

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOGÖZENEKLİ AEROJEL İLE AYÇİÇEK YAĞINDAN BAZI SAFSIZLIKLARIN
GİDERİLMESİ**

DERYA ÇOLAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEVİL YÜCEL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOGÖZENEKİLİ AEROJEL İLE AYÇİÇEK YAĞINDAN BAZI SAFSIZLIKLARIN
GİDERİLMESİ**

Derya ÇOLAK tarafından hazırlanan tez çalışması 15.10.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Neşe ŞAHİN YEŞİLÇUBUK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-04-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, birlikte çalışmaktan her zaman büyük keyif aldığım, çalışmalarımda yol gösteren, olumlu enerjisi ile güç veren danışman hocam Prof. Dr. Sevil YÜCEL'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmam sırasında laboratuvar imkanlarını bize sunan UNILEVER'e, Ayrıca sevgilerini ve desteklerini hayatımın her alanında hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Ekim, 2015

Derya ÇOLAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
AEROJEL	4
2.1 Gözenekli Malzemeler	4
2.2 Nanogözenekli Malzemeler	5
2.3 Gözenekli Silika Malzemeler	6
2.3.1 Silika Aerojel	6
2.3.2 Fumed Silika	7
2.3.3 Silika Jel ve Amorf Silika	7
2.3.4 Düzenli Mezopor Silikalar	8
2.3.5 Karbon- Mineral Kompozitler	9
2.4 Aerojel	10
2.4.1 Organik Aerojeller (Karbon Aerojeller).....	12
2.4.2 İnorganik Aerojeller (Silika Aerojeller)	13
2.4.2.1 Termal İletkenlik.....	14
2.4.2.2 Gözenek Yapısı	15

2.4.2.3	Hidrofobiklik.....	15
2.4.2.4	Yoğunluk.....	16
2.4.2.5	Optik Özellikler.....	16
2.5	Sol- Jel Yöntemi.....	16
2.6	Aerojel Kullanım Alanları	18
BÖLÜM 3		
ADSORPSİYON		20
3.1	Adsorpsiyon Nedir	20
3.2	Adsorpsiyon Çeşitleri.....	21
3.2.1	Fiziksel Adsorpsiyon.....	21
3.2.2	Kimyasal Adsorpsiyon.....	22
3.2.3	Biyolojik Adsorpsiyon	22
3.2.4	Elektrostatik Adsorpsiyon.....	23
3.3	Adsorpsiyon Mekanizması	23
3.4	Adsorpsiyona Etki Eden Mekanizmalar	24
3.4.1	Adsorban Yapısı ve Karakteristiği	24
3.4.2	pH.....	24
3.4.3	Dozaj Miktarı ve Yüzey Alanı	24
3.4.4	Sıcaklık	25
3.4.5	Çözünen Maddelerin Cinsi ve Özellikleri	25
3.4.6	Karıştırma Hızı.....	25
3.5	Aerojel ile Adsorpsiyon Çalışmaları	25
BÖLÜM 4		
BİTKİSEL YAĞLAR ve RAFİNASYON		28
4.1	Rafinasyon Nedir.....	28
4.2	Kimyasal Rafinasyon Basamakları.....	31
4.2.1	Yapışkan Maddelerin Giderilmesi (Degumming).....	31
4.2.2	Nötralizasyon (Neutralization)	31
4.2.3	Renk Açma (Bleaching).....	32
4.2.4	Deodorizasyon (Deodorization).....	33
4.3	Yağ Çalışmalarında Kullanılan Adsorbanlar	34
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		37
5.1	Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	37
5.1.1	Kullanılan Malzemeler	37
5.1.2	Kullanılan Cihazlar	38
5.2	DeneySEL Yöntem	38
5.2.1	Adsorpsiyon Çalışmaları	39
5.3	Analiz Yöntemleri.....	39
5.3.1	Asit İndisi ve Serbest Asit Değeri	39
5.3.2	Peroksit Sayısı Analizi	40

5.3.3	Fosfor Analizi	41
5.3.4	Renk Analizi	42
5.3.5	Toplam Fenolik Madde Analizi	42
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR		44
6.1	Ham ve Nötralize Ayçiçek Yağının Asit ve Serbest Asit Değeri	44
6.1.1	Adsorpsiyon Sonrası Yağlarda Asit Değerindeki Değişimler	45
6.2	Peroksit Sayısı Sonuçları	50
6.2.1	Adsorpsiyon Sonrası Yağlarda Peroksit Değerindeki Değişimler	50
6.3	Fosfor Analizi Sonuçları	53
6.4	Adsorpsiyon Sonrası Ayçiçek Yağında Renk Analizi Sonuçları	54
6.5	Nötr Yağ Kaybı	56
6.6	Toplam Fenolik Madde Analizi	59
6.7	FTIR Analizleri	61
BÖLÜM 7		
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER		66
KAYNAKLAR		69
EK-A		
FTIR GRAFİKLERİ		76
ÖZGEÇMİŞ		79

SİMGE LİSTESİ

OA	Oleik asit
P	Aerojin gözenekliliği
P	Aerojel yoğunluğu
Pb	Yığın yoğunluğu
P	İskelet yoğunluğu
Ps	Katı SiO ₂ yoğunluğu
Va	Aerojel hacmi
Vg	Alkojel hacmi
Vs	Hacim küçülmesi
ΔG	Serbest Enerji
ΔS	Adsorpsiyon Entropisi

KISALTMA LİSTESİ

3-MCPD	3- monoklorpropan- 1,2 diol
ADS	Adsorban
FDA	Food And Drug Administration
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
g	Gram
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L	Litre
ml	Mililitre
N	Normalite
PAH	Poli Aromatik Hidrokarbon
SEM	Scanning Electron Microscope
ΔG	Serbest Enerji
ΔS	Adsorpsiyon Entropisi
VOC	Volatile Organic Compounds

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Silika partiküllerinin TEM görüntüsü	6
Şekil 2. 2 SEM (a); TEM (b), silika aerojelin gözenek özelliği	7
Şekil 2. 3 Amorf silikanın şematik görünümü	8
Şekil 2. 4 Silika aerojel görünümü	9
Şekil 2. 5 Hidrofolik silika aerojelin silanlama ajanlarıyla hidrofobik olarak eldesi	15
Şekil 2. 6 Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	17
Şekil 2. 7 Silika aerojel ürünlerin uygulama alanları	18
Şekil 5. 1 Titrasyon cihazı	40
Şekil 5. 2 Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi	41
Şekil 5. 3 Lovibond renk tayin cihazı	42
Şekil 6. 1 Ham ve nötralize yağın asit ve serbest asit değerleri	45
Şekil 6. 2 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri	46
Şekil 6. 3 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri	47
Şekil 6. 4 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit değeri	49
Şekil 6. 5 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit değeri	50
Şekil 6. 6 Adsorpsiyon sonrası ham ayçiçek yağında peroksit sayısı	52
Şekil 6. 7 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının peroksit sayısı	53
Şekil 6. 8 Adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) yağlardaki renk giderimi	55
Şekil 6. 9 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar	56
Şekil 6. 10 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar	57
Şekil 6. 11 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar	57
Şekil 6. 12 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar	58
Şekil 6. 13 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar	59
Şekil 6. 14 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar	59
Şekil 6. 15 Toplam fenolik madde standart grafiği (Gallik Asit)	60
Şekil 6. 16 Aerojel (Svenska Aerogel) numunesi FTIR spektrumu	61
Şekil 6. 17 Trisil (Grace) numunesi FTIR spektrumu	62
Şekil 6. 18 Ham ayçiçek %1 (Ağ) aerojel ile adsorpsiyon sonrası aerojelin FTIR spektrumu	63
Şekil 6. 19 Bentonitin FTIR spektrumu	64
Şekil 6. 20 Ham Ayçiçek yağının %1 bentonit ile adsorpsiyonu sonrasında bentonitin FTIR spektrumu	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1 Silika aerojellerin genel özellikleri	14
Çizelge 3. 1 Fiziksel ve kimyasal asdorpasyon arasındaki farklar.....	22
Çizelge 4. 1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları.....	28
Çizelge 4. 2 Ham yağ işlemede uygulanan rafinasyon aşamaları ve bu aşamalarda yağdan ayrılan ve atık maddeler.....	31
Çizelge 5. 1 Silika aerojelin özellikleri	37
Çizelge 6. 1 Ham ve nötrale yağın asit ve serbest asit değeri sonuçları.....	44
Çizelge 6. 2 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değeri ve serbest asit içerikleri ..	45
Çizelge 6. 3 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değeri ve serbest asit içerikleri ..	47
Çizelge 6. 4 Adsorpsiyon sonrası nötrale ayçiçek yağının asit ve serbest asit değeri	48
Çizelge 6. 5 Adsorpsiyon sonrası nötrale ayçiçek yağının asit ve serbest asit değeri	49
Çizelge 6. 6 Ham ve nötrale ayçiçek yağının peroksit sayısı.....	50
Çizelge 6. 7 Adsorpsiyon sonrası ham ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları.....	51
Çizelge 6. 8 Adsorpsiyon sonrası nötrale ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları.....	52
Çizelge 6. 9 Ham ayçiçek yağının adsorpsiyon sonrası fosfor analizi sonuçları.....	54
Çizelge 6. 10 Renk analizi sonuçları	55
Çizelge 6. 11 Adsorpsiyon sırasında ham ayçiçek yağında meydana gelen kayıplar (%ağ.).....	56
Çizelge 6. 12 Adsorpsiyon sırasında nötrale ayçiçek yağında meydana gelen kayıplar (% ağ.).....	58
Çizelge 6. 13 Adsorpsiyon sonrası yağlarda bulunan toplam fenolik madde miktarı.....	60

NANOGÖZENEKLİ AEROJEL İLE AYÇİÇEK YAĞINDAN BAZI SAFSIZLIKLARIN GİDERİLMESİ

Derya ÇOLAK

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Aerogeller gözenekli ve hafif malzemelerdir ve sahip olduğu üstün fiziksel özelliklerinden dolayı son yıllarda üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı nanomalzemeler sınıfındadır. Genel olarak termal ve ses yalıtım malzemesi, vernik ve boyalar için dolgu malzemesi, kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Aerogel sınıfından olan silika aerogel ise iç yapısında bulunan çapraz bağlı silika zincirleri (SiO_2) ile çok sayıda hava dolu gözenekten oluşan ve gözenekleri 5-100 nm arasında değişen nano malzemelerdir. Silika aerogellerin hidrojen sülfür, kükürtdioksit ve çeşitli solventlerin adsorpsiyonunda etkili bir adsorban olduğu bilinmektedir. Ayrıca sudaki çeşitli ağır metallerin adsorpsiyonunda da etkili olduğu görülmüştür.

Yenilebilir yağ üretiminde genel olarak; yapışkan madde giderme (degumming), asitlik giderme (nötralizasyon), renk açma ve koku giderme (deodorizasyon) gibi rafinasyon işlemleri uygulanır. Yağın içermiş olduğu yağ asitleri, fosfolipit, ağır metal, peroksit gibi safsızlıklar bu aşamalarda giderilir. Yapışkan madde gidermede; fosfolipitler ve iz metaller, nötralizasyon aşamasında; serbest yağ asitleri ve fosfolipitler, renk açmada; renk maddeleri, sabun fazı, deodorizasyon da; yağa kötü koku veren aldehit, ketonlar, serbet yağ asitleri, poli aromatik hidrokarbonlar(PAH) gibi safsızlıklar uzaklaştırılır.

Yağ endüstrisinde renk açma aşamasında ağartma toprakları ve silika+ağartma toprağı kombinasyonları kullanılmaktadır. Aerogelin adsorpsiyon kapasitesi kanıtlanmış olduğundan bu çalışmada ilk defa olarak ayçiçek yağında bulunan bazı safsızlıkların

adsorplaması için kullanılmış ve çeşitli rafinasyon kademelerindeki etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla ham ve nötralize ayçiçek yağının ağırlıkça %0,5-3 oranlarında silika aerogel, bentonit, trisil, bentonit+aerogel, bentonit+trisil kombinasyonları ile adsorpsiyon çalışmaları 90°C'de 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Asit giderme açısından tüm adsorbanlar içinde en iyi sonuç %1-3 oranlarında aerogel kullanıldığında saptanmıştır. %3'lük aerogel kullanıldığında %31,8 oranında yağ asitlerini giderdiği görülmüştür. Peroksit gidermede en iyi sonucu trisil vermiştir. Ham yağda bulunan fosfor, aerogel ve trisil ile tamamen giderilmiştir. Nötralize yağa uygulanan renk açma işleminde %1'lik bentonit+aerogel karışımı en etkili sonuçları vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Aerogel, adsorpsiyon, asit giderme, bitkisel yağ rafinasyonu, renk açma

**REMOVAL OF IMPURITIES WITH NANO-PORES AEROGEL FROM
SUNFLOWER OIL**

Derya ÇOLAK

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Aerogel is a porous and lightweight material and is classified as ‘nanomaterial’ which has been working in recent years due to its superior physical properties. Aerogel is commonly used as a thermal and sound insulation material, padding for varnishes and paint, adsorbent in chemical sector, catalyst carrier, injection agent, catalyst support, adsorbent of toxic organic compounds. Silica aerogel is nanomaterials which consists of lots of air filled pores with a crosslinked silica chains (SiO_2) in their internal structure and their pore size vary between 5-100 nm. Aerogel is known to be an effective adsorbent in adsorption of hydrogen sulfide and sulfur dioxide and various solvents. Also they have been shown to be effective in adsorption of various heavy metals in water.

Refining processes generally are applied in edible oil production such as degumming, neutralization, bleaching and deodorization. Impurities such as fatty acids, phospholipids, heavy metal, peroxide which are present in the oil are removed in these stages. Impurities removed with degumming stage are phospholipids and trace metals, from neutralization stage are free fatty acids and phospholipids, from bleaching stage are color pigment and soap phase, from deodorization stage are aldehyde, ketones which makes oil smell bad, free fatty acid and PAH.

Bleaching earth and silica+bleaching earth combinations are used during bleaching stage in the oil industry. Because of the adsorption capacity of aerogel has been well,

adsorption of impurities in the sunflower oil has been chosen for the first time in this study. The effectiveness of it in various refining stages were examined. For this reason, adsorption studies have been performed in a duration of 30 minutes with a combination of sunflower oil in a ratio of 0,5-3% in weight of silica aerogel, bentonite, trisyl, bentonite+aerogel and bentonite+trisyl in 90°C. For acidification, the best result was observed when aerogel was used in a ratio of 1-3%. When aerogel was used in a ratio of 3%, free fatty acids have been seem to eliminated in a ratio of 31,78%. The best result has been observed with trisyl for the removal of peroxides. Phosphorus in raw oil has been eliminated with aerogel and trisyl. In bleaching process, which has been applied to neutralized oil, the mixture of 1% bentonite+aerogel gave the most effective results.

Keywords: Aerogel, adsorption, edible oil refining, neutralization, bleaching

1.1 Literatür Özeti

Gözenekli malzemeler, çeşitli endüstrilerde geniş kullanım alanları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir çalışma alanıdır. Bu malzemeler gerek üretim süreci gerekse kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle kapalı veya açık boşluklardan (por) oluşan maddelerdir ve gözenek boyutlarına göre mikro gözenekli (zeolit), mezo gözenekli (aerogel) ve makro gözenekli (opal) malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Aerogel ilk defa Stefan Kistler tarafından 1931 yılında üretilmiştir. Kistlerin, çalışmasında oluşturduğu aerogel, silika jeldir. Aerogellerin milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi süngeri andırır. Aerogellerin %99,8'i havadan oluşmaktadır ve çok iyi yalıtıkcıdır. En gelişmiş fiber glas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca çok dayanıklı bir yapısı vardır. Duman gibi görüntü verdikleri için "donmuş duman" veya "mavi duman" diye de adlandırılırlar. En bilinen türleri karbon aerogel ve silika aerogeldir.

Gözenekli maddelerin ana maddelerinden biri olan silika (SiO_2) yeryüzünde bulunan kayaların büyük oranda ana bileşenidir. Günümüzde silikanın birçok kullanım alanı olmakla beraber sol-jel teknolojisi ile mikro gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Sol-jel teknolojisi ile üretilen aerogel endüstride fazlaca kullanılmaktadır. Silika aerogel iç yapısında bulunan çapraz bağlı silika zincirleri (SiO_2) ile çok sayıda hava dolu gözenekten oluşur. Kullanılan sentez yöntemine ve silika kaynağına göre nano boyutta aerogel gözenekleri 5-100 nm arasında değişmektedir.

Yüksek gözenek yapısı aerojelleri bilinen en hafif katı yapmaktadır. Aerojelin genel olarak kullanım alanları, termal ve ses yalıtım malzemesi, vernik ve boyalar için dolgu malzemesi, kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı, katalizör desteği, zehirli organik bileşiklerin adsorpsiyonu olarak sayılabilir. Aerojelin atık suların içinde bulunan ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Sularda bulunan organik çözücüleri adsorbe ettikleri belirlenmiştir. Ayrıca aerojelin çeşitli gazların adsorpsiyonunda kullanılabileceği saptanmıştır.

Bitkisel ham yağların büyük bir kısmı ister presleme ister çözücü ekstraksiyonu ile üretilmiş olsun ilk olarak çöktürme, süzme ya da santrifüjleme ile mekanik bir temizleme ve berraklaştırma işleminden geçirilir. Yemeklik olarak üretilecek yağlar için ise daima ileri derece rafinasyon işlemlerinin yapılması gereklidir. Teknik amaçlarla kullanılacak olan yağlar da, kullanılmalarına zarar verebilecek safsızlıklarını gidermek için bazı özel yöntemlerle rafine edilirler. Rafinasyon işlemi, yağın doğal olarak yapısında bulunan yapışkan maddelerin, renk maddelerinin, serbest yağ asitlerinin, istenmeyen koku ve tat veren bileşiklerin yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bitkisel yağların rafinasyonunda adsorban olarak renk açma aşamasında çeşitli ağartma toprakları, silika ve türevleri kullanılmaktadır. Bentonit içerdiği ağır metallerden dolayı kaliteli yağ üretiminde sakıncalı olabilir ayrıca sadece renk açmada etkili bir adsorbandır. Silika ve diğer türevler ise oksidasyon ürünlerini gidermede etkin malzemelerdir. Aerojel endüstride kullanılan bu adsorbanlara göre yağ rafinasyonunda sahip olmuş olduğu adsorban kapasitesi düşünüldüğünde alternatif bir adsorban olabilir. Bu nedenle bu tez çalışmasında henüz bitkisel yağlarda rafinasyon aşamasında etkinliği saptanmamış olan aerojelin ilk defa olarak ayçiçek yağının rafinasyonunda kullanımı gerçekleştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Çeşitli endüstrilerde kullanılan silika aerojellerin sahip oldukları yüksek gözeneklilik ve ayarlanabilen por çapları nedeni ile bu tez çalışmasında, ham ayçiçek yağındaki çeşitli safsızlıkların giderilmesi amacı ile kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla ayçiçek yağındaki serbest yağ asitleri, fosfolipit, pigment ve peroksit gidermedeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca endüstride ticari olarak kullanılan bentonit ve trisil ile

karşılaştırmaları yapılarak ham ayçiçek yağındaki adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Daha önce moleküler filtrasyon çalışmalarında aerojel kullanılmış olup, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan arojelin ham yağda mevcut bulunan bazı safsızlıkları giderebileceği beklenmektedir. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprağı, silika ve türevleri gibi çeşitli adsorbanlara alternatif bir kaynak olabileceğı düşünölmektedir.

BÖLÜM 2

AEROJEL

Bu bölümde gözenekli malzemeler hakkında genel, aerogel çalışmaları hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.1 Gözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler, çeşitli endüstrilerde geniş kullanım alanları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir çalışma alanıdır. Bu malzemeler gerek üretim süreci gerekse kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle kapalı veya açık boşluklardan (por) oluşan maddelerdir ve gözenek boyutlarına göre mikro gözenekli (zeolit), mezo gözenekli (aerogel) ve makro gözenekli (opal) malzemeler olarak sınıflandırılırlar [1].

Açık gözenekli malzemeler ayırma, katalizör, yer değiştirme işlemlerinde tercih edilirler. Bu gözenekler maddenin dış yüzeyi ile bağlantılıdır.

Kapalı gözeneklere sahip malzemeler ses ve ısı yalıtımında, elektrik alanında ve yeni üretim teknolojilerinde kullanılırlar [2].

Gözenekli maddelerin ana maddelerinden biri olan silika (SiO_2) yeryüzünde bulunan kayaların büyük oranda ana bileşenidir. Günümüzde silikanın birçok kullanım alanı olmakla beraber sol-jel teknolojisi ile mikro gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Sol-jel teknolojisi ile üretilen aerogel endüstride fazlaca kullanılmaktadır [1].

Gözenekli malzemeler kullanım alanının fazlalığından dolayı değişik proseslerde tercih edilmektedir. Bu malzemeler katalizör olarak, destek maddesi olarak, gazların ve sıvıların adsorpsiyon prosesinde vb. birçok alanda kullanılmaktadır [3], [4].

Bir malzemenin gözenekli malzeme olarak adlandırılabilmesi için bazı özellikleri taşıması gerekir.

a) Malzeme kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile irtibatlı boşluklar içerir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklar, hava, su vb gibi akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurur.

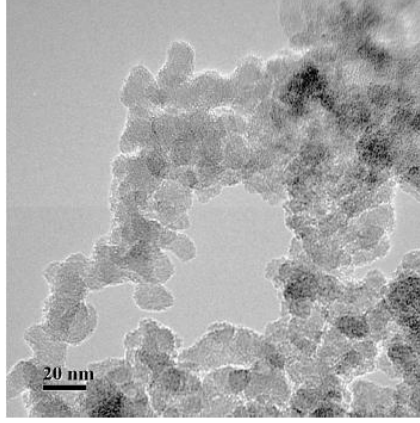
b) Akışkan katı malzemenin bir uçundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskobik özellikleri bu düzensizlik ve rast gele olma durumundan etkilenir. Bu durumda, makroskobik gözenek yapısı değişkenleri gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder [2].

2.2 Nanogözenekli Malzemeler

Nanogözenekli malzemeler sahip oldukları por yapıları nedeniyle kütlece eşdeğer malzemelerin sahip olmadığı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Gözeneksiz malzemelerin sahip olmadığı geniş yüzey alanı, akışkan geçirgenliği ve yüksek yüzey reaktivitesi gibi özelliklere sahiptirler. Genel olarak gözenekli malzemeler %20-95 aralığında boşluklara sahiptirler. Açık ve kapalı olmak üzere iki türde por yapısı vardır. Açık porlar yüzeye bağlantılı olan oyuklar ve kanallar içerir. Kapalı porların ise yüzeye bağlantısı yoktur. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) uygun olarak por tanımları şu şekildedir: Mikropor; çapı 2 nm' den küçük, mezopor; çapı 2 ile 50 nm arasında, makropor ise çapı 50 nm' den büyük olarak belirlenmiştir. Değişik yapı ve bileşimlerde olan gözenekli malzemeler, bunların farklı gözenek ve yüzey özelliklerine sahip olmasını sağlar. Bu durum da uygulamada ki potansiyellerini belirler. Farklı uygulamalar için, gözenekli malzemelerin farklı performans kriterleri belirlenmeli bunun içinde farklı özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır [5].

2.3 Gözenekli Silika Malzemeler

Sentetik amorf silikalar endüstride, vakum izolasyon paneli, kurutucu madde vs. olarak geniş uygulama alanları bulmaktadır. Buna rağmen, çevresel uygulamalarda hava filtrasyonunda silika sorbentlerin kullanımı hala beklenen ticari ilgiyi görmemiştir [5].

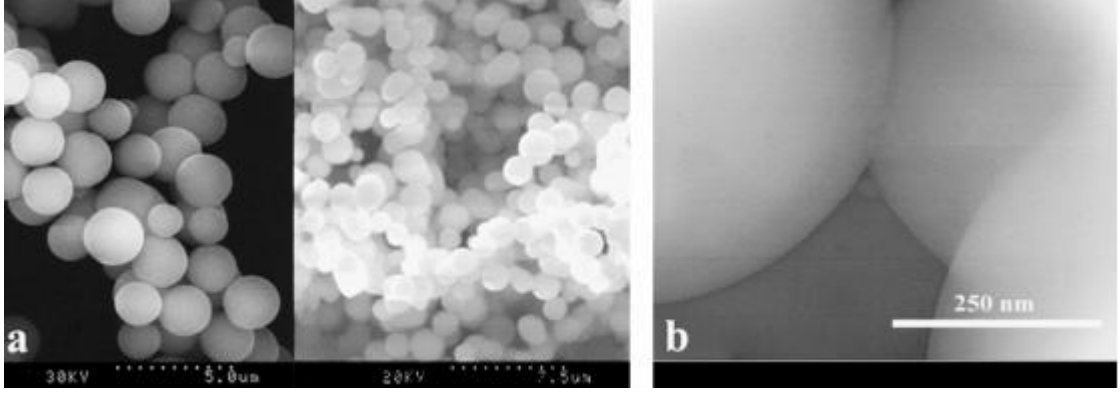


Şekil 2. 1 Silika partiküllerinin TEM görüntüsü [6]

2.3.1 Silika Aerojel

Silika aerojel iç yapısında bulunan çapraz bağlı silika zincirleri (SiO_2) ile çok sayıda hava dolu gözenekten oluşur. Kullanılan sentez yöntemine ve silika kaynağına göre nano boyutta aerojel gözenekleri 5-100 nm arasında değişmektedir. Yüksek gözenek yapısı aerjelleri bilinen en hafif katı yapmaktadır. Porlar toplam kütle hacminin yaklaşık %85-99.8' ini oluşturur. Bu küçük ve büyük gözenekli aerjeller olağanüstü fiziksel, termal, akustik ve optik özellikler sergilerler. Bulk yoğunluğu 3 kg/m^3 ' ten küçüktür ve iskelet yoğunluğu yaklaşık 2200 kg/m^3 ' tür. Yaklaşık $70\text{-}150 \text{ kg/m}^3$ genel bir bulk yoğunluğuna sahip silika aerjeller termal izolasyon uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır [5].

Yüksek gözenek yapısına sahip olmasının yanında düşük mekanik dayanım, aerjelleri çok kırılgan yapmaktadır. Aerjellerin diğer bir kusuru da suya dayanıksızlığıdır. Eğer kuvvetli bir hidrofob özelliğe sahip değilse, suyla temasında aerojel yapısı bozulacaktır. Ortam basıncında termal iletkenliği 17 mW/mK civarında olan aerojel 50 mbar civarında basınç uygulanarak 4 mW/mK ' den düşük değerlere ulaşılabilir. Silika aerjelin başka bir avantajı yanmaz olmasıdır. Fakat yüksek maliyetlerden ötürü inşaat uygulamalarında kullanılmamaktadır [5].



Şekil 2. 2 SEM (a); TEM (b), silika aerogelin gözenek özelliği [7]

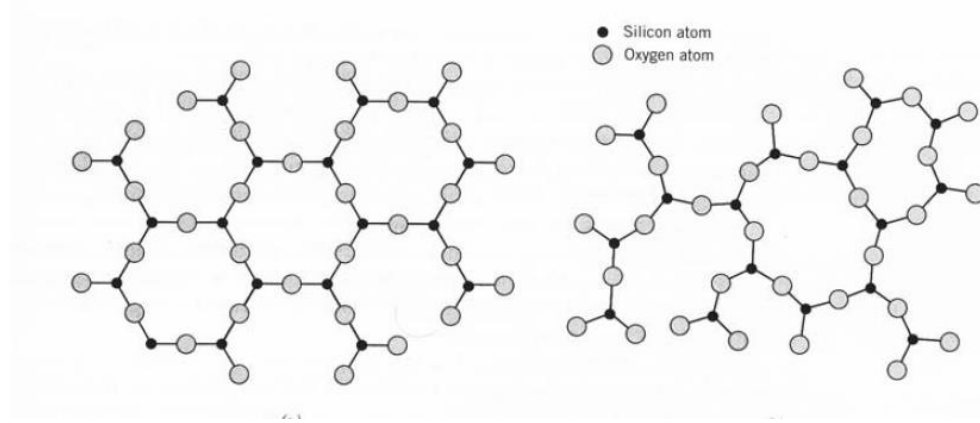
2.3.2 Fumed Silika

Mikro boyuttan küçük küreler, bir şekilde kısa zincirleri içinde erimiş, 0.1-0.2 mikron uzunluğunda çok büyük dallanmış yapılardır. Belli bir sınıf için aynı tip küre yapısına sahiptirler fakat zincir uzunluğuna göre çeşitlilik gösterebilirler. Fumed silikanın bu dallanmış yapısı (porozitesi) %90'dan daha fazladır ve bulk yoğunluğu $60-220 \text{ kg/m}^3$ arasında değişiklik gösterir. Bu malzeme çeşitli partikül boyutlarına ve $100-400 \text{ g/m}^2$ arasında değişen özel yüzey alanına sahiptir. Böylece daha küçük partikül boyutlarında daha geniş yüzey alanı elde edilebilir. Maksimum por çapı ve por büyüklüğü dağılımları fumed silikanın diğer önemli özellikleridir. Düşük termal iletkenliğe geçiş için bu özelliklerden dolayı vakum gerektirmektedir. Standart sıcaklık ve basınçta hava moleküllerinin ortalama serbest yolda (70 nm) olduğu durumda fumed silika maksimum 300 nm por çapına sahip olabilir. Por boyutu dağılımı ve gözenekliliği sonucunda atmosferik basınçta termal iletkenliği yaklaşık 20 mW/(mK) olur. 2- 10 mbar arasında basınç gerektirirken $0.003-0.006 \text{ W/mK}$ arasında düşük termal iletkenliği verimliliği ile por özelliklerini mümkün kılar. Silika aerogelin reaktif olmaması ve tutuşmazlık özellikleri fumed silika için de söylenebilir. Çekirdek malzemenin yüksek maliyette olması fumed silikanın dezavantajıdır [5], [8].

2.3.3 Silika Jel ve Amorf Silika

Kolay rejenere olma ve fazla su emme kapasitesinden dolayı silika jel kurutucu olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Amorf silika; kağıt imalatı, boya ve kauçukta ticari olarak önemlidir. Silika jel ve amorf silika yakın ilişki içerisinde, öyle ki silika ikisi için

de sodyum silikat solusyonundan hazırlanır. İki silika türünde de nanogözenekli silikaların içe tutunma (sorbition) karakteristiklerini tanımlamada önemli olan özellikleri (spesifik yüzey alanı, por hacmi, por boyutu dağılımı) farklılık gösterir [5].



Şekil 2. 3 Amorf silikanın şematik görünümü [9]

2.3.4 Düzenli Mezopor Silikalar

Düzenli mezopor yapıdaki silikaların yeni ailesi yüzey aktif miseller ya da folik asit örnekleri olarak geliştirilmektedir. Üretim için bulunan bazı silikalar büyük yüzey alanı ve orta ölçekte dar por boyutu dağılımı özelliği sergilemektedirler. Bu özellikler moleküler eleme, katalist, kirletici gazların seçici adsorpsiyonu ve bunun gibi potansiyel uygulamalar sağlar. Endüstriyel uygulamalarda mezoporlu malzemelerin, yüzey aktif madde toksisitesi ve yüksek maliyet nedeni ile kullanılmamasının yanısıra, kaynayan sudaki düşük hidrotermal stabilite, düşük mekanik kararlılık ve diğer sorunları giderilmelidir. Diğer bir deyişle, gözenekli silika malzemesinde yararlı adsorpsiyon performansı elde etmek için por yapısı ve yüzey kimyası modifiye edilmelidir. Gözenekli silikanın bir avantajı yüzeydeki hidroksil grupların bolluğudur ve direk ve dolaylı metodlar ile farklı kimyasal parçalar yüzey fonksiyonelliğini sağlayabilir. Farklı silika sorbentler fonksiyonel organikler ile (amin, tiyol, vs.) başarılı bir şekilde modifiye edilebilirler ve CO₂, NO₂, SO₂, H₂S ve VOC gibi asidik gaz kontaminantları uzaklaştırmak için kullanılabilirler [5].

2.3.5 Karbon- Mineral Kompozitler

Karbon-mineral kompozitler, karbon ve bazı inorganik sorbantları içeren iki çeşit adsorbantı temsil eder. Kompozit karbon ve inorganik sorbantların aynı yol ile karıştırılması ile ya da inorganik sorbant yüzeyinde karbon biriktirilmesi ile hazırlanabilir. Özellikleri inorganik sorbant üzerinde ne kadar karbon biriktirildiğine bağlıdır. Farklı adsorpsiyon proseslerinde kompozit sorbantların avantajları karbon veya inorganik sorbant ya da her ikisine de bağlıdır. Kontamine gazları saflaştırmada sorbant olarak uygulanan kompozit materyallerin çoğu mikroporlarla ve yüksek tutuşma sıcaklıklarındaki heterojen yüzeyleri ile karakterize edilirler. Günümüzde alüminyum-karbon kompozitleri ticari olarak H_2S , SO_2 ve VOC saflaştırmada kullanılırlar. Karbon-silika kompozitlerinin uygulamaları geliştirilmekte ve araştırılmaktadır [5].

2.4 Aerojel



Şekil 2. 4 Silika aerojel görünümü

Steven Kistler, Kaliforniya Stockton'da Pasifik Üniversitesinde ilk aerojelleri 1931 yılında hazırladı. Kistler'in çalışmasında oluşturduğu aerojel, silika jeldir. Kistler 1940-1945 yılları arasında Pasifik Üniversitesindeki kısa çalışmalarından sonra Aerojel Santocel adında ticarileştirdi. Ticari anlamda elde edilen bu aerojeller öncelikli olarak kozmetik ürünlerinde ve diş macunlarında kullanıldı. 1970'lerde Fransa Lyon'daki Claud Bernard Üniversitesinde Teichner'in grubu ve diğer gruplar aerojel elde etme prosesini önemli ölçüde kolaylaştırmalarına rağmen aerojele olan ilgi giderek azalırken Fransız

hükümetinin Amerikalı bilim adamlarından Fransa'nın uzay roketlerinin yakıt ve oksijenini depolamak için bir yol bulmalarını istemesi aerojeli tekrar gözde materyal yapmaya sebep olmuştur. Fransa Hükümeti'nin bu isteği üzerine 1980 yılında Thermolux, Aerojet, Airglass gibi firmalar CO₂ kullanarak düşük sıcaklıklarda jeli soğutmak için farklı prosesler deneseler de başarıya ulaşamamışlardır. BASF aerogel damlacıkları üretimine 1983 yılında başlarken on üç yıl sonra üretimi durdurdu. Tewari ve Hunt, kısmen düşük sıcaklık ve basınçlarda, süperkritik karbondioksit ile kuru aerogel prosesi için patent almayı 1986 yılında gerçekleştirdiler. Hoechst granüler aerogel programına 1992 yılında başladı fakat 1998'de bu projesini sattı. Aspen Systems NASA ile anlaşarak aerogel geliştirmeye 1993 yılında başlarken Cabot Hoechst 1999'da projesini satın aldı. 2001 yılında Aspen Aerojels şirketi kurulurken iki yıl sonra Cabots Aerogel ticari üretimine Nanogel markasıyla başladı [10].

Silika (SiO₂), aerogel üretiminde bugün de kullanılan temel malzemedir. Aerojellerin kullanımı, birçok bilimsel ve teknolojik problemin çözümüne yardımcı olmaktadır bu nedenle aerojellere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Aerojeller, yüzeyleri süngerli yapıda, içeriğinde %99.98 miktarında hava bulunduran, bununla birlikte birçok farklı fiziksel ve kimyasal özelliği içinde barındıran maddelerdir. Bugüne kadar üretilen en düşük öz kütleli katıların içerisinde olmaları (0.0011 -0.5 g.cm⁻³ arasında değişen değerlerde) onları dünyanın bilinen en hafif katısı olarak kayda geçirmiştir. Öyle ki, sodyum silikattan yapılan aerojellerin havadan yalnızca 3 kat daha ağır olduğu bilinmektedir. İçindeki havanın boşaltılmasıyla havadan bile hafif hale getirilebilen bu maddelerin porları yaklaşık 1'den 100 nanometreye kadar değişmekte olup genellikle 20 nanometreden düşük değerlerde oluşturulmaktadır [11].

Aerogelin gözenekliliği P ile tanımlanır ve aşağıda ki denklem ile hesaplanır.

$$\% P = 100 (1 - p/ps) \quad (2.1)$$

P ve ps sırasıyla aerogelin ve katı SiO₂'nin yoğunluğudur (ps = 2,19 g/cm³).

Kural olarak P ≥ % 75'tir [12].

Aerojeller, kendileri gibi silika (kum) temelli madde olan camla karşılaştırıldığında 1000 kat daha az yoğunluğa ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Büyüklüğü milimetrenin

milyarda biri kadar olan gözenekleri, malzemenin içini ağ biçiminde sarar. Aerojel, bilinen köpüklerden ve diğer yalıtım maddelerinden çok daha üstün özelliklerdedir. Örneğin, oksijen kaynağıyla doğrudan verilen ateşi bile yalıtılabilmektedir. Aerojellerin kinetik enerjiyi emen yapısı, önümüzdeki yıllarda güvenlik ve yalıtım alanlarının kapılarını bu maddeye açacağını göstermektedir. Geleceğin arabalarında, kazaların etkilerini önleyici aerojelleri görmek şaşırtıcı olmayacaktır. Yakın bir gelecekte, diz üstü bilgisayarlar ya da elektronik uçak kontrol mekanizmaları gibi değerli malzemelerin yapımında aerojeller önemli yer tutacaktır. Aerojel sayesinde, bundan 50 yıl önce ancak bilim kurgu filmlerinde görülebilecek malzemeler, bugün günlük yaşamda yerlerini almaktadırlar ve gelecekte de yaşamımızda geniş yer bulacaktır [8].

Aerojeller değişik maddelerden elde edilebilirler. Bunlar;

- Silika,
- Metal oksit geçişlerinin çoğu (örneğin demir oksit),
- Lantanit ve aktinit metal oksitler,
- Birkaç ana grup metal oksitler (örneğin kalay oksit),
- Organik polimerler,
- Biyolojik polimerler,
- Yarı iletken nano yapılar,
- Karbon,
- Metaller (bakır ve altın gibi),

Aerojelin inorganik ve organik aerojel olmak üzere bilinen iki farklı çeşidi mevcuttur. Organik aerojeller sulu çözelti içindeki resorsinol ile formaldehitin sol-jel polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmektedir. İnorganik aerojeller ise metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojelardan ve sodyum silikatın silisik asit vermek üzere su ile reaksiyona girmesinden sonra silisik asidin polimerize olmasıyla elde edilen aerojellerdir [13].

2.4.1 Organik Aerojeller (Karbon Aerojeller)

Organik aerojeller sırası ile üç basamakta elde edilirler; sol- jel polimerizasyonu, solvent değişimi ve süperkritik kurutma. Sentez, resorsinol-formaldehit karışımının polimerizasyonu ve su içinde seyreltilmesini içerir. Katalizör olarak sodyum karbonat kullanılmaktadır.

Karbon aerojeller, nano yapıli gözenekli malzemelerin oldukça yeni bir sınıfıdır. Düşük yoğunluğa ($0,1 \text{ g/cm}^3$), oldukça yüksek gözenekliliğe (%50'nin üzerinde), 100 nm'den daha az çapa, $300\text{-}3000 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında yüzey alanına ve yüksek elektrik iletkenliğine sahiptirler. Gözenek yapısı, kontrol edilebilir özelliğe sahiptir ve bu özelliğinden ötürü katı şekillerde, toz ve yaprak formlarında üretilebilirler. Ayrıca, karbon aerojeller inert, zehirli olmayan, çevre dostu malzemeler olduğundan, son zamanlarda bilim adamları karbon aerojel üretimi için çok daha etkili yollar bulabilmek amacıyla ve özellikle farklı deneysel uygulamalarda gözenek yapısını optimize edilebilmenin mümkün olmasından dolayı karbon aerojel araştırmaları üzerine yoğunlaşmıştır. [2], [14].

Uzayda dolaşan toz zerrecelerini yakalayabilmek amacıyla gönderilecek olan space dust (uzay tozu) gemisine aerojelden oluşan bir panel eklenilmiş ve böylece uzayda yüksek hızla dolaşan toz zerreceleri, bu panel sayesinde dünyaya getirilebilecektir [15]. Roket, uydu, yanması zor dolgu maddelerinde, pencere camında, yüksek sıcaklığa dayanıklı giysilerde, buzdolabı ve su ısıtıcısında yalıtım maddesi olarak aerojeller kullanılabilirler. Karbon aerojel herhangi bir ön işlem gerektirmeden adsorbent materyal olarak atık suların arındırılması için uygun maliyetli, yüksek işlem verimliliği sağlayabilmektedir [8].

2.4.2 İnorganik Aerojeller (Silika Aerojeller)

İnorganik aerojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağı ve şeffaf hidrojellerden üretilirler. En çok üretilen ve tercih edileni silika aerojellerdir. Silika aerojeller; yüksek gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alanı, düşük yoğunluk ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahip çok iyi ısı yalıtımı yapabilen nano yapıli malzemelerdir. Silika aerojeller ilk olarak 1930'lu yıllarda üretilmesine rağmen ilk yıllarda gelişim gösterememiştir [8].

İnorganik gözenekli malzemelerin pek çok türü bulunur. Bunlardan endüstriyel olarak en çok kullanılanları aktif karbon, aktif alüminyum, silika aerogel, silika jel ve zeolittir. Diğer karbon-mineral kompozitler, metal oksitleri ve kil gibi gözenekli malzemeler de belirgin ölçüde kullanılırlar [5].

Silika aerogeller için son 20 yılda farklı parametreler ve farklı başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Teknolojik alanda pek çok uygulaması mevcuttur. Çizelge 2.1’de verilen silika aerogellerin özellikleri açıklanmaktadır [8].

Çizelge 1. 1 Silika aerogellerin genel özellikleri [13]

Özellik	Değeri
Yoğunluk	$\approx 0,003 \text{ g/cm}^3$
Yüzey Alanı	$500-1000 \text{ m}^2/\text{g}$
Gözeneklilik	% 80-99,8
Gözenek Çapı	20-150 nm
Primer parçacık çapı	2-5 nm
Isıl İletkenlik	0,017-0,021 W/m.K
Isıl genleşme katsayısı	$2.0-4.0 \cdot 10^{-6}$
Ses hızı	100 m/s

Dielektrik sabiti	$\approx 1,1$
Kırılma indeksi	1-1,05

2.4.2.1 Termal İletkenlik

Yüksek ve nano boyuttaki gözeneklilik özelliği aerojele, yalıktan olma özelliği kazandırmakla beraber termal iletkenliği havadan daha düşüktür [17].

Silika aerjellerin düşük termal enerji iletimine neden olmasının nedeni çok düşük katı silika miktarına ve düşük termal iletim katsayısına sahip olmasıdır [16].

Kistler, ortam basıncında aerjelin ısı iletkenliğini yaklaşık olarak 0,02 W / m.K olarak bulmuş, havası alınmış ortamda ise 0.01 W/m.K olarak hesaplamıştır [17].

2.4.2.2 Gözenek Yapısı

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği' ne (IUPAC) uygun olarak por tanımları şu şekildedir: Mikropor; çapı 2 nm' den küçük, mezopor; çapı 2 ile 50 nm arasında, makropor ise çapı 50 nm' den büyük olarak belirlenmiştir. Silika aerjeller bu 3 boyuttaki gözenek yapısına da bulunabilir. Fakat çoğunlukla mezopor yapısında, daha az olarak da mikropor yapısında bulunurlar. Gözenek büyüklüğü yaklaşık olarak 5- 100 nm arasındadır, ortalama gözenek çapı ise 20- 40 nm arasındadır [17].

Açık ve kapalı olmak üzere iki türde por yapısı vardır. Açık porlar boşluklu veya kanallı malzeme yüzeyi ile temas kurabilen yapılardır. Kapalı porlar ise dışarı ile temas kuramayan porlardır. Yapısal ve bileşimsel olarak çeşitlilik gösteren gözenekli malzemeler farklı por ve yüzey özelliklerine sahiptirler. Sonuç olarak bu özellikler uygulamadaki potansiyellerini belirlerler [5].

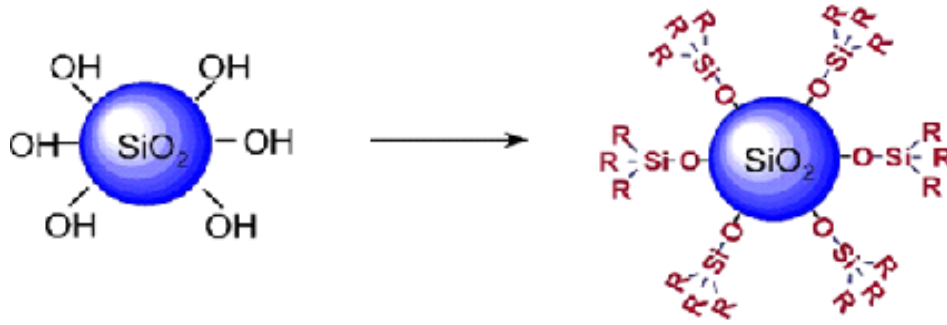
Gözeneklilik % 80-% 99,8 olmakla beraber bazı araştırmalarda % 99,8'in üzerine çıkabilmektedir. Gözenekliliği belirleyen veriler kullanılarak gözenek boyutu tespit edilebilir.

2.4.2.3 Hidrofobiklik

Silika aerogeller sentezlenme koşullarına bağlı olarak hidrofobik veya hidrofilik özellik gösterirler. Aerogel yapısında bulunan silanol polar gruplar (Si-OH) hidrofilikliğin ana nedenidir. Çünkü bu yapı suyun adsorplanmasını teşvik eder. Genel olarak aerojellere CO₂ ile düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik, yüksek sıcaklıklarda süperkritik kurutma yapıldığında hidrofobik özellikte aerogeller elde edilir. Bu farklılık kurutma prosesi esnasında farklı yüzey gruplarının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Hidrofobikliği arttırma yöntemleri:

1. Sol-jel aşamasında ajan eklemek
2. Ortam basıncında yapılan kurutma esnasında ajan eklemek
3. Kurutmadan sonra aerogel yüzeyinin modifikasyonu gibi işlemler uygulanarak hidrofobiklik arttırılabilir [5], [17].



Şekil 2. 5 Hidrofolik silika aerogelin silanlama ajanlarıyla hidrofobik olarak eldesi

2.4.2.4 Yoğunluk

Aerogellerin hacim büzülmesi, hidrojel ve aerogellerin hacmi kullanılarak hesaplanır. Silika aerogellerin karakterizasyonu için yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğu adı verilen iki yoğunluk terimi kullanılır. Yığın yoğunluğu aerogelin kütle-hacim oranı olarak tanımlanır. Aerogellerin katı kısımlarının yapısını ultra ince partiküller oluşturur. Bu partiküllerin iskelet yoğunluğu katı yığına çok yakındır. Bu değerler helyum piknometresiyle ölçülmektedir [17]. Silika aerogellerin yoğunluğu (Çizelge 2.1) çok düşüktür (0,003 g/cm³).

2.4.2.5 Optik Özellikler

Yapılan birçok çalışmada silika aerogeller transparan (şeffaf) olarak tanımlanmıştır. Bu durum gözenekli malzemeler için alışılmışın dışında bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Aerogellerin mikro yapısı ışığın dalga boyuyla kıyaslandığında daha küçük dalga boyuna sahip olduğu görülmektedir [17].

2.5 Sol- Jel Yöntemi

Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. Varlığı 1800’lerin ortalarına kadar uzanan sol- jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım sağlamaktadır [18].

Tipik sol-jel metodu metal alkoksit ve asetilaseton gibi oksit kaynağı olarak kullanılan metal bileşenlerinin çözeltilerinin hazırlanması ile başlar. Hidroliz ajanı olarak su ilavesi, çözücü olarak alkol ve katalizör olarak ise asit veya baz kullanılır. Metal bileşenler oda sıcaklığında hidroliz ve polikondanse olmaya başlamaktadır. Bu durum solde artışa, yani polimer veya ince partiküllerin yapı içerisinde dağılmasına neden olur. Takip eden reaksiyonlarda partiküllerin bağlanması ve solün yaş sol- jel olarak katılaşması gerçekleşir. Genellikle, ilk şekillendirmeler sol-jelin bu aşamasında verilmektedir. Yapının ilk ürünü ise suyun buharlaşması ile kuru jel yapısının elde edilmesiyle açığa çıkar. Jelin, birkaç yüz dereceye ısıtılması ile yoğun oksit içerikli malzeme nihai ürün olarak elde edilir [19]. Hidroliz ve kondensasyon (sol-jel) reaksiyonlarını etkileyen, kullanılan metal oksitin aktivitesi, su/alkoksit oranı, pH, sıcaklık, solventin yapısı, kullanılan katkı maddesi gibi birçok parametre vardır [20].

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır [18].

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

1- Ön başlatıcının hidrolizi

2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu

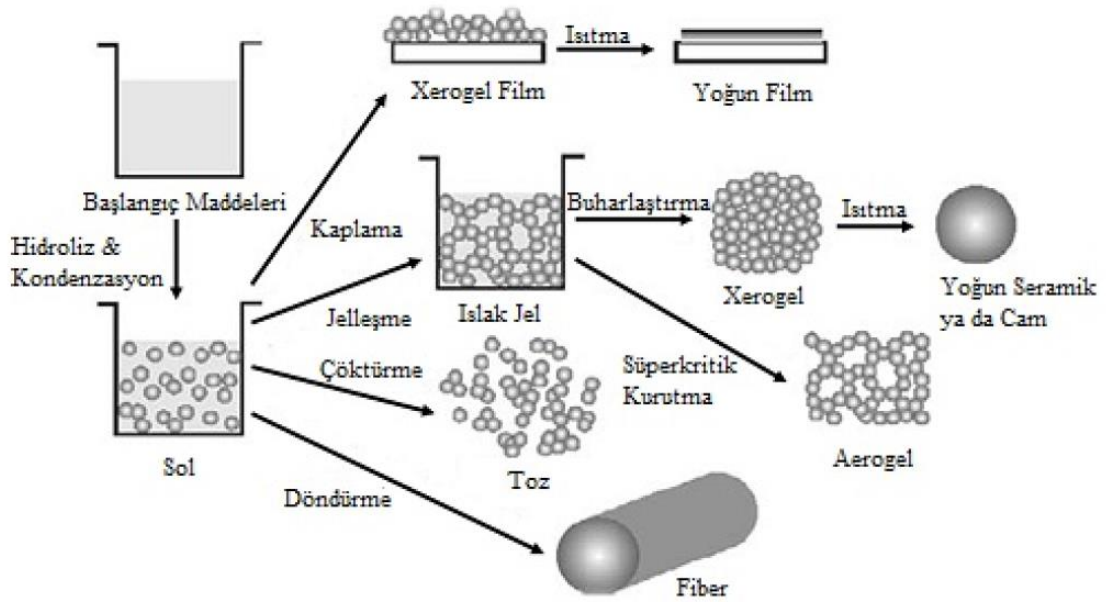
3- Jelleşme

4- Yaşlanma

5- Kurutma

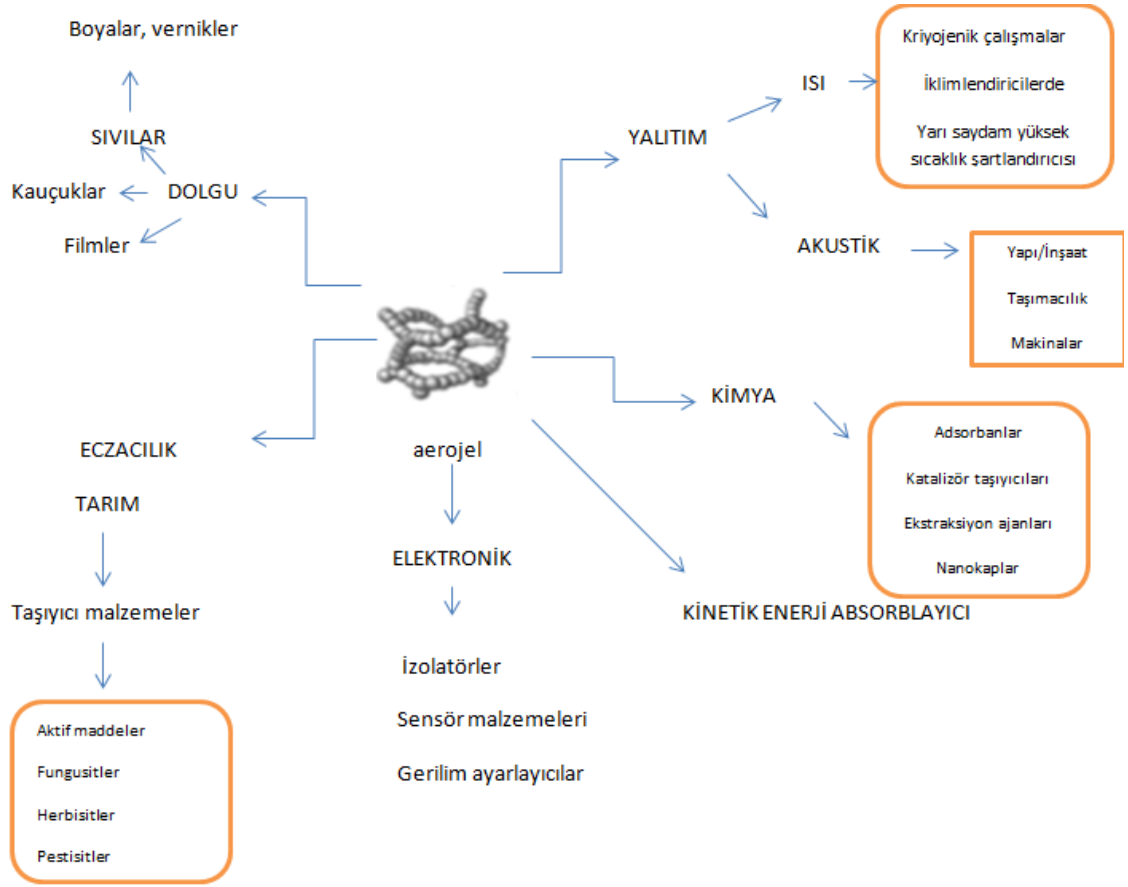
6- Yüksek sıcaklık işlemi

Literatürde yapılan çalışmalarda çok yakın deneysel koşullar kullanılmasına rağmen oldukça farklı karakteristikte son ürünler elde edildiği görülür. Çünkü sol- jel prosesinin her bir adımı son ürün üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum sol- jel prosesinin her bir adımının ayrıntılı ayrıntılı olarak analiz edilip istenen ürünün özelliklerine has bir proses geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır [17].



Şekil 2. 6 Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [18]

2.6 Aerojel Kullanım Alanları



Şekil 2. 7 Silika aerojel ürünlerin uygulama alanları [1]

Silika aerogeller farklı özellikleri sayesinde pek çok farklı alanda kullanıma sahip nano yapıli malzemelerdir. Üretim ve kullanım açısından aerogeller zararsızdır ve üretimleri sırasında zararlı atıklar oluşmaz. Aerogellerin imhası tamamen doğaldır. Ayrıca kesinlikle toksik ve yanıcı değillerdir. Günlük hayatta daha fazla kullanım alanı bulmasıyla beraber birçok zararlı plastiğin yerini alabileceği düşünülmektedir [21].

Kullanım alanlarından başlıcaları;

- Termal ve ses yalıtım malzemesi,
- Vernik ve boyalar için dolgu malzemesi,
- Kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı,
- Katalizör desteği,
- Zehirli organik bileşiklerin adsorbenti,

- İnce filmler üzerinde nem sensörü,
- Eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme,
- Akustik bariyer,
- Süperkapasitör,
- Elektronikte izolatör, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, çerenkov dedektörü, gerilim ayarlayıcılar,
- Yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları şeklindedir [5], [17], [22].

ADSORPSİYON

Bu bölümde adsorpsiyon, adsorpsiyon çeşitleri ve çalışma mekanizması hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

3.1 Adsorpsiyon Nedir

Adsorpsiyon; hava, su ve topraktaki kirlilikleri gidermede çok kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1973 yılında Scheele ve 1977 yılında A. Fontana tarafından keşfedildi. Adsorpsiyon üzerine ilk önemli araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından öne sürülmüştür [22].

Adsorpsiyon olayı ilk defa yakılarak toz haline getirilmiş odun kömürü üzerine gazların adsorplanması ile fark edilmiş ve her katının bir adsorplama gücü olduğu, bunun da katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon genel anlamda, bir yüzey veya ara kesit üzerinde iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişimlerinin artması olarak tanımlanmaktadır [23].

Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilmektedir. Atom ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması adsorpsiyon, tutunmuş olan bu taneciklerin katının yüzeyinden ayrılması ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Katıya adsorplayıcı yani adsorban, yüzeyde tutunan maddelere ise adsorplanan adı verilir [22], [25].

Çeşitli maddelerin bir yüzey ya da arakesit yüzeyinde değil de özömlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu olaya da sorpsiyon denir [24].

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir [25].

Adsorpsiyon üç temel aşamada gerçekleşmektedir.

- a) Film difüzyonu: Adsorplanacak iyon ya da moleküllerin katı parçacıkların (adsorban) içerisine girerek yüzey filmi oluşturması,
- b) Gözenek difüzyonu: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinden adsorbsiyon merkezine doğru ilerlemeleri,
- c) Çözünen moleküllerin katı yüzeyine yapışması: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunması [23].

3.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan (katı) madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal (molekül ya da iyon) arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak ve adsorplayan (katı) malzemenin doğasına bağlı olarak dört çeşit adsorpsiyon mevcuttur.

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir [26].

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile adsorban madde arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals bağları etkilidir. Bu nedenle düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilirler. Enerji ihtiyacı düşük olduğu için reaksiyon tersinirdir ve aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir. Süreç yoğunlaşma olayı gibi egzotermiktir (2-20 kJ/mol). Adsorplanan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan madde, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Bu durum katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini

mümkün kılar. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [23], [27].

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir. Buna “aktif kemisorpsiyon” da denir. Kimyasal aktivasyon tersinmezlik özelliğinden dolayı daha çok katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır [27], [30].

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan bir adsorpsiyondur. Moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Kimyasal adsorpsiyon çok nadir geri dönüşümlüdür yani genellikle tersinmezdir. Reaksiyon ısısına denk bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol arasındadır [23], [28], [30].

Çizelge 3. 1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [23]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler, kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler, bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E)	Aktif olmayan, düşük aktif olan, yüksek aktif olan
Geri dönüşüm hızı	Yüksek	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutlarının tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ve aktif merkez alanının tayini

3.2.3 Biyolojik Adsorpsiyon

Çevre kirliliğinin giderilmesi ve atık sulardan metal iyonlarının geri kazanılması için çok çeşitli mikroorganizmaların kullanılması oldukça yaygınlaşmıştır.

Biyosorpsiyon, mikroorganizmalar tarafından tutulan inert madde ile anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır [23], [29].

3.2.4 Elektrostatik Adsorpsiyon

Adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır [27].

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde tercih edilmektedir. Hava ve diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların fraksiyonu adsorpsiyon tekniği ile yapılan işlemlerdendir. Şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinde rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokulardan arındırılması, benzinden çözünmüş suyun uzaklaştırılması sıvı adsorpsiyonuna örnektir. Özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında aerojel kullanılmaktadır [8].

3.3 Adsorpsiyon Mekanizması

Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleşir;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerinde adsorplanan maddenin difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon gradientine bağlı olarak ortaya çıkan difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorban (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan sıvı fazdaki moleküllerin adsorban yüzeyine difüzyonudur.

- Gözenek Difüzyonu: Adsorban molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbanın yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; gözenek sayısı, toplam gözenek alanı ve gözenek çapları dağılımına bağlıdır [27].

3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Mekanizmalar

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörleri temel olarak; adsorplanan ve adsorplayan maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, bulundukları ortam ve adsorpsiyonun gerçekleştiği şartlar olarak genelleyebiliriz.

3.4.1 Adsorban Yapısı ve Karakteristiği

Adsorplayan maddeler, polar (alumina, silika jel, cam, zeolitler, killer, alüminosilikatlar) ve apolar (karbon esaslı ve polimer adsorbanlar, parafin, plastik, silikalit ve grafit) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri daha etkili olur. Polar adsorbanlar hidrofilik yapıdayken, polar olmayan adsorbanlar genel olarak hidrofobiktirler [27].

3.4.2 pH

Araştırmalarda pH'ın adsorpsiyon kapasitesi, verimi ve mekanizması üzerine etkisi incelenmiştir ve adsorpsiyon için en önemli etkiyi yaptığı görülmüştür. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer çözelti iyonları çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [27].

3.4.3 Dozaj Miktarı ve Yüzey Alanı

Adsorpsiyonda adsorban tarafından tutulan madde miktarı, adsorbentin kütlesiyle doğru orantılıdır. Kütle ve yüzey alanı arasında doğru orantı vardır. Madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır [27].

Adsorpsiyon bir yüzey işlemidir ve adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [27].

3.4.4 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [27].

3.4.5 Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağlantıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı arttıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihi olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur [27].

3.4.6 Karıştırma Hızı

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artırır, dolayısıyla difüzyona karşı direnci artırır (sürekli sistem). İyi karıştırma ise gözenek difüzyonunu tetiklemektedir (kesikli sistem) [27].

3.5 Aerojel ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Yağlardan ve atık sulardan metallerin uzaklaştırılması, bu maddeleri ayırma seçiciliğine sahip adsorbanlar ile gerçekleştirilir. Son yıllarda üretimi konusunda çalışmalara hız

verilen aerogelin suların arıtılmasında ve sularda ve yenilemeyen yağlarda ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda da kullanılabilirliği araştırılmaktadır [31], [32], [33], [34]. Yapılan çalışmalarda ağır metal uzaklaştırılmasında aerogelin iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Ştandeker ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; farklı hidrofobik derecelerdeki monolit silika aerojeller, metiltrimetoksisilan (MTMS) veya trimetiletoksisilan (TMES) ile 40°C ve 100 bar basınç altında karbondioksit (CO₂) ile süperkritik kurutma yapılarak aerogel kurutulmuş ve silika aerogel standart sol-jel sentez yöntemi ile bu şekilde hazırlanmıştır. En yüksek derecede hidrofobik özelliklere sahip aerojeller adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmıştır. Sularda bulunan organik solventleri adsorbe ettikleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ölçümleri göstermiştir ki, hidrofobik aerojeller sudaki farklı toksik maddeleri mükemmel derecede adsorplayabilmişlerdir. Ayrıca hidrofobik silika aerojellerin adsorpsiyon özellikleri 20 kere tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon sonrasında stabil kaldığı görülmüştür [31].

Pacheco ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise sol-jel sentezi ile hazırlanan silika ve alüminyum nanopartikülleri ile endüstriyel atık sulardan kadmiyum (Cd) iyon adsorpsiyonu araştırılmıştır. İki farklı çekirdek-kabuk çalışması yapılmıştır; Al-Si 1:5 molar oranda ve Si-Al 1:5 molar oranda hazırlanmıştır. Bu partiküllerin topaklanma prosesinde farklı oranlarda kadmiyum iyonları eklenmiş ve dinamik ışık saçılması ile iyonlar indüklenmiştir. İyon adsorpsiyon etkisi atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Sonuçlar kadmiyum konsantrasyonunu 140 ppm'den, 5 ppb'den daha az konsantrasyona Si-Al partikülleri ile indirilebildiğini göstermiştir. Al-Si (1:5) nanopartikülleri Si-Al (1:5) nanopartikülleri kadar başarılı olmamıştır çünkü kadmiyum konsantrasyonunu sadece 125 ppm'den 90 ppb'ye indirebilmişlerdir [32].

Goel ve arkadaşları, günümüzde aktif karbonun yeni bir formu olarak ortaya çıkan karbon aerogelin, kurşunun (Pb) sulu çözeltisinden adsorplanmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorbent olarak kullandıkları karbon aerogelin yüzey alanı 700 m²/g değerindedir. Pb iyonunun adsorpsiyon denge ve kinetik davranışını belirlemek için 19 kesikli sistemde çalışmışlardır. Çalışmaları sonucunda kinetik parametreleri ve maksimum metal iyon adsorpsiyon kapasite değerlerini belirlemişlerdir. Çalışmalarında

üç parametrenin; adsorbent konsantrasyonu (0,02-0,1g), pH (2-7) ve sıcaklığın (20-70°C), kurşunun adsorplanma yüzdesi üzerine olan etkisi bir yüzey metodolojisi yaklaşımı kullanarak incelenmiştir. Box-Behnken tasarımı tüm yüzey cevap tahmini yanında, deneyleri tasarlamak için kullanılmıştır. İkinci dereceden regresyon modeli deneysel verilerin değerlendirilmesi ile regresyon katsayısı (R^2) 0,9655 olacak şekilde elde edilmiştir. Kurşun iyonunun maksimum adsorpsiyonu için optimum koşulları, adsorbent konsantrasyonu (0,1 g), pH (4–7) ve sıcaklık (70°C) olarak tespit etmişlerdir [33].

Meena ve arkadaşları, 426 m² /g yüzey alanına sahip karbon aerjel kullanılarak, Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışmalarında, pH, temas süresi, adsorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir. İyonların uzaklaştırma mekanizmasında yüzeyin kompleks yapısının ve iyon değişiminin etkili olduğunu raporlamışlardır. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarından, karbon aerjel üzerindeki metal iyonlarının davranışları sadece Langmuir varsayımlarını değil aynı zamanda Freundlich varsayımlarını da karşılamakta olduğunu, adsorbent yüzeyinde çoklu katman oluşumunun gerçekleştiğini belirlenmişlerdir. Aynı zamanda çalışmalarında Lagergren kinetik modelinin uygulanabilirliği de incelenmiştir. Adsorpsiyonun doğasını tahmin etmek için termodinamik sabiti (K_{ad}), standart serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerlerini hesaplamışlardır. Karbon aerjelin sanayide arıtım için kullanılabileceğini de belirtmişlerdir [4].

Aerjeller yüksek yüzey alanına, etkin yüzeye ve uygun gözenek dağılımına sahip olması nedeni ile sadece sudaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında değil yağlardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında da kullanılmıştır. Pagnanelli ve arkadaşları pirina yağındaki tarımsal atıklardan kaynaklı metal biosorpsiyon çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon karakterizasyon testleri potansiyometrik titrasyon, IR analizi ve seçici ekstraksiyon ile yapılmıştır. Potansiyometrik titrasyon ve metal sistem biosorpsiyon sistemleri (Pb, Cu, Cd) ham ve işlenmiş pirina yağı örneklerine uygulanmıştır [34].

BİTKİSEL YAĞLAR ve RAFİNASYON

4.1 Rafinasyon Nedir

Yağlı tohumlardan, kırma, presleme, çözücü ekstraksiyonu işlemleri sonucunda elde edilen ham yağlarda; trigliseritlerin dışında fosfatidler, sabunlaştırılmayan maddeler, renkli maddeler, serbest yağ asitleri, mono peroksitler, iz metaller, konjuge yağ asitleri, pestisitler, proteinler, aldehitler, trans yağ asitleri, hidrokarbonlar, polimerler, steroller, klorofil, vitaminler, serbest yağ asitleri, mono ve digliseritler ve bu doğal bileşenlerden kaynaklanan bozunma ürünleri de bulunmaktadır. Ham yağ içinde bulunan safsızlıkların miktarı ve cinsi bitkilerin yetiştirildiği iklim şartlarına ve toprak yapısına, yağlı tohumların depolanma şartlarına ve işleme teknolojisine bağlı olarak değişim gösterir [35].

Rafinasyon işlemi, yağ dışı safsızlıkların yağdan uzaklaştırılması, bu sırada yağ kayıplarını en aza indirmek, yağın trigliserit yapısına, tokoferollere ve sterollere en az düzeyde zarar verecek şekilde muhafazasını sağlamak ve besin değerini korumak, ayrıca ham yağa tüketilebilirlik özelliği kazandırmak amacıyla yapılan bir işlemdir [36], [37], [38].

Ham yağların büyük kısmı presleme ya da çözücü ekstraksiyonu ile üretilmiş olsun ilk olarak çöktürme, süzme veya santrifüjleme ile mekanik bir temizleme ve berraklaştırma işlemlerinden geçirilirler. Yemeklik olarak üretilecek yağlar için ise daima ileri derece rafinasyon işlemlerinin yapılması gereklidir. Teknik amaçlarla

kullanılacak olan yağlar da, kullanılmalarına zarar verebilecek safsızlıklarını gidermek için bazı özel yöntemlerle rafine edilirler.

Sığır yağı, domuz yağı gibi bazı hayvansal yemeklik yağlar ve bazı bitkisel yağlar örneğin taze zeytinden üretilen zeytinyağı, uygun üretim yöntemlerinin seçilmesi ile doğrudan yemeklik yağlar olarak istenilen kalite ve saflıkta üretilmektedirler.

Ham yağa uygulanacak rafinasyon işlemlerinin seçimi yağın kullanılma yerine ve içerdiği safsızlıkların çeşidine bağlıdır. Bu safsızlıklar;

1. Yağda çözünmeyen maddeler,
2. Yağda koloidal süspansiyon veya koloidal çözelti bulunan maddeler,
3. Yağda çözünmüş olarak bulunan maddeler olabilir.

Yağda çözünmeyen safsızlıklar esas olarak çekirdek veya bitkisel doku parçacıkları, pres torbalarının iplikleri, toz, mineral maddeler, nem vs. gibi maddeler olabilirler ve çöktürme, süzme veya santrifüjleme gibi mekanik işlemlerle giderilirler.

Yağda koloidal süspansiyon veya koloidal çözelti halinde bulunan safsızlıklar; fosfatidler, karbonhidratlar, reçinemsî maddeler ve proteinlerdir. Bu maddeler buhar, su veya elektrolitlerin etkisi ile çöktürüldükten sonra süzme, santrifüjleme veya adsorplayıcılarla filtreleme işlemleri sonucu yağdan uzaklaştırılırlar. Bu tür maddelerin yağdan giderilmesi işlemi “reçine giderilmesi” olarak tanımlanır.

Yağda çözünen safsızlıklar; yağ asitleri, trigliseridlerin hidrolizinden oluşan mono ve digliseridler, karotenoid ve klorofil gibi renk veren maddeler, oksidasyon ve bozunma ürünleri genellikle kötü koku ve lezzetli aldehit ve ketonlar, hidrokarbonlar ile reçinemsî maddeler ve daha birçok yağların rengini, kokusunu ve lezzetini bozan maddelerdir. Bu maddelerin rafinasyon ile yağlardan giderilmesi gereklidir. Buna karşın; yağda çözünen steroller, vitaminler ve bunlar arasında tokoferoller renksiz ve kokusuz maddeler olup özellikle tokoferoller antioksidan özelliğine ve E vitamini aktivitesine sahip olduklarından bu maddelerin yağlardan rafinasyon ile giderilmemesi gerekir [36].

Yağlarda geleneksel rafinasyon işlemi; kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki şekilde yapılır. Bu iki yöntem arasında ki temel farklılık; kimyasal

rafinasyonda, serbest yağ asitlerinin alkali çözeltileriyle sabun fazı oluşturarak ayrılması; fiziksel rafinasyonda ise su buharı distilasyonu yöntemi ile uzaklatılmalarıdır [39].

Çizelge 4.1’de fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları verilmiştir. Degumming, ağartma ve vinterizasyon her iki yöntem için ortak aşamalardır [36].

Çizelge 4. 1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları [36]

Fiziksel Rafinasyon	Kimyasal Rafinasyon
Ham Yağ ↓	Ham Yağ ↓
Degumming	Degumming
	Nötralizasyon
	Su ile yıkama
	Kurutma
Ağartma	Ağartma
Filtrasyon	Filtrasyon
Vinterizasyon	Vinterizasyon
Filtrasyon	Filtrasyon
Buhar Rafinasyonu	Deodorizasyon
Soğutma	Soğutma
Rafine yağ	Rafine yağ

Ham yağlara uygulanan rafinasyon işlemleri sırasında ortamdan uzaklaştırılan tüm yabancı maddeler ve atık ürünler Çizelge 4.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 4. 2 Ham yağ işlemede uygulanan rafinasyon aşamaları ve bu aşamalarda yağdan ayrılan ve atık maddeler [39]

Rafinasyon Kademeleri	Uzaklaştırılan Maddeler	Atık (Yan Ürünler)
Yapışkan maddelerin giderilmesi (Degumming)	Fosfolipitler, iz metaller	Fosfolipitler
Nötralizasyon (Neutralization)	Serbest yağ asitleri, fosfolipitler	Sabun fazı
Renk açma (Bleaching)	Renk maddeleri, sabun fazı	Ağartma toprağı
Deodorizasyon (Deodorization)	Aldehit, keton, serbet yağ asitleri, tokoferol, sterol, pestisit, PAH	Serbet yağ asitleri, skualen, tokoferol, sterol, oksidasyon ürünleri

4.2 Kimyasal Rafinasyon Basamakları

Kimyasal rafinasyon; yapışkan maddelerin giderilmesi, nötralizasyon, renk açma, koku giderme basamaklarından oluşur.

4.2.1 Yapışkan Maddelerin Giderilmesi (Degumming)

Degumming rafinasyonun ilk basamağıdır. Ham yağlarda önemli miktarda musilajlı maddeler, özellikle de fosfolipitler mevcuttur. Degumming, yağın bu maddelerden arındırılması işlemidir [40].

Ayçiçeğı yağlarının rafinasyonunda degumming işlemi genellikle nötralizasyon işlemi ile birlikte yapılmaktadır [41].

Emülgatör karakterdeki fosfolipitler özellikle nötralizasyon kademesinde yağ kaybının artmasına neden olurlar. Yapışkan maddeler, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deodorizasyon işlemi sırasında koyu renkli maddeler oluşturarak yağın renginin kararmasına neden olurlar ayrıca yapışkan maddeler arasında yer alan iz metaller prooksidatif yapıda oldukları için oksidatif reaksiyonları hızlandırırlar [42].

Ham bitkisel yağlarda bulunan başlıca fosfolipidler; fosfotidiletanolamin, fosfotidilkolin, fosfotidilserin, fosfotidilinositol olarak sıralanabilir. Fosfolipidler asit ve/veya su ile yapılan yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Genel olarak ham yağdan hidrasyon yöntemi ile uzaklaştırılan fosfolipid karışımı lesitin olarak adlandırılmakta, gıda, yem, kozmetik ve kimya sektöründe emülgatör olarak kullanılmaktadır [39].

4.2.2 Nötralizasyon (Neutralization)

Nötralizasyon rafinasyonun ikinci basamağıdır. Burada amaç serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasıdır. Yağlarda serbest yağ asidi içeriğinin yüksek olması istenmez çünkü serbest yağ asitleri yağın tat, koku ve dayanıklılığını olumsuz yönde etkiler, bu nedenle yemeklik bitkisel yağlarda serbet yağ asidi içeriğinin yüksek olması kaliteyi düşüren bir unsur olarak kabul edilmektedir. Asitlik giderme işleminin en önemli sebebi yağın stabilitesinin dolayısı ile kalitesinin yükseltilmesidir [36].

Kimyasal rafinasyonun ikinci aşamasını oluşturan nötralizasyon işleminde serbest yağ asitleri alkali çözeltileriyle muamele edilmekte ve oluşan sabun fazı yağdan santrifüjleme yöntemiyle ayrılmaktadır. Serbest yağ asitleri, yaygın olarak kullanılan sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, karbonat gibi kalevi çözeltilerle ($\text{pH} > 7$) sabunlaştırılarak yağdan uzaklaştırılır. Bu yöntemde fosfatidler, reçineler, renkli maddeler gibi istenmeyen safsızlıkların bir kısmının adsorplanması ile kısmi reçine ve renk açma gerçekleşir [39], [42].

Nötralizasyon işleminde en önemli yüzey aktif madde, oluşan sabundur. Sabunun yapısında yer alan hidrofobik yapıdaki açıl zinciri yağ fazına eğilim gösterirken, sodyum içeren kadyonik grup su fazına eğilimli olduğu için, sodyum sabunu çözünen yapıdadır. Sodyum sabunun oluşumu, yağ-su emülsiyonuna daha dayanıklı bir yapı kazandırmaktadır. Bu ise, oluşan sabunun nötr yağdan uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Oluşan sabun yaklaşık olarak %40-45 yağlı madde, %40-45 su ve %10 fosfolipid içermektedir [39], [42].

Serbest yağ asitlerinin başlangıçta yağdaki konsantrasyonları yüksek olduğu için serbest yağ asitlerinin kalevi çözeltiye ($\text{pH} > 7$) transferi oldukça hızlı meydana gelmekte, hızla

oluşan sabunlaşma reaksiyonu alkali konsantrasyonunu düşürmektedir. Bu durum, nötr yağın da sabunlaşmasını engellemektedir. Reaksiyon hızının düşmesini önlemek için, oluşan sabunun hızla yağdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Kesikli sistemlerde karıştırma işlemine son verip oluşan sabunun çökmesini bekleyerek, sürekli sistemlerde ise oluşan sabunu santrifüjlü ayırıcılar yardımıyla sürekli olarak yağdan uzaklaştırarak bu sorunun çözülmesi mümkün olmaktadır [39], [42].

Fakat nötralizasyon işleminin en büyük sakıncası nötr gliseridlerin meydana gelen sabunlar tarafından adsorplanması ile bir miktar nötr yağ kaybına neden olmasıdır. Bu kayıp ham yağda bulunan serbest yağ asitlerinin miktarına ve nötralizasyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Sanayii ölçekteki uygulamalarda en önemli sorun rafinasyon kaybını minimuma düşürmektir [36].

4.2.3 Renk Açma (Bleaching)

Rafinasyon basamaklarından bir diğeri olan renk açma, ham yağlarda farklı tip ve konsantrasyonlarda bulunan renk maddelerinin (pigmentlerin) yağdan uzaklaştırıldığı bir işlemdir [43].

Renk açma işleminde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar yardımıyla tutulması ve bunu takiben adsorbantın filtrasyon yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları yaygın olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak renk açma işlemi; yağda çözünmüş durumda ya da kolloidal halde bulunan pigmentlerin; ağartma toprağının yüzeyinde adsorpsiyonu yoluyla gerçekleşmektedir [43].

Renk açma işlemi genellikle yemeklik yağlara, beyaz sabun ve beyaz veya açık renkli boya üretiminde kullanılacak endüstriyel yağlara uygulanır. Yemeklik yağlarda renk açma işlemi adsorpsiyon ile yapılır. Nötralize edilmiş yağ, ağartma toprağı gibi adsorplayıcılarla sıcakta karıştırıldıktan sonra filtre preslerden süzülerek adsorplayıcıdan kurtarılır. Ancak, ağartma yapılırken ağartma toprağının bünyesine alıp kaybına sebep olduğu yağ miktarı, üretim maliyetlerinde önemli bir faktördür. Ağartma toprağında tutulan ve kaybolan yağın kazanılması zor ve ek maliyet gerektirir. Geri kazanılan yağın oksidasyon derecesi çok yüksek olup düşük kalitededir. Ağartma

toprağında tutulan ve kaybolan yağ, toprak ağırlığının %35 ile %100'ü arasında değişir [44].

Daha çok teknik amaçla kullanılacak olan yağlara uygulanan kimyasal renk açma yöntemlerinde ise renk veren maddeler, bikromatlar, peroksitler ve klor gibi oksitleyicilerle dikkatli bir oksitleme ile renksiz maddelere dönüştürülür.

Renk açma işleminin yan etkileri ise şunlardır:

1. Konjuge yağ asitlerinin oluşumu (bu oluşum özellikle aktif ağartma toprağı kullanıldığında daha da artmaktadır),
2. Sterollerden steradienler veya disteril eterlerin oluşumu,
3. Nötralizasyon aşamasında olduğu gibi sterol ve tokoferollerin azalması [36].

4.2.4 Deodorizasyon (Deodorization)

Rafinasyonda son aşama deodorizasyondur (koku giderme). Bu aşama, ham yağda gerek doğal olarak bulunabilen ham maddeye özgü tat ve koku maddelerinin, gerekse işlemler sırasında oluşan ve yağın tat ve kokusunu olumsuz yönde etkileyen değişik tepkime ürünlerinin yağdan uzaklaştırılmasını kapsar [36].

Bu işlem kimyasal rafinasyonda 220-240°C sıcaklıkta, 3-5 mbar basınçta, yağın %0.5 – 1'i kadar su buharı enjeksiyonu ile yaklaşık 20-30 dk süreyle uygulanmaktadır. Bu koşullarda uçucu bileşenler su buharının da sürükleyici etkisi ile yağdan uzaklaşarak deodorizasyon destilatında toplanmaktadır. Fiziksel rafinasyonun son kademesi olan su buharı distilasyonunda ise serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması da amaçlandığı için işlem daha yüksek sıcaklıkta ve daha düşük basınç altında 60 dk süreyle uygulanmaktadır [39].

Rafinasyon tekniklerinde deodorizasyon/buhar distilasyonu aşamasında uygulanan sıcaklık derecesi ve süresi, basınç miktarı ve kullanılan buhar oranı trans yağ asiti oluşumunda önemli etkilere sahiptir [39].

4.3 Yağ Çalışmalarında Kullanılan Adsorbanlar

Akoh ve Estes'in yaptığı bu çalışmada, natural ve sentetik adsorbanlar içeren çok çeşitli filtrasyon ürünleri kullanılmıştır. Genellikle; aktif karbon, kalsiyum, silika, alüminyum ve magnezyum bu ürünlerin önemli bileşenleridir. Çalışmada, sırasıyla serbest yağ asitlerini ve rengi açmak için, sentetik kalsiyum silikat ve sentetik magnezyum silikat kullanılmıştır. Bu amaçla üç çeşit aktif karbon ve silika adsorbanlar harmanlanmış ve sonuç olarak %28-59 oranında serbest yağ asidi değeri, peroksit değeri, fotometrik renk, polar bileşikler ve karbonil gruplarının değerinin düşürüldüğü bildirilmiştir [45].

Mancini ve arkadaşları; ağartma toprağı, aktif kömür, magnezyum oksit, selit ve bunların karışımlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlar. Sabit dielektrik değışikliğı, aktif kömür ve ağartma toprağı ile güçlendirilmiş, serbet yağ asitleri oranı MgO ile düşürölmüş, renk giderme üzerinde (420 nm) bütün adsorbanlar ve kombinasyonları etkili olmuştur [46].

Diğer bir çalışmada, laboratuvar ortamında üretilen magnezyum silikatın yağ adsorpsiyon kapasitesi 644 mg polar bileşim/g adsorban olarak ifade edilmiştir. Magnezyum silikatın adsorplama kapasitesinin endüstriyel olarak kullanılan adsorbanlardan (magnesol XL, aktif karbon) daha daha iyi olduğı görölmüştür. Aynı çeşit pirinç kabuğundan üretilen aktif karbonun yağ adsorplama kapasitesi 368 mg polar bileşim/g adsorban olarak bulunmuştur. Çalışmanın amacı, aynı kaynaklı pirinç kabuğundan elde edilen magnezyum silikat ve aktif karbonun yağ adsorplama karakteristiklerini, endüstride kullanılan adsorbanlarla karşılaştırmaktır. Magnezyum silikatın oleik asit adsorplama kapasitesi 57 mg oleik asit/g adsorban, aktif karbonun oleik asit adsorplama kapasitesi 14 mg oleik asit/g adsorban, endüstriyel magnezyum silikat ve magnesol XL'in oleik asit adsorplama kapasitesi 79 mg oleik asit/g adsorban, endüstriyel aktif karbonun oleik asit adsorplama kapasitesi 76 mg oleik asit/g adsorban olarak bulunmuştur. Ayrıca laboratuvar koşullarında üretilen magnezyum silikatın, 664 mg polar bileşim/g adsorban ile tüm adsorbanlar arasında en yüksek düzeyde polar bileşim adsorplama kapasitesine sahip olduğı görölmüştür. Bu değeri 616 mg polar bileşim/g adsorban, polar bileşim adsorplama kapasitesine sahip Magnesol XL'den daha yüksektir [47].

Rossia ve arkadaşları; farklı aşamalarda aktifleştirilmiş üç ağartma toprağının palm yağının fiziksel rafinasyonundaki adsorplama karakteristiğini araştırmışlardır. Farklı çeşit ve konsantrasyonda ki killer çeşitli oranlarda sentetik silika ile karıştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, renk açmada asitle aktifleştirilmiş kilin doğal kile göre karoten pigmentini gidermede daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca asitle aktifleştirme kilin fosfor adsorplama kapasitesini pozitif yönde etkilemiştir. Buna rağmen asit aktivasyonunun ağır metal giderme ile arasında bir bağlantı kurulamamıştır. Metal iyonlarını gidermede daha çok ağartma karışımına eklenen sentetik silikanın etkili olduğu düşünülmüştür [48].

Yates ve arkadaşları yaptıkları çalışmada aktif filtrasyon yardımcılarının kullanılmış yağlardaki adsorplama kapasitelerini araştırmıştır. Adsorban olarak, aktifleştirilmiş karbon, aktifleştirilmiş alüminyum, aktifleştirilmiş alüminyum (nötr pH), ağartma toprağı (tip 1 ve tip 2), kalsiyum silikat, diatome toprağı, magnezyum silikat, silika (tip 1 ve tip 2) ve silika jel kullanılmış ve bunların adsorplama karakteristiğı ve kapasiteleri test edilmiştir[49] .

Turkay ve arkadaşlarının yaptıkları bir patent çalışmasında pirinç kabuğı külünden elde edilen magnezyum silikatın adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Pirinç kabuğı külünden elde edilen magnezyum silikatın yüzey alanı $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ve adsorplanan oleik asit (OA) miktarı 100 mg OA/g adsorban olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen adsorbanın endüstriyel uygulamalarda asit gidermede ve biyodizelin saflaştırılmasında kullanılabileceğı ayrıca kızartma yağlarından biodizel eldesinde kullanılabileceğı düşünülmüştür [50].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

5.1.1 Kullanılan Malzemeler

- Deneysel çalışmalarda nanogözenekli silika kaynağı olarak Svenska Aerogel firmasından temin edilen silika earojel kullanılmıştır. Kullanılan aerojelin özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Silika aerojelin özellikleri [51]

Özellik	Değer
Çözünürlük	Suda çözünmez
Partikül büyüklüğü, μm	1-80
Spesifik yüzey alanı, m^2/g	240
Por büyüklüğü, nm	12
Gözeneklilik, %	94-96
Yoğunluk g/ml, 20 °C’de	0,08- 0,10
Maksimum sıcaklık, °C	650
Isıl iletkenlik, W/mK	0,025

- Bentonit Amcol firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan bentonit kalsiyum bentonittir. Düşük su absorpsiyonu ve şişme özelliğindedir. Suda süspansiyon halinde bulunmaz [52].

- Trisil Grace firmasından temin edilmiştir.

Trisil silikanın temel bileşimi; %99,7 SiO₂, %0,0227 Al₂O₃, %0,0081 Fe₂O₃, %0,0054 MgO, %0,0169 CaO, %0,0009 K₂O ve %0,1583 Na₂O'dan oluşur. Yüzey alanı; 700 m²/g, pH; 2,5, kitle yoğunluğu; 500 g/L'dir [53].

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Hassas terazi, Ohaus marka Explorer Pro model: Kimyasalların ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası yağların tartılmasında kullanılmıştır.
- Çalkalamalı, ısıtıcılı su banyosu, GFL1086: Adsorpsiyon işlemi sırasında kullanılmıştır
- Renk tayin cihazı, Lovibond Model F 2005463: Adsorpsiyon sonrası yağlarda renk tayini amaçlı kullanılmıştır.
- Atomik absorpsiyon cihazı, Perkin Elmer AAnalyst 700: Fosfor analizi için kullanılmıştır.
- Dosimat cihazı, Merck marka 876 dosimat plus: Peroksit sayısı tayininde titrasyon için kullanılmıştır.
- Refraktometre, Reichert AR7 series 2003091: Kırılma indisi tayini için kullanılmıştır.
- Spektrofometre: Toplam fenolik madde tayini için kullanılmıştır.

5.2 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda, ham ve nötralize ayçiçek yağının silika aerojel ile adsorpsiyon çalışmaları 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca silika aerojel ile olan adsorpsiyon çalışmalarını karşılaştırmak amacıyla, ticari silika (trisil) ve bentonit ve bentonitin

trisil ve aerojel ile karışımları ile de deneyler tekrarlanmıştır. Çalışmalar paralel olarak yürütülmüştür.

5.2.1 Adsorpsiyon Çalışmaları

- 50 ml' lik erlenlere ham yağ ve nötralize yağ (ayçiçeği yağı) tartılır.
- 90°C olan sıcak su banyosunda numuneler 20 dakika bekletilir.
- 20 dakika sonunda ağırlıkça belirli oranlarda (% 0.5, 1, 2, 3) aerojel, bentonit, trisil, eklenir. Ayrıca bentonit+ aerojel, bentonit+trisil kombinasyonları ile de çalışılmıştır. Karışımlarda %75 bentonit ve %25 oranında aerojel ya da trisil kullanılmıştır.
- Çalkalamalı su banyosunda numuneler 90°C sıcaklığında ve 185 min⁻¹ hızında yarım saat süre ile çalkalanır.
- Çalkalamalı su banyosundan alınan numuneler yarım saat süre ile 4000 rpm'de santrifüjlenir.
- Santrifüj sonunda üstte yağ ve altta adsorban olmak üzere 2 tabaka gözlenir.
- Üstte kalan yağ tabakası plastik pasteur pipet yardımı ile alınır ve numune şişelerinde tartılıp adsorpsiyon sonrası kalan yağ miktarı not edilir. Yağlar kahverengi şişelerde azot ortamında depolanır.

5.3 Analiz Yöntemleri

5.3.1 Asit İndisi ve Serbest Asit Değeri

Asit indisi, 1 gram yağı nötralize etmek için gereken potasyum hidroksitin miligram cinsinden miktarıdır. Asit indisi, yağlardaki serbest yağ asitlerinin miktarını belirleyen bir değerdir [54].

$$\text{Asit İndisi (AD)} = 56.1 \times N \times \text{Sarfiyat Miktarı} / \text{Yağ Tartım Miktarı} \quad (5.1)$$

N = NaOH normalitesi

$$\text{Serbest Asit İçeriği} = 0,503 \times \text{AD} \quad (5.2)$$

Ham ve nötrale ayçiçek yağlarının; aerjel, trisil ve bentonit ile adsorpsiyonu sonrası kalan yağların, NaOH titrasyonu ile serbest asit değerleri hesaplanmıştır.

5.3.2 Peroksit Sayısı Analizi



Şekil 5. 1 Titrasyon cihazı

Yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalen olarak miktarıdır. Yöntemin esası, potasyum iyodürün yağdaki peroksit oksijeni ile okside olarak iyodun serbest hale geçmesi ve bu serbest haldeki iyodun da tiyosülfat ile titre edilerek miktarının bulunmasıdır.

Yağların depolanmaları sırasında;

- Oksijenle temas,
- Sıcaklık,
- Nem,
- Işık (özellikle morötesi ve yakın morötesi ışık),
- Antioksidan ve peroksidanların bulunup bulunmayışı vb. nedenlerle bozulmaları söz konusudur.

Peroksit sayısı; oksidasyon derecesini gösteren bir parametredir. Yağdaki peroksit miktarının belirlenmesi yağın bozulma derecesi ve daha ne kadar saklanabileceği hakkında bir fikir verir [55].

Peroksit tayini ve hesaplanması şu şekilde gerçekleştirilir:

- Saklama koşulları ve bekleme süresi analiz verilerini etkilemektedir. Peroksit ışıktan ve atmosfer basıncından etkilenmektedir. Bu nedenle erlenlere CO₂ basılıp O₂ uzaklaştırılır.
- 5 g yağ numunesi tartılır.
- 2 birim diklorometan, 3 birim asetik asit karışımından 50 ml eklenir.
- Erlenler tekrar CO₂'den geçirilir.
- 1 ml potasyum iyodür eklenir.
- Erlenler 5 dk karanlıkta bekletilir.
- Birkaç damla nişasta indikatörü (10g nişasta 1L'ye tamamlanır) ilave edilir erlenlerin çeperi distile su ile yıkanır.
- Nişasta indikatörü eklendikten sonra kararma gözlenirse titrasyon yapılır. Kararma yoksa eser miktarda olduğu söylenebilir.
- Titrasyon sodyum tiyosülfat (0.01 mol/0.01 N sodyum tiyosülfat 1 L' ye tamamlanır) ile yapılır.
- Peroksit sayısını hesaplamak için sarfiyat 2 ile çarpılır.

5.3.3 Fosfor Analizi

Fosfor analizi atomik adsorpsiyon spektrofotometre (Perkin Elmer AAnalyst 700) ile gerçekleştirilmiştir. 1 gr yağ numuneleri tartılmış ve üzerine vinterize yağ eklendikten sonra cihazda fosfor değerleri okunmuştur.



Şekil 5. 2 Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi

5.3.4 Renk Analizi

Adsorbsiyon öncesi ve sonrası yağların renk analizi için Lovibond Model F 2005463 marka renk tayin cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5. 3 Lovibond renk tayin cihazı

5.3.5 Toplam Fenolik Madde Analizi

Bitkilerin sekonder metabolitleri olan polifenollerin bitkilerin normal gelişimine önemli katkıları vardır. Patojenlerin saldırılarına veya ultraviyole ışınlarına karşı bitkileri savunurlar. Yapılarında en az bir aromatik halka ve bir yada daha fazla hidroksil (OH) grubu bulunduran bu bileşiklerin antikanser, antioksidan ve antiinflamatuvar özellikleri olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır. Aromatik halkalarının yapısal farklılıklarına, OH gruplarının sayısına ve yerine, karbonhidratlarla ve organik asitlerle yapmış oldukları bağlara bağlı olarak 30.000'den fazla polifenolik bileşik olduğu ve bunların yaklaşık 5.000-10.000 kadarının günlük diyetimizde yer aldığı tahmin edilmektedir [57].

Toplam fenolik madde analizi ve hesaplaması şu şekildedir:

- 1 ml örnek tartılır.
- Üzerine (4:1) metanol: su karışımından 2 ml eklenir
- Manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 20 dakika karıştırılır.
- Santrifüjde 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenip faz ayrımı sağlanır.
- Üst faz alınır.
- 1 ml örnek, %10'luk 0,4 ml folin reaktifi ile karıştırılır.

- 3 dakika bekledikten sonra karışım üzerine %10'luk 0,8 ml Na_2CO_3 eklenir. 1 saat oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilir.
- 725 nm adsorbansta UV spektrometrede okuma yapılır.

BÖLÜM 6

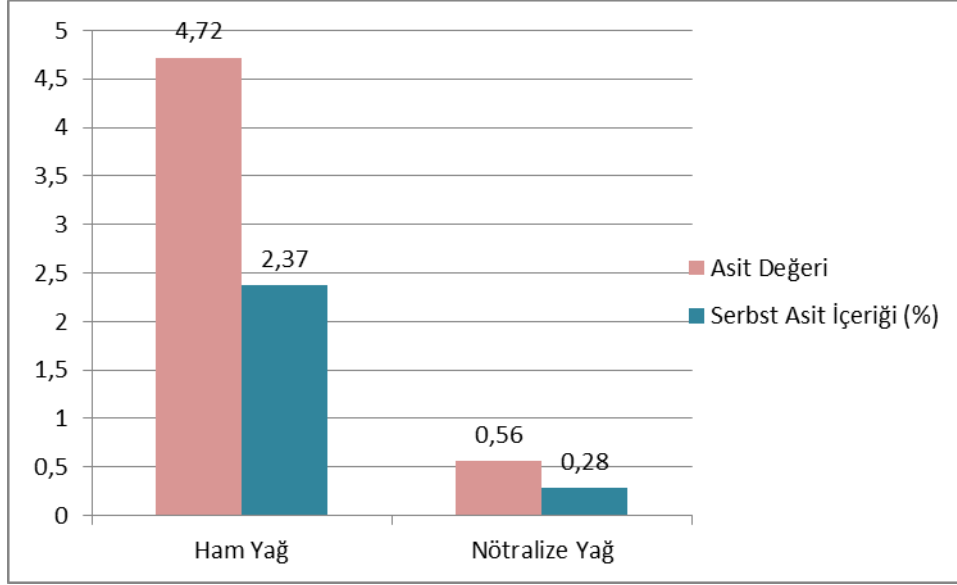
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Ham ve Nötralize Ayçiçek Yağının Asit ve Serbest Asit Değeri

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ham yağın asit değeri 4,72 ve nötralize yağın asit değeri 0,56 bulunmuştur (Çizelge 6.1).

Çizelge 6. 1 Ham ve nötralize yağın asit ve serbest asit değeri sonuçları

Ayçiçek Yağı	Asit Değeri, mgKOH/g yağ	Serbest Asit İçeriği (%)
Ham Yağ	4,72	2,37
Nötralize Yağ	0,56	0,28



Şekil 6. 1 Ham ve nötralize yağın asit ve serbest asit değerleri

6.1.1 Adsorpsiyon Sonrası Yağlarda Asit Değerindeki Değişimler

Ham ayçiçek yağının %1-3 oranında arojel ile 90°C ve 25°C’de adsorpsiyonu sonrasındaki asit değeri ve serbest asit içeriğindeki değişimler Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2 de verilmiştir.

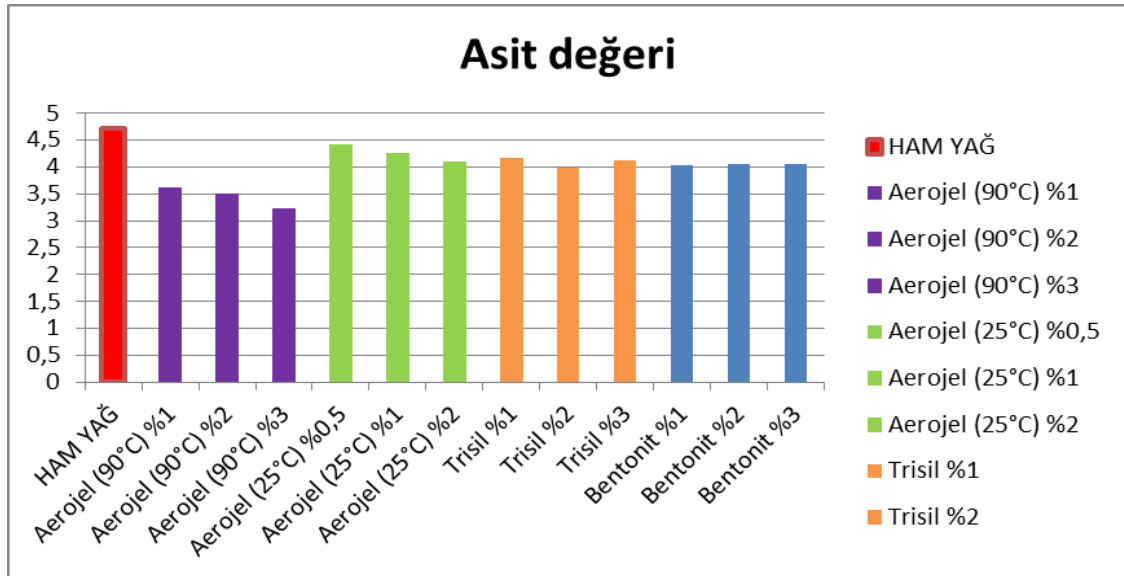
Çizelge 6. 2 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri ve serbest asit içerikleri

HAM AYÇİÇEK YAĞI	Adsorban Miktarı (%)	Asit Değeri, mgKOH/g yağ	Serbest Asit İçeriği, %	Asit değerinde değişim (%)	Oleik asit cinsinden adsorpsiyon kapasitesi (mg OA/g adsorbent)
Arojel (90°C)	1	3,63	1,82	23,09	54
Arojel (90°C)	2	3,50	1,76	25,85	31
Arojel (90°C)	3	3,22	1,62	31,78	24
Arojel (25°C)	0,5	4,43	2,23	6,14	27
Arojel (25°C)	1	4,27	2,15	9,53	22
Arojel (25°C)	2	4,10	2,06	13,14	14
Trisil	1	4,17	2,09	11,65	29
Trisil	2	3,98	2,0	15,68	10
Trisil	3	4,13	2,07	12,50	10
Bentonit	1	4,03	2,02	14,62	36
Bentonit	2	4,05	2,03	14,19	17
Bentonit	3	4,06	2,04	13,98	10

Aerojel ile sıcakta yapılan adsorpsiyon işlemi sonrasında sıcakta yağ asitlerinin daha etkili bir şekilde adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuç literatür verileri ile uyum içindedir. Sıcakta yağ asitlerinin daha iyi bir şekilde adsorplandığı bildirilmiştir [48].

%1 oranında aerojel kullanıldığında asit değerindeki değişim %23,09 iken %3 oranında aerojel kullanıldığında ise bu değer %31,78'e ulaşmıştır. Çizelge 6.2'de yine ham ayçiçek yağının trisil ve bentonitin ayrı ayrı %1-3 oranında 90°C 'de adsorpsiyonundan sonra, asit değerlerindeki değişimler incelendiğinde her ikisinin de aerojele göre serbest yağ asitlerini gidermede daha az etkili olduğu görülmektedir.

Oleik asit cinsinden adsorpsiyon kapasitesine baktığımızda en iyi sonucu %1'lik aerojelin verdiği görülmüştür (Çizelge 6.2). Daha sonra en iyi sonucu sırasıyla %1'lik bentonit, %2'lik aerojel, %1'lik trisil ve %0,5'lik aerojel (25°C) takip etmektedir.



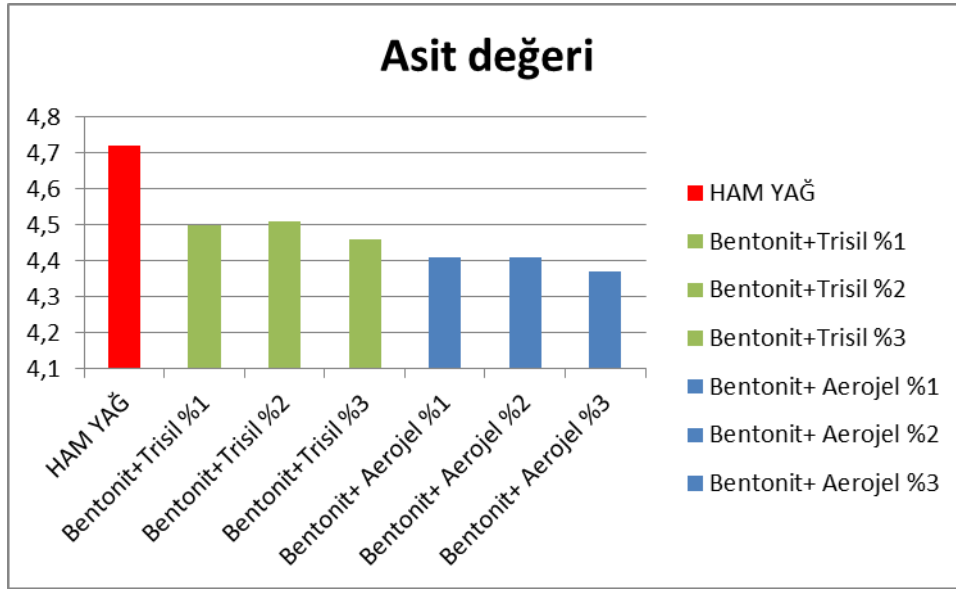
Şekil 6. 2 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri

Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'te ham ayçiçek yağının bentonit+trisil ve bentonit+aerojel kombinasyonlarının %1-3 (Ağ.) oranında adsorpsiyonu sonrasında asit değerleri ve asit değerlerinde ki değişimler verilmektedir.

Çizelge 6. 3 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri ve serbest asit içerikleri

HAM AYÇİÇEK YAĞI	Adsorban Miktarı (%Ağ.)	Asit Değeri, mgKOH/g yağ	Serbest Asit İçeriği, %	Asit değerinde değişim (%)	Oleik asit cinsinden adsorpsiyon kapasitesi (mg OA/g adsorbent)
Bentonit+Trisil	1	4,50	2,27	4,66	6
Bentonit+Trisil	2	4,51	2,27	4,45	4
Bentonit+Trisil	3	4,46	2,24	5,51	2
Bentonit+ Aerojel	1	4,41	2,22	6,57	16
Bentonit+ Aerojel	2	4,41	2,22	6,57	8
Bentonit+ Aerojel	3	4,37	2,20	7,42	6

Bentonit+aerojel kombinasyonlarının bentonit+trisil kombinasyonlarına göre biraz daha iyi sonuçlar verdiği Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3’ te görülmektedir. Her iki durumda da %1 ve %2’lik adsorban karışımları kullanıldığında asit değerleri hemen hemen aynı değerdedir. %3’lük adsorban miktarın da asit değerlerinde çok az da olsa bir iyileşmeye neden olduğu saptanmıştır.



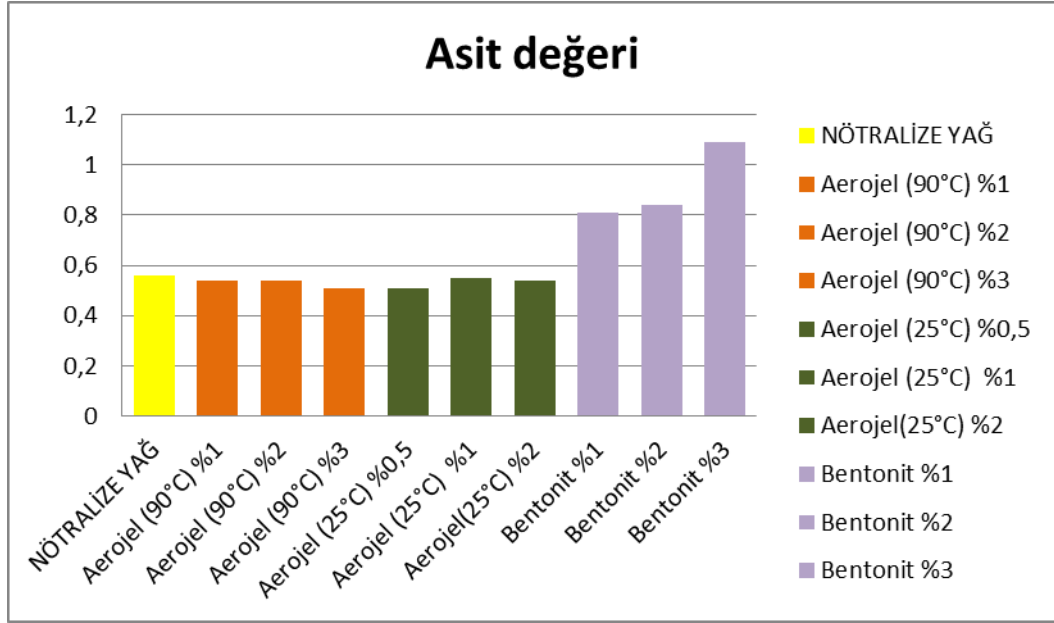
Şekil 6. 3 Adsorpsiyon sonrası ham yağdaki asit değerleri

Ham ayçiçek yağı ile yapılan denemelerin bir kısmı nötralize ayçiçek yağı ile tekrarlanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 6.4 ve Şekil 6.4 te verilmiştir.

Çizelge 6. 4 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit ve serbest asit değerleri

NÖTRALİZE AYÇİÇEK YAĞI	Adsorban Miktarı %	Asit Değeri, mgKOH/g yağ	Serbest Asit İçeriği, %	Asit değerinde değişim (%)
Aerojel (90°C)	1	0,54	0,27	3,57
Aerojel (90°C)	2	0,54	0,27	3,57
Aerojel (90°C)	3	0,51	0,26	8,93
Aerojel (25°C)	0,5	0,51	0,26	8,93
Aerojel (25°C)	1	0,55	0,28	0
Aerojel (25°C)	2	0,54	0,27	3,57
Bentonit	1	0,81	0,40	-
Bentonit	2	0,84	0,42	-
Bentonit	3	1,09	0,55	-

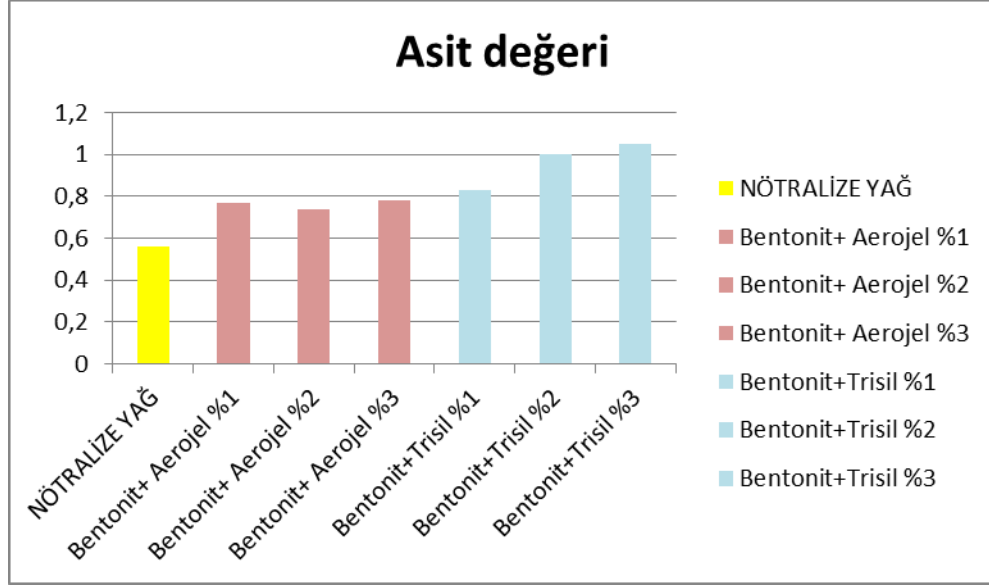
Nötralize ayçiçek yağı ile ortam sıcaklığında (25°C) çalışıldığında %0,5 aerojel miktarında asit değerinde %8,9'lük bir iyileşme saptanmıştır. Aerojel miktarının arttırılması ile asit değerinde iyileşme görülmemiştir. Aerojel ile nötralize yağın sıcakta adsorpsiyonu %3'lük adsorban miktarında daha iyi sonuç vermiştir. %1 ve %2'lik adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon da aynı sonuçlar elde edilmiştir ve %3'lük kadar iyi sonuçlar elde edilmemiştir. Bentonit nötralize yağda asit değerinde arttırıcı yönde bir etki göstermiştir. Aynı şekilde bentonit+trisil ve bentonit+aerojel kombinasyonları da asit değerini arttırmıştır. Trisil ve bentonit asitle modifiye edilmiş bir adsorban olduğundan yağın asit değerini arttırması muhtemel bir sonuçtur. Nötralize ayçiçek yağında eser miktarda oleik asit adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 6. 4 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit değeri

Çizelge 6. 5 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit ve serbest asit değerleri

NÖTRALİZE AYÇİÇEK YAĞI	Adsorban Miktarı %	Asit Değeri, mg KOH/g yağ	Serbest Asit İçeriği, %	Asit değerinde değişim (%)
Bentonit+ Aerojel	1	0,77	0,39	-
Bentonit+ Aerojel	2	0,74	0,37	-
Bentonit+ Aerojel	3	0,78	0,39	-
Bentonit+Trisil	1	0,83	0,42	-
Bentonit+Trisil	2	1,00	0,5	-
Bentonit+Trisil	3	1,05	0,53	-



Şekil 6. 5 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının asit değeri

6.2 Peroksit Sayısı Sonuçları

Çizelge 6.6' da kullanılan ham ve nötralize ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6. 6 Ham ve nötralize ayçiçek yağının peroksit sayısı

Ayçiçek yağı	Peroksit sayısı (meq/kg)
Ham Yağ	2,1
Nötralize Yağ	2,64

Çizelge 6.7' de ham ayçiçek yağının bentonit, trisil, aerojel, bentonit+aerojel, bentonit+trisil kombinasyonları ile %1, %2, %3 oranlarında yapılan adsorpsiyon sonrası peroksit sayısı sonuçları verilmiştir.

6.2.1 Adsorpsiyon Sonrası Yağlarda Peroksit Değerindeki Değişimler

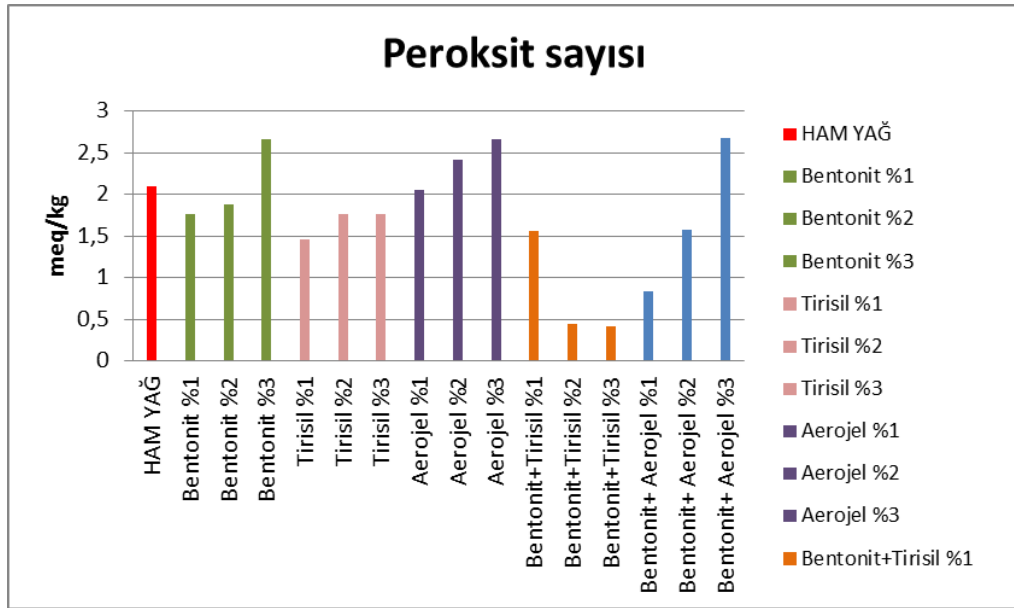
Ham ayçiçek yağına bentonit, trisil, aerojel ve bentonit+trisil, bentonit+aerojel kombinasyonlarının %1-3 oranında katılması ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrası peroksit sayısı Çizelge 6.7 ve Şekil 6.6 da verilmektedir.

Bentonit, trisil ve aerojel ayrı ayrı kullanıldıklarında hepsinde %1 lik miktarlarda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Adsorban miktarının %1 den %3'e arttırılması ile peroksit değerlerinde artışlar saptanmıştır. Peroksit değeri gidermede en iyi sonuçlar %1 trisil ile

elde edilmiştir. Bentonit+trisil karışımı kullanıldığında en iyi sonuç %2-3'lük kombinasyonları ile elde edilmiştir. Bentonit+aerojel karışımı %1 olarak kullanıldığında tüm %1'lik adsorban ve adsorban kombinasyonları içerisinde en iyi sonucu vermiştir (0,84). Bentonit+aerojel karışımının miktarının arttırılması ham yağın peroksit değerini arttırmıştır. Bentonit+trisil genel olarak yağ rafinasyonunda beraber kullanılmaktadır. Piyasada trisil adı ile satılan ve yağ rafinasyonunda kullanılan trisil silika, peroksitlerin giderilmesi için modifiye edilmiş bir silikadır. Bu nedenle daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalarda trisilin yağda bulunan safsızlıkları yüksek oranda adsorpladığı görülmüştür [58].

Çizelge 6. 7 Adsorpsiyon sonrası ham ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları

Adsorban Türü	Adsorban miktarı (%Ag.)	Peroksit sayısı (meq/kg)	Peroksit değerinde azalma(%)
Bentonit	1	1,77	15,71
Bentonit	2	1,88	10,48
Bentonit	3	2,66	-
Trisil	1	1,46	30,48
Trisil	2	1,76	16,19
Trisil	3	1,76	16,19
Aerojel	1	2,06	1,90
Aerojel	2	2,42	-
Aerojel	3	2,66	-
Bentonit+Trisil	1	1,56	25,71
Bentonit+Trisil	2	0,44	73,81
Bentonit+Trisil	3	0,42	80
Bentonit+ Aerojel	1	0,84	60
Bentonit+ Aerojel	2	1,58	24,76
Bentonit+ Aerojel	3	2,68	-



Şekil 6. 6 Adsorpsiyon sonrası ham ayçiçek yağında peroksit sayısı

Çizelge 6.8 ve Şekil 6.7de nötrale ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları verilmiştir.

Nötrale ayçiçek yağının bentonit, aerojel (25°C), bentonit+aerojel, bentonit+trisil ile yapılan adsorbsiyon sonrasında yine en iyi sonuçlar bentonit+trisil karışımı ve trisil ile elde edilmiştir. Genel olarak adsorban miktarının artışı ile peroksit değerinde azalma gözlenmiştir.

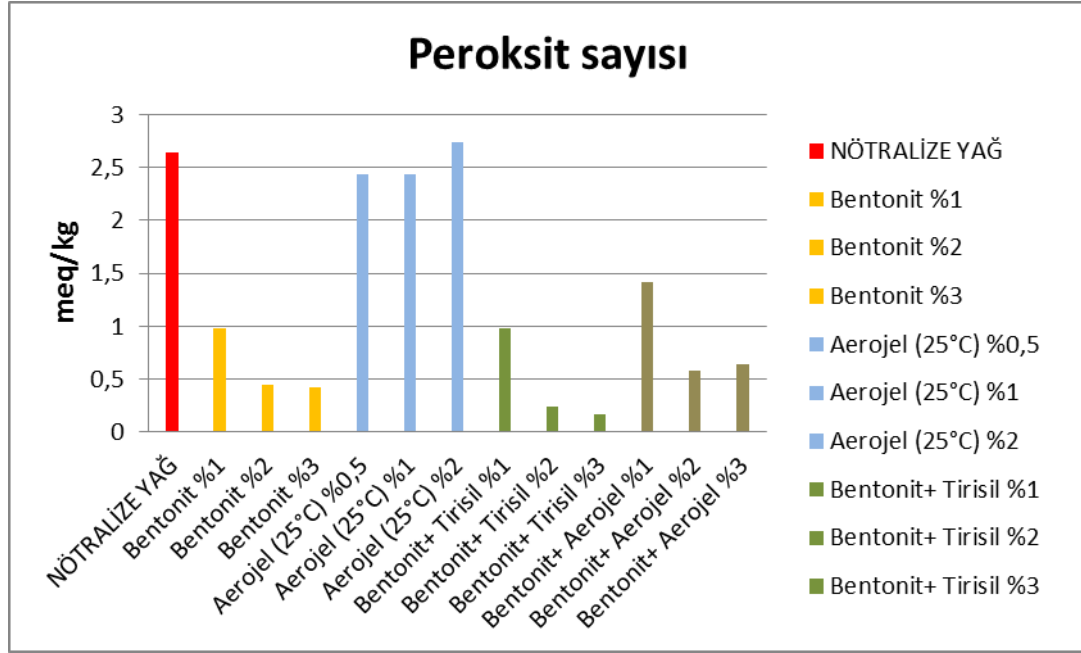
Bu kısımda (Çizelge 6.8) ham ayçiçek yağında sıcakta aerojel ile yapılan adsorsiyon sonrasında peroksit değerinde bir iyileşme görülmediğinden, 25°C’de oda sıcaklığında nötrale ayçiçek yağı kullanarak aerojel ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır ve yine peroksit değerinde önemli bir iyileşme görülmemiştir.

Çizelge 6. 8 Adsorpsiyon sonrası nötrale ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları

Adsorban Türü	Adsorban miktarı (%Ağ.)	Peroksit sayısı (meq/kg)	Değişim (%)
Bentonit	1	0,98	62,88
Bentonit	2	0,44	83,33
Bentonit	3	0,42	84,09
Aerojel (25°C)	0,5	2,44	7,58
Aerojel (25°C)	1	2,44	7,58
Aerojel (25°C)	2	2,74	-
Bentonit+ Trisil	1	0,98	62,88
Bentonit+ Trisil	2	0,24	90,90
Bentonit+ Trisil	3	0,16	93,94

Çizelge 6. 8 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının peroksit sayısı sonuçları (Devamı)

Bentonit+ Aerojel	1	1,42	46,21
Bentonit+ Aerojel	2	0,58	78,03
Bentonit+ Aerojel	3	0,64	75,76



Şekil 6. 7 Adsorpsiyon sonrası nötralize ayçiçek yağının peroksit sayısı

6.3 Fosfor Analizi Sonuçları

Fosfolipidler ayçiçeği tohumunun temel bileşenleridir ve kromatografik yöntemlerle kantitatif olarak analiz edilebilirler. Ham ayçiçek yağı fosfolipit içeriği %0,6-1,2 arasında değişir. Ekstraksiyon sonucu elde edilen yağlar presleme sonucu elde edilen yağlardan daha fazla fosfolipit içeriğine sahiptir. Ayçiçek yağında bulunan belirgin fosfolipitler; PC (fosfatidilkolin), PE (fosfatidiletanolamin), PI (fosfatidilinositol) ve PA (fosfatidikasit)'dir. Çoğu fosfolipit hidratlanabilir özelliğe sahiptir bu nedenle ham yağdan sulu ekstraksiyon prosesi ile uzaklaştırılabilirler. Fosfolipitler aynı zamanda zamksı maddeler olarak da bilinirler. Bu durum fosfolipitlerin yemeklik yağlarda istenmemesinin en önemli nedenlerindendir [59].

Fosfolipitler deoderizasyon işlemi sırasında koyu renkli maddeler oluşturarak yağın renginin kararmasına neden olurlar ayrıca yapısında yer alan fosfor prooksidatif yapıda olduğu için oksidatif reaksiyonları hızlandırırlar [42]. Yağlardaki fosfor miktarı fosfolipid miktarı ile orantılıdır. Yani aynı oranda fosfolipidlerin de giderildiğini göstermektedir. Yenilebilir yağların fosfor içeriklerinin eser miktarda olması gerekmektedir.

Trisilin fosfolipitleri uzaklaştırmada etkili olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur [60]. Bu çalışma kapsamında ilk defa denenecek olan aerogelin ve bentonit+aerogel kombinasyonlarının ve tek başına trisil, bentonit ve bentonit+trisil karışımının ham ayçiçek yağı ile yapılan adsorpsiyon sonrasında ki fosfor analiz sonuçları Çizelge 6.9'da verilmektedir.

Çizelge 6. 9 Ham ayçiçek yağının adsorpsiyon sonrası fosfor analizi sonuçları

YAĞ TÜRÜ	ADSORBAN TÜRÜ	ADSORBAN MİKTARI (%)	FOSFOR İÇERİĞİ (ppm)	FOSFOR DEĞİŞİMİ (%)
Ham Yağ	-	-	1543,371	-
Nötralize Yağ	-	-	Eser	-
Ham Yağ	Bentonit	1	317,6682	79,42
Ham Yağ	Aerogel	1	Eser	100
Ham Yağ	Trisil	1	Eser	100
Ham Yağ	Bentonit+ Aerogel	1	219,6134	85,77
Ham Yağ	Bentonit+Trisil	1	317,7133	79,41

Ham ayçiçek yağı yüksek oranda fosfor içermektedir. Nötralize yağda fosfor oranı eser miktardadır. Ham yağ ile çalışıldığında aerogel ve trisil tek başına kullanıldıklarında en iyi sonuçları vermiştir ve eser miktarda fosfolipit saptanmıştır. Ham yağda bentonit+aerogel ve bentonit+trisil karışımları da sırasıyla fosfor içeriğinde yaklaşık olarak %86 ve %80 oranında bir azalma göstermiştir.

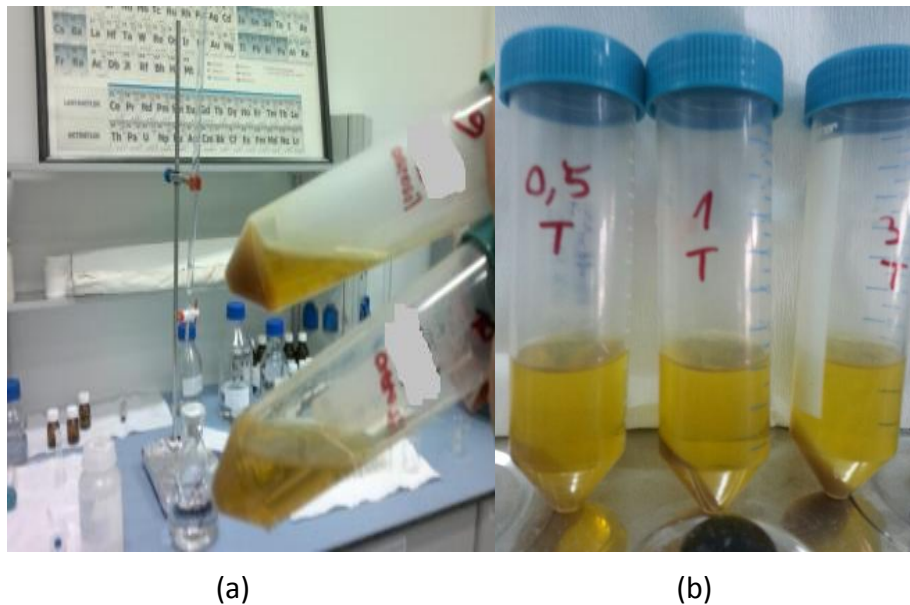
6.4 Adsorpsiyon Sonrası Ayçiçek Yağında Renk Analizi Sonuçları

Ham ve nötralize ayçiçek yağı ile adsorpsiyon sonrası yağların renk analiz sonuçları Çizelge 6.10'da verilmiştir. Renk analizi için Lovibond cihazı ile yapılan analizlerin sonucunda, adsorpsiyon için kullanılan adsorbanların (bentonit, trisil, aerogel) renk giderme üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ham yağda bentonit+aerogel karışımının adsorban miktarı arttıkça kırmızı ve sarı renklerde genel olarak bir azalma

gözenmiştir. Nötralize yağ da en iyi sonucu %1'lik bentonit+aerojel vermiştir. Aerojelin de bentonit kadar renk giderme de etkili olduğu saptanmıştır. Bentonitin miktarı arttıkça kırmızı ve sarı renk miktarında herhangi bir değişim görülmemektedir. 25°C de aerojel ile yapılan çalışmada aerojelin tek başına bentonit+aerojel kombinasyonu kadar etkili olmadığı görülmektedir.

Çizelge 6. 10 Renk analizi sonuçları

Renk Analizi		Kırmızı	Sarı
Ham Yağ		5,6	56
Nötralize Yağ		3,1	31
Ham Yağ	Bentonit+ Aerojel (%1)	2,2	20
Ham Yağ	Bentonit+ Aerojel (%2)	2	20
Ham Yağ	Bentonit+ Aerojel (%3)	1,8	10
Nötralize Yağ	Bentonit+ Trisil (%1)	1,6	10
Nötralize Yağ	Bentonit+ Trisil (%2)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit+ Trisil (%3)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit (%1)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit (%2)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit (%3)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit+ Aerojel (%1)	1,2	10
Nötralize Yağ	Bentonit+ Aerojel (%2)	2	20
Nötralize Yağ	Bentonit+ Aerojel (%3)	2	20
Nötralize Yağ	Aerojel (25°C) (%0,5)	3	30
Nötralize Yağ	Aerojel (25°C) (%1)	3	30
Nötralize Yağ	Aerojel (25°C) (%2)	2,1	20



Şekil 6. 8 Adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) yağlardaki renk giderimi

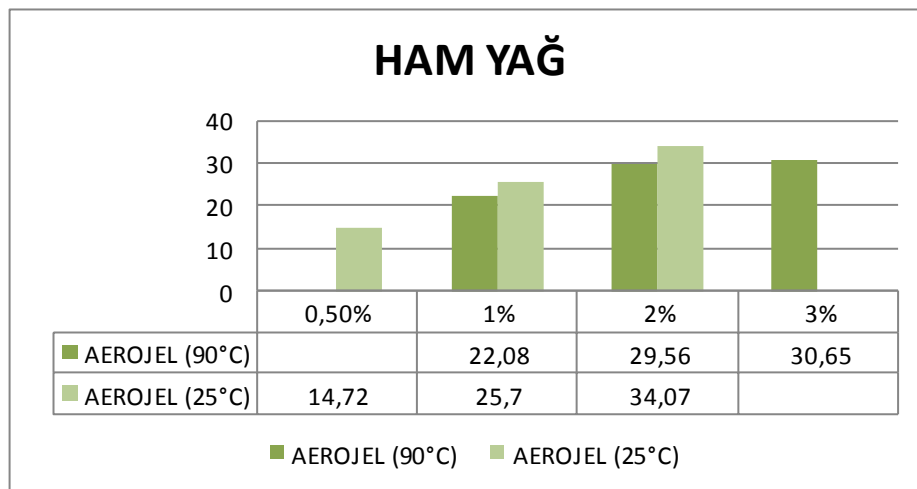
Şekil 6.8’de adsorpsiyon öncesi (a) ve (b) sonrası yağların rengi görülmektedir. Çıplak gözle bakıldığında da renkte bir açılma olduğu saptanmıştır.

6.5 Nötr Yağ Kaybı

Adsorpsiyon çalışması ile yağdaki bazı safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılırken, kullanılan adsorban miktarının nötr yağda bir miktar kayba neden olduğu görülmüştür. Bu kaybı en aza indirmek yağın maliyeti açısından önem teşkil eder. Aşağıdaki çizelge ve şekillerde (Çizelge 6.11, Çizelge 6.12, Şekil 6.9, 10, 11, 12, 13, 14) de görüldüğü gibi adsorban miktarının artması ile nötr yağ kaybında artış meydana gelmektedir. Aerojel tek başına kullanıldığında en fazla nötr yağ kaybına neden olmaktadır. En düşük nötr yağ kaybı bentonit ile meydana gelmektedir. Bentonit+aerojel ve bentonit+trisol kayıpları birbirine oldukça yakın çıkmıştır.

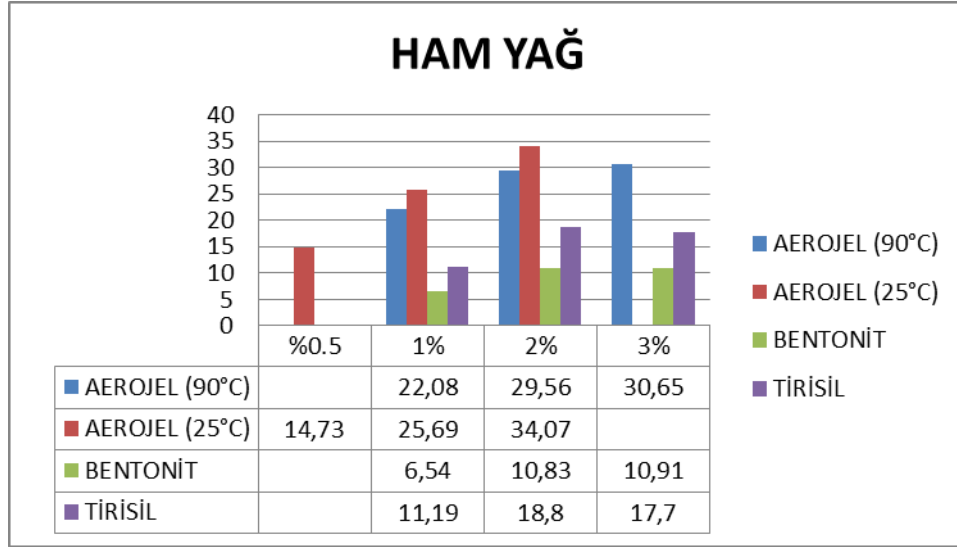
Çizelge 6. 11 Adsorpsiyon sırasında ham ayçiçek yağında meydana gelen kayıplar (% ağırlık)

Adsorban miktarı	%0.5	%1	%2	%3
Ham Yağ				
Aerojel (90°C)		22,08	29,56	30,65
Aerojel (25°C)	14,72	25,70	34,07	
Bentonit		6,54	10,82	10,90
Trisol		11,19	18,80	17,70
Bentonit+ Trisol		11,59	11,37	12,69
Bentonit+ Aerojel		12,11	12,96	18,91

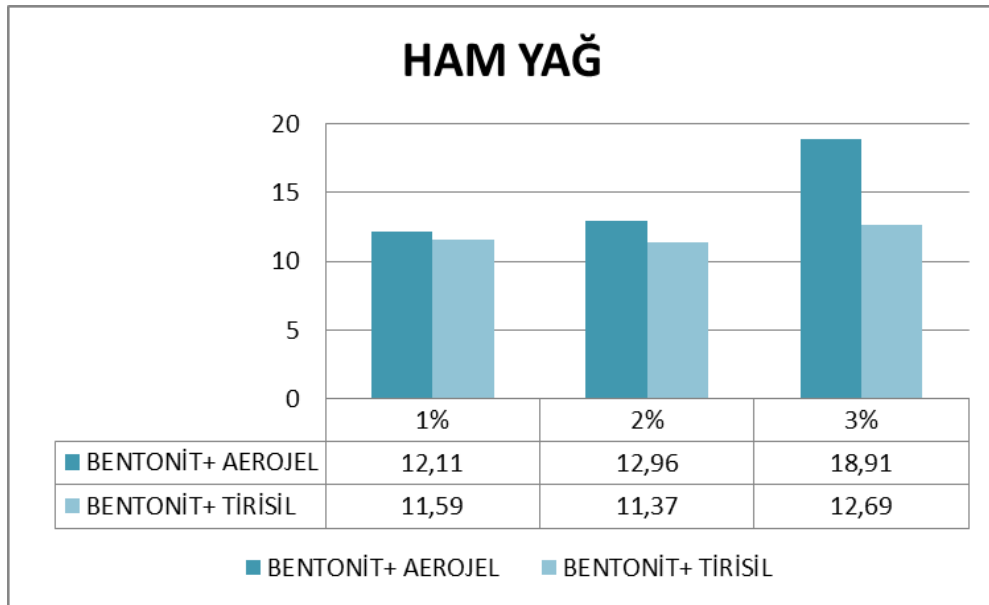


Şekil 6. 9 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar

Şekil 6.9 da ham yağda yapılan 90°C ve 25°C’ de yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ortam sıcaklığında kullanılan aerojelin daha fazla miktarda yağ adsorpladığı gözlemlendi. Aynı oranda kullanılan aerojel (%1, %2) sonuçlarına bakıldığında 25°C’ de yapılan adsorpsiyon da daha fazla miktarda yağ adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 6. 10 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar

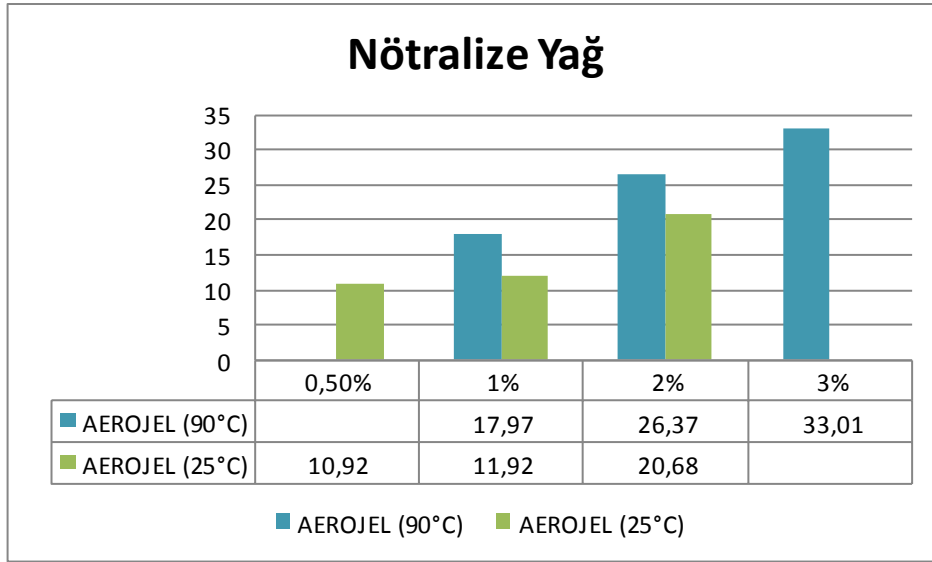


Şekil 6. 11 Adsorbsiyon sırasında ham yağda meydana gelen kayıplar

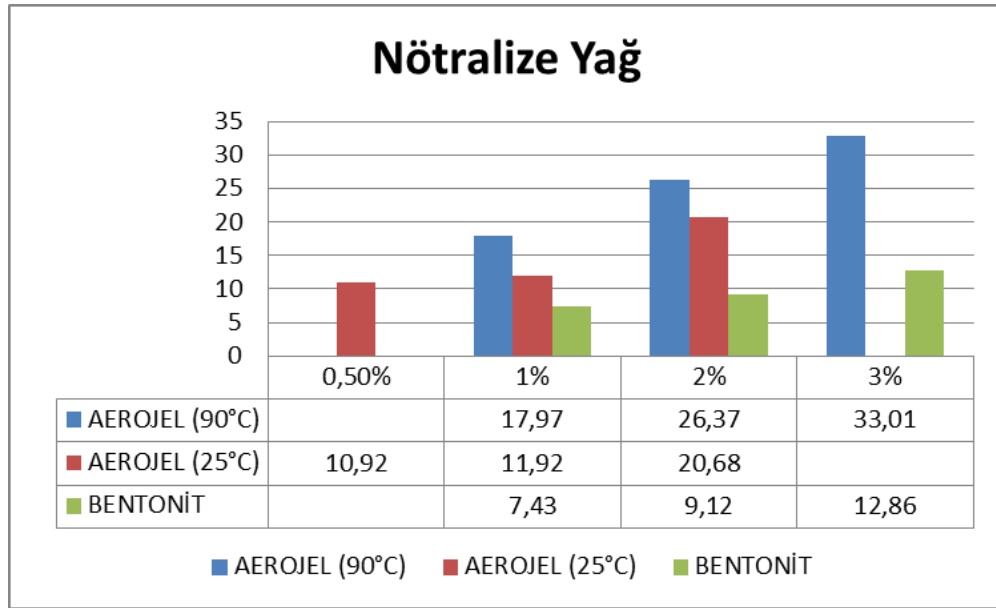
Çizelge 6. 12 Adsorpsiyon sırasında nötralize ayçiçek yağında meydana gelen kayıplar (% ağırlık)

Adsorban Miktarı	%0,5	1%	2%	3%
Nötralize Yağ				
Aerojel (90°C)		17,97	26,37	33,01
Aerojel (25°C)	10,92	11,92	20,68	
Bentonit		7,43	9,12	12,86
Bentonit+Trisil		7,49	9,93	11,84
Bentonit+ Aerojel		8,69	11,52	16,90

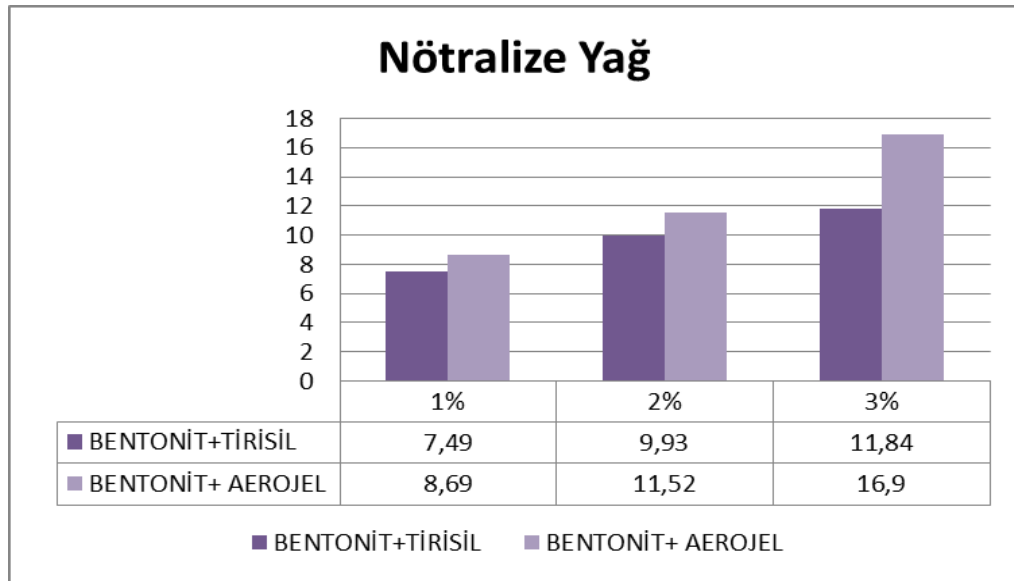
Nötralize yağ ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına bakıldığında, en iyi sonucu %1 ve %2'lik bentonitin verdiği görülmüştür. Bentonite en yakın sonuçlar; Bentonit+trisil ve bentonit+aerojel kombinasyonlarına aittir. En fazla yağ kaybı aerojel (90°C) ile yapılan çalışmada görülmüştür. Sıcakta ve ortam şartlarında kullanılan aerjelleri karşılaştırdığımızda en fazla yağ kaybı sıcak adsorpsiyon da kullanılan aerojel de görülmüştür.



Şekil 6. 12 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar



Şekil 6. 13 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar

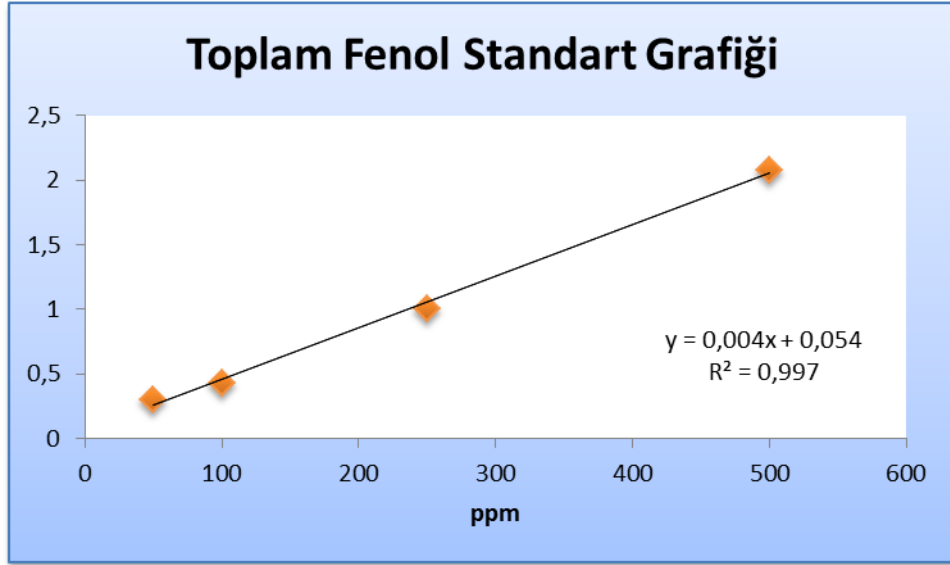


Şekil 6. 14 Adsorpsiyon sırasında nötralize yağda meydana gelen kayıplar

6.6 Toplam Fenolik Madde Analizi

Yağda bulunan fenolik bileşenler güçlü antioksidan özelliğine sahip maddelerdir [61].

Ham ayçiçek yağı ile adsorpsiyon sonrası yağların toplam fenolik madde analizi sonuçları Çizelge 6.13' de verilmiştir.



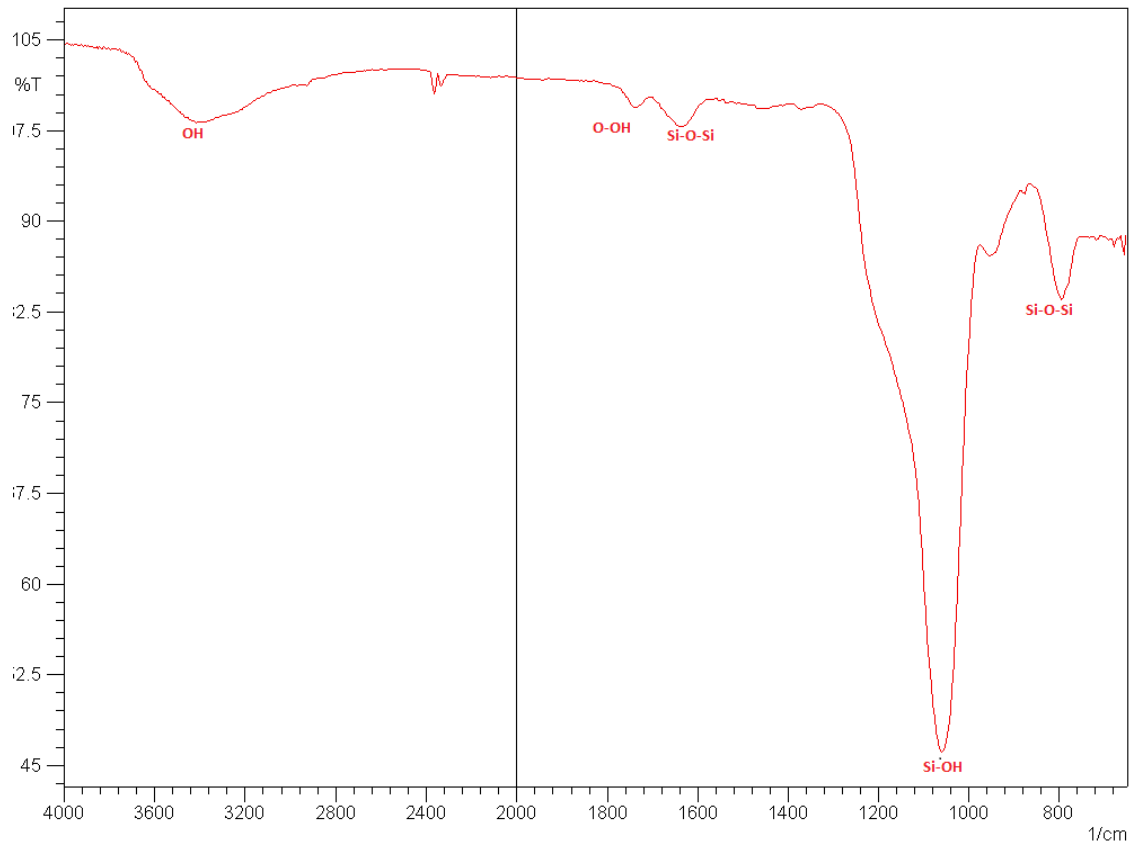
Şekil 6. 15 Toplam fenolik madde standart grafiği (Gallik Asit)

Çizelge 6. 13 Adsorpsiyon sonrası yağlarda bulunan toplam fenolik madde miktarı

<i>Örnek</i>	<i>Abs</i>	<i>Sonuç</i>	<i>Son (PPM)</i>	<i>1 gr/L</i>	<i>Kayıp (%)</i>
HAM YAĞ	2,54	648,5	64,85	0,16	-
Trisil (%1)	2	513,5	51,35	0,13	20,82
Bentonit (%1)	1,96	503,5	50,35	0,13	22,36
Bentonit+ Trisil (%1)	1,94	498,5	49,85	0,13	23,13
Aerojel (%1)	2,03	521	52,10	0,13	19,66
Bentonit+ Aerojel (%1)	2,29	586	58,60	0,15	9,90

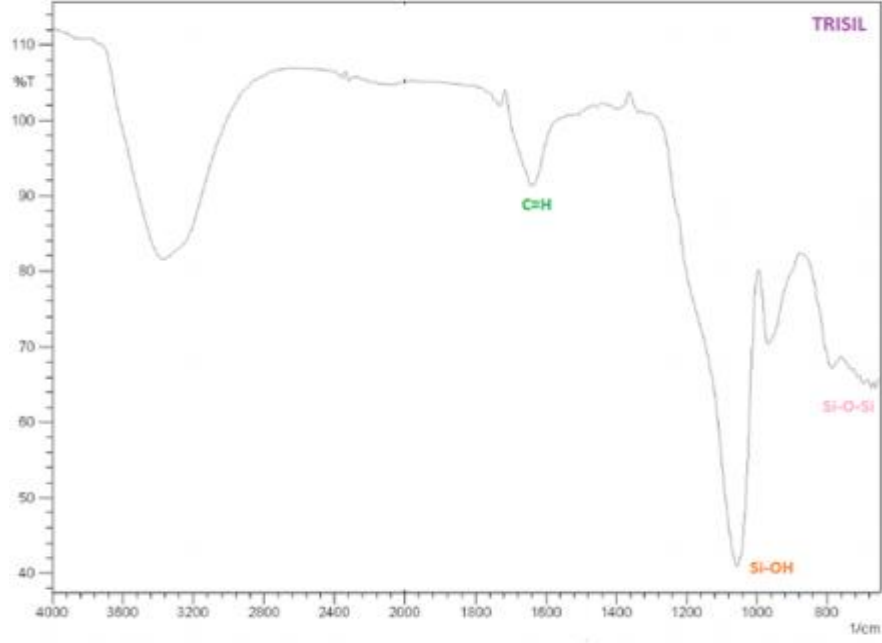
Ham yağın adsorpsiyon sonrasında içerisinde mevcut bulunan fenolik maddelerden bir kısmının kaybolduğu görölmüştür. Bu istenmeyen bir durumdur. En az kayıp bentonit+aerojel karışımı ile elde edilmiştir.

6.7 FTIR Analizleri



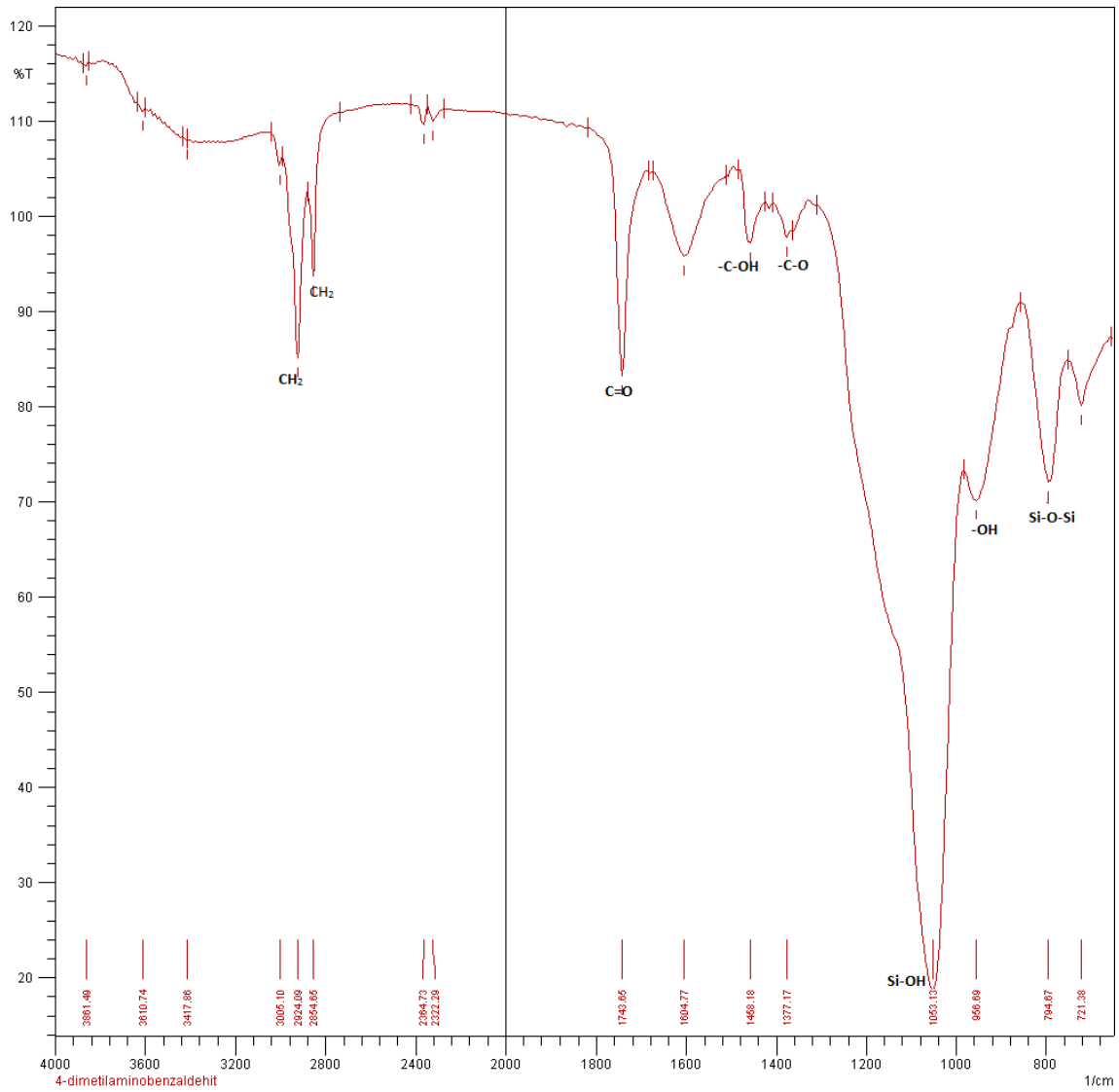
Şekil 6. 16 Aerojel (Svenska Aerogel) numunesi FTIR spektrumu

Aerojel numunesinin FTIR görüntüsü Şekil 6.16'da görülmektedir. 900-750 cm^{-1} pik aralığında Si-O-Si bağları görülmektedir. 1200-1000 cm^{-1} pik aralığında ise Si-OH bağları görülmektedir. 1600-1800 cm^{-1} aralığında O-OH, 1650-1600 cm^{-1} aralığında ise yine Si-O-Si bağları görülmektedir. 3600- 3200 cm^{-1} arasındaki geniş alan –OH grubuna aittir.



Şekil 6. 17 Trisil (Grace) numunesi FTIR spektrumu

Tirisil numunesinin FTIR görüntüsü Şekil 6.17’de görülmektedir. 900-750 cm^{-1} pik aralığında Si-O-Si bağları görülmektedir. 1200-1000 cm^{-1} pik aralığında ise Si-OH bağları görülmektedir. Aerojel örneğinden farklı olarak tirisilin dışı asit ile kaplanmıştır bu nedenle 1800-1600 cm^{-1} pik aralığında C=H bağı görülmüştür. Ayrıca 3600-3200 cm^{-1} pik aralığında çıkan geniş pik trisilin su içeriğini göstermektedir.

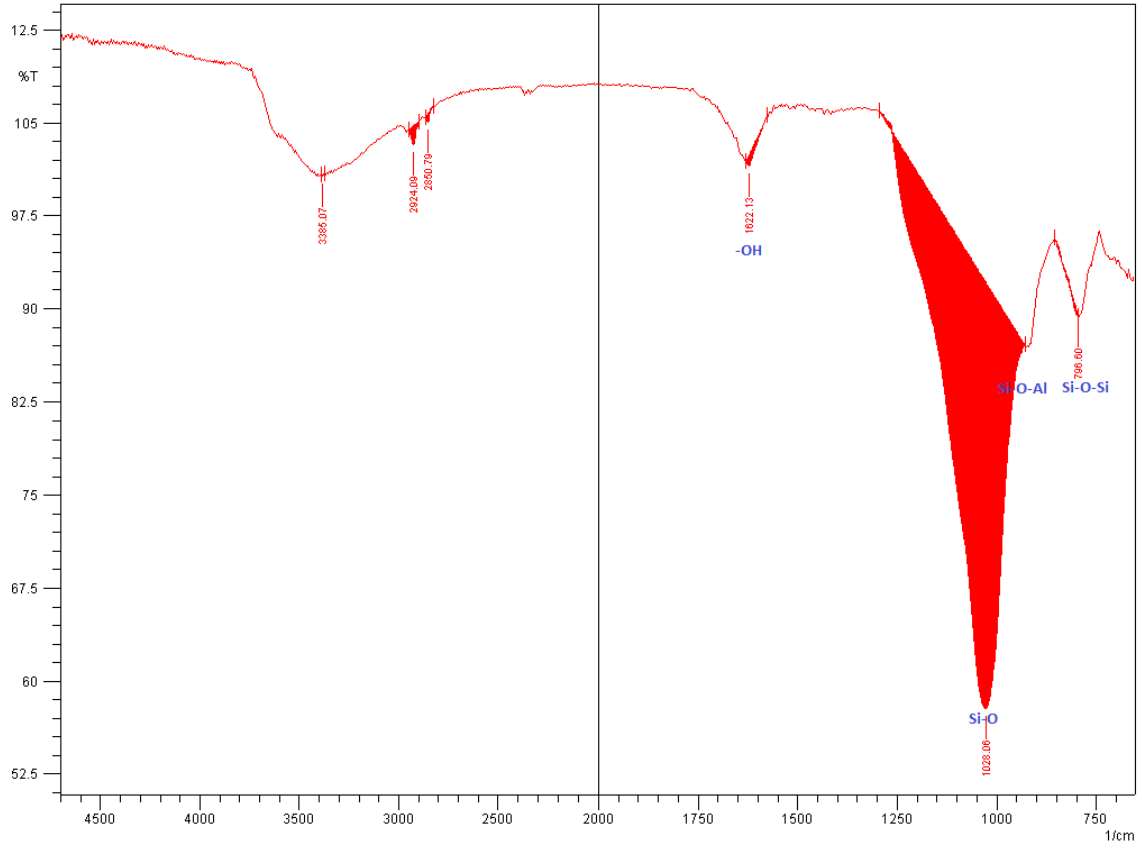


Şekil 6. 18 Ham ayçiçek %1 (Ağ) aerogel ile adsorpsiyon sonrası aerogelin FTIR spektrumu

Ağırlıkça % 1 oranında aerogel kullanılarak gerçekleştirilen ham ayçiçek yağı adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu Şekil 6.18'de ki gibidir. 794 cm⁻¹'deki pik Si-O-Si grubunu göstermektedir. 956 cm⁻¹'deki pik -OH grubunu göstermektedir. 1145-970 cm⁻¹ pik aralığında P-O-C grupları bulunmaktadır. 1053 cm⁻¹'de yoğun olarak görülen pik de Si-OH ve P-O-C + PO₂ gruplarını gösterir. 1448 ve 1344 cm⁻¹'deki pikler sırası ile -C-OH ve C-O gruplarını ifade etmektedir. 2924 ve 2854 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik CH₂ grubunu gösterir.

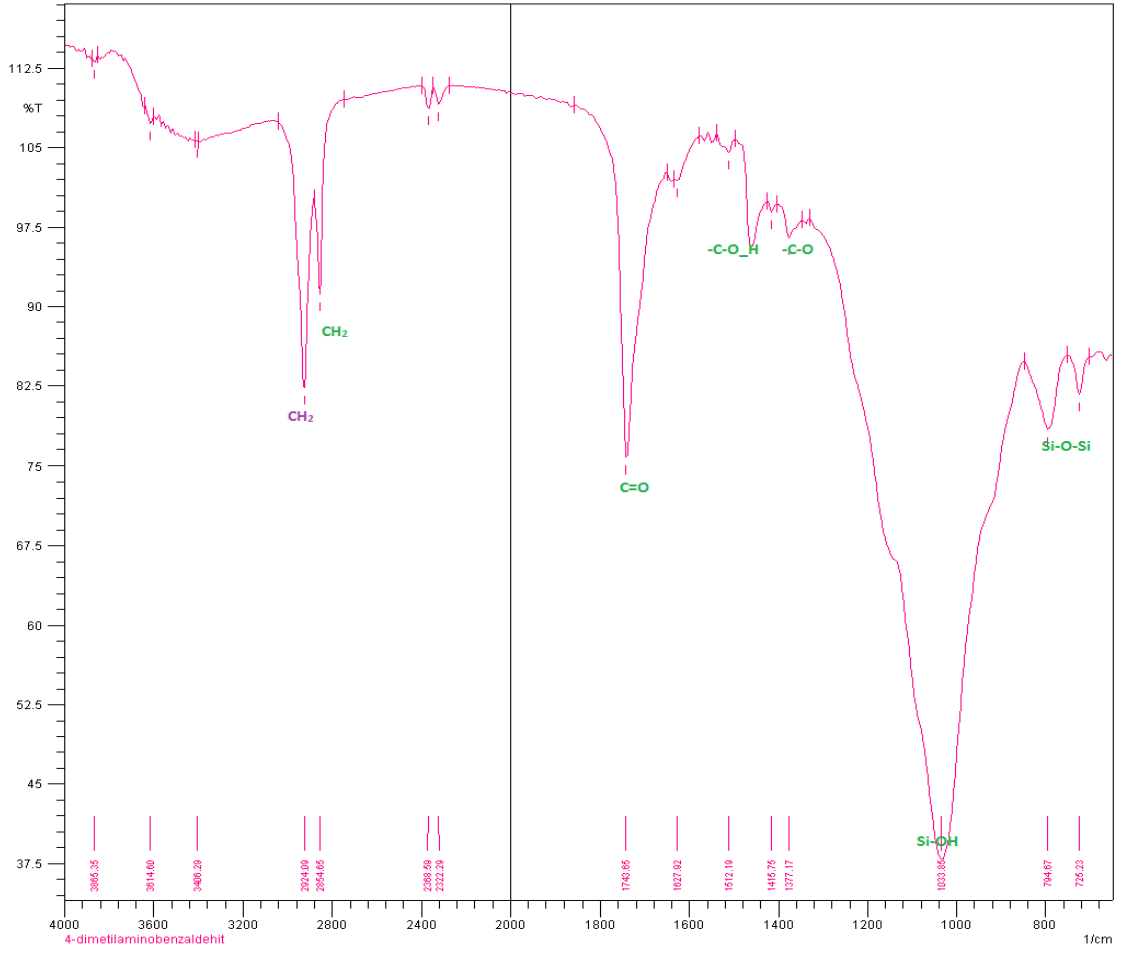
1743 cm⁻¹ C=O bağının bulunduğu noktadır ve adsorplanan yağı göstermektedir [4].

P-O-C ve PO₂ pikleri aerogelin fosfat gruplarını adsorpladığını göstermektedir.



Şekil 6. 19 Bentonitin FTIR spektrumu

1622 cm^{-1} 'de gözlenen pik suyun hidroksilinin deformasyon bandıdır. 3385 cm^{-1} 'de ise adsorplanan su moleküllerinin yayvan bandı gözlenmiştir. 796 cm^{-1} 'de Si-O-Si grubu görülmektedir. 850-1000 cm^{-1} aralığında Si-O-Al grupları bulunur [62].



Şekil 6. 20 Ham Ayçiçek yağının %1 bentonit ile adsorpsiyonu sonrasında bentonitin FTIR spektrumu

3061 cm^{-1} ile gösterilen geniş pik alanı bentonitin nem içeriğini gösterir. 2924 ve 2854 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik CH₂ grubunu gösterir. 1743 cm^{-1} 'deki pik C=O grubunu gösterir ve yağın adsorplandığını gösterir. 1512 ve 1377 cm^{-1} 'deki pikler sırası ile -C-OH ve C-O gruplarını ifade etmektedir. 1033 cm^{-1} 'de yoğun olarak görülen pik de Si-OH ve P-O-C + PO₂ grularını gösterir. 794 cm^{-1} 'deki pik Si-O-Si grubunu göstermektedir.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ham ve nötralize ayçiçek yağının; aerojel, trisil ve bentonit ile ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan kombinasyonları ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında kullanılan adsorbanların ham ayçiçek ve nötralize ayçiçek yağı üzerindeki adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası yağların asit değeri, peroksit değeri, fosfor içeriği, rengi, nötr yağ kaybı, toplam fenolik madde içeriği belirlenerek karşılaştırmalı olarak adsorpsiyon performansları saptanmıştır.

Bulunan tüm sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Ham yağın sıcakta (90°C) aerojel ile adsorpsiyonunda yağ asitlerinin daha etkin bir şekilde giderildiği görülmüştür. Aerojel tek başına kullanıldığında aynı şartlarda trisil ve bentonite göre yağ asidi adsorpsiyonunda daha verimli bir şekilde yağ asitlerini gidermektedir.
2. Ham ayçiçek yağının %1-3 oranında bentonit+aerojel ve bentonit+trisil kombinasyonları ile yapılan adsorpsiyon sonrasında yağ asitlerinin giderilmesinde etkili olmadığı saptanmıştır.
3. Nötralize ayçiçek yağının bentonit, bentonit+aerojel ve bentonit+trisil kombinasyonları ile yapılan adsorpsiyon sonrası asit giderme çalışmalarında etkili olmamıştır. Aksine asit değerini arttırıcı yönde etkiledikleri görülmüştür.

4. Oleik asit adsorplama kapasitesi bakımından incelediğimizde ham yağla yapılan adsorbsiyon çalışmalarında %1'lik aerogelin 54 mgOA/g adsorbent ile en iyi sonucu verdiği görülmüştür.
5. Peroksit değeri açısından ham yağda en iyi sonucu bentonit+trisil kombinasyonu vermiştir (%2-3). Bentonit+aerogelin %1'lik kombinasyonu ise bentonit+trisil kombinasyonuna göre %50 oranında peroksit değerinin azaltılmasında etkili olmuştur.
6. Nötralize ayçiçek yağının peroksit değerinin azaltılmasında en iyi sonuçlar bentonit+trisil karışımı ile tüm kombinasyonlarda elde edilmiştir. Ayrıca sadece bentonit kullanıldığında da peroksit değerinde önemli iyileşmeler saptanmıştır. Bentonit+aerogel karışımının ise bentonit+trisil karışımına göre peroksit değerinin iyileşmesinde daha az etkili olduğu görülmüştür.
7. Ham yağın adsorpsiyon sonrası fosfor içeriği aerogel ve trisil ile önemli ölçüde azaltılmış ve eser miktara indirilmiştir. Aerogel ve trisilin bentonit ile yapmış olduğu %1'lik kombinasyonlarında ise %85'lere varan iyileşmeler gözlenmiştir.
8. Ham ve nötralize yağın renginin açılmasında kullanılan bentonit, trisil, aerogel ve kombinasyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Renk açmada, endüstride tercih edilen bir ağartma toprağı olan bentonitin, aerogel ile birlikteki %1'lik kombinasyonun renk açmadaki performansı sadece bentonit kullanıldığı duruma göre daha yüksek bulunmuştur.
9. Ham yağdaki fenolik madde kaybının aerogel, trisil ve bentonit ile yapılan adsorpsiyon sonrasında hemen hemen aynı seviyede olduğu saptanmıştır.
10. Adsorban miktarının artması ile nötr yağ kaybında artış meydana gelmiştir. Ham yağla yapılan çalışmalarda en iyi sonucu bentonit vermiştir. Endüstride bentonit+trisil karışımı daha kaliteli yağ üretimi için tercih edilmektedir. Bu çalışmada bentonit+trisil ve bentonit+aerogel karışımlarının aynı oranda nötr yağ kaybına sebep olduğu görülmüştür. Nötralize yağla yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur.
11. Aerogelin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumunda yağdaki karbonil grupları ve fosfolipid yapısındaki fonksiyonel grupları içerdiği ve aynı şekilde trisil ve bentonitin de yağ adsorpsiyonun göstergesi olarak aynı gruplara sahip oldukları görülmüştür.

ÖNERİLER:

1. Aerojel ile yağdaki ağır metallerin adsorpsiyon performansı incelenebilir.
2. Diğer bitkisel yağlar ile çalışmalara devam edilecektir.
3. Kızartma sonrası yağlarda oluşan polar maddelerin adsorpsiyonu için aerojel bir alternatif olabilir. Bu konuda çalışmaların yapılması gereklidir.
4. Aerojel ile yağlarda deodorizasyon esnasında oluşan 3-MCPD'nin (3-monokloropropan- 1,2 diol) gidilmesindeki etkinliği araştırılabilir.
5. Aerojellerin modifikasyonları ile peroksit adsorpsiyonundaki performansı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yılmaz, B., Uçar, A., Işık, İ., Aydın, A. ve Öteyaka, B., (2009). "The Production of The Micro Silica Monolithic Material" , Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 18: 71-82.
- [2] Balkabak D., (2009). Karbon Aerojel Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [3] Kaya, N., Yücel, A. T., Konkan, A., Mocur, D. ve Gültekin, M., (2011). "Ceviz Kabuğu ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi", Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 26: 509-514.
- [4] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. ve Nagar, P. N., (2005). "Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbant", Journal of Hazardous Materials, 122: 161- 170.
- [5] Afriyie, E.T., (2013). "Preparation and Evaluation of New Nanoporous Silica Materials for Molecular Filtration and Core Materials in Vacuum Insulation Panels", Royal Institute of Technology Department of Civil and Architectural Engineering, Stockholm.
- [6] Gunko, V. M., Turov, V. V., (2014). "Interfacial Phenomena at a Surface of Partially Silylated Nanosilica", Journal of Colloid and Interface Science, 434: 28-39, Elsevier.

- [7] Dorcheh, A. S., Abbasi, M.H., (2008). Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization, Isfahan University of Technology Department of Materials Engineering, Isfahan, Iran.
- [8] Radha, M., (2008). Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] Amorf Silikanın Şematik Görünümü, <http://homepage.tudelft.nl/n/89v3/Page4.html> , 13.07.2015
- [10] Aerojel.org, <http://www.aerojel.org/aerojel-cesitleri/> , 13.07.2015
- [11] Aerojel Tarihçesi, <http://www.kimyablog.com/donmuş-duman-aerojel>, 13.07.2015
- [12] Aegerter, M. A., Leventis, N. ve Koebel, M. M., (2011). "History of Aerogels, Aerogels Handbook", Springer Science + Business Media, New York, 3-5.
- [13] Yılmaz, Y., (2013). Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Sol-Jel Yöntemiyle Monolitik Silika Aerojel ve Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] Öztürk, B., Balkabak D. ve Cabbar H. C.,(2013). Karbon Aerojel Üretiminde Piroliz ve Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Maltepe, 06570, Ankara, Türkiye.
- [15] Tuzzolino, A., McKibben, R. B., Simpson, J., Benzvi, S., Voss, H. D. ve Gursky, H., (2001). "The Space Dust (SPADUS) Instrument Aboard the Earth-Orbiting ARGOS Spacecraft: Instrument Description", Planetary and Space Science, 49:689-703.
- [16] Öztürk, B., (2012). Metal Katkılı Karbon Aerojel Üretimi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [17] Dorcheh, A. S. ve Abbasi, M. H., (2008). "Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization", Journal of Materials Processing Technology, 199: 10-26.

- [18] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y., (2013). "General Principles of Sol – Gel",Sigma, 31: 456-476.
- [19] Güner, M. B., (2014). Düzlemsel Homotetik Hareketler Altında Polimer/Silika Nanokompozit Malzemelerin Sol-Jel Yöntemi ile Üretimi, Lisans Bitirme Tezi, YTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [20] Gurav, J. L., Jung, I. K., Park, H. H., Kang, E. S. ve Nadargi, D. Y., (2010). Silica Aerogel: Synthesis and Applications, Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 120-749, Seoul, Republic of Korea.
- [21] Microstructured Materials Group, <http://energy.lbl.gov/ecs/aerogels/sa-kinetic.html> , 13.07.2015
- [22] Schmidt, M. ve Schwertfeger, F., (1998). "Applications for silica aerogel products",225: 364–368.
- [22] Uzunlar, M. Ş., Atık Madeni Yağların Asit/ Kil Yöntemi İle Geri Kazanımı, Celal Bayar Üniversitesi , Soma Meslek Yüksek Okulu, Manisa.
- [23] Bütün, M., (2006). Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda At Kestanesi İle Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- [24] Prutton, C. F. ve Maron, S. H., (1948). Fundamental Principles of Physical Chemistry, The MacMillan Co., New York, 227.
- [25] Brunauer, S., (1942). The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, Oxford University Press, London.
- [26] Levine, I. N., (1995). Physical Chemistry, 4th ed., International Editions, McGraw-Hill, Inc.,363-368.
- [27] Önal, Ö., (2005). Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğunda Ağır Metal Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- [28] Gregg, S.J. ve Sing, K.S.W., (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., 25-36.

- [29] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., (1999). "Biosorption of Iron(III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms", *Process Biochem.*, 34: 483-491.
- [30] Pourshakiba, M., (2012). Pirinç Kabuğu Külünden, Nano Gözenekli Kalsiyum Silikat Üretimi, Karakterizasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı, İstanbul.
- [31] Štandeker, S., Novak, S. ve Knez, Z., (2007). "Adsorption of Toxic Organic Compounds From Water With Hydrophobic Silica Aerogels", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310:362–368.
- [32] Pacheco, S., Tapia, J., Medina, M. ve Rodriguez, R., (2006). "Cadmium Ions Adsorption in Simulated Waste water Using Structured Alumina–Silica Nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 5475–5481.
- [33] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. ve Garg, V. K., "Removal of Lead(II) From Aqueous Solution by Adsorption on Carbon Aerogel Using A Response Surface Methodological Approach", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 1987-1994.
- [34] Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F. ve Toro L., (2003). "Heavy Metal Removal by Olive Pomace: Biosorbent Characterisation and Equilibrium Modelling", *Chemical Engineering Science*, 20:4709-4717.
- [35] Ham yağ üretimi <http://www.ozcanagacurunleri.com/hamyağüretiminedir> , 10.07.2015
- [36] Çalışkan, T., (2008). Rafinasyon İşlemlerinin Bitkisel Yağlarda İzomeri Oluşumu ve Oksidatif Stabilité Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [37] Eren, İ., Yemişçioğlu, F. ve Gümüşkesen, A. S., (2008). "Yağların Membran Teknolojisi ile Rafinasyonu", Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008, Erzurum
- [38] Cmolik, J. ve Pokorny, J., (2000). "Physical Refining of Edible Oils", Review Article, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102:472-486.

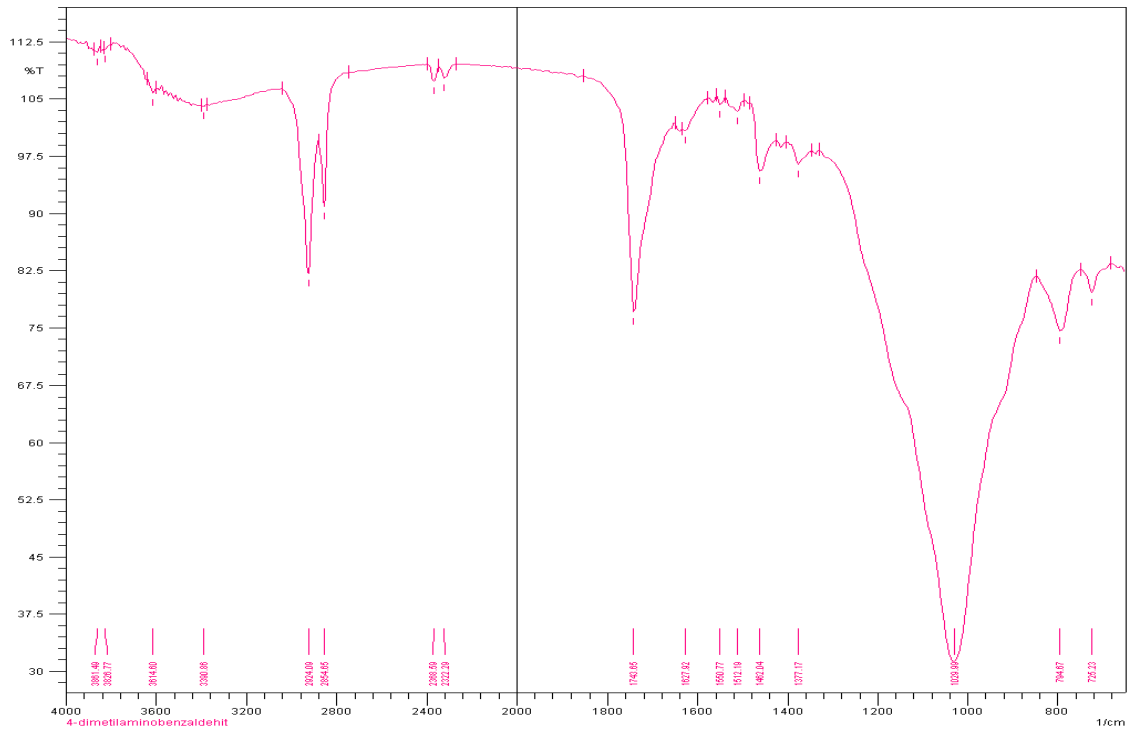
- [39] Yemişçioğlu, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S. ve Sönmez, A. E., (2013). "Bitkisel Yağ Rafinasyon Artıklarının Değerlendirilmesi", The Journal of Food, 38 (6): 367-374.
- [40] Helme, J. P., (1984). Soybean oil refining, <http://www.asa-europe.org/pdf/oilref> 10.09.2015
- [41] Taşan, M., (1999). Farklı Rafinasyon Yöntemlerinin (Kimyasal ve Fiziksel) Ayçiçek Yağı Bileşimine ve Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkileri. Doktora Tezi.,Trakya Üniv. Fen Bil. Ens.,1-51, Tekirdağ.
- [42] Yağ Rafinasyonu ve Raf Ömrü, [http://www.foodelphi.com/yag-rafinasyonu ve yaglarin raf omru/](http://www.foodelphi.com/yag-rafinasyonu-ve-yaglarin-raf-omru/), 13.07.2013
- [43] Yemişçioğlu, F. ve Gümüşkesen, A. S., (2004). Yağların Renk Açma İşleminde Asitle Aktifleştirilmiş Ağartma Toprakları ve Sentetik Silikanın Kullanımı, Gıda, 29(1); 27-32.
- [44] Özsisli, B. ve Serin, S., (2012). " Aktif Kömür ve Ağartma Toprağı Karışımının Ağartma Ajanı Olarak Ham Pamuk Yağının Rafinasyonunda Kullanım Potansiyelinin Araştırılması", Türkiye 11. Gıda Kongresi, 10-12 Ekim 2012, Mustafa Kemal Üniversitesi, 14:23-26, Hatay.
- [45] Lin, S., Casimir C. Akoh, C. C. ve Estes, A., (1999). "Determination of Optimal Conditions for Selected Adsorbent Combinations to Recover Used Frying Oils", Reynolds University of Georgia, Department of Food Science & Technology, 76 (6), Athens, Georgia.
- [46] Mancini-Filho, J., Smith, L.M., Creveling, R.K. ve AlShaikh, H.F., (1986). "Effects of Selected Chemical Treatments on Quality of Fats Used for Deep Frying", Ibid., 63:1452-1456.
- [47] Taspinar, O. O. ve Ozgul-Yucel, S., (2008). "Lipid Adsorption Capacities of Magnesium Silicate and Activated Carbon Prepared from The Same Rice Hull", Eur. J. Lipid Sci. Technol., 110: 742–746.
- [48] Rossia, M., Gianazzaa, M., Alamprese, C. ve Stangab, F., (2002). The Role of Bleaching Clays and Synthetic Silica in Palm Oil Physical Refining, a

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche, Via Celoria 2, 20133 Milan, Italy.

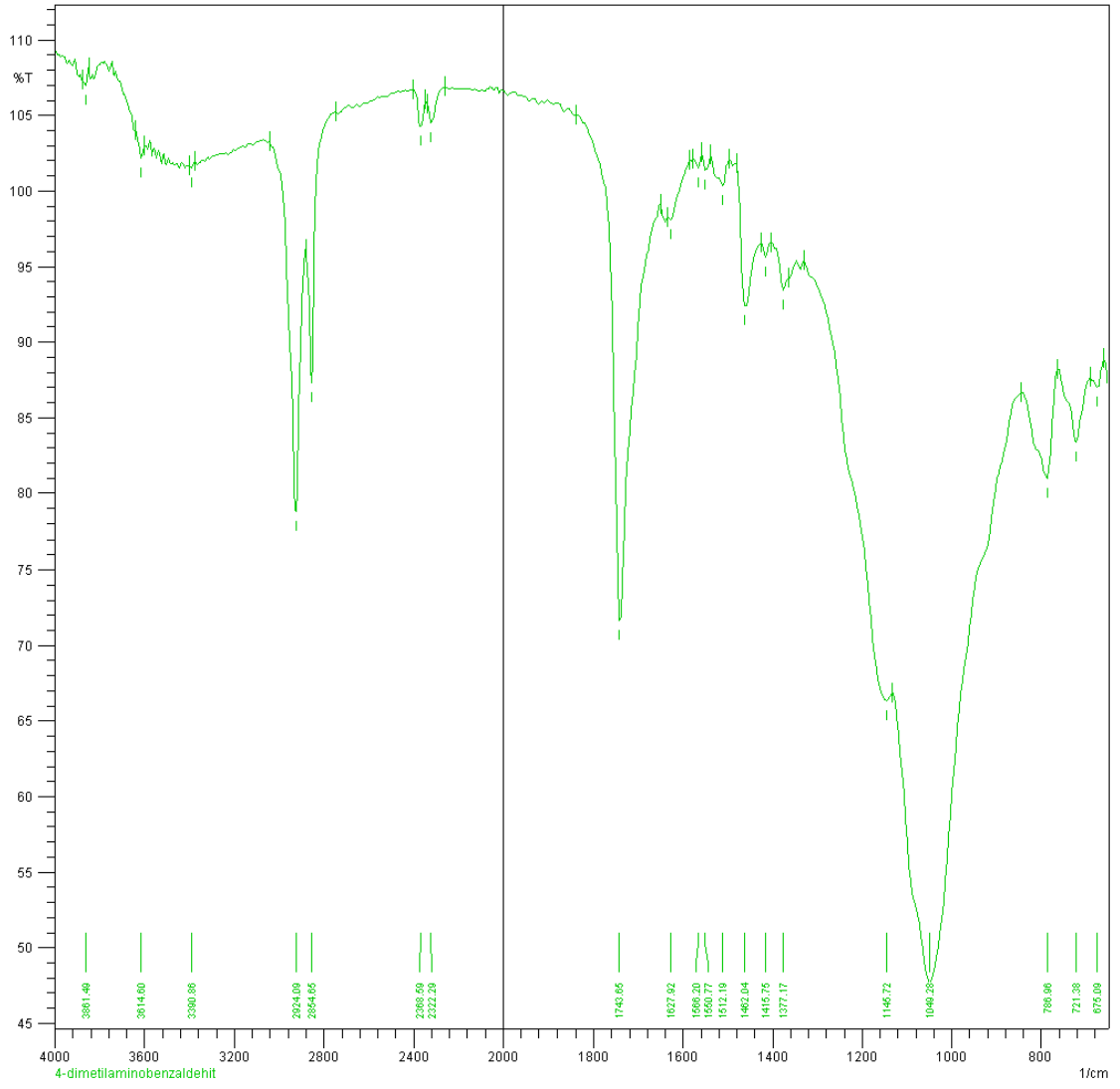
- [49] Yates R. A. And Caldwell J. D., (1992). Adsorptive Capacity of Active Filter Aids for Used Cooking Oil, The Dallas group of America, Inc., Jeffersonville, Indiana 47130.
- [50] Turkay, S., Ozgul Yucel, S., Tolay, M. Ve Erdağ, S.,(2007). "Method of Producing an Adsorbent from Rice Hull Ash", United States Patent, Patent No: US 7,279,147 B2.
- [51] Aerogelin Özellikleri, <http://www.aerogel.se/> , 25.09.2015
- [52] Bentonitin Özellikleri, <http://www.amcol.com/pdf/SocialResponsibility/BentoniteMiningandReclamation.pdf>, 25.09.2015
- [53] Trisil Özellikleri, <http://www.iomsa.org/conv/7Huddleston.pdf> , 25.09.2015
- [54] Sınai Kimya Çalışma Yönergeleri, (1990). İtü Kimya-Metalurji Fakültesi.
- [55] Gıda Analizleri, <http://forum.gidagundemi.com/peroksit-sayisi-tayini-> , 25.09.2015
- [56] Gıda Analizleri, <http://forum.gidagundemi.com/yag-uretiminde-uygulanacak-analizler> , 25.09.2015
- [57] Barut-Uyar B., Gezmen-Karadağ, M., Şanlıer, N. ve Günyel, S., (2012)"Toplumumuzda Sıklıkla Kullanılan Bazı Bitkilerin Toplam Fenolik Madde Miktarlarının Saptanması", Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Gıda (2013), 38 (1): 23-29, Ankara.
- [58] Toeneboehn, G. J., Welsh, W. A., Cheek III, W.M. ve Bogdanor, J. M., (1992). "Modified Physical Refining Process for Treating Glyceride Oils, Fatty Chemicals and Wax Esters", European Patent Application, Publication Number: 0 507 424 A1.

- [59] Carelli, A. A., Marta I.V. Brevedan, M. I. V. ve Crapiste, G. H., (1997). "Quantitative Determination of Phospholipids in Sunflower Oil", JAOCS 74: 511-514, PLAPIQUI (UNS-CONICET), 8000 Bahia Blanca, Argentina.
- [60] TRISYL® Silica for Edible Oils, <https://grace.com/food-and-beverage/en-us/edible-oil-refining-aids>, 25.09.2015
- [61] Cicerale, S., Lucas, L. ve Keast, R., (2010). "Biological Activities of Phenolic Compounds Present in Virgin Olive Oil", Int J Mol Sci., 11(2): 458–479.
- [62] Özcan, A. S., (2010). "Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği", BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 12(2): 85-97.

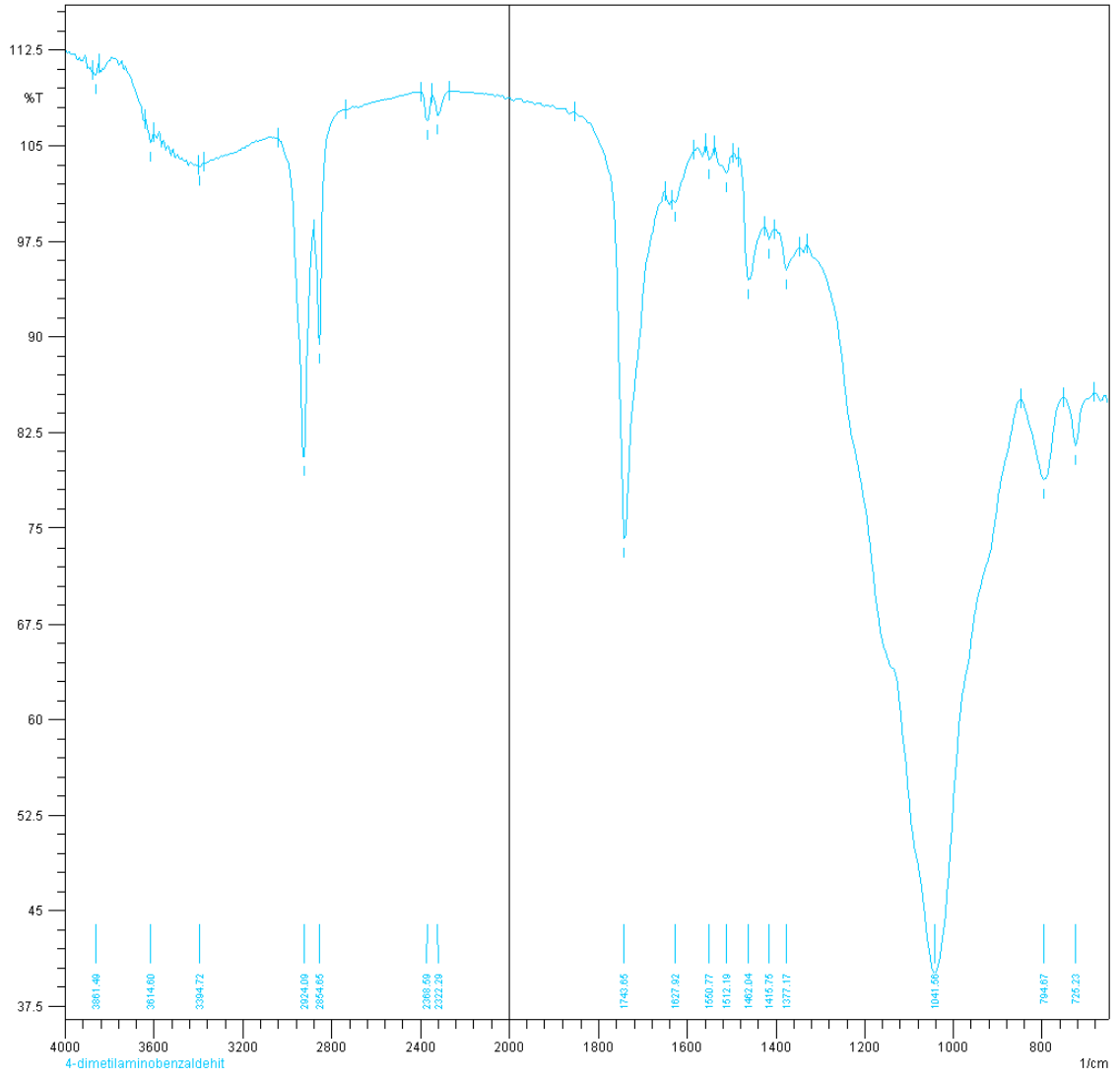
FTIR GRAFİKLERİ



A-1 Ağırlıkça %1 Bentonit+trisil ile adsorplanan ham ayçiçek yağı FTIR spektrumu



A-2 Ağırlıkça %1 Bentonit+aerojel ile adsorplanan nötrale ayçiçek yağı FTIR spektrumu



A-3 Ağırlıkça %1 Bentonit+trisil ile adsorplanan nötralize ayçiçek yağı FTIR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :DERYA ÇOLAK
Doğum Tarihi ve Yeri :06/02/1986 Çayeli/RİZE
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :deryacolak3@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniveristesi	2015
Lisans	Gıda Mühendisliği	Harran Üniversitesi	2012
Lise	Fen-Edebiyat	Mehmet Rauf Süper Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-2015	Nanoyaşam Nanoteknoloji Ar&Ge Sanayi LTD. Şti.	Gıda Mühendisi
2012-2013	Kolej Catering	Gıda Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Yücel, S., Çolak, D., Temel, T. M. ve Karakuzu, B., (2015). "Nanogözenekli Silika Sentezi ve Ayçiçek Yağının Saflaştırılmasında Kullanımı", Yabited 2. Bitkisel Yağ Kongresi, Tekirdağ.

Proje

1. 2015-07-04-YL04, YTÜ BAP Projesi