk Değerleri	
L*	9.04±0.06
a*	10.11±0.03
b*	10.67±0.03

Çizelge 4.4'te yer alan sonuçlar incelendiğinde 22°Briks keçiyoynuzu özütünün pH değeri 4.85 ve Hunter Lab L* değeri 9.04, a* değeri 10.11, b* değeri 10.67 olarak tespit edilmiştir.

Yılmaz (2009) tarafından, keçiyoynuzu meyvesinden özüt elde edilmesi sırasında sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacı ile gerçekleştirilen bir çalışmada 20°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. % 45 ile en yüksek verimin 65°C sıcaklıkta elde edildiği görülmeye rağmen, rengin koyu ve bulanıklığın fazla olması nedeni ile en yakın verim değerine sahip olan 50°C sıcaklıkta çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Batal et al.(2013) tarafından gerçekleştirilen doğal keçiyoynuzu meyvesinden şurup üretimi ve üretimi ile ilgili çalışmada, 20-45°C sıcaklıklarda, 1-3 saat süre ile meyve- su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar % 39.51 şurup veriminin elde edildiği, 43.45°C sıcaklık, 2.40 saat ekstraksiyon süresi ve meyve-su oranı 2.27 olarak tespit edilmiştir.

Yalın-Kaya ve Özdemir (2015) tarafından, keçiyoynuzu meyvesinden özüt elde edilmesi sırasında meyve tanecik boyutunun, meyve-su oranının, özütleme sıcaklığı ve özütleme süresinin özüt verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, meyve tanecik boyutu 4 mm, meyve -

su oranı 1/4, özütleme sıcaklığı 20°C ve özütleme süresi 200 dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullarda elde edilen özütün çözünür kuru madde içeriğinin % $10,18 \pm 0,86$ olduğu görülmüştür.

4.2.2 Keçiboynuzu özütünü berraklaştırma

Elde edilen keçiboynuzu özütlerinin bulanıklığı fazla olduğundan berraklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Berraklaştırma işlemi Metot 3.2.1.2 bölümünde anlatılan yöntemle göre gerçekleştirilmiş olup bu amaçla, suda çözünür kuru madde içeriğinde en az değişikliğe neden olan ve yüzde transmittans (geçirgenlik) değeri en yüksek olan 0.1 g kizelsol/100 ml özüt, 0.1 g jelatin/100 ml özüt, 0.1 g bentonit/100 ml özüt durultma yardımcı maddesi olarak kullanılmıştır.

Yılmaz (2009) tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tezinde, keçiboynuzu özütünün durultulması amacı ile klarisil, bentonit ve jelatin kullanılmıştır. Durultma ajanlarının ilave edilen miktarları % 10'luk klarsol çözeltisi için 75 g/hl, % 10'luk bentonit çözeltisi için 100 g/hl, % 1'lik jelatin çözeltisi içinse 15 g/hl olarak belirlenmiştir.

Araştırmamızda kullanılacak olan keçiboynuzu özütü örneklerinin briks değerleri 5, 10 ve 15°Briks olarak belirlenmiştir. Berraklaştırılan keçiboynuzu özütü örnekleri denemelerin gerçekleştirileceği 5, 10 ve 15°Briks değerlerine ayarlanıp, analizler gerçekleştirilmiştir. Bu örnekler aynı zamanda kontrol grubu örnekleridir.

5, 10 ve 15°Briks berrak keçiboynuzu özütlerinde pH ve titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, Hunter Lab renk (L^* , a^* , b^*), kül ve mineral madde tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen kimyasal analizlere ait bulgular Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da yer almaktadır.

Çizelge 4.5: Berrak keçiyoynuzu özütlerinde gerçekleştirilen pH, titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde ve renk sonuçları

°Briks	pH	Titrasyon asitliği (%) (tartarik asit cinsinden)	Glikoz (g/100 g)	Fruktoz (g/100 g)	Sakkaroz (g/100 g)	Toplam fenolik madde (mg/100 g)	L*	a*	b*
5	4.94	0.20	1.93	1.03	1.99	30.16	13.46	-1.51	2.78
10	4.93	0.29	3.24	1.65	3.33	61.93	13.5	-1.76	3.1
15	4.89	0.39	4.99	2.48	5.51	76.34	13.63	-2.69	4.2

Çizelge 4.5'te yer alan veriler incelendiğinde, 5°Briks keçiyoynuzu özütünün pH'sı 4.94, titrasyon asitliği (tartarik asit cinsinden) % 0.2, glikoz 1.93 g/100g, früktoz 1.03 g/100 g, sakkaroz 1.99 g/100 g, toplam fenolik madde miktarı 30.16 mg/100 ml, renk değerleri L* 13.46, a* -1.51, b* 2.78 olarak tespit edilmiştir.

10°Briks keçiyoynuzu özütünün pH'sı 4.93, titrasyon asitliği % 0.29, glikoz 3.24 g/100g, früktoz 1.65 g/100 g, sakkaroz 3.33 g/100 g, toplam fenolik madde miktarı 61.93 mg/100 ml, renk değerleri L* 13.5, a* -1.76, b* 3.1 olarak tespit edilmiştir.

15°Briks keçiyoynuzu özütünün pH'sı 4.89, titrasyon asitliği % 0.39, glikoz 4.99 g/100g, früktoz 2.48 g/100 g, sakkaroz 5.51 g/100 g, toplam fenolik madde miktarı 76.34 mg/100 ml, renk değerleri L* 13.63, a* -1.76, b* 4.2 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6: Keçiyoynuzu özütlerinde gerçekleştirilen kül ve mineral madde sonuçları

°Briks	Kül (%)	Mineral Madde Miktarları(mg/100g)					
		K	Ca	Mg	Na	Zn	Fe
5	0.27±0.01	612.62±32.18	328.86±18.65	212.68±10.01	3.99±1.10	1.17±0.42	2.07±0.12
10	0.2±0.01	642.87±34.65	338.29±18.96	272.20±13.98	4.51±1.98	1.20±0.51	2.49±0.65
15	0.2±0.01	695.89±32.89	343.14±10.49	280.81±12.73	5.45±1.42	1.20±0.44	2.55±0.38

Çizelge 4.6'da yer alan veriler incelendiğinde 5 briks berrak keçiyoynuzu özütünün kül miktarı % 0.27±0.01, potasyum 612.62±32.18 mg/100 g, kalsiyum 328.86±18.65 mg/100 g, magnezyum 212.68±10.01 mg/100 g, sodyum 3.99±1.10

mg/100 g, çinko 1.17 ± 0.42 mg/100 g ve demir 2.07 ± 0.12 mg/100 g olarak tespit edilmiştir.

10 briks berrak keçiyoynuzu özütünün kül miktarı % 0.2 ± 0.01 , potasyum 642.87 ± 34.65 mg/100 g, kalsiyum 338.29 ± 18.96 mg/100 g, magnezyum 272.20 ± 13.98 mg/100 g, sodyum 4.51 ± 1.98 mg/100 g, çinko 1.20 ± 0.51 mg/100 g ve demir 2.49 ± 0.65 mg/100 g olarak tespit edilmiştir.

15 briks berrak keçiyoynuzu özütünün kül değeri % 0.2 ± 0.01 , potasyum 695.89 ± 32.89 mg/100 g, kalsiyum 343.14 ± 10.49 mg/100 g, magnezyum 280.81 ± 12.73 mg/100 g, sodyum 5.45 ± 1.42 mg/100 g, çinko 1.20 ± 0.44 mg/100 g, demir 2.55 ± 0.38 mg/100 g olarak tespit edilmiştir.

Berraklaştırma işlemi ile, bulanık özüt ile kıyaslandığında, keçiyoynuzu özütünün parlaklık değerinde (L^*) artış, a^* ve b^* değerlerinde ise azalış görülmektedir. Bu durum kullanılan berraklaştırma yardımcı maddelerinin L^* , a^* ve b^* değerlerinde iyileştirme sağladıklarını göstermektedir.

Fang et al.,(2006) tarafından gerçekleştirilen, defne meyvesinden meyve suyu üretim prosesinde, berraklaştırma amacı ile 50 g/L jelatin ve 50 g/L bentonit kullanılmış ve renkte iyileşme olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar, Rai et al.,(2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da elde edilmiş ve mosambi (tatlı portakal) meyvesinden meyve suyu üretiminde 2000 mg/ kg jelatin ve 2000 mg/kg bentonit kullanılmış ve renkte iyileşme olduğu görülmüştür.

Yalım-Kaya (2010) tarafından gerçekleştirilen, keçiyoynuzu özütüne aktif karbon, jelatin, kizelzol ve bentonit, birlikte ve sırası ile 50, 20, 0,024, 2 mg durultma yardımcı maddesi/mL özüt eklendiğinde özütün kuru maddesi % 13.40 ± 1.03 , suda çözünür kuru maddesi % 10.04 ± 0.62 , şeker miktarları % 9.75 ± 2 (% 6.34 ± 1.93 sakaroz, % 2.14 ± 0.62 glikoz, % 1.27 ± 0.35 früktoz), toplam fenolik madde miktarı 23.60 ± 16.00 ppm , kül miktarı % 0.28 ± 0.11 ve Hunter renk değerleri L 15.8 ± 5.33 , a 0.23 ± 0.20 ve b 1.07 ± 1.50 olarak saptanmıştır.

4.2.3 Aktif karbon ile renk giderme

Berraklaştırılan keçiyoynuzu özütlerinin renklerinin giderilmesi amacı ile metot 3.2.1.3 açıklandığı üzere, toz aktif karbon ilave edilerek renksizleştirilme

prosesi uygulanmıştır. Bu proses 5, 10 ve 15⁰Briks konsantrasyona sahip keçiboynuzu özütlerine, 20, 25 ve 30⁰C sıcaklıklarda, 5, 10 ve 15 g/L miktarında ilave edilen toz aktif karbon ile gerçekleştirilmiştir. İşlem uygulanmamış 5, 10 ve 15⁰Briks berrak keçiboynuzu özütleri kontrol grubu olarak ayrılmıştır. Bu proseste, metot 3.2.1.3. bölümünde anlatıldığı gibi çalışılmış ve 27 adet farklı, renk giderimi prosesi uygulanmış örnek elde edilmiştir.

Yalım-Kaya (2010) tarafından yapılan çalışmada, ham meyve suyundan rafine şeker üretimi sırasında renk giderimi için Amberlite 900 ve Amberlite 958 reçinelerini, silika kumu, **aktif karbon** ve diatome toprak ve ayrıca, gözenekli bir polimer olan Amberlit XAD-2, XAD-7 ve XAD-12 adsorblama özelliklerinden dolayı meyve suyunda kullanılabileceği bildirilmiştir.

Toz aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen renksizleştirme aşaması sonrasında gerçekleştirilen suda çözünür kuru madde ve Hunter Lab L*, a* ve b* değerleri Çizelge 4.7’de yer almaktadır.

Çizelge 4.7: Aktif karbon uygulama prosesi sonrası Hunter Lab renk değerleri

Örnek No	°Briks	Sıcaklık (°C)	Aktif Karbon Miktarı (g/L)	L*	a*	b*
1	5	20	5	2.52	-0.46	1.05
2	5	20	10	2.44	-0.47	0.95
3	5	20	15	2.76	-0.17	0.96
4	5	25	5	3.75	-2.02	3.05
5	5	25	10	3.06	-0.39	0.97
6	5	25	15	2.58	-0.08	1.21
7	5	30	5	2.56	-0.8	0.45
8	5	30	10	2.28	-1.03	0.4
9	5	30	15	2.27	-0.6	0.21
10	10	20	5	2.24	-0.17	0.74
11	10	20	10	2.05	-0.29	0.69
12	10	20	15	2.5	-0.47	-0.17
13	10	25	5	2.28	0.16	0.47
14	10	25	10	2.36	0.14	0.55
15	10	25	15	3.41	-0.57	-1.26
16	10	30	5	2.04	-0.82	0.18
17	10	30	10	1.93	-0.46	0.05
18	10	30	15	1.97	-0.5	0.2
19	15	20	5	2.58	-0.53	-0.22
20	15	20	10	2.47	-0.19	-0.02
21	15	20	15	1.94	-0.13	-0.44
22	15	25	5	2.26	-0.48	-0.31
23	15	25	10	2.11	-0.58	-0.38
24	15	25	15	2.25	-0.53	0.03
25	15	30	5	2.45	-0.75	-0.45
26	15	30	10	2.3	-0.74	-0.63
27	15	30	15	2.35	-0.92	-0.39

Çizelge 4.7’de yer alan veriler incelendiğinde toz aktif karbon uygulanmış ürünlerin L (parlaklık) değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum ürünlerde aktif karbonun bulanıklığa ve kalıntıya neden olduğu ve bu kalıntıların da ürünlerde gri-siyah renge neden olduğu görülmüştür (Şekil 4.1). Nitekim L* değeri 0-100 arasında olup, 0 siyahı 100 ise beyazı ifade etmektedir (Özoğlu ve Bayındırlı,2002). Ayrıca aktif karbon uygulanmış olan ürünlerin a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerlerinde de azalış görülmektedir. Nitekim +a* değerleri kırmızılık, -a değerleri yeşilliği, +b* değerleri sarılığı, -b* değerleri maviliği ifade ettiğinden,

a^* ve b^* değerlerinin azalması ürünün renginin açıldığının göstergesidir. Bu durum aktif karbonun renk giderme işlemi amacı ile kullanılabileceğini göstermiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.1: (a) kontrol grubu keçiyoynuzu özütü (b) aktif karbon uygulama prosesinden sonra gri-siyah renk görülmüş keçiyoynuzu özütü

Çizelge 4.7 incelendiğinde, aktif karbon uygulaması sarılık (b^*) değerinde yüksek miktarlarda azalma sağlamıştır. Ancak, çalışmamızda önemli kriterlerden biri olan parlaklık değerinde de yaklaşık %80 oranında azalmaya neden olduğundan bu prosesinin ardından üründe parlaklık düzeyinin artırılabilmesi için iyon değiştirici reçine uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.7’de yer alan L^* , a^* ve b^* değerleri üzerine keçiyoynuzu özütü konsantrasyonu, aktif karbon miktarı ve sıcaklığın nasıl etki ettiğinin anlaşılabilmesi için varyans analizi gerçekleştirilmiştir. L^* , a^* ve b^* değerlerine ait varyans analizi sonuçları sırası ile Ek 4’de görülmektedir.

Ek 4’de yer alan veriler incelendiğinde, L^* değeri üzerine suda çözünür kuru madde ve aktif karbon miktarı önemli etkiye sahipken, sıcaklık istatistiksel anlamda önemli bir etkiye sahip değildir ($p < 0.05$). a^* değeri üzerinde aktif karbon miktarı ve sıcaklık istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahipken, suda çözünür kuru madde içeriğinin önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. b^* değeri için ise hem suda çözünür kuru madde hem de aktif karbon miktarı önemli bir etkiye sahipken, sıcaklığın herhangi bir etkisi bulunmamaktadır ($p < 0.05$).

Aktif karbon uygulamasından sonra örneklerin L^* , a^* ve b^* değerlerinin kontrol gruplarından farklılıkları SPSS 20 paket programı kullanılarak t testi ile

değerlendirilmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları 5, 10 ve 15°Briks keçiboynuzu özütleri için Ek 5’de yer almaktadır.

Ek 5’de yer alan sonuçlar incelendiğinde, 5, 10 ve 15°Briks aktif karbon uygulaması yapılmış keçiboynuzu örneklerinin L^* , a^* ve b^* değerlerinin hepsi istatistiksel olarak kontrol grubunda yer alan 5, 10 ve 15°Briks keçiboynuzu örneklerinin L^* , a^* ve b^* değerlerinden farklıdır ($p<0.05$).

Aktif karbon kullanımı keçiboynuzu özütlerinde renk giderimini sağlamış, ancak ürünlerde bulanıklığa ve kalıntıya neden olmuştur. Bu kalıntı keçiboynuzu özütlerinde kıvamlı bir yapıya neden olmakta, yani ürünün kalitesini etkilemektedir. Bu nedenle Hunter Lab renk ölçümleri gerçekleştirilen keçiboynuzu özütleri, aktif karbon kalıntısının kalite kaybına neden olmaması ve safsızlıkların giderilmesi amacı ile bekletilmeden, iyon değiştirici reçine uygulamasına tabi tutulmuştur.

Kolukısa vd.,(1990) tarafından gerçekleştirilen aktif kömürün renk kontrolü amacı ile elma suyu konsantresi üretiminde kullanımı amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, 12 briks elma suyuna 100, 250, 375, 500, 675, 750 ve 875 mg/100 ml düzeyinde aktif kömür ilave edilmiş ve her örnek grubu sabit süre(10 dk.) karıştırılmıştır. Örneklerin 440 nm’de transmittans (%geçirgenlik) değerleri okunmuştur. Kullanılan aktif karbon miktarı arttıkça örneklerin transmittans değerlerinin kontrol grubuna oranla arttığı görülmüştür.

Çoklar (2007) tarafından gerçekleştirilen aktif kömür uygulamasının ticari elma suyu konsantresindeki hidroksimetikfurfural ve toplam fenolik madde düzeyi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, 12°briks elma suyuna toz aktif kömür 22, 30, 40 ve 50°C’de her sıcaklık için 0.5-1.0- 3.0 g/L konsantrasyonlarda 5, 15 ve 30 dk. süre ile uygulanmıştır. Aktif kömür uygulamasının L^* , a^* ve b^* değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu, ve aktif kömür uygulamasının elma suyunun parlaklık (L^*) düzeyinde, kırmızılık(a^*) ve sarılık(b^*) düzeyinde azalmaya neden olduğu görülmektedir.

Laksameethanasan et al.,(2012) tarafından gerçekleştirilen, şeker pancarı suyunun şurup üretimi amacı ile berraklaştırılması amacı ile kireç, bentonit ve aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon pH 7’de ve %0.1, 0.2 ve 0.3 (w/w) oranında,

%3'lük bentonit ile birlikte kullanıldığında bulanıklık seviyesinde ve renk değerlerinde azalma görülmüştür.

4.2.4 İyon değıştirici reçine ile safsızlık giderme ile bulgular

Elde edilen 27 farklı renk giderme prosesi uygulanmış keçiboynuzu özütlerinde 4.2.3 bölümünde anlatıldığı gibi, aktif karbonun neden olduğu problemlerin giderilmesi ve özütte yer alan iyonik maddelerin giderilip saflığının artırılması amacı ile her bir özüte iyon değıştirici reçine uygulaması yapılmıştır. Bu amaçlarla özütlere 25 g Dowex^R marathon MR-3/ 100 ml özüt olacak şekilde reçine ilave edilmiş ve kesikli sistemde oda koşullarında manyetik karıştırmacıda sabit karıştırma hızında 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen özütler mavi bant filtre kağıdı ile vakum filtrasyona tabi tutulduktan sonra analizler gerçekleştirilmiştir (Yalım-Kaya,2010).

İyon değıştirici uygulanmış keçiboynuzu özütlerinde pH ve titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, Hunter Lab renk (L*, a*, b*) değerleri, kül ve mineral madde tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ilişkin bulgular Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da yer almaktadır.

Çizelge 4.8: Glikoz, fruktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde değerleri

Örnek No	°Briks	Sıcaklık (°C)	Aktif Karbon Miktarı (g/L)	Glikoz (g/100 ml)	Fruktoz (g/100 ml)	Sakkaroz (g/100 ml)	Toplam Fenolik Miktarı (mg/100 ml)
1	5	20	5	1.83	0.98	1.90	4.14
2	5	20	10	1.81	0.92	1.96	2.47
3	5	20	15	1.88	0.89	1.94	1.14
4	5	25	5	1.84	0.86	1.93	6.87
5	5	25	10	1.87	0.86	1.97	5.39
6	5	25	15	1.82	0.81	1.92	3.80
7	5	30	5	3.30	1.64	1.50	19.50
8	5	30	10	3.30	1.57	1.46	15.41
9	5	30	15	3.43	1.75	1.64	6.23
10	10	20	5	3.21	1.57	3.21	25.46
11	10	20	10	3.23	1.60	3.21	25.23
12	10	20	15	3.19	1.61	3.04	23.81
13	10	25	5	3.17	1.50	3.02	27.00
14	10	25	10	3.10	1.45	3.03	24.59
15	10	25	15	3.12	1.42	3.01	21.80
16	10	30	5	4.66	2.04	2.92	30.70
17	10	30	10	5.05	2.05	2.93	28.34
18	10	30	15	5.18	2.07	2.85	27.49
19	15	20	5	4.99	2.48	5.44	45.74
20	15	20	10	4.81	2.35	4.82	41.86
21	15	20	15	4.84	2.40	4.82	31.04
22	15	25	5	4.79	2.41	4.56	48.10
23	15	25	10	4.75	2.26	4.53	47.44
24	15	25	15	4.66	2.18	4.55	46.21
25	15	30	5	4.69	2.13	4.52	50.70
26	15	30	10	6.99	3.07	4.38	49.66
27	15	30	15	7.57	3.08	4.39	48.47

Çizelge 4.9: pH, titrasyon asitliği, Hunter Lab renk (L*, a*, b*) değerleri

Örnek No	°Briks	Sıcaklık (°C)	Aktif Karbon Miktarı (g/L)	pH	Titrasyon Asitliği (%) (tartarik cinsinden)	L*	a*	b*
1	5	20	5	4.17	0.47	11.16	-0.52	-0.09
2	5	20	10	4.13	0.47	11.11	-0.41	-0.43
3	5	20	15	3.89	0.48	10.85	-0.32	-0.49
4	5	25	5	4.67	0.44	12.61	-0.35	-0.36
5	5	25	10	4.79	0.44	12.56	-0.33	-0.38
6	5	25	15	4.85	0.43	12.48	-0.35	-0.36
7	5	30	5	4.05	0.51	10.68	-0.8	-4.84
8	5	30	10	4.71	0.40	10.72	-1.57	-3.62
9	5	30	15	4.84	0.39	10.78	-0.23	-2.78
10	10	20	5	4.70	0.41	10.39	-1.46	-1.63
11	10	20	10	4.32	0.44	10.45	-1.34	1.5
12	10	20	15	4.31	0.44	10.79	-1.85	-3.26
13	10	25	5	4.43	0.45	12.68	-2.52	-4.02
14	10	25	10	4.39	0.44	12.61	-2.51	-4.16
15	10	25	15	4.54	0.44	12.27	-2.46	-2.26
16	10	30	5	4.71	0.40	11.63	-1.36	1.15
17	10	30	10	4.70	0.41	11.6	-0.87	-0.9
18	10	30	15	4.79	0.40	11.49	-0.69	-1.12
19	15	20	5	4.27	0.44	16.71	-2.33	-3.34
20	15	20	10	4.24	0.44	16.6	-2.27	-2.99
21	15	20	15	4.17	0.44	16.13	-1.01	1.56
22	15	25	5	4.18	0.44	15.9	-1.33	1.73
23	15	25	10	4.20	0.45	14.7	-1.37	1.56
24	15	25	15	4.23	0.43	14.2	-1.4	1.47
25	15	30	5	4.59	0.41	14.2	-1.45	2.8
26	15	30	10	4.65	0.42	13.89	-1.51	3.27
27	15	30	15	4.83	0.41	13.2	-1.43	3.22

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da yer alan veriler ile SPSS 20 paket programı ile istatistiksel analiz gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da yer alan verilerin üzerine, briks, aktif karbon miktarı ve sıcaklığın etkisinin belirlenebilmesi amacı ile tek tek yönlü ANOVA yapılmıştır ve ANOVA tablosu Ek 6’da yer almaktadır ($p<0.05$).

Ek 6’da yer alan varyans analizi tablosu incelendiğinde, briks glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, L*, a* ve b* değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahipken, titrasyon asitliği ve pH değeri üzerinde briksin önemli bir etkisi bulunmamaktadır ($p<0.05$).

Aktif karbon miktarının pH, titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik ve renk değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisi olmamaktadır ($p < 0.05$). Sıcaklık, pH ve titrasyon asitliği üzerinde önemli bir etkiye sahipken, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, L^* , a^* ve b^* değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir ($p < 0.05$).

Çizelge 4.10: Kül ve mineral madde miktarları

Örnek No	°Briks	Sıcaklık (°C)	Aktif Karbon Miktarı (g/L)	Kül (%)	Mineral Madde Miktarlar (mg/100 g)					
					Na	K	Fe	Mg	Zn	Ca
1	5	20	5	0.046	2.93	49.64	0.25	32.19	0.72	220.43
2	5	20	10	0.031	3.09	49.61	0.25	31.83	0.79	224.43
3	5	20	15	0.027	3.14	22.57	0.20	30.07	0.87	225.43
4	5	25	5	0.043	2.97	69.36	0.24	34.50	0.91	201.29
5	5	25	10	0.073	3.93	45.97	0.27	30.39	0.64	193.29
6	5	25	15	0.093	3.51	39.38	0.31	28.30	0.49	203.29
7	5	30	5	0.097	3.51	105.04	0.19	44.86	0.77	210.86
8	5	30	10	0.095	3.47	99.61	0.18	38.65	0.67	239.57
9	5	30	15	0.094	2.81	98.08	0.17	42.65	0.42	214.57
10	10	20	5	0.054	4.01	237.02	0.29	92.29	0.51	140.43
11	10	20	10	0.058	3.83	236.75	0.28	87.78	0.62	142.14
12	10	20	15	0.054	3.56	266.19	0.23	84.22	0.65	154.43
13	10	25	5	0.049	3.66	376.05	0.22	86.68	0.34	179.57
14	10	25	10	0.057	3.62	367.36	0.26	81.76	0.37	170.29
15	10	25	15	0.066	3.55	376.05	0.21	79.56	0.36	168.71
16	10	30	5	0.065	3.62	397.33	0.21	99.08	0.62	168.00
17	10	30	10	0.064	3.61	393.76	0.21	90.27	0.38	168.29
18	10	30	15	0.064	3.58	391.58	0.20	89.14	0.44	166.86
19	15	20	5	0.073	4.45	329.11	0.39	92.45	0.78	169.86
20	15	20	10	0.07	2.97	325.90	0.32	87.78	0.72	164.00
21	15	20	15	0.075	2.38	313.28	0.36	84.22	0.64	178.14
22	15	25	5	0.069	4.27	362.86	0.31	86.68	0.55	170.29
23	15	25	10	0.071	3.82	359.83	0.35	81.76	0.48	156.00
24	15	25	15	0.076	3.38	357.73	0.32	79.56	0.36	171.43
25	15	30	5	0.074	4.19	428.63	0.39	99.08	0.54	128.29
26	15	30	10	0.075	1.84	418.56	0.40	90.27	0.48	160.86
27	15	30	15	0.071	1.59	410.04	0.36	89.14	0.39	175.71

Çizelge 4.10’da yer alan veriler ile SPSS 20 paket programı ile istatistiksel analiz gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10’da yer alan verilerin üzerine, briks, aktif karbon miktarı ve sıcaklığın etkisinin belirlenebilmesi amacı ile tek tek yönlü ANOVA yapılmıştır ve ANOVA tablosu Çizelge Ek 7’de yer almaktadır ($p < 0.05$).

Ek 7’de yer alan varyans analizi tablosu incelendiğinde briks, kül ve tabloda yer alan tüm mineraller (K, Ca, Mg, Na, Fe, Zn) üzerinde önemli düzeyde etkiye sahiptir ($p<0.05$). Buna karşın, aktif karbon miktarı ve sıcaklık kül ve tüm mineraller üzerinde önemli düzeyde etkiye sahip değildir ($p<0.05$).

İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra örneklerin L^* , a^* ve b^* değerlerinin kontrol gruplarından farklılıkları SPSS 20 paket programı kullanılarak t testi ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları 5, 10 ve 15⁰Briks keçiboynuzu özütleri için Ek 8’de yer almaktadır.

Ek 8’de yer alan sonuçlar incelendiğinde, 5, 10 ve 15⁰Briks iyon değiştirici reçine uygulaması yapılmış keçiboynuzu özütü örneklerinin L^* , a^* ve b^* değerlerinin hepsi istatistiksel olarak kontrol grubunda yer alan 5, 10 ve 15⁰Briks keçiboynuzu özütü örneklerinin L^* , a^* ve b^* değerlerinden farklıdır ($p<0.05$).

Petit ve Pinilla (1994) tarafından keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi saflaştırılması amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, saflaştırma basamağı için 3 kolon içeren sürekli sistem kullanılmış ve sürekli sistem öncesi kesikli olarak kireç sütü ile muamele edilmiştir. 3 kolonlu sistemde yer alan adsorban maddeler, aktif karbon, Amberlite IR-120(H^+) iyon değiştirici reçine ve Amberlite IRA 402 (Cl^-) iyon değiştirici reçinedir. Saflaştırılmış keçiboynuzu şurubu konsantre edilmiş ve analizler gerçekleştirilmiştir. Glikoz miktarı 55 g/kg, früktoz miktarı 46 g/kg, sakkaroz 478 g/kg, briksi 62.3, kül 9.1 g/kg olarak tespit edilmiştir.

Yalım-Kaya (2010) tarafından gerçekleştirilen doktora tezinde, keçiboynuzundan yüksek saflıkta şeker şurubu üretiminde şurubun saflığının artırılması amacı ile, 1 mililitre şerbete 0-1 g iyon değiştirici reçine uygulaması yapıldıktan sonra analizler gerçekleştirilmiştir. Keçiboynuzu şurubunda sakkaroz % 73.62±4.01, glikoz %14.58±0.71, früktoz %9.06±0.45, toplam polifenol 5.75±5.67 ppm, kül % 0.03±0.01, L 92.1±3.97, a -0.3±0.48, b 1.9±0.65 olarak tespit edilmiştir.

Çoklar ve Akbulut (2012) tarafından aktif karbon , Amberlite® XAD-16 ve Dowex® 50Wx8-100 iyon değiştirici reçinelerinin üzüm pekmezinin mineral madde içeriği üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen çalışmada, aktif karbon uygulamasının üzüm sularının mineral madde içeriğini önemli düzeyde etkilemediği belirlenmiştir. Dowex® 50Wx8-100 iyon değiştirici reçine, kalsiyum

miktarında % 47.21 azalma, Amberlite XAD-16 iyon değiştirici reçine ile kükürt miktarında % 6.11 azalma olduğu tespit edilmiştir.

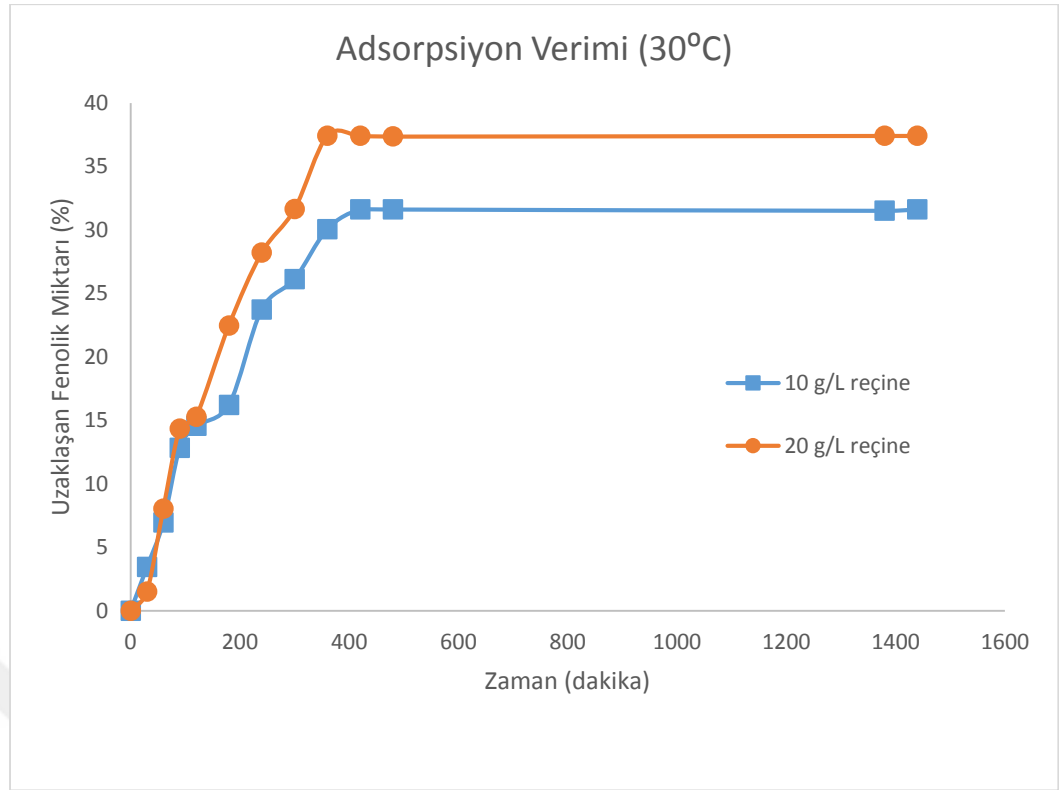
4.3 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Metod 3.2.1.2 bölümünde anlatılan yönteme göre elde edilen berrak keçiboynuzu özütü ile geręekleřtirilen adsorpsiyon prosesine ait, adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon termodinamiği sonuçları bu bölümde verilmektedir. Berrak keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanmıştır. Bu prosesin pseudo-birinci dereceden ve pseudo-ikinci dereceden hız sabitleri hesaplanmıştır. Por difüzyon modeline göre adsorpsiyon mekanizması belirlenmiş ve adsorpsiyon termodinamiği hesaplanmıştır.

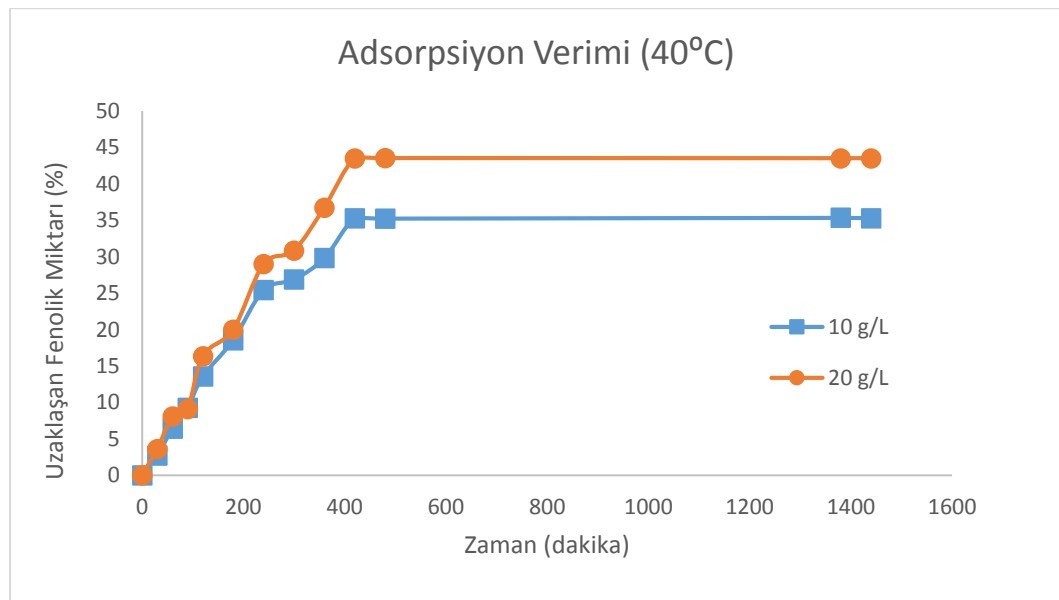
4.3.1 Adsorpsiyon verimi

Bir katı-sıvı sisteminde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır (<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, Erişim Tarihi: 11.05.2017). Adsorpsiyon verimi sistemin dengeye ulaşıp ulaşmadığı hakkında bilgi sağlamaktadır.

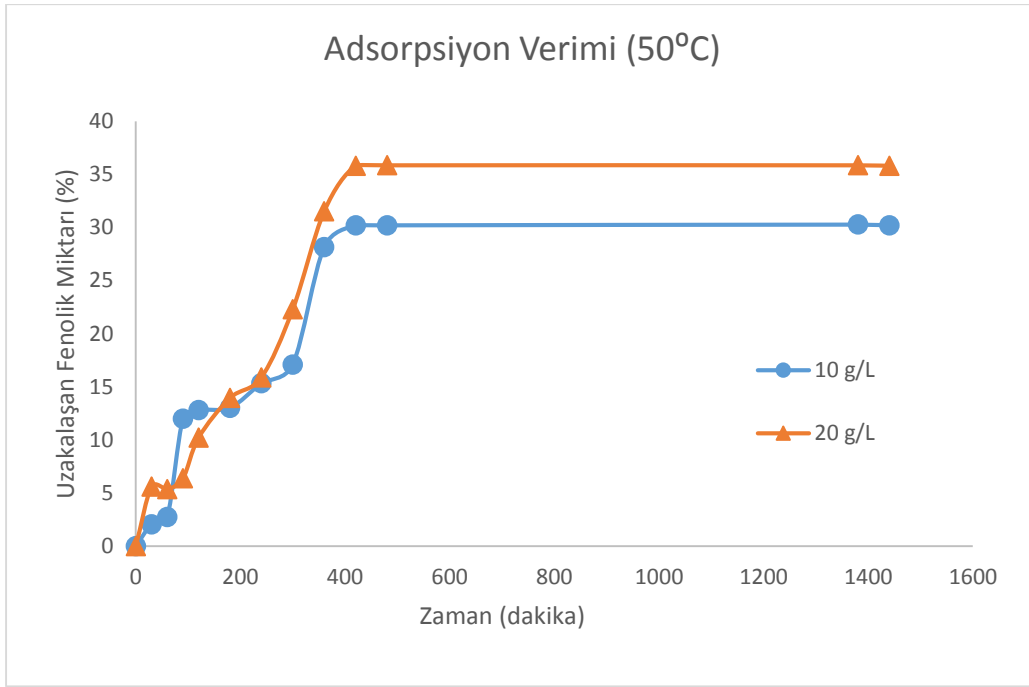
10 °Briks berrak keçiboynuzu özütü ile 30, 40 ve 50°C sıcaklıkta, 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonları kullanılarak geręekleřtirilen, fenolik bileşiklerin uzaklaştırılma yüzdelerine ait verim hesaplamaları yapılmıştır. Sıcaklık bazında çizilen verim grafikleri şekil 4.2, şekil 4.3 ve şekil 4.4'te ve Ek 9'da verilmiştir.



Şekil 4.2: 30°C sıcaklıkta 10⁰Briks keçiyoynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği



Şekil 4.3: 40°C sıcaklıkta 10⁰Briks keçiyoynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği



Şekil 4.4: 50°C sıcaklıkta 10⁰Briks keçiboynuzu özütünde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği

Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de ve Ek 9'da yer alan veriler incelendiğinde, her iki reçine konsantrasyonu için de (10 g/L ve 20 g/L), 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilen proste 180. dakikaya kadar olan kısmında, 40°C sıcaklıkta gerçekleşen proste 240. dakikaya kadar olan kısmında fenolik maddelerin uzaklaşma hızının aynı olduğu görülmektedir. 30°C sıcaklık için 180. dakika ile 420. dakika arasında, 40°C sıcaklık için ise 240. dakika ile 420. dakika arasında uzaklaşma hızlarında azalma olduğu ve her iki sıcaklık için de 420. dakikadan sonra ise, herhangi bir uzaklaşma olmadığı görülmektedir.

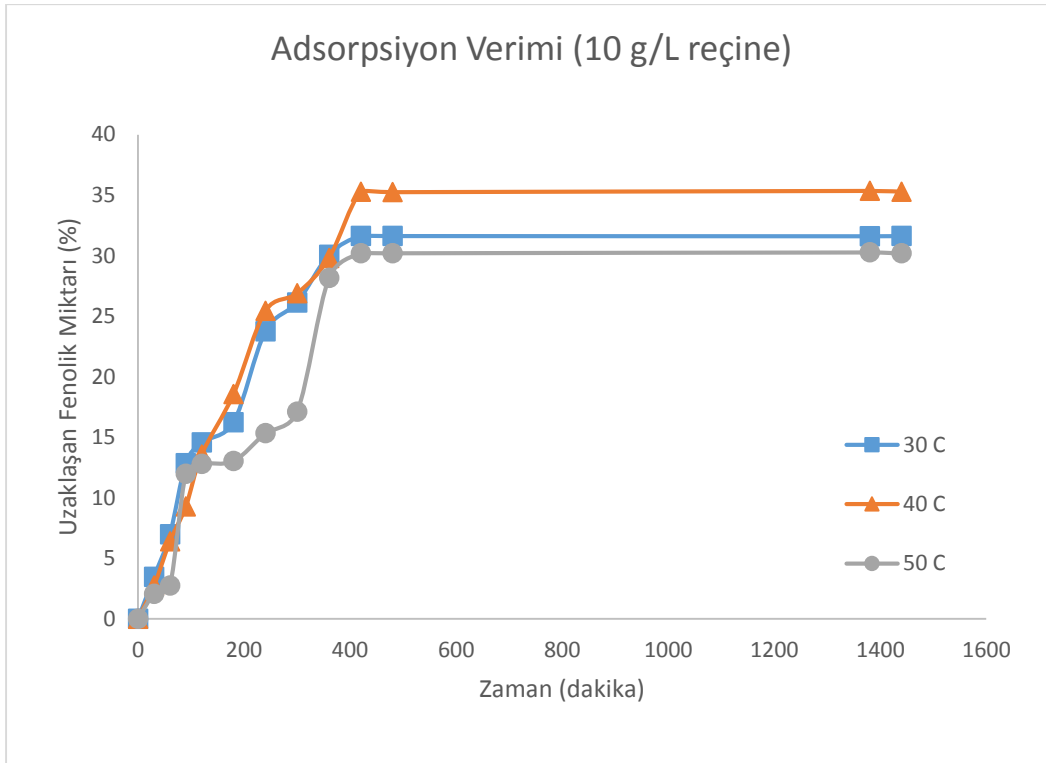
50°C sıcaklıkta gerçekleştirilen proste ise 240. dakikaya kadar olan kısmında fenolik maddelerin uzaklaşma hızının daha yüksek olduğu, ancak konsantrasyonlara göre değerlendirildiğinde dalgalı bir grafik gösterdiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta 240. dakika ile 420. dakika arasında ise her iki reçine konsantrasyonu için de uzaklaşma hızında azalma olduğu ve 420. dakikadan sonra herhangi bir uzaklaşma olmadığı görülmektedir.

Her üç proses sıcaklığında da, reçine konsantrasyonunun da adsorpsiyon prosesinin verimi üzerine etkisi olduğu görülmektedir. 30°C sıcaklık için, ilk üç saatlik periyotta, 40°C sıcaklık için ise, ilk 4 saatlik periyotta adsorpsiyon prosesinde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonlarının her ikisinde de yaklaşık olarak aynı verim elde edilmesine rağmen, bu sürelerden sonra 420. dakikaya kadar 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanıldığı zaman fenolik bileşiklerin uzaklaştırılma yüzdelerinin 10 g/L reçine konsantrasyonuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

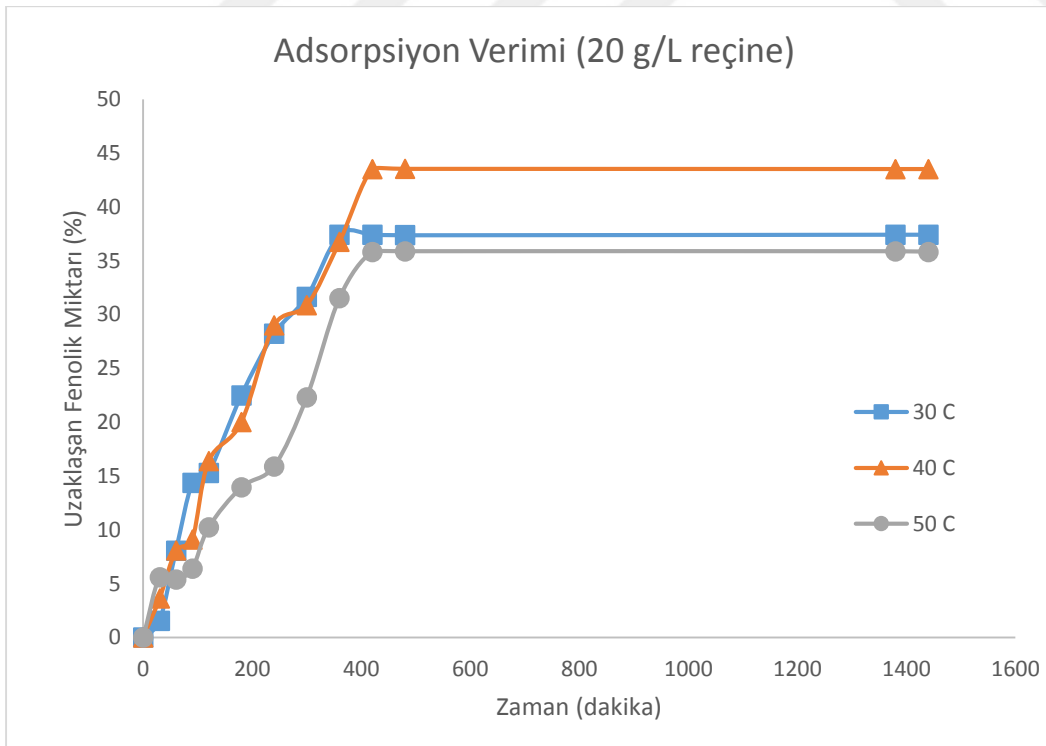
50°C sıcaklıkta ise ilk dört saatlik periyotta reçine konsantrasyonuna bağlı dalgalanmalar görülse bile, 240. dakika ile 420. dakika arasında 20 g/L reçine konsantrasyonunun ile elde edilen verimin 10 g/L reçine konsantrasyonu ile elde edilen verime göre daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda adsorbanın temas yüzeyi yüksek konsantrasyonlara göre az olduğundan tutabileceği fenolik bileşik miktarı sınırlıdır.

Elde edilen tüm veriler incelendiğinde prosesin 420. dakikada dengeye ulaştığı ve bu noktadan sonra uzaklaşan fenolik miktarında herhangi bir değişiklik olmadığı ve verimin sabit kaldığı görülmektedir. Ayrıca, dengeye gelme süresinin sıcaklık ve reçine konsantrasyondan etkilenmediği yorumu da yapılabilir. Özcan vd.(2004), tarafından gerçekleştirilen çalışmada da dengeye gelme süresinin sıcaklık ve reçine konsantrasyonundan etkilenmediği görülmektedir.

Reçine konsantrasyonu sabit tutulup sıcaklık değişken kabul edildiğinde reçine konsantrasyonu bazında çizilen, fenolik bileşiklerin keçi boynuzu özütünden adsorpsiyonu verim grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da yer almaktadır.



Şekil 4.5: 10 g/L reçine konsantrasyonu ile 10⁰Briks keçiyoynuzu özütünde 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği



Şekil 4.6: 20 g/L reçine konsantrasyonu ile 10⁰Briks keçiyoynuzu özütünde 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi verimi grafiği

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da yer alan veriler incelendiğinde, her iki reçine konsantasyonu için de, 30°C ve 40°C sıcaklıkta fenolik bileşiklerin uzaklaşma hızlarının denge noktasına kadar aynı, ancak uzaklaşma miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. Denge noktasına ulaşıldığında, 40°C sıcaklıkta uzaklaşan fenolik miktarı 30°C sıcaklıkta uzaklaşan fenolik miktarından daha fazladır.

50°C sıcaklıkta ise uzaklaşma miktarı ve hızı diğer sıcaklıklara göre daha düşüktür. Sıcaklık yükseldikçe verimin ve hızın azalması prosesin ekzotermik olarak gerçekleştiğinin bir göstergesi kabul edilebilir.

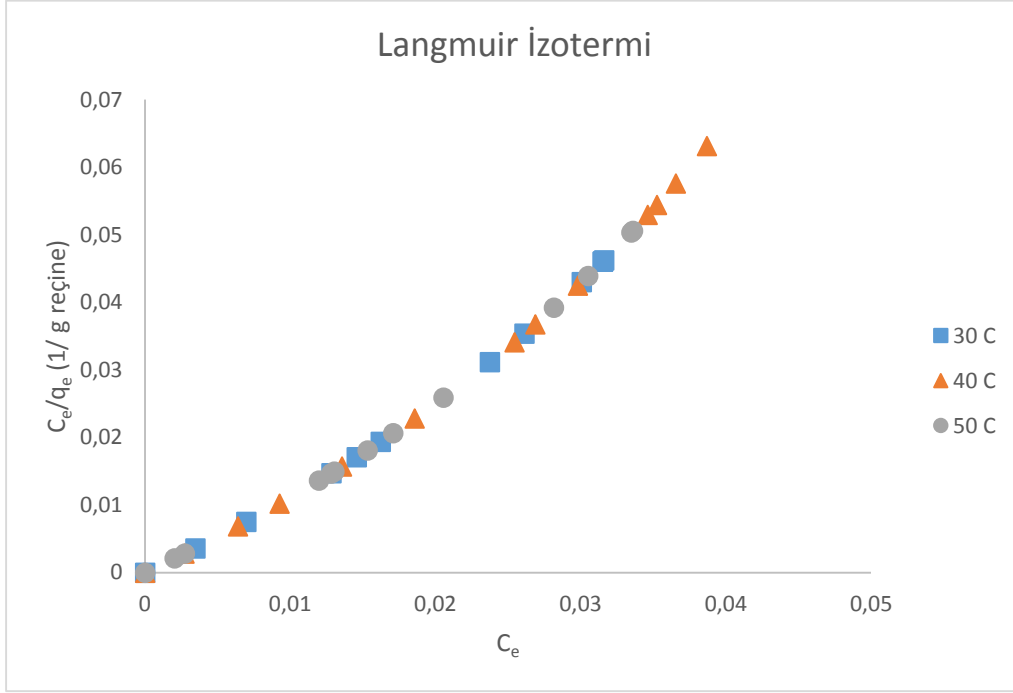
Sıcaklık ve reçine konsantrasyonu değiştikçe, fenolik bileşenlerin keçiyoynuzu özütünden uzaklaşma miktarlarının ve hızın da değişmesi, bu prosesin sıcaklığa ve reçine konsantrasyonuna bağlı bir proses olduğunu göstermektedir.

Adsorban reçine ile ponkan mandalinasından limonin uzaklaştırılması amacı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi incelendiğinde, adsorpsiyonun ilk üç saatlik süresi içerisinde limonin uzaklaştırma hızının yüksek olduğu ve 3. saat ile adsorpsiyon prosesinin dengeye geldiği 24. saate kadar uzaklaştırma hızının giderek azaldığı vurgulanmıştır. Reçine konsantrasyonunun da adsorpsiyon verimi üzerine etkisi bulunduğu vurgulanmış ve reçine konsantrasyonu arttıkça limonin uzaklaştırılma yüzdesinin arttığı söylenmiştir. %95’lik uzaklaştırma yüzdesi ile en yüksek verim 0.50 g/50 ml ponkan suyu miktarında kullanılan LX920 reçine ile elde edilmiştir (Liu and Gao,2015).

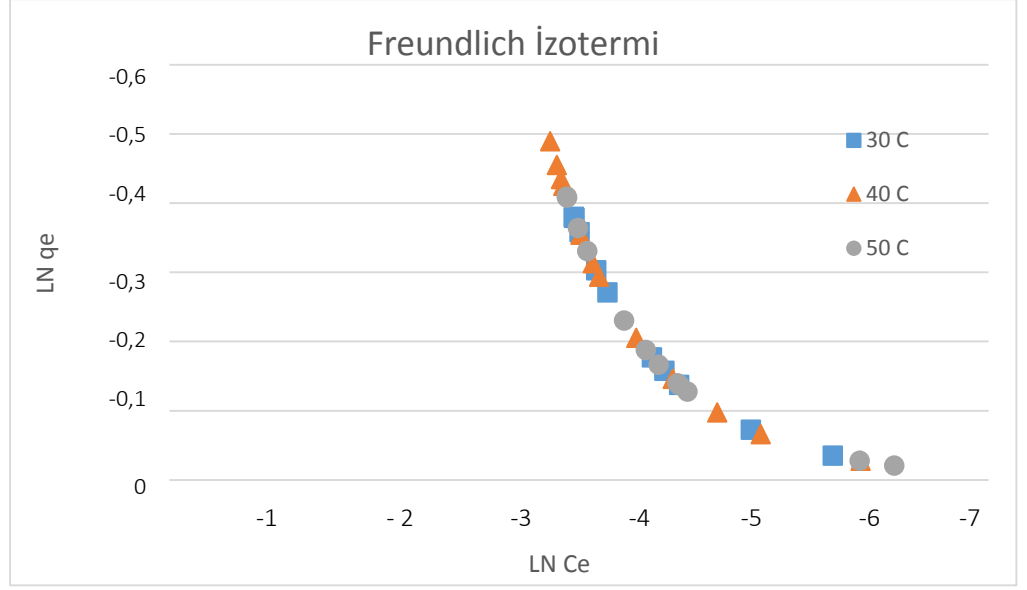
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesinin verimi üzerine etkisinin belirlendiği bir çalışmada ise, sulu çözeltilerden sodyum-bentonit adsorbanı ile asit-mavisi 193 boyasının adsorpsiyonu prosesinde 20, 30, 40, 50, 60°C sıcaklıklarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, asit mavisi 193 boyasında en fazla uzaklaşmayı sağlayan sıcaklık 20°C, en az uzaklaşmayı sağlayan sıcaklık ise 60°C olarak bulunmuş ve prosesin sıcaklığa bağımlı bir proses olduğu sonucuna varılmıştır (Özcan vd., 2004).

4.3.2 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorban reçine (Dowex Marathom MR-3) ile 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda, 10⁹Briks keçiyoynuzu özütünde yer alan fenolik bileşiklerin adsorplanması deneylerinin sonucunda elde edilen denge absorbans değerleri ile izotermeler çizilmiştir. Bu izotermeler gıda sistemlerinde en çok kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Ek 10'da Langmuir ve Freundlich izotermelerine ait grafikler ve bu grafiklerin çizilmesinde yararlanılan bulgular yer almaktadır. Bu grafiklerden elde edilen model katsayıları ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.7 : Adsorpsiyon prosesine ait Langmuir izotermi modeli



Şekil 4.8: Adsorpsiyon prosesine ait Freundlich izotermi modeli

Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinde K_L , q_e , n ve K_F şeklinde katsayılar yer almaktadır.

K_L ve K_f : adsorbat için adsorbanın kapasitesiyle ilgilidir ve genellikle sıcaklığa bağlıdır.

n : adsorpsiyon yüzeyinin enerji olarak heterojen olduğunu karakterize eden bir parametredir. n değeri arttıkça izoterm doğrusallıktan sapmaktadır.

q_e : değeri ise denge anındaki birim adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine) olarak ifade edilmektedir (Do,1998).

Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerine göre grafikten hesaplanan model katsayıları ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.11’de yer almaktadır.

Çizelge 4.11: İzotermelerin model ve korelasyon katsayıları

İzoterm Çeşidi	Model Katsayıları	Korelasyon Katsayısı (R ²)
Langmuir İzotermi		
30 °C	q _e =0.62 (1/ g reçine)	0.990
	K _L = 5.16	
40 °C	q _e = 0.66 (1/ g reçine)	0.985
	K _L = 5.22	
50 °C	q _e = 0.65 (1/ g reçine)	0,986
	K _L = 5.06	
Freundlich İzotermi		
30 °C	n= 5.76	0,899
	K _f =2.43 (1/ g reçine)	
40 °C	n= 5.49	0,868
	K _f =2.57 (1/ g reçine)	
50 °C	n= 7.45	0.805
	K _f =2.19 (1/ g reçine)	

Çizelge 4.11’de yer alan veriler incelendiğinde tüm sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Nitekim, Langmuir modelinin korelasyon katsayıları 30, 40, 50°C sıcaklıklarda sırası ile 0.990, 0.985, 0.986 iken, Freundlich modelinin korelasyon katsayıları 30, 40, 50°C sıcaklıklarda sırası ile 0.899, 0.868, 0.805 olarak tespit edilmiştir.

Langmuir izoterm modeli, absorplanan maddenin absorban yüzeyine bir molekül kalınlığında yani tek tabaka halinde tutunduğu adsorpsiyon modelini ifade etmektedir. Ayrıca, yüzeyde bağlanmanın homojen olduğu varsayımını benimser. Bu homojen yüzey denge anına kadar absorplanan madde tarafından doldurulur (<http://biyokure.org/adsorpsiyon-izotermeleri/6499/> ,Erişim tarihi:01.06.2017). Bu da keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin Dowex Marathon MR-3 reçine ile adsorplanması olayının yüzeyde, homojen ve tek tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.11’de yer alan modelin katsayıları 30°C sıcaklık için q_e 0.62 (1/ g reçine) ve K_L 5.16, 40°C sıcaklık için q_e 0.66 (1/ g reçine) ve K_L 5.2 ve 50°C

sıcaklık için q_e 0.65 (1/ g reçine) ve K_L 5.06'dır. 40°C sıcaklıkta, denge anında reçinenin absorplayabileceği maksimum adsorbant miktarı ve kapasitesi ile ilgili olan denge sabiti değeri diğer sıcaklıklarda elde edilen değerlere göre daha yüksektir. Yani, keçiboynuzu özütünden Dowex Marathon MR-3 reçine ile 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin adsorplayabileceği fenolik madde miktarının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

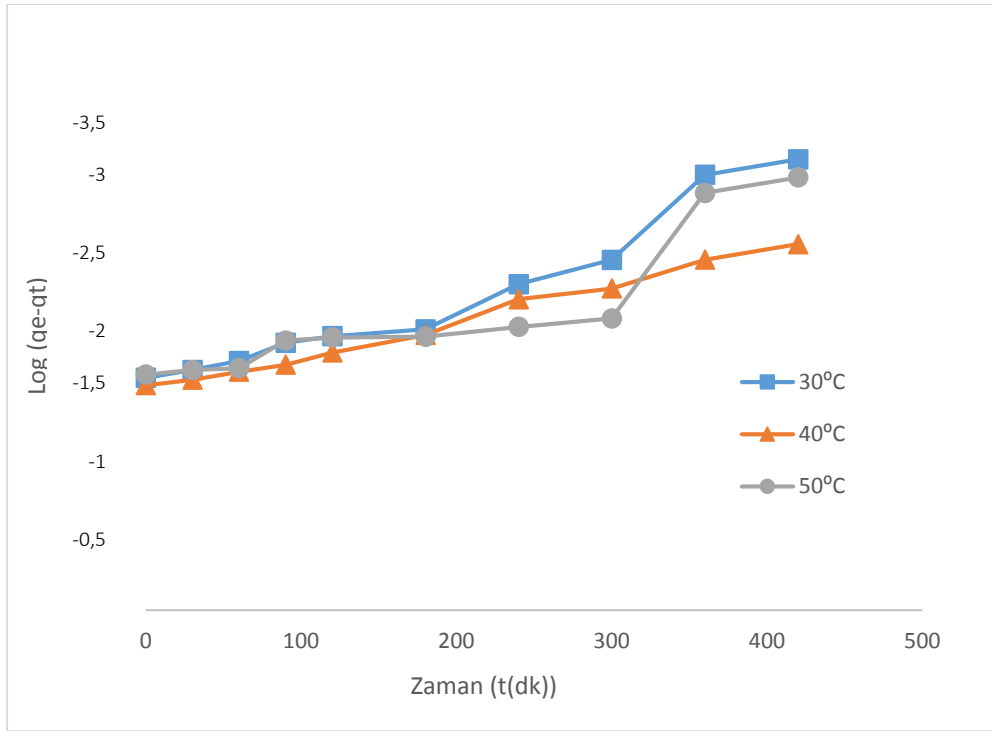
Elma suyu ile gerçekleştirilen bir çalışmada ise, elma suyunda yer alan esmer renkli bileşiklerin Dowex S112 adsorban reçine ile uzaklaştırılma prosesinin denge ve kinetik incelemelerinin yapıldığı bir çalışmada ise, farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60, 80°C) esmer renkli bileşiklerin reçine üzerine adsorpsiyon prosesinin yüksek R^2 değerleri nedeni ile Langmuir izotermi ile ifade edildiği belirtilmiş ve 80°C sıcaklıkta en yüksek maksimum adsorplama kapasitesi ve denge sabiti değerleri elde edilmiştir (Gökmen ve Serpen,2002).

4.3.3 Adsorpsiyon kinetiği

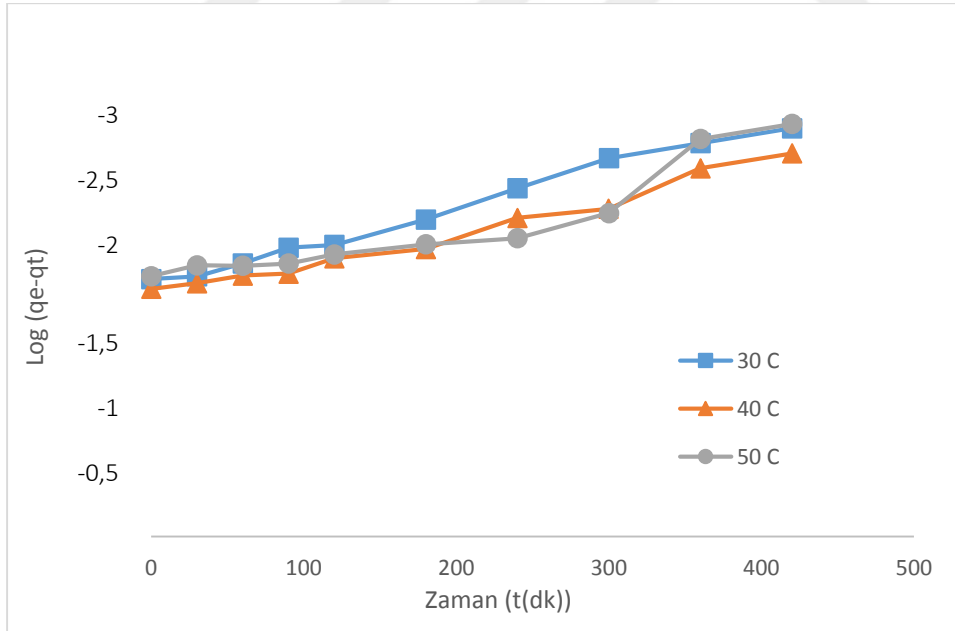
Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon verimini etkileyen, fenolik bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorpsiyon hızını tanımlayan önemli bir özelliktir. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon mekanizmasının da anlaşılmasına yardımcı olmaktadır (Alyüz ve Veli,2009).

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, 10 °Briks berrak keçiboynuzu özütü ile 30, 40, 50°C sıcaklıkta, 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir.

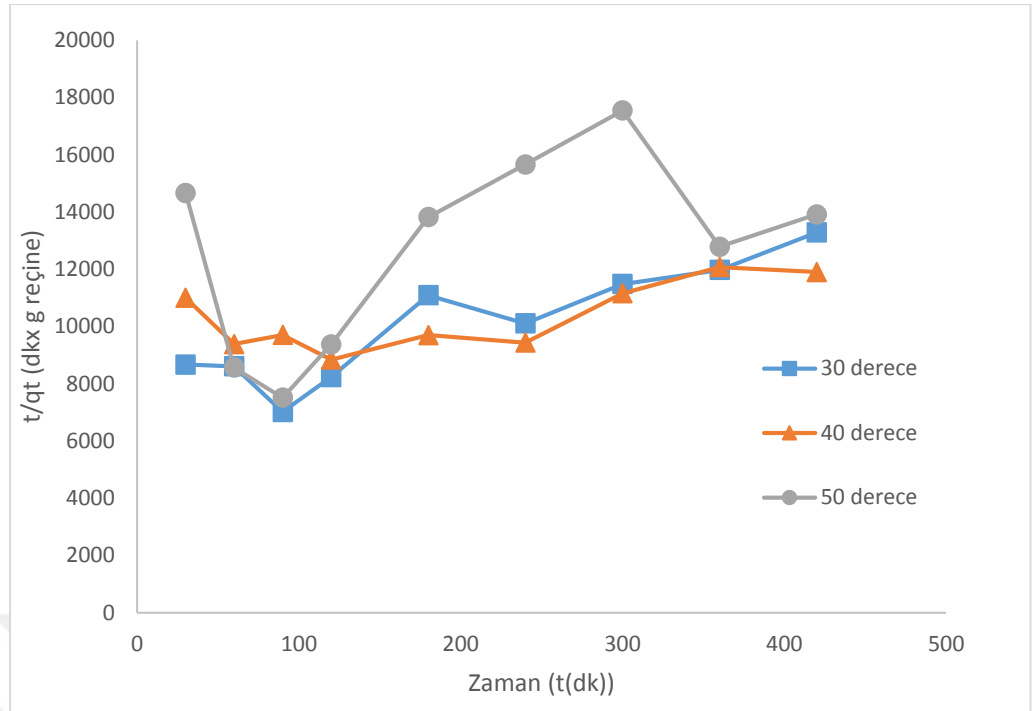
Sabit brikste (10°Briks), farklı sıcaklıklarda ve farklı reçine konsantrasyonlarında incelenen pseudo-birinci dereceden kinetik model ve pseudo-ikinci dereceden kinetik model verileri Ek 11'de, bu verilere ile çizilen model grafikleri Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de ve bu grafiklerden elde edilen katsayılar ise Çizelge 4.12 yer almaktadır.



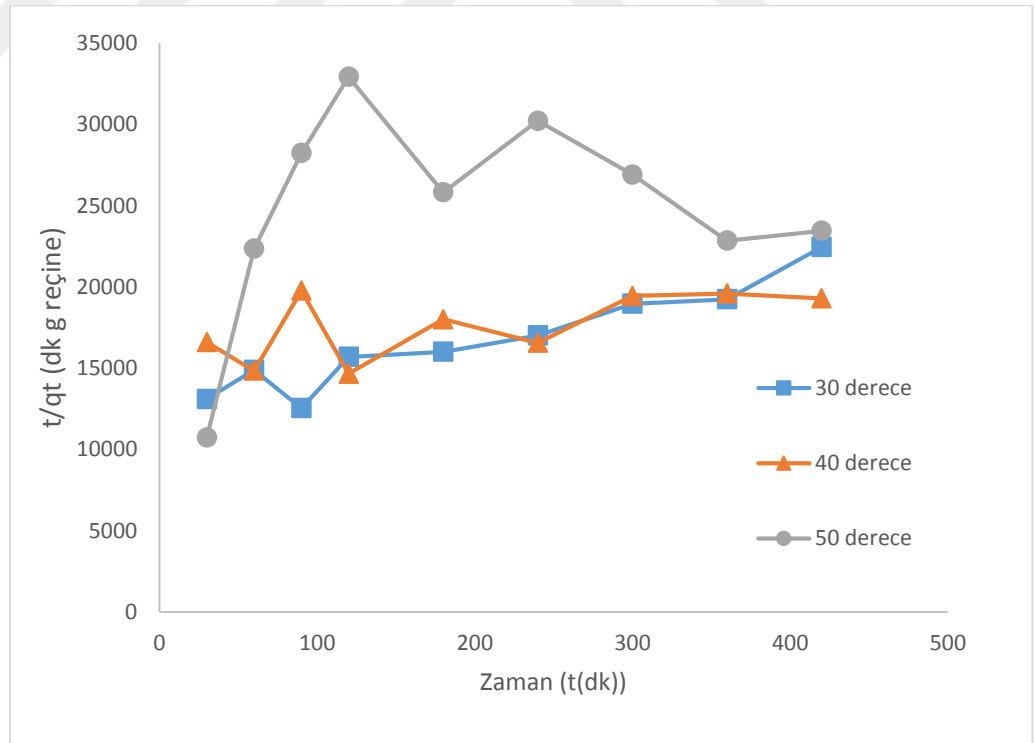
Şekil 4.9: 10 g/L reçine kullanılarak 10°Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.10: 20 g/L reçine kullanılarak 10°Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-birinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.11: 10 g/L reçine kullanılarak 10°Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.12: 20 g/L reçine kullanılarak 10°Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşik adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci dereceden kinetik model grafiği

Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilen kinetik modellere ait grafiklerin eğiminden ve y eksenini ile kesişimlerinden pseudo-birinci dereceden hız sabiti (k_1), pseudo-ikinci dereceden hız sabiti(k_2) ve denge verileri(q_e) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 12’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12: Fenolik bileşiklerin farklı sıcaklık ve farklı reçine miktarlarındaki adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçları

		Pseudo 1.derece				Pseudo 2.derece			
Sıcaklık	Reçine miktarı (g/L)	q_e deneysel (1/ g reçine)	k_1 (1/dk)	q_e hesaplanan (1/ greçine)	R^2	q_e deneysel (1/g reçine)	k_2 (1/dk)	q_e hesaplanan (1/ g reçine)	R^2
30	10	0,032	0,008	0,041	0,943	0,032	0,040	0,074	0,820
	20	0,019	0,006	0,020	0,990	0,019	0,002	0,046	0,907
40	10	0,035	0,005	0,039	0,991	0,035	0,013	0,172	0,457
	20	0,022	0,005	0,025	0,977	0,022	0,002	0,111	0,371
50	10	0,030	0,006	0,040	0,807	0,030	0,004	0,079	0,262
	20	0,018	0,005	0,022	0,865	0,018	0,001	0,102	0,046

Pseudo-birinci dereceden kinetik model adsorban ile adsorblanan madde arasında fiziksel bir aktivasyon olduğunu, pseudo-ikinci dereceden kinetik model ise adsorban ile adsorplanan madde arasında kimyasal bir aktivasyon olduğunu göstermektedir (Koçer, 2013).

Çizelge 4.12’de yer alan veriler incelendiğinde 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği incelemesinde tüm sıcaklıklar için prosesin, daha yüksek R^2 değerleri elde edilen ve denge verileri ile yakın sonuçların hesaplandığı pseudo-birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Yani bu proses, Dowex Marathon MR-3 reçine ile fenolik bileşikler arasında fiziksel aktivasyon olan bir prosestir.

Bu model için k_1 hız sabiti değerleri 30°C sıcaklıkta 10 g/L reçine için 0.008 1/dk, 20 g/L reçine konsantrasyonu için 0.006 1/dk, 40°C sıcaklıkta 10 g/L reçine için 0.005 1/dk, 20 g/L reçine konsantrasyonu için 0.005 1/dk, 50°C sıcaklıkta 10 g/L reçine için 0.006 1/dk, 20 g/L reçine konsantrasyonu için 0.005 1/dk olarak hesaplanmıştır.

Pseudo-birinci dereceden kinetik model grafikleri olan Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, her iki reçine konsantrasyonu için de tüm sıcaklıklarda başlangıçta reaksiyonlar hızlı gerçekleşmekte, zamanla reaksiyon hızı azalmaktadır. Sıcaklığa bağlı hız azalması, 10 g/L reçine konsantrasyonu kullanıldığı zaman 180. dakikada, 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanıldığı zaman ise 120. dakikada başlamaktadır. Denge anı olan 420. dakikadaki reaksiyonun birim hızının 40°C sıcaklıkta, 30°C ve 50°C sıcaklık değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonu ile gerçekleştirilen, 10°Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşiklerin Dowex Marathon MR-3 adsorban reçine üzerine adsorpsiyonu prosesi pseudo-birinci dereceden kinetik modele uygun bir prosestir.

AB-8 reçine kullanılarak kivi suyundan polifenollerin uzaklaştırılması amacı ile uygulanan adsorpsiyon prosesinin kinetik değerlendirme sonuçları incelendiğinde, 14°Briks kivi suyundan 35°C sıcaklıkta polifenollerin uzaklaştırılması prosesi de pseudo-birinci dereceden kinetik modele uygun çıkmıştır (Gao et al.,2013).

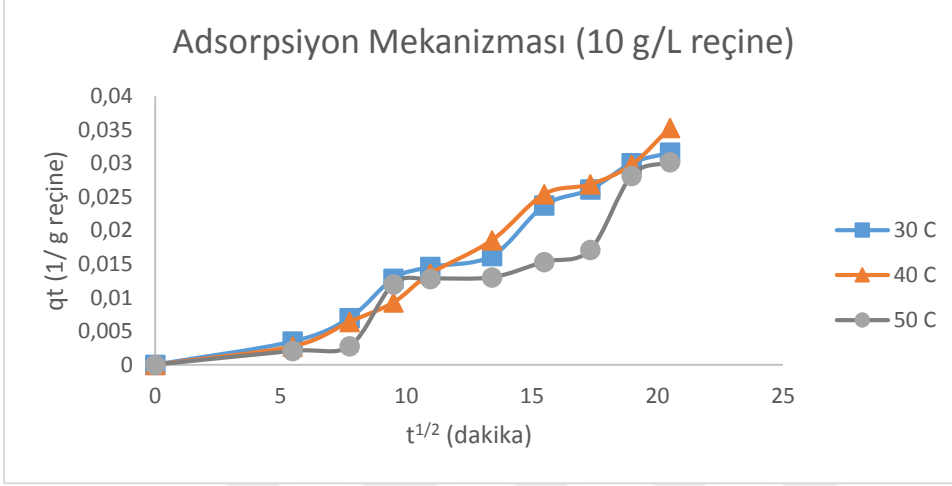
4.3.4 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon prosesinde önemli adımlardan biri de, prosesin hız belirleyici basamağının belirlendiği, adsorpsiyon mekanizması çalışmalarının yapılmasıdır. Bu amaçla en çok kullanılan teknik, deneysel veriler ile por difüzyon grafiğinin oluşturulup incelenmesidir (Ataç-Mogol,2008). Bu modelin eşitliği aşağıda yer almaktadır.

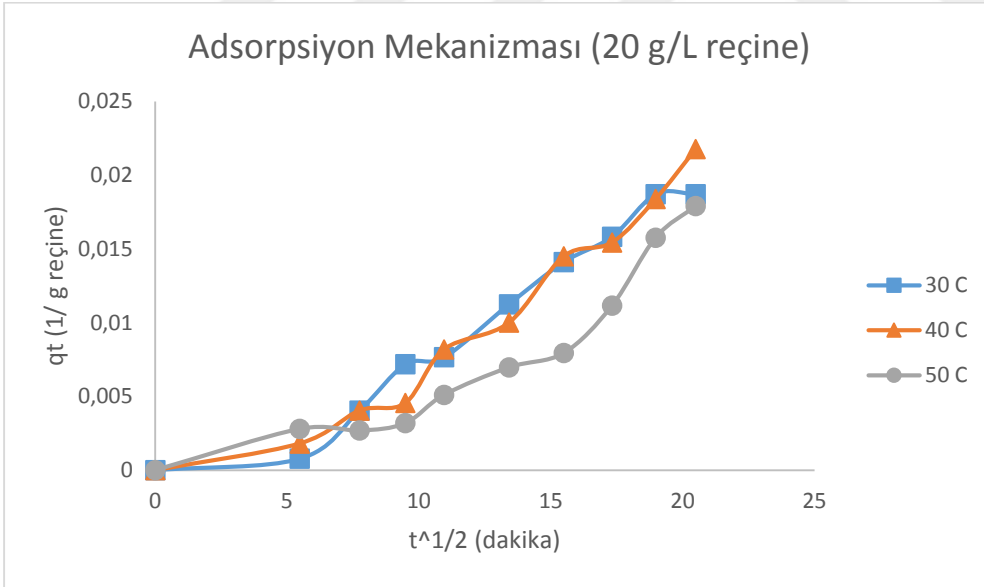
$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

Bu eşitliğin çözümlenebilmesi için $q_t - t^{1/2}$ grafiği çizilmektedir. k_{id} (1/reçine.dk^{1/2}) değeri grafiğin eğiminden, adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit C sayısı ise grafiğin y eksenini kesme noktasından hesaplanmaktadır (Kumar and Kumaran, 2005; Karthikeyan et al., 2005; Ataç-Mogol,2008).

10 g/L reçine konsantrasyonu ve 20 g/L reçine konsantrasyonları için 30, 40, 50°C sıcaklıkları için çizilen $q_t - t^{1/2}$ grafikleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de, bu grafiklerin çizilebilmesi için yararlanılan veriler Ek 12’de yer almaktadır. Grafik verilerinden elde edilen k_{id} ve C katsayıları da Çizelge 4.13’de gösterilmektedir.



Şekil 4.13: 10 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak 10⁰Briks keçiyoynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli grafiği



Şekil 4.14: 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak 10⁰Briks keçiyoynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli grafiği

Çizelge 4.13: Keçiboynuzu suyundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon modeli katsayıları

Reçine Konsantrasyonu	Sıcaklık					
	30°C		40°C		50°C	
	k_{id} (1/g reçine.dk ^{1/2})	C	k_{id} (1/g reçine.dk ^{1/2})	C	k_{id} (1/g reçine.dk ^{1/2})	C
10g /L	0,0017	-0,0036	0,0018	-0,0053	0,0018	-0,0053
20 g/L	0,0011	-0,0028	0,0011	-0,0034	0,0009	-0,0028

Por difüzyon modeli iki basamaktan oluşmaktadır. Bunlar, dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon basamağı olarak değerlendirilen film difüzyon basamağı ve por difüzyon basamağıdır (Ataç-Mogol,2008). Bu basamaklar tek başlarına ve/veya kombine şekilde adsorpsiyon prosesinin hız belirleyici adımları olabilirler.

Por difüzyon modelinin film difüzyon basamağı için, veriler başlangıç noktasından geçmemeli ve doğrusal olmalıdır. Por difüzyon modelinin por difüzyon basamağı ise veriler başlangıç noktasından geçmeli ve doğrusal olmayan bir eğilim göstermelidir (Ataç-Mogol, 2008).

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde her iki reçine konsantrasyonu için de, tüm sıcaklıklar için adsorpsiyon mekanizması başlangıç (0) noktasından geçmesine rağmen, doğrusal bir grafik göstermemekte aksine, üstel bir eğilim sergilemektedir. Bu durum por difüzyon modelinde por difüzyon basamağı olarak adlandırılan basamak ile prosesin gerçekleştiğini göstermektedir.

30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda berrak keçiboynuzu özütünün adsorpsiyon prosesinde hız sınırlayıcı basamak por difüzyon basamağı olduğu görülmektedir.

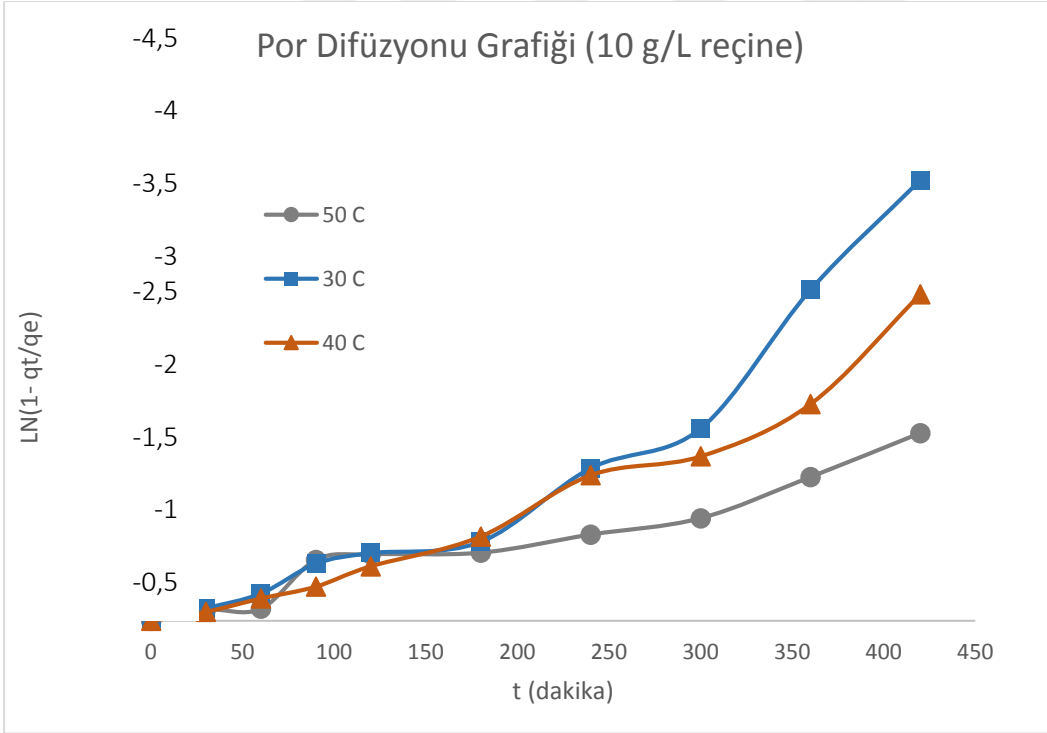
Por difüzyonunun hesaplanması amacı ile kullanılan eşitlik aşağıda yer almaktadır (Ataç-Mogol, 2008):

Por difüzyonu;

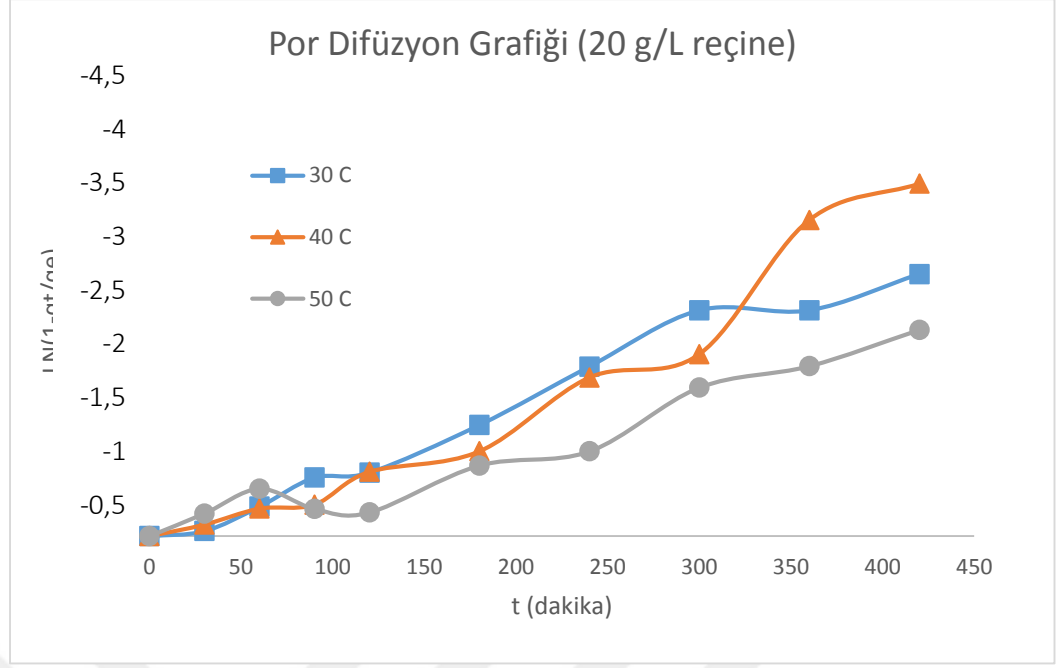
$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} - \left(\frac{D_p \pi^2}{a^2} t\right)$$

D_p por difüzyon katsayısı da por difüzyonu basamağında yer alan veriler ile çizilen $\ln(1-q_t/q_e)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden elde edilmektedir.

10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonları 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda por difüzyonu verileri için çizilen grafikler Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da yer almaktadır. Bu grafiklerden elde edilen bulgulara göre hesaplanan por difüzyon katsayıları da Çizelge 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.15: 10 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak keçi boynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği



Şekil 4.16: 20 g/L reçine konsantrasyonu kullanılarak keçiboynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği

Çizelge 4.14: Keçiboynuzu özütüne ait adsorpsiyonda elde edilen por difüzyon hız katsayıları

Por Difüzyon Katsayısı(D_p) (cm^2/s)

Reçine Konsantrasyonu	30°C	40°C	50°C
10 g/L	$1,816 \times 10^{-6}$	$4,905 \times 10^{-7}$	$1,579 \times 10^{-9}$
20 g/L	$2,568 \times 10^{-8}$	$7,662 \times 10^{-7}$	$1,461 \times 10^{-8}$

Keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının incelenmesi işleminde 30, 40 ve 50°C’ de gerçekleştirilen proses için por difüzyon katsayıları 10 g/L için sırası ile $1,816 \times 10^{-6}$, $4,905 \times 10^{-7}$ ve $1,579 \times 10^{-9}$, 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise sırası ile $2,568 \times 10^{-8}$, $7,662 \times 10^{-7}$ ve $1,461 \times 10^{-8}$ olarak hesaplanmıştır.

10 g/L reçine konsantrasyonu için sıcaklık arttıkça por difüzyon kasayısı azalmaktadır. 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise 40°C sıcaklıkta diğer sıcaklıklara göre daha büyük por difüzyon katsayısı görülmektedir.

Kivi suyundan adsorban reçine ile fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde uygulanan adsorpsiyon prosesinde, 35°C’de fenolik bileşiklerin adsorplanması mekanizması hem film hem de por difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır (Gao et al.,2013). Fenolik bileşiklerin adsorban reçine ile adsorpsiyonu prosesinin hız belirleyici basamağının sadece por difüzyonu olan çalışmalar da bulunmaktadır (Ataç-Mogol,2008;Huang et al., 2011).

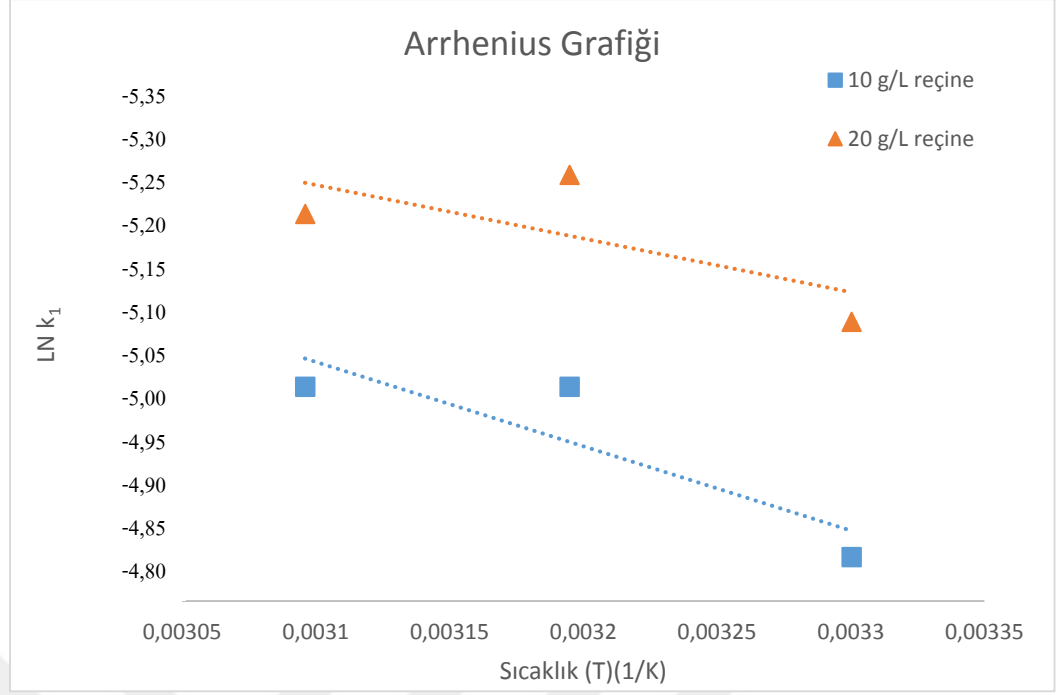
4.3.5 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon prosesinde yer alan adsorbanın içsel enerjisi ile ilgili bilgi edinmemizi sağlar (Gao et al., 2013). Adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili grafikler Şekil 4.17 ve 4.18’de, bu grafiğin çizilmesinde kullanılan bulgular ise Ek 13’de yer almaktadır.

Adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisi E_a , Arrhenius eşitliğiyle hesaplanmaktadır.

$$\ln k_1 = \ln A_f - \frac{E_a}{RT}$$

k hız sabiti yerine proses pseudo-birinci dereceden gerçekleştiğinden dolayı bu kinetik modelden elde edilen k_1 hız sabitleri kullanılmıştır. $\ln k_1$ ’e karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden E_a bulunmaktadır. Pseudo-birinci dereceden kinetik model hız sabitleri ve 30, 40, 50°C sıcaklıklara göre çizilen Arrhenius eşitliğinin grafiği Şekil 4.17’de yer almaktadır.



Şekil 4.17: 10⁰Briks keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorbsiyonuna ait Arrhenius grafiği

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması adsorpsiyon prosesinin fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiğinin belirlenebilmesi açısından önem taşımaktadır. 5-40 kJ/mol değerindeki aktivasyon enerjileri fiziksel adsorpsiyon prosesini gösterirken, 40-800 kJ/mol değerleri adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğinin göstergesidir (Ataç-Mogol, 2008).

Arrhenius grafiğinin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri 10 g/L reçine konsantrasyonu için 7.98 kJ/mol, 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise 5.07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen bu E_a verilerine göre, keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmekte ve reçine konsantrasyonu arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmektedir.

Benzer şekilde, elma suyundan koyu renkli bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorbsiyonu prosesinde, aktivasyon enerjisi 21.2±4.2 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu prosesin de fiziksel adsorpsiyon prosesi olduğu sonucuna varılmıştır (Gökmen ve Serpen, 2002).

Diğer termodinamik parametreler serbest Gibbs enerjisi(ΔG , kJ/mol) aşağıda yer alan eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$\Delta G = -R T \ln K_c$$

K_c : denge sabiti (C_{ad} / C)

C_{ad} : Denge anında birim hacimde adsorplanan adsorbat miktarı ($[1-(A/A_0)]/L$), (1 / litre)

C : Denge anında birim hacim sıvı fazda kalan adsorbat miktarı $[(A/A_0)/L]$, (1 / litre)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T : Mutlak Sıcaklık (K)

30, 40 ve 50°C sıcaklık değerleri, 10 g/L ve 20 g/L reçine konsantrasyonları için K_c ve ΔG değerleri Çizelge 4.15’de yer almaktadır.

Çizelge 4.15: 10 °Briks keçiyoynuzu özütünde gerçekleşen adsorpsiyona ait serbest Gibbs enerjisi değerleri

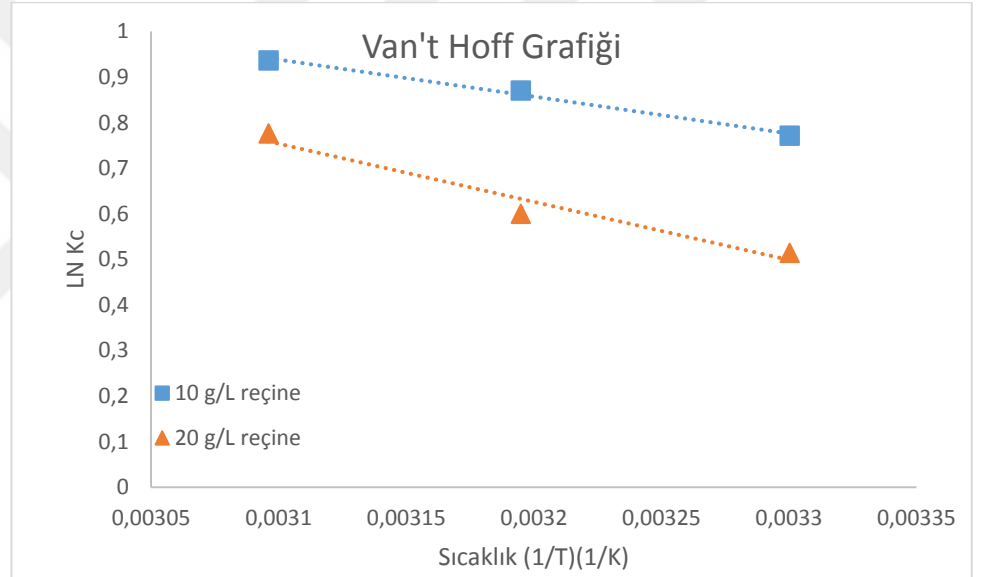
Sıcaklık (°C)	Reçine Konsantrasyonu	K_c	ΔG (kJ/mol)
30	10 g/L	2.162	-1.943
	20 g/L	1.672	-1.296
40	10 g/L	2.388	-2.265
	20 g/L	1.822	-1.561
50	10 g/L	2.551	-2.515
	20 g/L	2.173	-2.084

Çizelge 4.15’de yer alan veriler incelendiğinde serbest Gibbs enerji değişiminin (ΔG) -1.296 ile -2.515 kJ/mol değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen negatif serbest Gibbs enerjisi değişimi adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu ve prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Ataç-Mogol,2008). Serbest Gibbs enerjisi değişim değerleri -20 kJ/mol değerinden büyük ve sıfırdan küçük ise, adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) olduğu kabul edilmektedir (Özcan vd.,2004).

Entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) Van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$\ln K_c$ ye karşı çizilen $1/T$ (mutlak sıcaklık) grafiğinin eğiminden entalpi değişimi ve bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise entropi değişimi (ΔS) hesaplanabilmektedir. Farklı reçine konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklara göre çizilen $\ln K_c - 1/T$ grafiği Şekil 4.18'de ve bu grafikten hesaplanan entalpi ve entropi değişimi miktarları Çizelge 4.16'da yer almaktadır.



Şekil 4.18: 10⁰Briks keçiyoynuzu özütü ile farklı reçine konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesine ait Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.16: Van't Hoff Grafiğine göre hesaplanan entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS)

ΔH (kJ/mol)		ΔS (J/mol K)	
10 g/L	20 g/L	10 g/L	20 g/L
-6,736 kJ/mol	-10,60 kJ/mol	28,68 j/mol K	39,12 J/mol K

Adsorpsiyon reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu belirlemek amacı ile entalpi değişimi (ΔH) hesaplanmaktadır. Entalpi değişim değerinin

negatif olması sistemin ekzotermik, pozitif olması ise endotermik olduğunu göstermektedir (Ataç-Mogol, 2008).

Keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu prosesinde entalpi değişimi değeri 10 g/L reçine konsantrasyonu için -6,736 kJ/mol, 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise -10,60 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Negatif entalpi değişimi değerleri keçiboynuzundan fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Reçine konsantrasyonu arttıkça entalpi değişim değeri azalmakta ve konsantrasyon artışı reçine ile temas eden fenolik madde miktarını arttırdığından adsorpsiyon prosesinin daha fazla ısı açığa çıkardığını göstermektedir.

Diğer bir termodinamik parametre olan entropi değişimi(ΔS) ise sistemdeki rastgelelik ve düzensizlik olarak tanımlanmaktadır. Negatif entropi değişimi değerleri sistemin rastgeleliğinin az ve sistemde adsorplanacak olan maddenin düzenli bir şekilde dağıldığını ifade ederken, pozitif entropi değişimi değerleri, sistemin rastgeleliğinin ve düzensizliğinin fazla olduğunu belirtmektedir (Ataç-Mogol,2008).

Keçiboynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu prosesinde entropi değişimi değeri 10 g/L reçine konsantrasyonu için 28,68 j/mol K, 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise 39,12 J/mol K olarak hesaplanmıştır. Bu sistemde pozitif entropi değişimi değerleri gözlemlendiğinden, keçiboynuzu özütünden fenolik uzaklaştırma adsorpsiyon prosesinin rastgeleliğinin ve düzensizliğinin fazla olduğunu göstermektedir. Reçine konsantrasyonu arttıkça entropi değişim değeri artmakta ve sistemdeki düzensizlik artmaktadır.

Sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında bentonit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi çalışmasında da, negatif serbest Gibbs enerjisi değerleri elde edilmiş ve prosesin kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür (Tahir ve Rauf,2006).

Qui et al.,(2007) tarafından gerçekleştirilen adsorban reçine ile elma suyunun renksizleştirilmesi çalışmasında, 25, 40, 55 ve 70°C sıcaklıklarda ve sabit

reçine konsantrasyonunda çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarında serbest Gibbs enerjisi değişimi -0.631 ile -1.206 arasında, entalpi değişimi 4.156 kJ/mol ve entropi değişimi ise 0.016 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır. Bu sistem kendiliğinden gerçekleşen, düzensiz ve endotermik olarak bulunmuştur.

Adsorban reçine kullanılarak elma suyunun renksizleştirilmesi amacı ile gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, 20,30,40 ve 50°C sıcaklıklarda sabit reçine konsantrasyonunda çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarında serbest Gibbs enerjisi değişiminin -0.36 ile -3,53 arasında değiştiği, entalpi değişimi değerinin -36,82 kJ/mol ve entropi değişimi değerinin de -112,3 J/mol K olduğu saptanmıştır. Bu prosesin kendiliğinden gerçekleşen, endotermik ve düzenli olduğu sonucuna varılmıştır (Ataç-Mogol,2008).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. 1. Bölüm keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi ile ilgili prosesleri içermektedir. 2. Bölüm ise adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması ile ilgili prosesleri içermektedir. Bu nedenle sonuçlar da iki ayrı başlık altında özetlenmiştir.

5.1 Keçiboynuzundan Sıvı Şeker Üretimi ile İlgili Sonuçlar

Bu çalışmada, yüksek miktarda çözünür kuru madde içeren ve bu yüksek miktardaki çözünür kuru maddenin büyük bir kısmını şekerlerin oluşturduğu keçiboynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi çalışmaları yapılmıştır.

- Keçiboynuzu meyvesinden geleneksel yollar ile şeker üretimi gerçekleştirilemediğinden, meyvedeki şekerler su ile ekstrakte edilerek elde edilmiştir. Bu amaçla, boyutları küçültülmüş olan keçiboynuzu meyveleri 1/4 oranında su ile 50°C su banyosunda kesikli sistemde ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon özütün suda çözünür kuru maddesi 22°Briks olunca sonlandırılmıştır.
- Ekstraksiyon işleminin ardından elde edilen 22°Briks keçiboynuzu özütü bulanık olduğundan berraklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Berraklaştırma işleminde kullanılan durultma yardımcı maddeleri, % geçirgenlik değeri yüksek ve suda çözünür kuru madde içeriğinde değişim yaratmayan, 0.1 g jelatin/100 ml özüt, 0.1 g kizelsol/100 ml özüt, 0.1 g bentonit/100 ml özüt olarak belirlenmiştir.
- 22°Briks berrak keçiboynuzu özütü, çalışmamızda kullanacağımız 5, 10 ve 15°Briks değerlerine getirilip pH ve titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, Hunter Lab renk (L*, a*, b*), kül ve mineral madde (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn) analizlerine tabi tutulmuştur. Bu örnekler aynı zamanda kontrol grubu örnekleridir.
- Berraklaştırma işlemi sonrası keçiboynuzu özütünün renk değerlerinde iyileşme yani, L* değerinde artış, a* ve b* değerlerinde azalış görülmüştür.
- Berrak keçiboynuzu özütleri renk giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada, 5, 10 ve 15°Briks keçiboynuzu özütleri, 20, 25 ve 30°C

sıcaklıklarda, 5, 10 ve 15 g/L toz aktif karbon ile muamele edilerek 27 farklı ürün elde edilmiştir.

- Aktif karbon ile renk giderme prosesi sonrasında elde edilen ürünlerde, aktif karbonun bulanıklığa ve kalıntıya neden olduğu, ürünlerin gri-siyah renge sahip olduğu ve parlaklık (L^*) değerlerinin çok düşük olduğu görülmüştür. Buna karşın, proses sonrası elde edilen ürünlerin a^* ve b^* değerlerinin azaldığı görülmüştür. Aktif karbonun renk giderimi amacı ile kullanılabileceği, ancak kalıntılarının üründe kalite kaybına neden olmaması için ürünlerden uzaklaştırılması gerektiği görülmüştür.
- Aktif karbonun neden olduğu sorunların ve üründe yer alan safsızlıkların giderilmesi amacı ile aktif karbon ile muamele edilmiş 27 farklı ürüne iyon değiştirici reçine (dowex marathon MR-3) uygulaması yapılmıştır. 25 g dowex marathon MR-3/100 ml özüt olacak şekilde reçine ilavesi yapılmış olan özütler 2 saat manyetik karıştırıcıda sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır.
- İyon değiştirici uygulamasından sonra elde edilen özütler, pH ve titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik madde, Hunter Lab renk, kül ve mineral madde analizlerine tabi tutulmuştur.
- İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra elde edilen keçiyoynuzu özütlerinde gerçekleştirilen analizler ile kontrol grubu keçiyoynuzu özütlerinde gerçekleştirilen analizler karşılaştırılmıştır. Uygulanan prosesler ile keçiyoynuzu özütlerinin a^* , b^* , toplam fenolik madde, kül ve mineral madde miktarlarında azalma olmuştur. pH, titrasyon asitliği, glikoz, früktoz ve sakkaroz miktarı üzerine uygulanan işlemlerin herhangi bir etkisi görülmemektedir. L^* değerlerinde ise artış gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada hedefimiz iyon değiştirici reçine uygulamasından sonra elde edilen ürünlerin kontrol grupları ile kıyaslandığında L^* değerlerinin yüksek, a^* ve b^* değerlerinin ise düşük olmasıdır. Reçine uygulamasından sonra yapılan Hunter Lab renk ölçüm değerleri incelendiğinde, 15°Briks keçiyoynuzu özütünün L^* değeri kontrol grubundan yüksek, a^* ve b^* değerlerinin de kontrol grubundan düşük olduğu görülmektedir. En etkin uygulama 15°Briks keçiyoynuzu özütü ile gerçekleştirilmiştir.

5.2 Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması ile İlgili Sonuçlar

Bu araştırmada berrak keçiyoynuzu özütünden, 30°C, 40°C ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 10 g/L ve 20 g/L olmak üzere iki farklı konsantrasyonda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi ile fenolik maddelerin uzaklaştırılması işleminde, adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği hesaplamaları yapılmıştır.

- Keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşiklerin Dowex Marathon MR-3 reçine ile uzaklaştırılma verimleri sıcaklığa ve reçine konsantrasyonuna bağlı değişmektedir. Reçine konsantrasyonu arttıkça uzaklaşan fenolik madde miktarı artış göstermektedir. Yüksek reçine konsantrasyonunda ve 40°C sıcaklıkta en yüksek verim değeri elde edilmiştir.
- Adsorpsiyon prosesi başlangıçta hızlı gerçekleşmekte, sıcaklığa bağlı olarak zaman geçtikçe verim azalmakta belirli bir noktadan sonra sabit kalmaktadır. Dowex marathon MR-3 reçine ile keçiyoynuzu özütünden fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu prosesi 420. dakikada dengeye ulaşmaktadır.
- Dowex marathon MR-3 reçine ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C ve 50°C) izoterm incelemesi yapıldığında prosesin, yüzeyde, homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini öngören izoterm çeşidi olan Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Langmuir izotermi katsayıları olan K_L ve q_e değerlerine bakıldığında, 40°C sıcaklıkta, denge anında reçinenin absorplayabileceği maksimum adsorbant miktarı (q_e) ve kapasitesi ile ilgili olan denge sabiti (K_L) değeri diğer sıcaklıklarda elde edilen değerlere göre daha yüksek bulunmuştur.
- Adsorpsiyon prosesi verileri tüm sıcaklıklar (30°C, 40°C ve 50°C) ve reçine konsantrasyonları (10 g/L ve 20 g/L) için pseudo-birinci dereceden kinetik modele uygun çıkmıştır. Por difüzyonunun hız belirleyici basamak olduğu adsorpsiyon prosesinde, pseudo-birinci dereceden kinetik modelden elde edilen hız sabiti (k_1) değerlerine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, 10 g/L reçine konsantrasyonu için 7.98 kJ/mol, 20 g/L reçine konsantrasyonu için ise 5.07 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin

kendiliğinden gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon prosesi olduğu sonucuna varılmıştır. Serbest Gibbs enerjisi değişimi (ΔG) hesaplanmış ve ΔG değerleri -1.296 ile -2.515 kJ/mol olarak bulunmuştur. Negatif ΔG değerleri prosesin kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir.

- Entalpi değişimi ΔH ve entropi değişimi ΔS hesaplanmıştır. Reçine konsantrasyonu 20 g/L miktarına arttırıldığı zaman ΔH değeri -6,736 kJ/mol değerinden -10,60 kJ/mol değerine azalmıştır. Reçine konsantrasyonu 20 g/L miktarına arttırıldığı zaman ΔS değeri 28.68 J/mol K değerinden 39,12 J/mol K değerine artmıştır. Entalpi değişiminin negatif olması prosesin ekzotermik olduğunun, entropi değişiminin pozitif olması ise prosesin düzensiz ve rastgeleliğinin fazla olduğunu göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda ve farklı reçine konsantrasyonlarına göre gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi incelemelerine göre, dowex marathon MR-3 reçine ile keçi boynuzu özütünden fenolik uzaklaştırılma etkinliğinin artırılabilmesi amacı ile 40°C sıcaklıkta ve 20 g/L reçine ile çalışılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akkan, A.A., Özdemir Y. and Ekiz H. İ.**, 2001, Derivative spectrophotometric determination of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and furfural in Locust bean extract, *Nahrung*, 45(1): 43-46.
- Alper Y. and Pazır F.**, 2015, Carob fruit and it's product &relation with human health, 26. International Scientific – Expert Conference of Agriculture and Food Industry Sarajevo, September 27 – 30.
- Alper Y.**, 2015, Keçiboynuzu meyvesinden (*Ceratonia siliqua* L.) süperkritik karbondioksit yöntemi ile D-Pinitol eldesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 63 ss.
- Alyüz, B., Veli, S.**, 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Material*, 167(1-3), 482-488.
- Arslanoğlu, F. N., Kar, F. and Arslan, N.**, 2005, Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using granular activated carbon, *Journal of Food Engineering* 68 (2005) 409–417.
- Ataç-Mogol, B.**, 2008, Adsorban Reçineler Kullanarak Şeker Şurubu ve Elma Suyu Renginin İyileştirilmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 63 ss.
- Aygün, A.**, 2002, Yerli Doğal Hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 125 ss.
- Batal, El H., Hasibi, A., Baacaoui, A., Dehbi F., Ouatmane, A. and Jaouad, A.**, 2013, Syrup of natural carob sugars and a process for its production using response surface methodology, *Chemical and Process Engineering Research*, Vol:10,44-49.
- Battle, T., Tous, J.**, 1997, Carob Tree (*Ceratonia siliqua* L.), International Plant Genetic Resources Institute, Italy, 97s.

- Beyhan, M.,** 2013, Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi Doktora Tezi, İstanbul, 127 ss.
- Biner, B., Gubbuk, B., Karhan, M., Aksu, M. ve Pekmezci, M.,** 2005, Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey , Food Chemistry, 100, 1453-1455p.
- Bozkan H.,** 2012, Azo boyalarının zeytinyağı (Pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 56 ss.
- Brunauer, S.,** 1945, The Adsorption of Gases and Vapours., Oxford: Oxford University Press.
- Cemeroğlu, B.S.,**2009, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt I, 3.Baskı, Bizim Grup Basımevi, 636 ss.
- Cemeroğlu, B. S.,** 2013, Gıda Analizleri (3. Basım), Bizim Grup Basımevi, Ankara, 480 s.
- Çoklar, H. ve Akbulut, M.,** 2012, Adsorban ve İyon Değiştirici Reçine Uygulamasının Üzüm Pekmezlerinin Mineral Madde İçeriğine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 26 (2), 1-5.
- Çoklar, H.,** 2007, Aktif Kömür Uygulamasının Ticari Elma Suyu Konsantrelerindeki Hidroksimetilfurfural (HMF) ve Toplam Fenolik Madde Düzeyi Üzerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 51 ss.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M.,**2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, Chemosphere, 58, 1049–1070.
- Demir, E. ve Yalçın, H.,**2014 Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 7 (2): 70-79, 2014.
- Demirtaş, Ö.,** 2007, Keçiboynuzu (*Ceratonia Siliqua*) Çekirdeklerinden Gam Üretim Yollarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 48 s.

- Dinçyürek, Ö.**, 2006, Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 ss.
- Do, D.D.**, 1998, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics ed. Y.T. Yang. London: Imperial College Press. 892.
- El Batalı, H., Hasibi, A., Bacaoui, A., Ouattmane, A. and Jaouad A.**, 2013, Syrup of Natural Carob Sugars and A Process For Its Production Using Response Surface Methodology, Chemical and Process Engineering Research, 10, 44-50.
- Eren, F.**, 2013, İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87 ss.
- Fang, Z., Zhang, M., Sun, Y., and Sun, J.**, 2006. How To Improve Bayberry (Myrica Rubra Sieb. et Zucc.) Juice Color Quality: Effect of Juice Processing on Bayberry Anthocyanins and Polyphenolics, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54 (1), 99–106.
- Freundlich, H.M.F.**, 1906, Über die adsorption in losungen Zeitschrift für Physikalische Chemie, Leipzig. 57A, 385.
- Gao, Z. P., Yu Z.F., Yue, T. L., and Quek, Y. Q.**, 2013, Adsorption Isotherm, Thermodynamics and Kinetics Studies of Polyphenols Separation from Kiwifruit Juice Using Adsorbent Resin, Journal of Food Engineering, 116 (1), 195–201.
- Gökmen, V.**, <http://slideplayer.biz.tr/slide/11117981/>, Erişim Tarihi: 12.05.2017
- Gökmen, V., and Serpen, A.**, 2002, Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of Dark Colored Compounds from Apple Juice Using Adsorbent Resin, Journal of Food Engineering 53 (3), 221–227.
- Gülcü, M.**, 2008, Durultma Yardımcı Maddelerinin Üzüm Suyu Kalitesi Üzerine Etkisi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 144 syf.

Hışıl, Y., 1993, Enstrümental Gıda Analizleri Laboratuvar Kılavuzu (5. Baskı), Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayınları N.55.

Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption process. , Process Biochemistry. 34, 451-465.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc. 5 (4), 409–417.

<http://biyokure.org/adsorpsiyon-izotermeleri/6499/> ,(Erişim tarihi:01.06.2017).

<http://biyokure.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktorler/6481/>, (Erişim tarihi:23.05.2017)

<http://www.akademik.adu.edu.tr/myo/cine/webfolders/File/ders%20notlari/MeyveSebze%20I.pdf> (Erişim tarihi: 15.05.2017).

<http://www.carly-sa.com> (Erişim Tarihi:14.06.2017).

<http://www.carly-sa.com/-How-to-dry-a-refrigeration-system-.html>, (Erişim Tarihi:14.06.2017).

Charcoal Science, http://www.charcoalremedies.com/charcoal_science,.html, (Erişim Tarihi: 13.06.2017).

<http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>, (Erişim Tarihi: 14.06.2017)

<http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>, (Erişim Tarihi:11.05.2017).

<http://www.silikajel.online/aktif-alumina-pml7>, (Erişim Tarihi:14.06.2017)

<http://www.turkomp.gov.tr/food/376>, Erişim Tarihi:06.06.2017

<https://www.britannica.com/science/ion-exchange-resin>, (Erişim Tarihi: 13.06.2017).

<https://www.britannica.com/science/ion-exchange-resin>, (Erişim tarihi:14.06.2017)

Huang, J., Deng, R., and Huang, K., 2011, Equilibria and Kinetics of Phenol Adsorption on a Toluene-Modified Hyper-Cross-Linked Poly(styrene-Co-Divinylbenzene) Resin, Chemical Engineering Journal, 171 (3), 951–957.

- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G.,** 2006a, Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, in Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science. p. 614.
- Jalali, M., Jahed, E., Haddad- Khodaparast, M. H., Limbo, S. and Mousavi, Khaneghah A.,** 2014, Evolution of Bentonite and Gelatin Effects on Clarification of Variety of Date Fruit Kaluteh Juice with Response Surface Methodology, International Food Research Journal 21(5): 1893-1899.
- Kammarer, J., Carle, R., and Kammarer, D.R.,**2011, Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 22-42.
- Karhan, M., Gubbuk, H., Turhan, İ., Öziyici-Tavukcuoğlu, R., Akgül, H. ve Uçgun, K.,** 2010, Türkiye’de yetişen keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) tiplerinin biyoaktif bir molekül Olan D-pinitol içeriği üzerine çevre koşulları ve bileşim unsurlarının etkisi., Tubitak Projesi , Proje No: 107O650.
- Karkacier, M., Artık, N.,** 1995, Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua*) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları', Gıda, 20, 131-136s.
- Karkacier, M.,** 1994, Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Koşulları ve Durultulması Üzerine Bir Araştırma. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 53 ss
- Karkacier, M., Artık, N.,** 1995, Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua*) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları', Gıda, 20, 131-136s.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., and Miranda, L.R.,**2005, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon. , Journal of Hazardous Materials. 124, 192-199.
- Kertmen, M.,**2006, Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 57 ss.
- Koçer, O.,** 2013, Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 67 ss.

- Kolukisa, G., Artık, N. ve Yıldız, O.,** 1990, Aktif Kömürün Renk Kontrolü Amacıyla Elma Suyu Konsantresi (ESK) Üretiminde Kullanımı, Gıda, 15 (5), 263-269.
- Koyuncu H., Kul, A.R., Çalimli, A., Yıldız, N., and Ceylan, H.,** 2007, Adsorption Of Dark Compounds With Bentonites İn Apple Juice, LWT 40, 489–497.
- Kumar, K.V. and Kumaran, A.,**2005, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. , Biochemical Engineering Journal. 27, 83-93
- Lagergren, S.,**1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. , Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. 24, 1-39.
- Laksameethanasan, P., Somla, N., Janprem, S., and Phochuen, N.,** 2012, Clarification of Sugarcane Juice for Syrup Production,Procedia Engineering, 32, 141–147.
- Langmuir, I.,**1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society. 40, 1361-1402.
- Liu, Q., and Gao, Y.,** 2015, Binary Adsorption Isotherm and Kinetics on Debittering Process of Ponkan (Citrus Reticulata Blanco) Juice Using Macroporous Resins, Food and Bioproducts Processing, 94 (2), 199–207.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., and Harriott, P.,**1993. Unit Operations of Chemical Engineering. Fifth edition, New York McGraw-Hill. 1114.
- MEGEP,** 2006, Karbonhidratların Özellikleri, Gıda Teknolojisi, Ankara, 70 ss.
- Nasehi, S. M., Ansari, S. and Sarshar, M.,** 2012, Removal Of Dark Colored Compounds From Date Syrup Using Activated Carbon: A Kinetic Study, Journal of Food Engineering 111 (2012) 490–495.
- Owen, R., W., Haubner R., Hull W., E., Erben, G., Spiegelhalder, B. and Bartsch, H.,** 2003, Isolation and elucidation of the major individual polyphenols in crob fibre, Food and Chemical Toxicology, 41, 1727-1738p.
- Özcan, A. S., Erdem B., and Özcan, A.,** 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto Na-Bentonite and DTMA-Bentonite, Journal of Colloid and Interface Science, 280 (1), 44–54.

- Özoğlu, H., and Bayındırlı, A.,** 2002. Inhibition of Enzymic Browning in Cloudy Apple Juice with Selected Antibrowning Agents, *Food Control*, 13 (4–5), 213–217.
- Pazır, F. Ve Alper, Y.,** 2016, Keçiboynuzu Meyvesi (*Ceratonia siliqua* L.) ve Sağlık, *Akademik Gıda* 14(3) (2016) 302-306.
- Pekmezci, M., Gübbük, H., Eti S., Onus, N., Karaşahin, I., Biner, B. ve Adak, N.,** 2008, Batı Akdeniz ve Ege bölgesinde yabani ve kültür formunda yetişen keçiboynuzu tiplerinin seleksiyonu, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21 (2), 145-153s.
- Petit, M. D., and Pinilla, J. M.,** 1995, Production and Purification of a Sugar Syrup from Carob Pods, *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 28 (1), 145–152.
- Prokopiuk, D., Cruz, G., Grados, N., Garro, O. and Chiralt, A.,** 1996. Comparative Study Among The Fruits of *Prosopis Alba* and *Prosopis Palida* *Mulitequina* 9,35-45.
- Qui, N., Guo S., and Chang, Y.,** 2007, Study upon Kinetic Process of Apple Juice Adsorption de-Coloration by Using Adsorbent Resin, *Journal of Food Engineering*, 81 (1), 243–249.
- Rai, P., Majumdar, G.C., Das Gupta, S., De, S.,** 2007, Effect of Various Pretreatment Methods on Permeate Flux and Quality During Ultrafiltration of Mosambi Juice, *Journal of Food Engineering* 78,561–568
- Saenz, C., Estevez A.M., Sepulveda, E. and Mecklenburg, P.,** 1998, Cactus Pear Fruit: A New Source For A Natural sweetener, *Plant Foods for Human Nutrition* 52: 141–149.
- Seyitoğlu, M.S.,**2011, Sulu Çözeltiler Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklaştırılması, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 75 ss,

- Site, A. D.**, 2001, Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review, Journal of Physical and Chemical Reference Data 30, 187 ss.
- Şenay, F.**, 2009, Keçiboynuzundan Sıvı Şeker Üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 53 ss.
- Tahir, S. S., and Naseem, Rauf.** 2006, Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay, Chemosphere, 63 (11): 1842–1848.
- TSE**,1977, TS 2907/Aralık 1977, Keçiboynuzu (Harnup). Türk standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tunalıoğlu, R. ve Özkaya, M. T.**,2003, “Keçiboynuzu”, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, T. E. A. E- Bakış, 5(3): 1- 4.
- Turhan, İ.**, 2005, Sürekli Sistemde Keçiboynuzu Ekstraksiyonu Üzerine Araştırma, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 63s.
- Turhan, İ., Tetik N., Karhan, M.** 2007, Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2, 39-44s
- Türk Gıda Kodeksi**,2006, Şeker Tebliği, Tebliğ No:2006/40
- US Patent 5451262**, 1995, Syrup of Natural Carob Sugars and Process for Its Production, United States,
- Weber, W.J. and Morris, J.C.**,1963, Kinetics of adsorption on carbon solution., Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers,. 89, 31-39
- Yalım-Kaya, S., and Özdemir, Y.**, 2015, Effect of Extraction Conditions and Water Holding Capacity of Fruit on Soluble Solid Extraction From Carob Pod, Gıda / the Journal of Food, 40, 327–334.
- Yalım-Kaya,S.**, 2010. Keçiboynuzu Meyvesinden Yüksek Safılıkta Şeker Şurubu Üretimi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 161 ss.

Yılmaz, M.Y., 2009, Keçiboynuzu Suyu Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113 ss.

Yousif ,A. K. and Alghzawi, H. M., 2000, Processing and characterization of carob powder, Food Chemistry, 69, 283-287p.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Funda TURAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Edirne / 05.07.1990

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm	Okul	Yıl
Lise	-	Edirne Anadolu Lisesi	2004-2008
Ön Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2014-2016
Lisans	Gıda Mühendisliği	Ege Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Gıda Mühendisliği	Ege Üniversitesi	2015-2017

İş Tecrübesi:

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Stajyer	Edirne Yağ Sanayi (OLİN)	Ağustos 2011- Eylül 2011
Gıda Mühendisi	Akmar Gıda ve Tarım Ürünleri San. Tic. A.Ş.	2012-2015
Gıda Mühendisi	Baltalı Gıda Hayvancılık A.Ş.	Eylül 2014-Aralık 2014

Projeler ve Yayınlar:

- Pazır F. ve Turan F., 2017,** Meyve ve Sebzelerde Yer Alan Bazı Pestisitlerin Uzaklaştırılma Yöntemleri, Journal of Food and Health Science, 2017 (3).
- Bazı Tarımsal Yan Ürünlerden Doğal Antioksidan ve Renklendirici Eldesi ve Gıdalarda Kullanımı, 2016, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü(TAGEM), Proje No: TAGEM-16/AR-GE/33

EKLER

Ek 1 HPLC ile elde edilen glikoz, früktoz ve sakkaroz standart kromatogram

Ek 2 Gallik asit kalibrasyon eğrisi

Ek 3 AAS ile mineral madde tayini kalibrasyon grafikleri (Na, K, Mg, Ca, Fe,Zn)

Ek 4 Aktif karbon uygulamasından sonra ölçülen L^* , a^* ve b^* değerleri için varyans analizi

Ek 5 Aktif karbon uygulaması sonrası ölçülen L^* , a^* ve b^* değerleri için kontrolden farklılık (t testi)

Ek 6 İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra yapılan tek yönlü ANOVA tablosu (pH, titrasyon asitliği, glikoz, früktoz, sakkaroz, toplam fenolik ve renk değerleri için)

Ek 7 İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra yapılan tek yönlü ANOVA tablosu (kül ve mineral madde miktarları için)

Ek 8 İyon değiştirici reçine uygulaması sonrası L^* , a^* ve b^* değerleri için kontrolden farklılık (t testi)

Ek 9 10⁰Briks Keçiboynuzu Özütü İle 30,40 ve 50⁰C’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Verimi Bulguları

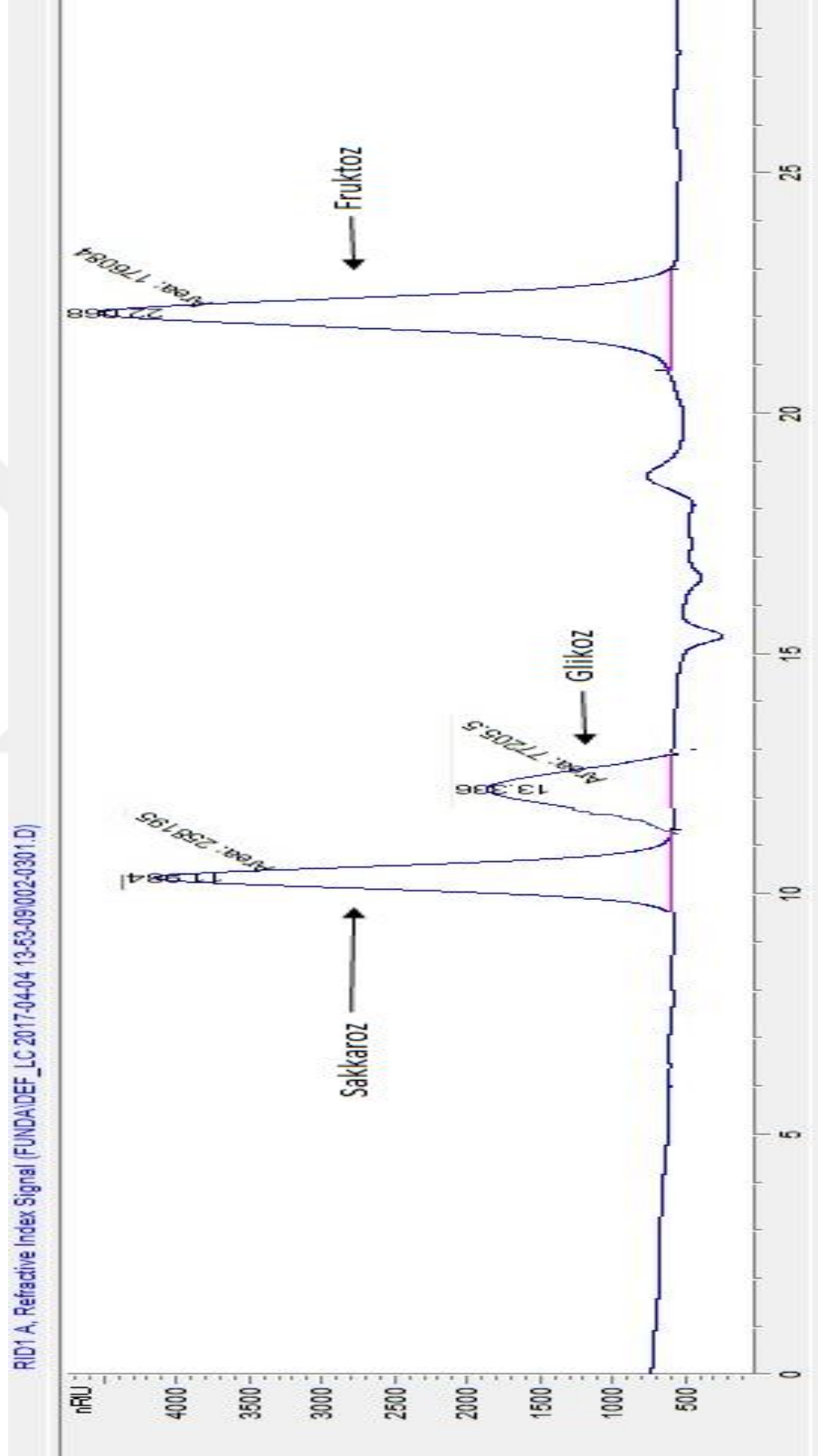
Ek 10 10⁰Briks Keçiboynuzu 30,40 ve 50⁰C’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyonu Prosesinde Adsorpsiyon İzotermi Hesaplamaları İçin Kullanılan Veriler

Ek 11 10⁰Briks Keçiboynuzu 30,40 ve 50⁰C’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyonu Prosesinde Adsorpsiyon Kinetiği Hesaplamaları İçin Kullanılan Veriler

Ek 12 10⁰Briks Keçiboynuzu 30,40 ve 50⁰C’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyonu Prosesinde Adsorpsiyon Mekanizması Hesaplamaları İçin Kullanılan Veriler

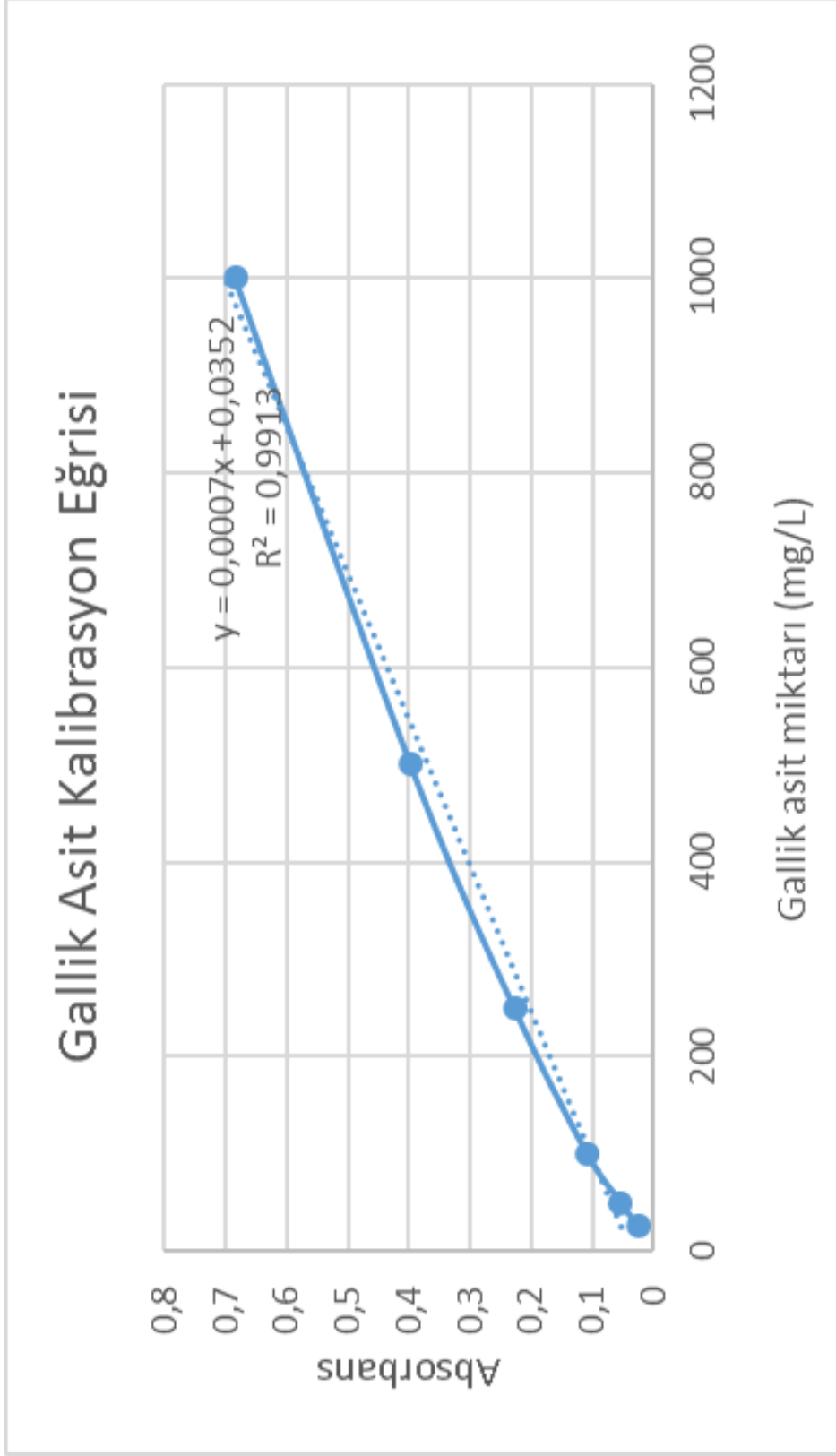
Ek 13 10⁰Briks Keçiboynuzu 30,40 ve 50⁰C’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyonu Prosesinde Adsorpsiyon Termodinamiğinin Hesaplanmasında Kullanılan Veriler

Ek 1 HPLC ile elde edilen glikoz, früktoz ve sakkaroz standart kromatogram



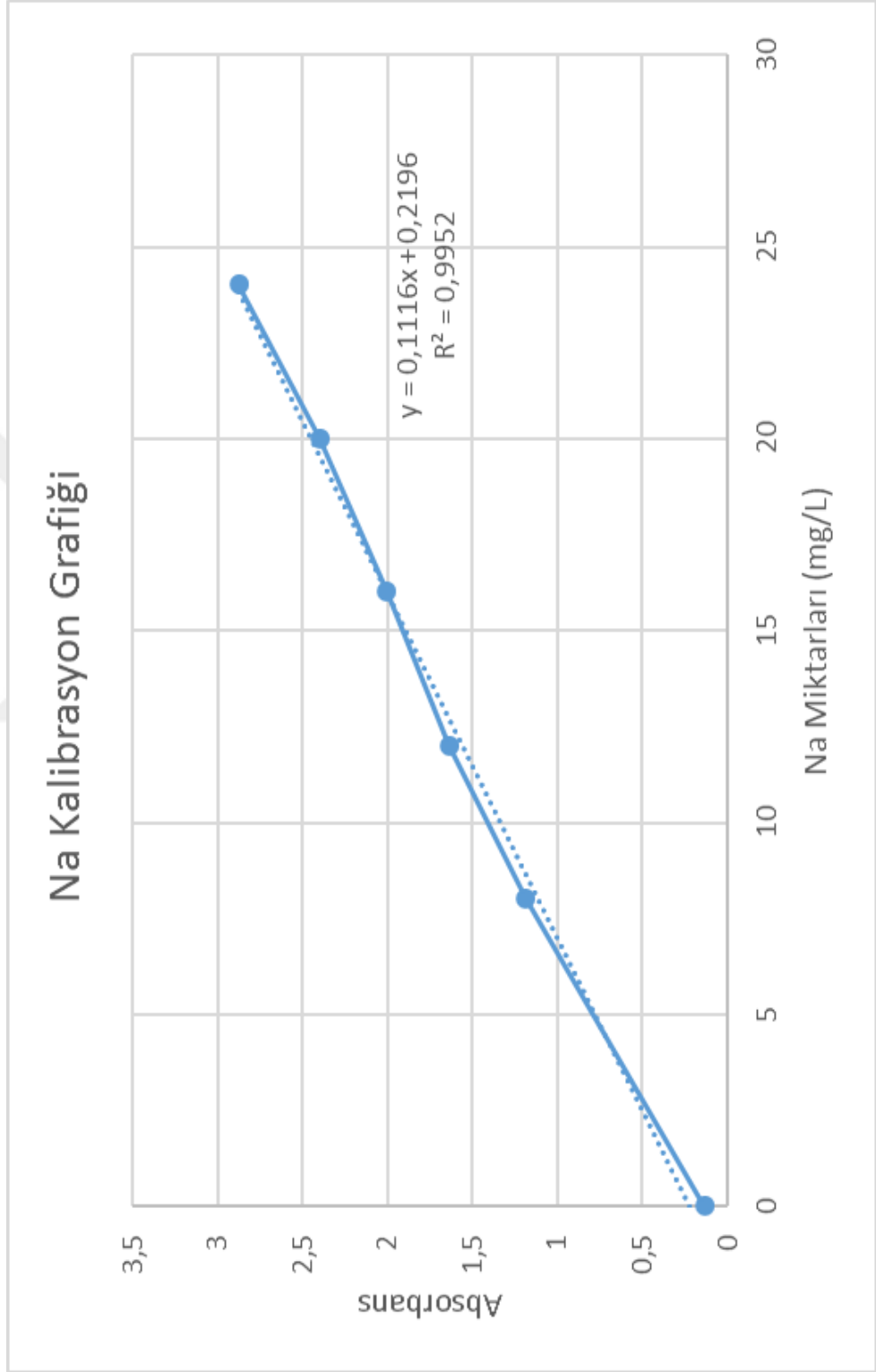
Şekil 2.11: Standart sakkaroz, glikoz ve früktozun HPLC kromatogramı

Ek 2 Gallik asit kalibrasyon eğrisi

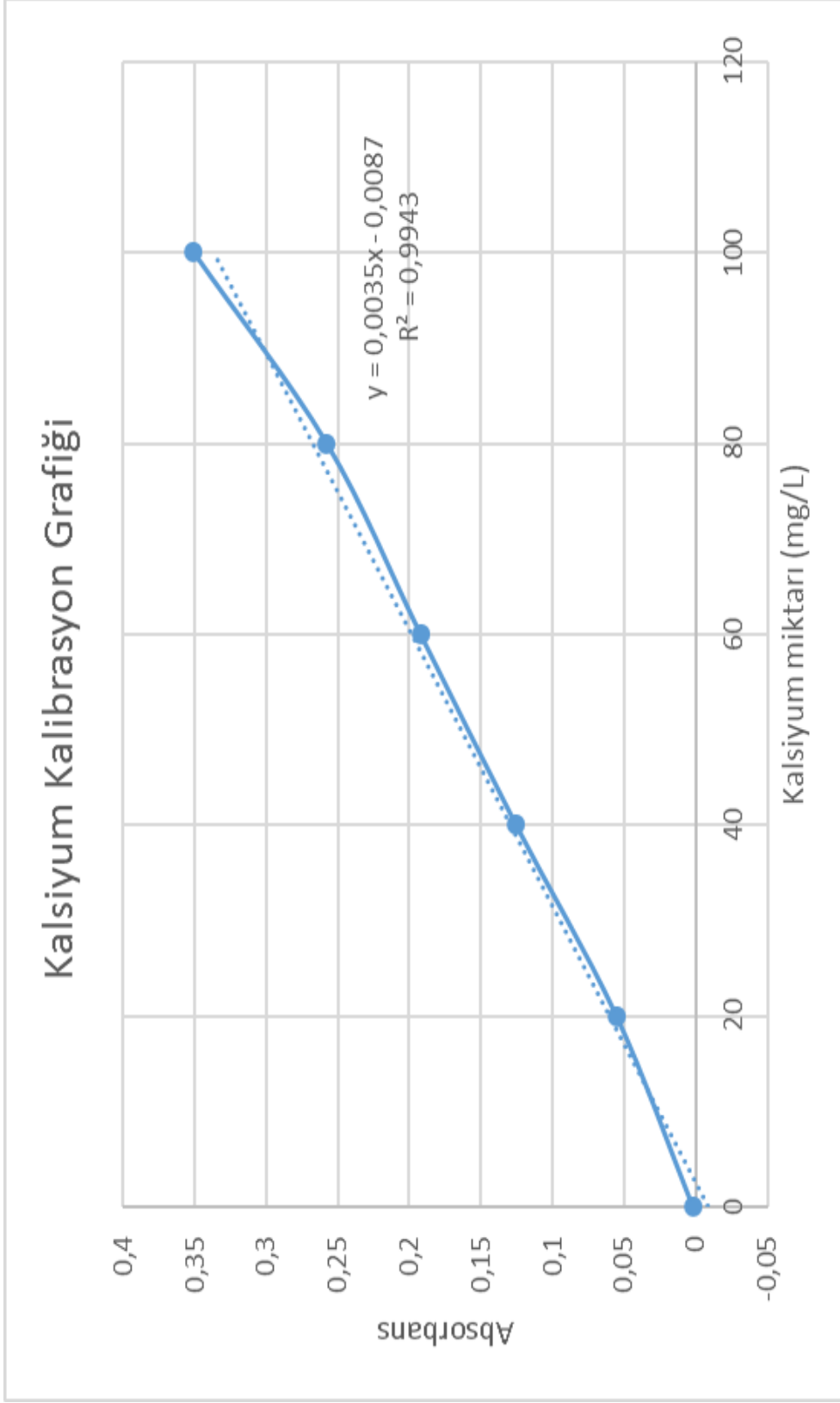


Ek 3 AAS ile mineral madde tayini kalibrasyon grafikleri (Na, K, Mg, Ca, Fe,Zn)

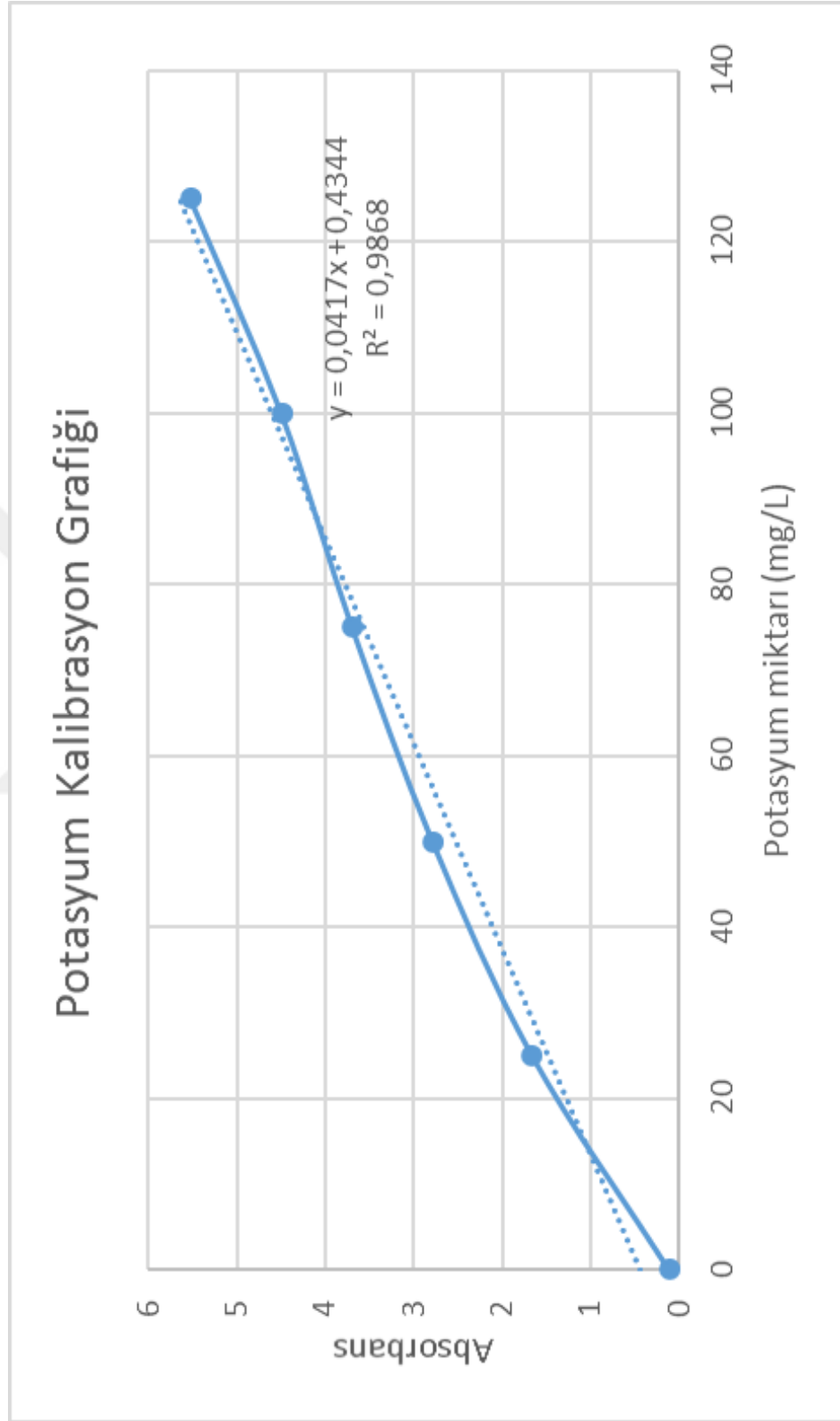
Ek 3a Sodyum kalibrasyon grafiği



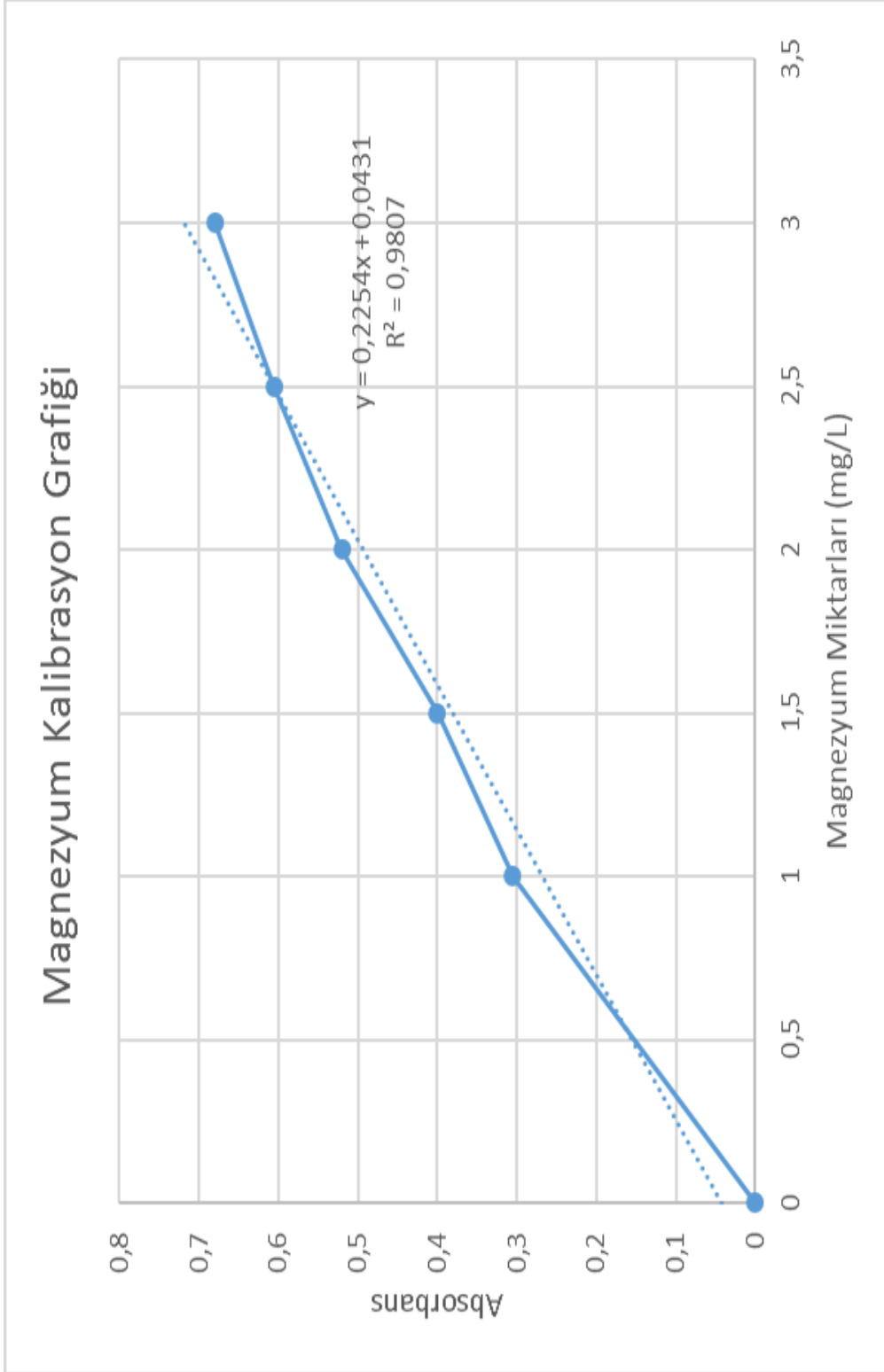
Ek 3b Kalsiyum kalibrasyon grafiği



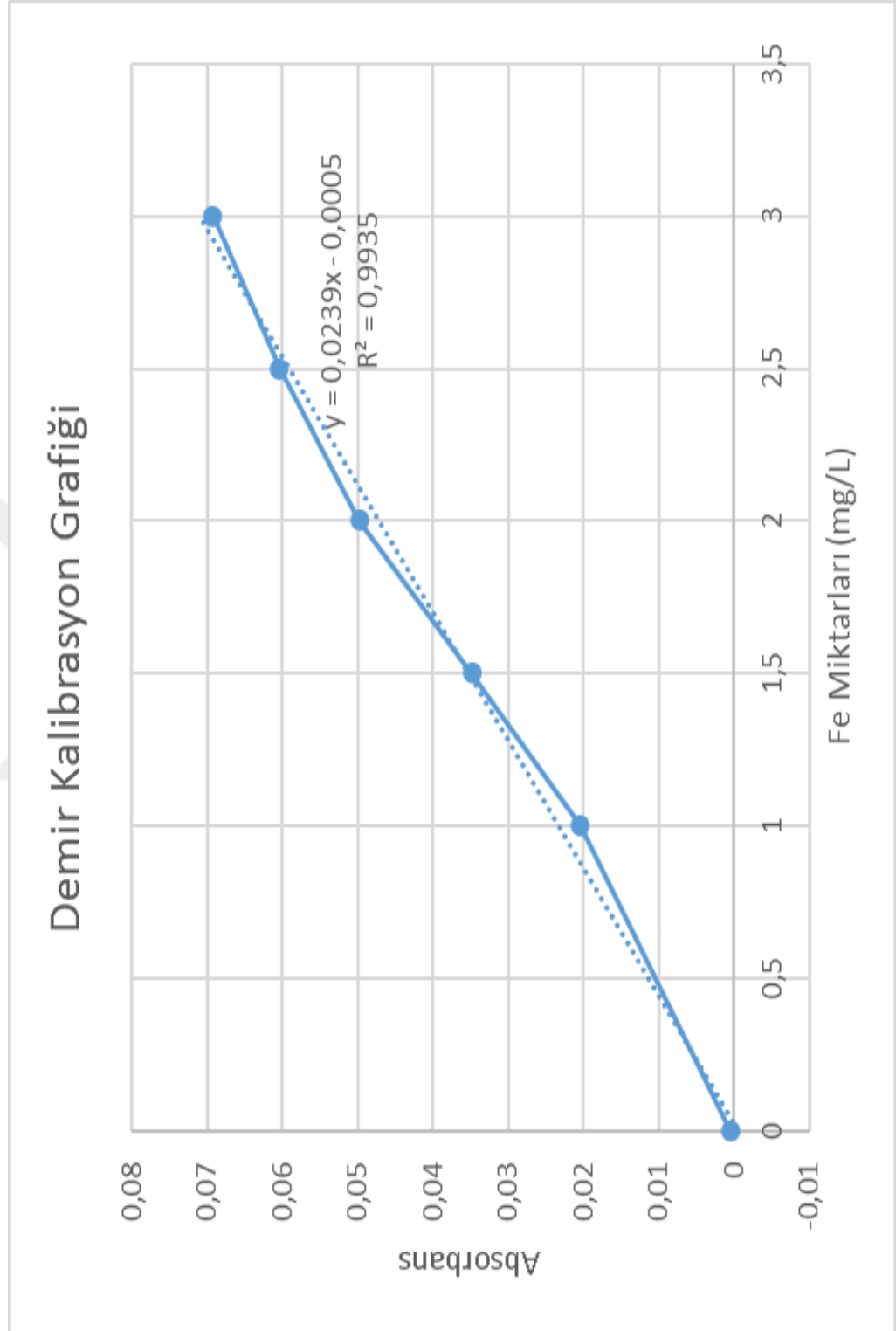
Ek 3c Potasyum kalibrasyon grafiği



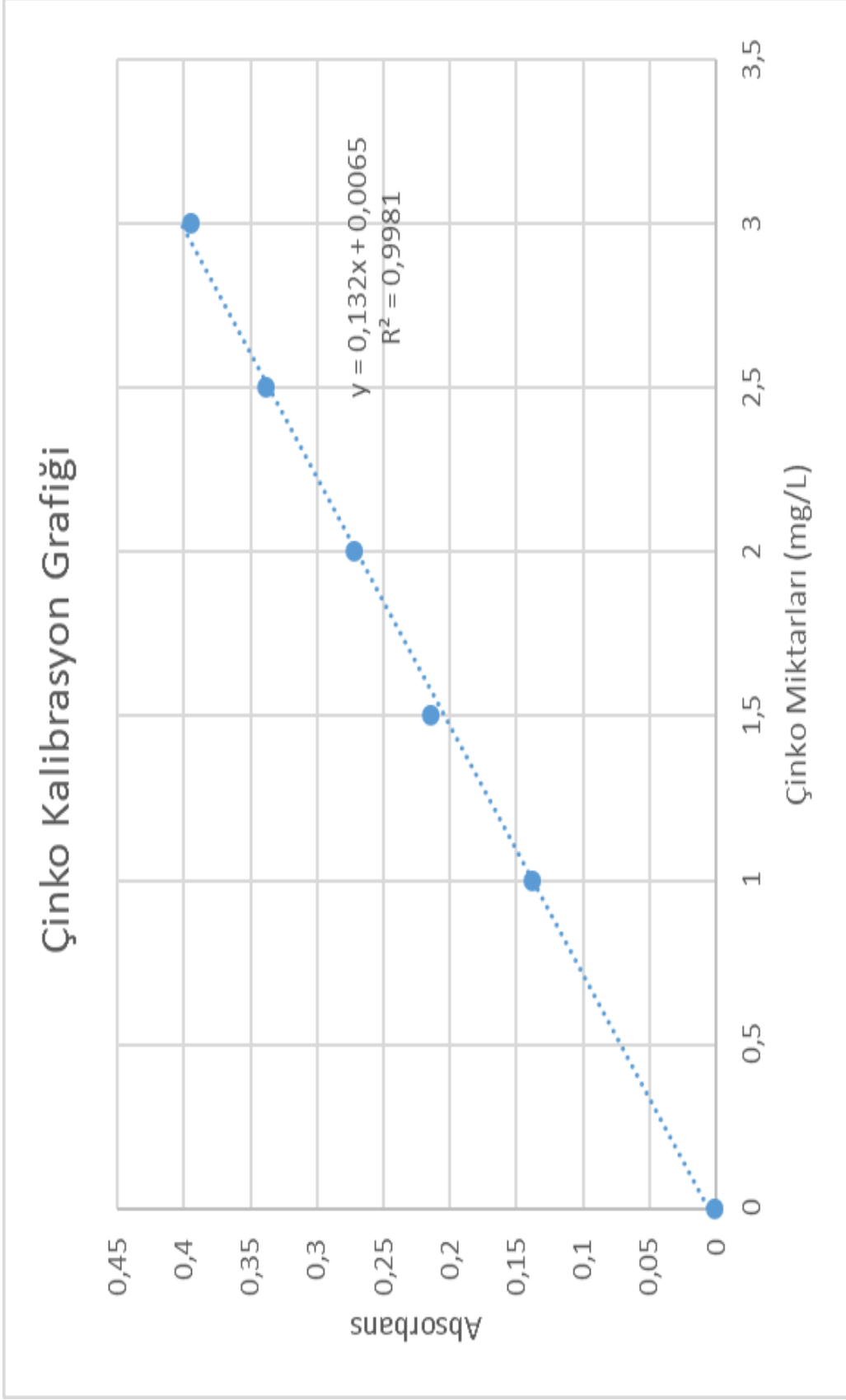
Ek 3d Magnezyum kalibrasyon grafiği



Ek 3e Demir kalibrasyon grafiği



Ek 3f Çinko kalibrasyon grafiği



Ek 4 Aktif karbon uygulamasından sonra ölçülen L*, a* ve b* değerleri için varyans analizi

ANOVA													
		Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks)				Aktif Karbon Miktarı (g/L)				Sıcaklık (°C)			
		Kareler Toplamı	df	F	p	Kareler Toplamı	df	F	p	Kareler Toplamı	df	F	p
L*	Gruplar Arası	2.667	2	6.00	0.008	1.889	2	1.50	0.043	0.889	2	1.50	0.243
	Grup İçi	5.333	24			7.111	24			7.111	24		
	Toplam	8.000	26			8.000	26			8.000	26		
a*	Gruplar Arası	0.963	2	1.486	0.246	2.074	2	3.733	0.039	2.074	2	3.733	0.039
	Grup İçi	7.778	24			6.667	24			6.667	24		
	Toplam	8.741	26			8.741	26			8.741	26		
b*	Gruplar Arası	4.667	2	4.941	0.016	2.667	2	4.400	0.012	2.667	2	2.400	0.112
	Grup İçi	11.333	24			13.333	24			13.333	24		
	Toplam	16.000	26			16.000	26			16.000	26		

Ek 5 Aktif karbon uygulaması sonrası ölçülen L*, a* ve b* değerleri için kontrolden farklılık (t testi)

5 Briks Keçiboynuzu Özütü (Kontrol Grubu) (L* 13.46;a* -1.51;b* 2.78)			10 Briks Keçiboynuzu Özütleri (Kontrol Grubu) (L* 13.50;a* -1.76;b* 3.1)			15 Briks Keçiboynuzu Özütleri (Kontrol Grubu) (L* 13.63;a* -2.69;b* 4.2)			
t	df	p	T	df	p	t	Df	p	
L*	-48.070	8	0.000	-102.500	8	0.000	-103,670	8	0.000
a*	3.941	8	0.004	10.462	8	0.000	12,140	8	0.000
b*	-6.114	8	0.000	-12.950	8	0.000	-38,800	8	0.000

Ek 6 İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra yapılan tek yönlü ANOVA tablosu (pH, titrasyon asitliği, glikoz, fruktoz, sakkaroz, toplam fenolik ve renk değerleri için)

ANOVA										
		Briks			Aktif karbon miktarı (g/L)			Sıcaklık (°C)		
		df	F	p	df	F	p	df	F	p
pH	Gruplar arası	2	0.793	0.464	2	0.153	0.859	2	6.691	0.005
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
Titrasyon Asitliği (%)	Gruplar arası	2	1.237	0.308	2	0.398	0.676	2	4.038	0.031
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
Glikoz (g/100 ml)	Gruplar arası	2	23.179	0.000	2	0.123	0.885	2	4.237	0.087
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
Fruktoz (g/100 ml)	Gruplar arası	2	35.105	0.000	2	0.026	0.975	2	2.684	0.089
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
Sakkaroz (g/100 ml)	Gruplar arası	2	334.504	0.000	2	0.014	0.986	2	0.248	0.782
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
Toplam Fenolik Miktarı (mg/100 ml)	Gruplar arası	2	122.389	0.000	2	0.223	0.802	2	0.559	0.579
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
L*	Gruplar arası	2	27.307	0.000	2	0.258	0.775	2	0.58	0.398
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
a*	Gruplar arası	2	7.055	0.004	2	0.627	0.543	2	0.046	0.955
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		
b*	Gruplar arası	2	4.108	0.029	2	0.110	0.896	2	0.040	0.960
	Grup içi	24			24			24		
	Toplam	26			26			26		

Ek 7 İyon değiştirici reçine uygulamasından sonra yapılan tek yönlü ANOVA tablosu (kül ve mineral madde miktarları için)

		Briks			Aktif karbon miktarı (g/L)			Sıcaklık (°C)		
		df	F	p	df	F	p	df	F	p
Kül (%)	<i>Gruplar arası</i>	2	1.603	0.000	2	2.605	0.995	2	1.200	0.296
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
Na	<i>Gruplar arası</i>	2	1.303	0.000	2	2.607	0.995	2	1.281	0.296
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
K	<i>Gruplar arası</i>	2	99.625	0.000	2	0.008	0.992	2	1.083	0.355
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
Fe	<i>Gruplar arası</i>	2	31.984	0.000	2	0.148	0.863	2	0.358	0.703
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
Mg	<i>Gruplar arası</i>	2	245.267	0.000	2	0.156	0.856	2	0.351	0.707
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
Zn	<i>Gruplar arası</i>	2	5.512	0.011	2	1.316	0.287	2	4.973	0.916
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		
Ca	<i>Gruplar arası</i>	2	39.524	0.000	2	0.156	0.856	2	0.012	0.988
	<i>Grup içi</i>	24			24			24		
	<i>Toplam</i>	26			26			26		

Ek 8 İyon değiştirici reçine uygulaması sonrası L*, a* ve b* değerleri için kontrolden farklılık (t testi)

5 Briks Keçiboynuzu zütü (Kontrol Grubu) (L* 13.46; a* -1.51; b* 2.78)			10 Briks Keçiboynuzu zütü (Kontrol Grubu) (L* 13.50; a* -1.76; b* 3.1)			15 Briks Keçiboynuzu zütü (Kontrol Grubu) (L* 13.63; a* -2.69; b* 4.2)			
t	df	p	t	df	p	t	df	p	
L*	-6.478	8	0.000	-5.160	8	0.001	3.058	8	0.016
a*	4.400	8	0.002	0.323	8	0.005	8.140	8	0.000
b*	-5.986	8	0.000	-6.753	8	0.000	-3.828	8	0.005

Ek 9: 10⁰Briks keiboyunuzu özütü ile 30,40 ve 50⁰C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon verimi bulguları

rnek alınma zamanı (dk)	30°C		40°C		50°C	
	10 g/L reçinede verim	20 g/L reçinede verim	10 g/L reçinede verim	20 g/L reçinede verim	10 g/L reçinede verim	20 g/L reçinede verim
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30	3.461	1.534	2.728	3.614	2.046	5.592
60	6.972	8.063	6.393	8.080	2.745	5.370
90	12.837	14.354	9.274	9.103	11.984	6.376
120	14.576	15.292	13.570	16.365	12.803	10.211
180	16.229	22.486	18.565	19.997	13.024	13.945
240	23.747	28.213	25.435	28.981	15.326	15.888
300	26.134	31.640	26.884	30.856	17.099	22.298
360	30.072	37.419	29.816	36.754	28.162	31.521
420	31.623	37.419	35.288	43.522	30.191	35.817
480	31.623	37.368	35.254	43.539	30.208	35.868
1380	31.606	37.419	35.356	43.522	30.276	35.868
1440	31.623	37.419	35.288	43.522	30.191	35.817

Ek 10: 10⁰Briks keiboyunu 30,40 ve 50⁰C’de gerçekleştirilen adsorpsiyonu prosesinde adsorpsiyon izotermi hesaplamaları için kullanılan veriler

30 ⁰ C		40 ⁰ C		50 ⁰ C	
C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000
0.003	0.965	0.003	0.973	0.003	0.973
0.007	0.930	0.006	0.936	0.002	0.980
0.013	0.872	0.009	0.907	0.012	0.880
0.015	0.854	0.014	0.864	0.013	0.872
0.016	0.838	0.019	0.814	0.013	0.870
0.024	0.763	0.025	0.746	0.015	0.847
0.026	0.739	0.027	0.731	0.017	0.829
0.030	0.699	0.030	0.702	0.021	0.794
0.032	0.685	0.035	0.654	0.028	0.718
0.032	0.685	0.035	0.647	0.031	0.695
0.032	0.685	0.037	0.635	0.033	0.665
0.032	0.684	0.039	0.613	0.034	0.664

Ek 11: 10⁰Briks keiboyunu 30,40 ve 50⁰C’de gerçekleştirilen adsorpsiyonu prosesinde adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları için kullanılan veriler

Sıcaklık		30°C		40°C		50°C	
Örnek dakika	Alınan	10 g/L reçine q _t	20 g/L reçine q _t	10 g/L reçine q _t	20 g/L reçine q _t	10 g/L reçine q _t	20 g/L reçine q _t
0		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30		0.0035	0.0008	0.0027	0.0018	0.0020	0.0028
60		0.0070	0.0040	0.0064	0.0040	0.0027	0.0027
90		0.0128	0.0072	0.0093	0.0046	0.0120	0.0032
120		0.0146	0.0076	0.0136	0.0082	0.0128	0.0051
180		0.0162	0.0112	0.0186	0.0100	0.0130	0.0070
240		0.0237	0.0141	0.0254	0.0145	0.0153	0.0079
300		0.0261	0.0158	0.0269	0.0154	0.0171	0.0111
360		0.0301	0.0187	0.0298	0.0184	0.0282	0.0158
420 (q _e)		0.0316	0.0187	0.0353	0.0218	0.0302	0.0179
480		0.0316	0.0187	0.0353	0.0218	0.0302	0.0179
1380		0.0316	0.0187	0.0354	0.0218	0.0303	0.0179
1440		0.0316	0.0187	0.0353	0.0218	0.0302	0.0179

Ek 12: 10⁰Briks keiboyunu 30,40 ve 50⁰C’de gerçekleştirilen adsorpsiyonu prosesinde adsorpsiyon mekanizması hesaplamaları için kullanılan veriler

Sıcaklık		30°C		40°C		50°C	
Zaman (t)(dk)	$t^{1/2}$	10 g/l reçine	20 g/L reçine	10 g/l reçine	20 g/L reçine	10 g/l reçine	20 g/L reçine
0	0	0	0	0	0	0	0
30	5.477	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003
60	7.746	0.007	0.004	0.006	0.004	0.003	0.003
90	9.487	0.013	0.007	0.009	0.005	0.012	0.003
120	10.954	0.015	0.008	0.014	0.008	0.013	0.005
180	13.416	0.016	0.011	0.019	0.010	0.013	0.007
240	15.492	0.024	0.014	0.025	0.014	0.015	0.008
300	17.321	0.026	0.016	0.027	0.015	0.017	0.011
360	18.974	0.030	0.019	0.030	0.018	0.028	0.016
420	20.494	0.032	0.019	0.035	0.022	0.030	0.018

Ek 13: 10⁰Briks keiboyunu 30,40 ve 50⁰C’de gerçekleştirilen adsorpsiyonu prosesinde adsorpsiyon termodinamiğinin hesaplanmasında kullanılan veriler

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°K)		k ₁ (1/dk)	K _c
30 ⁰ C	303 K	10 g/L	0.008	2.162
		20 g/L	0.006	1.672
40 ⁰ C	313 K	10 g/L	0.005	2.388
		20 g/L	0.005	1.822
50 ⁰ C	323 K	10 g/L	0.006	2.551
		20 g/L	0.005	2.173