T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEZOGÖZENEKLİ METAL KATKILI SİLİKA AEROJEL ÜRETİMİ VE KANOLA YAĞININ SAFLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

TÜLAY MERVE TEMEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. SEVİL YÜCEL

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAM MISIR YAĞININ MEZOGÖZENEKLİ BİYOSİLİKA TABANLI AEROJEL İLE SAFLAŞTIRILMASI

Tülay Merve TEMEL tarafından hazırlanan tez çalışması 25.04.2016 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

Eş Danışman

Dr. Pınar TERZİOĞLU

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Pınar TERZİOĞLU

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi _____

Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Yeşim Müge ŞAHİN

İstanbul Arel Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından ,TÜBİTAK-1005 kapsamında 115M469 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle bana bu çalışmada yer alma imkânını sunan, çalışmalarım boyunca engin bilgi birikiminden yararlandığım ve yararlanmaya devam ettiğim, çalışmamın her aşamasında önerileriyle bana yardımcı olan hayatım boyunca saygıyla hatırlayacağım kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Sevil YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her fırsatta desteğini esirgemeyen eş danışmanım Dr. Pınar Terzioğlu'na ve ayrıca 2015 yaz dönemi staj yaptığım Svenska Aerogel AB firmasına sundukları imkanlardan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarından dolayı Unilever Firması'na ve Yıldız Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında sonsuz emeği geçen, çalışmalarım boyunca yardımcı olan ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam sayın Araş. Gör. Dr. Yeliz BAŞARAN ELALMIŞ'a,

Çalışmamda emeği geçen değerli arkadaşım Burcu KARAKUZU'ya,

Beni bu günlere getiren, bana her zaman güvenen ve inanan ve anlayışlarını benden esirgemeyen, hayatımın sonuna kadar yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim aileme ve her fırsatta desteklerini yanımda hissettiğim arkadaşım, Serhat SOYLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2016

Tülay Merve TEMEL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 6

1.3 Hipotez 6

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİLER 8

2.1 Kanola Yağı 8

2.1.1 Kanola Yağında Bulunan Minor Bileşenler 9

2.1.2 İstenmeyen Minör Komponentlerin Kanola Yağına Etkisi 10

2.1.3 Kanola Yağı Rafinasyonu ve Rafinasyon Basamakları 12

2.2 Silika Tabanlı Adsorbanların Yenilebilir Yağlarda Kullanımı 15

2.2.1 Kalsiyum Silikat ve Kanola Yağı Rafinasyonunda Kullanımı 17

2.2.2 Magnezyum Silikat ve Kanola Yağı Rafinasyonunda Kullanımı 18

2.3 Silika Aerojel 19

2.3.1 Silika Aerojelin Sentezi 20

2.3.2 Sol-jel Kimyası 22
2.3.3 Kurutma Teknikleri ve Etkileri 24
2.4 Literatür Taraması 27
BÖLÜM 3
DENEYSEL ÇALIŞMA 29
3.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler 29
3.1.1 Kullanılan Malzemeler 29
3.1.2 Kullanılan Cihazlar 29
3.2 Deneysel Yöntem 30
3.2.1 Aerojel Üretimi 31
3.2.2 Adsorpsiyon Çalışmaları 32
3.3 Analiz Yöntemleri 33
3.3.1 Aerojel Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi 33
3.3.2 Ham ve Nötralize Kanola Yağının Analizi 34
BÖLÜM 4
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1 Aerojellerin Karakterizasyonu 37
4.1.1 Adsorbanların BET Yüzey Alanları ve Gözenek Boyut Analizleri 37
4.1.2 Adsorbanların Yoğunlukları 38
4.1.3 Adsorbanların SEM Analizleri 39
4.1.4 Adsorbanların FTIR Analizleri 40
4.2 Adsorpsiyon Sonrası Kanola Yağı Analiz Sonuçları 45
4.2.1 Ticari Aerojellerin Çeşitli Sıcaklık ve Adsorpsiyon Süresinde Adsorpsiyon Sonrası Yağ Asidi Değerindeki Değişimler 45
4.2.2 Laboratuvarımızda Üretilen Aerojeller ile Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderilmesi ve Ticari Adsorbanlar ile Karşılaştırılması 53
4.2.3 Nötralize Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi 58
4.3 Adsorpsiyon Sonrası Yağların Yağ Asit Bileşimi 60
4.4 Peroksit Değeri Analiz Sonuçları 63
4.4.1 Adsorpsiyon Ham Kanola Yağı Peroksit Değeri Sonuçları 63
4.4.2 Adsorpsiyon Nötralize Kanola Yağı Peroksit Değeri Sonuçları 66
4.5 Fosfor Analizi Sonuçları 67
4.6 Adsorpsiyon Sonrası Renk Analiz Sonuçları 68

4.7 Adsorpsiyon Sonrası Nötr Yağ Kaybı Değerleri 73
4.8 Adsorpsiyon Sonrası Adsorbanların FTIR Analizleri 76
BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79
KAYNAKLAR 82
ÖZGEÇMİŞ 88

SİMGE LİSTESİ

Ca	Kalsiyum
$CaSiO_3$	Kalsiyum metasilikat
Cu	Bakır
Fe	Demir
Mg	Magnezyum
Ni	Nikel
Zn	Çinko

KISALTMA LİSTESİ

BET	(Brenuer-Emmet-Teller) Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	Kalsiyum- Magnezyum silika aerojel (Havalı Kurutucu)
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	Kalsiyum-Magnezyum silika aerojel (Havalı Püskürtmeli Kurutucu
CMS	Ticari Ca- Mg Katkılı Silika Aerojel
Ca-Si Aerojel	Kalsiyum silika aerojel
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Mg-Si Aerojel	Magnezyum silika aerojel
ND	Ticari Silika Aerojel
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Z1	Ticari Silika Aerojel

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Serbest yağ asidi oluşum reaksiyonu [12] 9
Şekil 2.2 Yenilebilir yağlarda rafinasyon basamakları [51] 13
Şekil 2.3 Amorf magnezyum silikat sentezi, fizikokimyasal özellikleri ve yüzey morfolojisi 19
Şekil 2.4 TEOS başlatıcısından elde edilen silika jelin oluşum esnasında hidroliz reaksiyonu 22
Şekil 2.5 TEOS başlatıcısından elde edilen silika jelin oluşum esnasında kondenzasyon reaksiyonu 23
Şekil 2.6 Silika aerojel oluşum ve bağlanma mekanizması [43] 23
Şekil 4.1 Ca-Mg-Si Aerojel HPK (x1000-x2000), Ca-Mg-Si Aerojel HK (x10000-x30000), Ca-Si Aerojel (x10000-x30000), Mg-Si Aerojel (x10000-x30000) ve Ticari aerojel CMS (x10000-x30000) SEM görüntüleri 39
Şekil 4.2 Bentonit FTIR spektrumu 40
Şekil 4.3 Trisil FTIR spektrumu 41
Şekil 4.4 Ca-Si Aerojel FTIR spektrumu 42
Şekil 4.5 Mg-Si aerojel FTIR spektrumu 42
Şekil 4.6 Ca-Mg-Si Aerojel (HK) FTIR spektrumu 43
Şekil 4.7 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) FTIR spektrumu 44
Şekil 4.8 Ca-Mg-Si Aerojel kurutma farkları FTIR spektrum karşılaştırılması 45
Şekil 4.9 90 °C sıcaklık 10 dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 46
Şekil 4.10 90 °C sıcaklık 10 dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 48
Şekil 4.11 90 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler 49
Şekil 4.12 30 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler 51
Şekil 4.13 60 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler 52
Şekil 4.14 90 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler 53
Şekil 4.15 Aerojellerin Trisil ve Bentonite Kıyasla Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi 56
Şekil 4.16 Aerojellerin Farklı Kombinasyonlarının Trisil ve Bentonite Kıyasla Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi 56

Şekil 4.17 Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonlarının Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi 58
Şekil 4.18 Adsorbanların Nötralize Kanola Yağından Serbest Yağ Asidi Giderimine Etkisi 60
Şekil 4.19 Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonlarının Nötralize Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi..... 60
Şekil 4.20 Ham Kanola Yağının Kromatogram Görüntüsü 62
Şekil 4.21 Ca-Mg-Si aerojel (HPK) adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları..... 77
Şekil 4.22 Bentonit adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları..... 77
Şekil 4.23 Trisil adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları..... 78

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Yenilebilir Yağların Adsorsiyonunda Kullanılan Bazı Adsorbanların Performansı 16
Çizelge 4.1 Adsorbanların Spesifik Yüzey alanı (S_{BET}), Gözenek Boyutu (nm) ve Mezo gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$) 37
Çizelge 4.2 Aerojellerin görünür hacimsel yoğunlukları 38
Çizelge 4.3 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 45
Çizelge 4.4 90 °C Sıcaklıkta 10 Dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki Değişimler 46
Çizelge 4.5 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 47
Çizelge 4.6 90 °C Sıcaklıkta 20 Dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki Değişimler 47
Çizelge 4.7 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 48
Çizelge 4.8 90 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 48
Çizelge 4.9 Adsorpsiyon Süresine Göre Ham Kanola Yağının Yağ Asidi (%) Değişimleri. 49
Çizelge 4.10 Ticari CMS Aerojellerin S_{BET} Yüzey Alanı (m^2/g) ve Gözenek Boyutu (nm). 50
Çizelge 4.11 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 50
Çizelge 4.12 30 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 50
Çizelge 4.13 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 51
Çizelge 4.14 60 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 51
Çizelge 4.15 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği 52
Çizelge 4.16 90 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler 52
Çizelge 4.17 Laboratuvarımızda Kullanılan Ham Kanola Yağının Asit ve Serbest Asit (%) İçerikleri 53
Çizelge 4.18 Farklı Adsorban ve Oranlarının Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi 54

Çizelge 4.19 Farklı Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonu Sonrası Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi 57
Çizelge 4.20 Nötralize Kanola Yağı Asit Değeri ve Serbest Yağ Asidi (%) 58
Çizelge 4.21 Farklı Adsorban ve Oranlarının Nötralize Kanola Yağından Serbest Yağ Asidi Giderimi 59
Çizelge 4.22 Kanola Yağının Yağ Asit Bileşimi [59]. 61
Çizelge 4.23 Ham Kanola Yağının Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyonu Sonucu % Yağ Asidi Bileşimi 62
Çizelge 4.24 Ham Kanola Yağı Peroksit Değeri 63
Çizelge 4.25 Farklı Adsorban ve Oranlarının Ham Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi 63
Çizelge 4.26 Farklı Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonu Sonrası Ham Kanola Yağından Peroksit Sayısı Giderimi 65
Çizelge 4.27 Nötralize Kanola Yağının Peroksit Değeri 66
Çizelge 4.28 Farklı Adsorban ve Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonunun Nötralize Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi 66
Çizelge 4.29 Ham Kanola Yağı Fosfor İçeriği (ppm) 67
Çizelge 4.30 Farklı Adsorbanların Ham Kanola Yağının Fosfor İçeriğine Etkisi 68
Çizelge 4.31 Ham Kanola Yağının Renk Analizi 69
Çizelge 4.32 Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağı Renk Analizi 70
Çizelge 4.33 Nötralize Kanola Yağının Renk Analizi 71
Çizelge 4.34 Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağı Renk Analizi 72
Çizelge 4.35 Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları 73
Çizelge 4.36 Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları 75

ÖZET

MEZOGÖZENEKLİ METAL KATKILI SİLİKA AEROJEL ÜRETİMİ VE KANOLA YAĞININ SAFLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Tülay Merve TEMEL

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Eş Danışman: Dr. Pınar TERZİOĞLU

Rafinasyon işlemi ham yağlardaki safsızlıkların giderilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Yağların rafinasyon basamağının ilki olan nötralizasyonda yağda bulunan serbest yağ asitleri alkali ile giderilmekte ve bu esnada önemli ölçüde nötr yağ kayıpları meydana gelmektedir. Yağ rafinasyonun ikinci basamağı olan renk gidermede çeşitli ağartma toprakları ve silika ve her ikisinin karışımları kullanılmaktadır. Endüstride yağların ağartma aşamasında ancak çift adsorban (bentonit ve silika) kullanıldığında renk ve fosfolipidi giderilmiş kaliteli bir yağ elde edilebilmektedir.

Yağlardaki safsızlıkların giderilmesi için son yıllarda çeşitli adsorbanlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Fakat yağ endüstrisinde yaygın bir şekilde ucuz olduğundan dolayı sadece renk giderme aşamasında bentonit tercih edildiği için polar madde, fosfolipidler, serbest yağ asitleri ve ağır metal gibi safsızlıkların yağlardan etkili bir şekilde giderilmesi mümkün olmamaktadır. Bu nedenle diğer safsızlıkların da giderilmesinde etkili olabilecek yeni adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Silikalar genel olarak yağdaki polar lipitleri (serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler vb.) adsorplama kapasitesine sahiptirler. Kalsiyum ve magnezyum silikatlar da polar lipitleri giderirken aynı zamanda renk gidermede de etkili olmaktadır. Silika aerojellerin atık sulardaki ağır metallerin gideriminde etkili oldukları yapılan bilimsel çalışmalar ile

kanıtlanmıştır. Tüm bu özelliklerin kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) silika aerojellerin içerisinde yer alması yağların içermiş oldukları yağ asitleri, fosfolipitler, ağır metaller, renk pigmentleri gibi tüm safsızlıkları giderebileceğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasında, yağ endüstrisinde kullanılmak üzere Ca-Mg silika aerojeller, Ca aerojel, Mg aerojel üretimi gerçekleştirilmiş ve deneylerde üretilen arojellerin yanısıra Ca silika aerojel ve Mg silika aerojel kombinasyonları da kullanılmıştır. Ticari aerojel (CMS), ağartma toprağı olan bentonit ve ticari silika olan trisil karşılaştırma yapmak üzere seçilmiştir. Aerojellerin üretiminde silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (cam suyu) kullanılmıştır. Ca ($CaCl_2.2H_2O$) ve Mg ($MgCl_2.6H_2O$) tuzları, sodyum silikat çözeltileri ile ortam şartlarında karıştırılmıştır. Etonol yaşlandırma basamağının arkasından hekzan çözücü değiştirme işlemi yapılmış ve havalı kurutucu ve havalı püskürtmeli kurutuculardа kurutulmuştur. Kurutma parametlerinin üretilen aerojellerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerine olan etkileri saptanmıştır. Üretilen Ca, Mg ve Ca-Mg silika aerojellerin kimyasal yapısı ve yüzey özellikleri SEM, BET ve FTIR ile belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında ilk defa kanola yağının saflaştırılması amacıyla aerojeller kullanılmıştır. Aerojellerin en uygun sıcaklık ve süredeki adsorpsiyon performansının belirlenmesi amacıyla 30, 60, 90°C ve 10, 20, 30 dakika adsorpsiyon sürelerinde ham kanola yağında çalışmalar yapılmış ve bu parametrelerden en uygun olanının 90°C ve 30 dakika adsorpsiyon süresi olduğu belirlenmiştir. %1-3 oranında yapılan adsorpsiyon deneylerinde aeojel miktarı arttıkça asit gideriminin arttığı ve Ca-Mg silika aeojelin %3 oranında kullanımıyla % 54.4 oranında asitlerin giderildiği saptanmıştır. Peroksit gidermede en iyi sonuçlar bentonit-trisil ile elde edilmiştir. Ham yağda fosfor giderimi açısından en iyi sonuçları sırasıyla %3 trisil (%46), %3 bentonit-trisil (%45), %1 bentonit-Ca-Mg-Si aerojel (%44) kombinasyonlarından elde edilmiştir. Renk gidermede bentonit kombinasyonları en iyi sonuçları vermiştir. Nötr yağ kayıplarında adsorban miktarının artırılmasıyla tüm adsorbanlarda nötr yağ kayıplarını artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum aerojel, magnezyum aerojel, kanola yağı, adsorpsiyon, rafinasyon.

ABSTRACT

PRODUCTION OF METAL DOPED MESOPOROUS SILICA AEROGEL AND USING OF CANOLA OIL PURIFICATION

Tülay Merve TEMEL

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Sevil YÜCEL

Co-Adviser: Dr. Pınar TERZİOĞLU

Refining process is used to remove impurities of crude oil. The fatty acids found in the oil is removed by use of alkaly in the neutralization which is the first step of oil refining and significant neutral oil loss occurs. Various bleaching earths, silica and combination of these are used in the bleaching which is the second step of oil refining. In the industry, a qualified oil can be obtained by use of double adsorbent (bentonite and silica) in the bleaching step which provides color and phospholipid removal. In the recent years, researches have been conducted for the improvement of various adsorbents to remove impurities of oil. However, efficient removal of impurities such as polar compounds, phospholipids, free fatty acids and heavy metals is impossible because bentonite is preferred due to its low cost only in the bleaching step. For this reason, there is a need of new adsorbents to remove other impurities. Silicates generally have the adsorption capacity for polar lipids (free fatty acids, semi glycerides etc.) of oil. Calcium and magnesium silicates remove polar lipids and at the same tine efficient in color removal. The scientific studies showed that silica aerogels are efficient in the removal of heavy metals. Calcium and magnesium silica aerogels have all these properties which indicates all of the impurities of oil such as fatty acids, phospholipids, heavy metals and color pigments can be removed.

In this thesis study, Ca-Mg silica aerogels, Ca aerogel and Mg aerogel production was conducted to be used in oil industry. Also, the combination of Ca and Mg silica aerogels were used. Commercial aerogel (CMS), bleaching earth bentonite and commercial silica Trisyl were chosen to make comparison. Sodium silicate solution (water glass) was used for aerogel production. The Ca ($CaCl_2.2H_2O$) and Mg ($MgCl_2.6H_2O$) salts were mixed with sodium silicate solutions at ambient conditions. Hexane solvent exchange procedure was used after aging with ethanol. The drying process was conducted using two different dryer as air dryer and spray dryer. The effects of drying parameters on the surface area, pore diameter and pore volume of aerogels were determined.

The chemical structure and surface properties of the produced Ca, Mg and Ca-Mg silica aerogels were determined by SEM, BET and FTIR analysis. In this thesis study aerogels were used to purify canola oil for the first time. The studies were conducted with crude canola oil at 30, 60, 90°C and for 10, 20, 30 minutes to determine the adsorption performance of aerogels with optimum temperature and time. The most suitable conditions for adsorption was determined to be 90°C and 30 minutes. The adsorption experiments carried out with different adsorbent: oil ratio (1-3%) showed that the acid removal was increased by the increase of aerogel and the acid removal was achieved as 54.4% by using 3% Ca-Mg aerogel. The best results for peroxide removal were obtained with bentonite-trisyl. The best results in terms of phosphorus removal in crude oil was obtained by using 3% trisyl (46%), 3% bentonite-trisyl (45%), 1% bentonite and Ca-Mg-Si aerogel (44%), respectively. The best results for bleaching were obtained by combinations of bentonite. Neutral fat loss is increased by increasing the amount of adsorbent amounts for all of the adsorbents.

Keywords: Calcium aerogel, magnesium aerogel, canola oil, adsorption, refining.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Silika aerojeller yapısında çapraz bağlı SiO_2 zincirleri ve hava ile dolu gözeneklerden meydana gelmektedir. Aerojellerin gözenek boyutları, sentez metoduna ve kullanılan silika kaynağına bağlı olarak 5 ile 100 nm arasında değişmektedir. Gözenekler toplam kütle hacminin yaklaşık %85-99.8'ini oluşturur. Yüksek gözenekliliklerinden dolayı aerojeller bilinen en hafif katı maddelerdir. Toplam hacimleri 3 kg/m^{3}'ten küçüktür ve iskelet hacmi yaklaşık 2200 kg/m^{3}'tür. Yaklaşık 70-150 kg/m^{3} genel bir kütle yoğunluğuna sahiptir. Aerojellerin gözeneklerinin hava ile dolu olması olanların termal iletkenliği çok düşürmekte ve bu özellikleri sayesinde aerojeller direk oksijen kaynağı altında bile yanmamaktadırlar. Bu özelliklerinden dolayı silika aerojeller termal izolasyon uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır [1].

Silika aerojeller olağanüstü özellikleri sayesinde pek çok farklı alanda kullanıma sahip nanoyapılı malzemelerdir. Bunların 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, ince filmler üzerinde nem sensörü, eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme, akustik bariyer, süperkapasitör, elektronikte izolatör, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, Çerenkov detektörü, gerilim ayarlayıcılar, yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları şeklindedir [2], [3].

Silika aerojel sentezi genel olarak 3 adımdan meydana gelmektedir. Bunlar jelleşme basamağı, oluşan jelin yaşlanma basamağı ve en önemlisi kurutma basamağıdır. Silika

jeller, sol-jel işlemi ile elde edilirler. Sol; bir silika kaynağı çözeltisine katalizör ilave edilmesiyle hazırlanır ve jelleşme gerçekleşir. Oluşan jeller dağıtıcı ara maddesine göre hidrojel, aquajel, alkojel ve aerojel olarak adlandırılmaktadır. Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz esnasında asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının zayıf dallanmalara ve mikro gözeneklere neden olduğu ve lineer veya rastgele zincirlenmiş yapılar oluştuğu görülmektedir. Asit katalizörlerine HCl, H_2SO_4, HNO_3, HF, oksalik asit, formik asit, asetik asit örnek olarak verilebilir. Baz katalizörü kullanıldığında sol içerisinde uniform bağlantılar (network) kurulması daha kolay gerçekleşmektedir. Baz katalizörlerine örnek olarak NaOH, NH_3, NH_4OH verilebilir. İki aşamalı asit–baz katalizörü kullanıldığında ise oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun gözenek dağılımının gözlendiği belirlenmiştir.

Silika aerojeller tetraetilortosilikat (TEOS), tetrametilortosilikat (TMOS), polietoksidisiloksan (PEDS) gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. TEOS gibi su ile kolay karışmayan maddeler kullanıldığında karışımı homojenize etmek için alkol, aseton, dioksan gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametrelerle çalışarak farklı özelliklerde silika aerojeller elde edildiği gözlenmiştir [4]. Jelleşme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen silika jeller, silika ağına yeni monomerlerinin eklenmesi ve siloksan çapraz bağ derecesinin artması amacı ile yaşlandırma işlemine tabi tutulurlar. Bu aşamada silika jelin katılık ve mukavemet değeri artarken, jelde gerçekleşen bağlanmalar da güçlenmektedir. Jelin yaşlanma basamağında süre oldukça önemlidir. Aerojel üretimi için bu aşamanın kısa tutulması kuruma esnasında oluşabilecek büzülmeleri azaltacağından uygun süre bu bilgi gözetilerek seçilecektir. Yaşlandırma sırasında oluşan iki farklı mekanizma jelin yapı ve özelliklerini etkiler. Bunlar çözülen silika partiküllerinin birleşerek çökelmesiyle oluşan büyüme, küçük partiküllerin daha büyük çökelti üzerine eklenmesiyle oluşan büyümedir. Bu iki mekanizma aynı anda fakat farklı hızlarda oluşabilir. Yaşlandırma işlemi esnasında çözücünün buharlaşması ile bağlanmalar arasında küçük çöküntüler oluşmakta ve bu da aerojelde büzülmelere neden olmaktadır. Bu olumsuzluk ancak

uygun çözücü seçimi ile giderilebilir. Bu amaçla düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılması gerekmektedir. H_2O/EtOH içerisinde gerçekleştirilen yaşlandırma işlemi sadece mekanik özellikleri iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda belirgin bir çökme oluşmaksızın mikro gözenekli yapı oluşumunu da azaltır.

Uygun süre boyunca, uygun çözelti içerisinde yaşlandırılan jeller aerojel eldesi için en kritik basamak olan kurutma işlemine tabii tutulurlar. Kurutma işleminde çözücü uzaklaştırılırken dikkat edilmesi gereken kritik unsurlar; jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülmeyi en aza indirgemektir[4]. Kurutma işlemi farklı cihazlar ve ortam şartları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu kurutma çeşitlerine örnek olarak süper kritik kurutma, ortam basıncında kurutma, dondurarak kurutma (freeze drying) ve otoklavda kurutma verilebilir. Kurutma basamağının da başarılı bir şekilde tamamlanması ile silika aerojeller elde edilir.

Aerojelin retimi sırasında metal bileşenlerin eklenmesiyle aerojelin yapısı geliştirilebilir ve kalitesi optimize edilebilir. Literatürdeki bir çok çalışma, metal türlerinin silika aerojel içerisine kontrollü bir dağılım ile yerleştirilerek, metallerin ve silika aerojelin birleşimi üzerine yoğunlaşmıştır. Kullanılan en yaygın yöntem ise, sol-jel karışımı ile bir metal tuzunun karıştırılması ile metal katkılı silika aerojel sentezidir [5]. Literatürde Al_2O_3/SiO_2, TiO_2/SiO_2, Fe/SiO_2, Pd/SiO_2 gibi metal katkılı aerojellerin üretimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Silika aerojel metal kompozitler, katıldıkları yapı içerisindeki metal parçacıkların dağılımı, boyutu ve konsantrasyonu ile direkt olarak ilişkilendirilen katalitik, elektrokimyasal, elektrooptik özelliklere sahiptir. Metal katkılı silika aerojel üretiminde 3 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıda gibidir;

1) 2 veya 3 çeşit metal alkoksitler jel karışımı oluşturmak üzere hidroliz edilirler ve sonra jel süper kritik şartlarda kurutularak bunlar Al_2O_3/SiO_2 ve TiO_2/SiO_2 gibi aerojellere dönüştürülürler.

2) Diğer maddeler alkojelin belirli oluşum aşamasında tam dağılmış olarak eklenir ve daha sonra bu karışım süper kritik kurutma ile (C_6O / C_7O) -SiO_2 ve SiC-SiO_2 gibi aerojellere dönüştürülür.

3) Fe/SiO_2 ve Pd/SiO_2 gibi çok bileşenli aerojellerin oluşturulması amacıyla metal veya metal oksitlerin oksit aerojellerde depo edilmesi sağlanır.

Bu çalışmada ise silika aerojel üretimi sırasında klasik yöntem olan sol-jel yöntemi yerine çöktürme kullanılacaktır. TEOS gibi başlatıcılar yerine de sodyum silikat çözeltileri kullanılacaktır. Ayrıca sodyum silikat çözeltileri içerisine metal tuzları eklenerek Ca-Mg silikat yapısı oluşturulacak ve gerekli modifikasyonlar ve kurutma tekniği kullanılarak aerojel formuna dönüştürülecektir.

Silika aerojeller yukarıda da sayılan olağanüstü özelliklerinden dolayı adsorban olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Adsorpsiyon işlemlerinde, mikrogözenek ve mezogözenek gibi küçük gözenekler tarafından oluşturulan yüksek spesifik yüzey alanına sahip adsorbanlara ihtiyaç vardır. Adsorbanın performansını etkileyen faktörler arasında yüzey alanının yanı sıra gözenek yüzey kimyası, gözenek boyutu ve dağılımı da sayılabilir. Silika aerojeller, yüksek gözeneklilik (%85-99 arasında), yüksek spesifik yüzey alanına sahip (500-1000 m^2/g) ve düşük yoğunluklu nano yapılı malzemelerdir. Bu özellikler, yaygın olarak kullanılan adsorbanların özellikleri ile karşılaştırılabilecek denklikte ya da daha yüksek niteliktedirler. Ayrıca silika aerojellerin en önemli özelliklerinden biri de fonksiyonel grupların ilave edilmesi ile yüzey özelliklerinin modifiye edilmeye olanak sağlamasıdır [6]. Modifiye edilmiş silika aerojeller açık gözenek yapısı, yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanı gibi özelliklere sahiptirler. Bu özellikler modifiye edilmiş silika aerojellerin daha yüksek kapasite ile çeşitli gazları absorplayabileceğini düşündürmüştür. Özellikle amin ve türevleri (3-aminopropiltrietoksilan vb.) ile modifiye edilmiş silika aerojel çalışmaları bulunmakta ve bu çalışmalarda modifiye edilmiş aerojelin saf silika aerojelin CO_2 absorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu gösterilmiştir [7].

Ayrıca silika aerojellerin atık sulardaki ağır metalleri [6] ve organik solventleri [8] etkili bir şekilde giderdiği yapılan araştırmalar sonucunda saptanmıştır. Modifiye edilmiş hidrofobik silika aerojeller toksik olan organik bileşikleri adsorplamaktadır. Özellikle toluen, etil benzen, kloroform, ksilen, klorobenzen, trikloroetileni atık sulardan uzaklaştırmada silika aerojeller iyi adsorban görevi görmektedirler.

Silikanın yağlar içerisindeki safsızlıkları adsorplayabildiği bilinmektedir. Yağın %95-99'unu trigliseritleri, % 1-5'ini de diğer eser bileşikler oluşturur. Yenilebilir yağlar doğal olarak meydana gelen eser bileşiklerin bir çeşitliliğini içerir. Bunlar; renk pigmentleri

(karotenoidler, klorofiller), çözünmeyen metaller (metal iyonları), serbest yağ asitleri, fosfolipidler (lesitin, sefalin, fosfatidik asitler vb.), ilk oksidasyon ürünleri (peroksitler, hidroperoksitler), ikinci oksidasyon ürünleri (aldehitler, ketonlar), doğal antioksidanlar (tokoferol, tokotrienoller), steroller ve triterpen alkollerdir.

Yağların içermiş olduğu safsızlıklar yağlardan genel olarak nötralizasyon, ağartma ve koku giderme aşamalarında giderilir. Bu basamaklara ek olarak ayrıca bazı yağlar için reçine giderme ve wax giderme işlemleri uygulanır.

Bazı eser lipit bileşenleri (örneğin; fosfolipidler, serbest yağ asitleri, metaller ve mumlar) çoğunlukla ağartma öncesi veya sonrası proses basamakları sırasında kaldırılır.

•Fosfolipidler koku giderme öncesinde yağlardan alınmazsa, koyu renkli yağ ve kötü bir tadın oluşmasının öncülüğünü yapabilir.

•Klorofil ve metal iyonları yağ stabilitesini azaltan oksidasyon hızlandırıcılardır. Demir ve bakır, sırasıyla 0.01 ve 0.1 ppm kadar düşük seviyelerde, rayiha ve oksidatif stabilite düşürme kapasitesine sahiptir.

•Serbest yağ asitleri, rafine kaybına neden olmasının yanı sıra, aynı zamanda oksidasyon hızlandırıcı olarak görev yapabilmekte ve kızartma esnasında yağların dumanlanma noktaları daha düşük olmasına neden olmaktadır [9].

•Ağartma basamağında renk pigmentleri, peroksitler ve aldehitlerin yanı sıra sabunların, iz metallerin ve fosfolipitlerin de kaldırılması için ağartma killerine ya da diğer adsorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır [10]. Renk pigmentleri, sabunlar, fosfolipitler ve metaller adsorbsiyon ile uzaklaştırılabilirken peroksitler katalitik ayrıştırma ile azaltılabilirler. Bu bileşiklerin çoğu yalnızca buhar damıtma yoluyla yağdan uzaklaştırılamadıkları için saflaştırma adsorbanlarının kullanılması koku gideriminin nihai başarısı için çok önemlidir.

Yağların rafinasyonunda ağartma basamağında yaygın olarak ağartma killeri kullanılmaktadır. Asit ile aktive edilmiş ağartma killeri doğal (veya nötr) ağartma killerine kıyasla daha adsorplayıcı ve kimyasal olarak daha aktiftirler. Klorofil pigmentinin giderilmesi oldukça zordur ve klorofil pigmentinin fazla olduğu yağlarda asit aktiviteli bentonit kullanılır. Asit aktiviteli bentonitin doğal bentonite kıyasla daha

düşük dozlarda kullanılabildikleri için harcanan adsorban miktarı ve bunun paralelinde nötr yağ kaybının azaltılmasına neden olurlar. Doğal bentonit ise özellikle palm yağında bulunan kırmızı ve sarı pigmentlerin ve serbest yağ asitlerinin giderilmesinde oldukça başarılıdır. Ayrıca, asit ile aktive edilmiş killerin, kullanımı sırasında kalan asidite seviyelerine ve işlem koşullarına bağlı olarak, triaçilgliserol ester bağlarının asit katalizörlü hidroliz ile ağartılmış yağın serbest yağ asidi seviyelerindeki hafif bir artışa neden olabileceğini belirtmek gerekir [11].

Endüstriyel yağ rafinasyonunda renk giderme amacıyla bentonit gibi ağartma toprakları kullanılmaktadır. Ayrıca bazı yağ üreticileri ağır metallerin de giderilmesi amacıyla bentonite çeşitli oranlarda Trisil (ticari silika) ekleyerek kullanmaktadır. Literatürde çeşitli adsorbanlar ile yağdaki serbest yağ asitlerinin, polar maddelerin ve renk pigmentlerinin adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalar bulunmaktadır.

Genel olarak yağ adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde silikanın özellikle fosfolipitleri ve iz metalleri adsorpladığı bilinmektedir. Magnezyum ve kalsiyum silikatların performansları ayrı ayrı incelendiğinde yağlardaki polar lipitleri ve serbest yağ asitlerini polar lipitleri adsorplama kapasitesi bulunmaktadır. Kalsiyum ve magnezyumun silika yapısı içerisinde bir arada bulunması ile elde edilecek adsorbanın yağlardaki safsızlıkları adsorplama kapasitesini arttıracağı düşünülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, yağ endüstrisinin ihtiyaçları doğrultusunda kullanılabilecek kapasitede, hidrofilik karakterde, yüksek yüzey alanına ve nano gözenek yapısına sahip Ca, Mg ve Ca-Mg silika aerojellerin üretimi ve kanola yağının filtrasyonu çalışmalarının gerçekleştirilmesidir.

1.3 Hipotez

Tez çalışmasında, farklı gözenek yapısına ve yüksek yüzey alanına sahip Ca, Mg ve Ca-Mg silika aerojellerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Aerojellerin genel olarak ağır metal ve H_2S, toluen, SO_2 gibi çeşitli kimyasalları adsorpladığı bilinmektedir. Tez çalışmasında üretilen silika arojellerin kanola yağının yapısında bulunan serbest yağ asitlerini,

fosfolipidleri, oksidasyon ürünlerini, pigmentleri etkili bir şekilde adsorplaması beklenmektedir. Ca-Mg'un birlikte aerojelin içerisinde varlığının da silika aerojelin adsorpsiyon performansını arttıracağı düşünülmektedir. Tez çalışmasında elde edilen bulgular sonucunda yağ endüstrisinde saflaştırma aşamasında yaşanan sorunlara önemli ölçüde katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİLER

2.1 Kanola Yağı

Kanola yağı, *Brassica napus* bitkisinden elde edilir ve halk arasında kolza yağı olarak da adlandırılabilir. Kanola bitkisi soğuk ve sıcak ortam şartlarına en iyi adapte olabilen bitkilerden biridir [12].

Ham kanola yağı, temel olarak diğer yenilebilir yağlarda olduğu gibi %95-99 triaçilgliserollerden ve %1-5 diğer minör bileşenlerden meydana gelmektedir. Bazı minor bileşenler hem vücuda zararlı olması hem de yenilebilir yağın kalitesini etkilemesi nedeni ile istenmemektedir. Dolayısıyla bu zararlı bileşenleri gidermek amacı ile yağ bir filtrasyon işleminden geçirilir buna da rafinasyon işlemi denir [13].

İşlenmemiş ham yağ içerisinde bulunan minor bileşenler;

- Renk pigmentleri (Karotenoidler)
- Çözünmeyen metaller (metal iyonları)
- Serbest yağ asitleri
- Fosfolipidler (Lesitin / sefalin / fosfatidik asitler / vb.)
- Birincil oksidasyon ürünleri (Peroksitler / hidroperoksitler)
- İkincil oksidasyon ürünleri (Aldehidler / ketonlar)
- Doğal antioksidanlar (Tokoferol / tokotrienoller)
- Steroller ve triterpen alkollerdir [14].

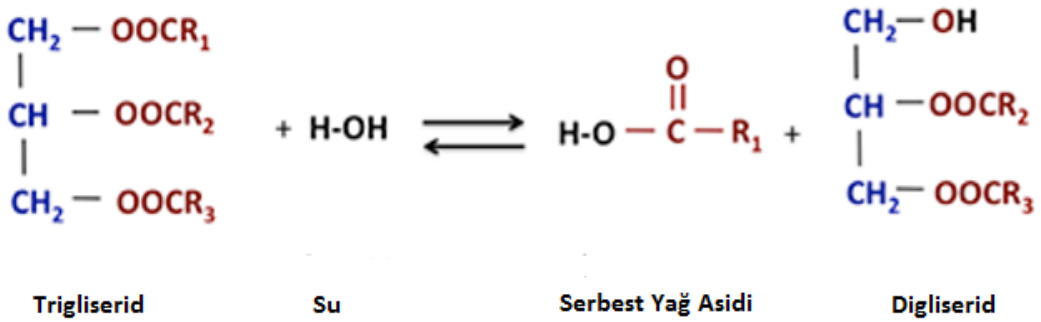
2.1.1 Kanola Yağında Bulunan Minor Bileşenler

Serbest Yağ Asitleri

Serbest yağ asitleri, yağ asitlerinin esterleşmeyen formlarıdır. Tohum ya da meyvenin toplanması sırasında yağların enzimatik veya mikrobiyolojik hidrolize uğramasından sonra serbest yağ asitleri oluşur. Ayrıca ham yağın depolanması ve nakliyesi sırasında yağın kimyasal hidrolize uğramasından dolayı da serbest yağ asitleri oluşabilir.

Serbest yağ asidinin oluşma mekanizması aşağıdaki gibidir (Şekil 2.1);

TAG (trigliserid) + su→ diaçilgliserol (digliserid) + Serbest Yağ Asidi



Şekil 2.1 Serbest yağ asidi oluşum reaksiyonu [12]

Serbest yağ asidi miktarı, bir organik çözücü içinde bilinen kuvvetli bir alkalin çözeltisi ile yağın bilinen bir miktar asidinin nötralize edilmesi ile belirlenir [12].

Peroksitler

Peroksitler yağ asitlerinin ilk oksidasyon ürünleridir. Peroksitler esas olarak yarı işlenmiş veya rafine edilmiş yağların işlenmesi, taşınması, depolanması sırasında hava ile temas etmesi sonucunda oluşurlar. İlk oksidasyon ürünü olan hidroperoksitler daha sonra uçucu aldehit ve keton formlarına dönüşürler. İlk ürün olan hidroperoksitler tatsızlardır fakat ikincil oksidasyon ürünleri olan aldehit ve ketonlar yağa kötü bir tat vermektedirler [12].

Fosfor

Bir bitkisel yağda fosfor, bitki dokusundan kaynaklanan ve genellikle lesitin olarak adlandırılan bir fosfolipit çeşidi olarak mevcuttur. Yağ ekstraksiyonu sırasında lesitinin bir kısmı yağ içinde dağılmaktadır. Lesitinler, büyük oranda zamk giderme (degumming)

ve nötralizasyon işlemleri sırasında giderilmektedir. Asit uygulaması ile yapılan ağartma işleminde sadece düşük bir miktar lesitin giderilmektedir [12].

Renk Pigmentleri

Ham bitkisel yağlar yapılarında bulunan sarı ve kahverengi pigmentler aracılığı ile kırmızıdan yeşile değişen renklere sahiptirler. Yağlara bu renkleri veren başlıca bileşenler karotenoidler (kırmızı) ve klorofildir (yeşil). Bu renk pigmentleri, ağartma basamağında adsorpsiyon ile veya ağartma toprağının yüzeyindeki aktif kısımlarla kimyasal etkileşime girerek yağdan giderilirler. Karotenoidler aynı zamanda yüksek sıcaklık ile koku giderme (deodorizasyon) sırasında ayrıştırılırlar [12].

Metaller

Demir ve kurşun gibi bazı metaller yağlarda oksidasyonu katalizler. Metaller, yağın temel bitki tohum veya meyvesiyle birlikte ve ham yağın tedarik zinciri sırasında yağa katılırlar. Güçlü bir oksidasyon katalizörü olan bakır ve alaşımlarının yağların tedarik zincirinde yağa bulaşmasından kesinlikle kaçılnılmalıdır. Metaller kimyasal reafinasyonda nötralizasyon aşamasında veya fiziksel rafinasyonda asit etkileşimli ağartma basamaında giderilirler [12].

Tokoferoller

Tokoferoller yağlarda bulunan doğal katkılardır. Tokoferol bileşimi ve miktarı yağın kaynağından kaynağına değişen bir durumdur. Bazı tokoferoller antioksidan etkisi gösterirken diğerleri vitamin E aktivitesine sahiptirler. Yüksek sıcaklıkta yapılan rafinasyon işlemi tokoferol miktarının azalmasına neden olur. Bu şekilde kaybedilen tokoferoller deodorize distilattan yeniden kazanılabilirler [12].

2.1.2 İstenmeyen Minör Komponentlerin Kanola Yağına Etkisi

Kanola yağı, serbest yağ asitleri, pestisitler, mumlar, iz elementler, fosfolipidler, oksidasyon ürünleri, klorofil gibi istenmeyen komponentler içermektedir. Bu komponentlerin hem yağ kalitesine hem de insan vücuduna zararlı bileşenler oldukları tespit edilmiştir [13].

Fosfolipidler

Ham kanola yağında bulunan başlıca fosfolipidler fosfatidilkolin, fosfatidilinositol, fosfatidik asit ve fosfatidiletanolaminlerdir. Bu komponenler nötralizasyon sırasında yağ kaybının artırmasına, ağartma işleminin etkinliğini azaltmasına, yağın lezzetini olumsuz etkilemesine ve deodorizasyon sırasında yağın kararmasına neden olabileceğinden, istenmeyen bu bileşikler degumming aşamasında etkili bir şekilde giderilmelidir [13].

Klorofil

Kanola yağı diğer bitkisel yağlara kıyasla daha çok klorofil içermektedir. Klorofil fazlalığında ise uzun süre gün ışığına maruz kalması sonucunda feofitin ve feoforbit gibi fosfolipidler prooksidanların oluşmasına neden olur. Bu nedenle klorofilin kanola yağından giderilmesi büyük önem kazanmaktadır. Aktif ağartma killeri ile ağartma işleminden sonra kanola yağındaki toplam klorofil miktarı 1 ppm'in altına düşürülebilir [15]. Klorofil miktarının artmasıyla kanola yağının stabilitesi azalmaktadır [13].

Serbest Yağ Asidi

Serbest yağ asitleri bitkisel yağlarda prooksidanların oluşmasında rol oynayabilir. Karboksilik gruplar hidroperoksit ayrışmasını hızlandırırlar [16]. Serbest yağ asitleri triaçilgliseroller ile kıyaslandığında daha yüksek buhar basıncına sahiptir ve bunun sonucunda da yüksek serbest yağ asidi içerikli yağlar genellikle daha düşük dumanlanma noktasına sahiptir. Ham kanola yağı nötralizasyon öncesinde su degumming veya asit-degumming işlemlerinden geçirilir. Serbest yağ asit içeriği genel olarak nötralizasyon öncesinde %0.4-1.0 g/g arasında bir değere sahiptir [17]. Fiziksel veya kimyasal rafinasyondan sonra ham kanola yağının serbest yağ asidi içeriği %0.05 g/g'a kadar azaltılır. Ham kanola yağında yüksek serbest yağ içeriği arzu edilmeyen tat ve lezzete neden olur [18].

İz Metaller

Bitkisel yağlar demir, bakır, çinko ve kurşun gibi bazı iz metalerini içermektedir. Rafine edilmiş yağlarda azaltılması gereken bu metaller ilk prooksidasyon ürünlerinin oluşmasında rol oynamaktadır. Kanola yağı organik bileşikler halinde sülfür içermektedir. Bunlar izotiyosiyanatlar, tiyosiyanatlar, nitriller ve oksazolidin gibi çeşitli

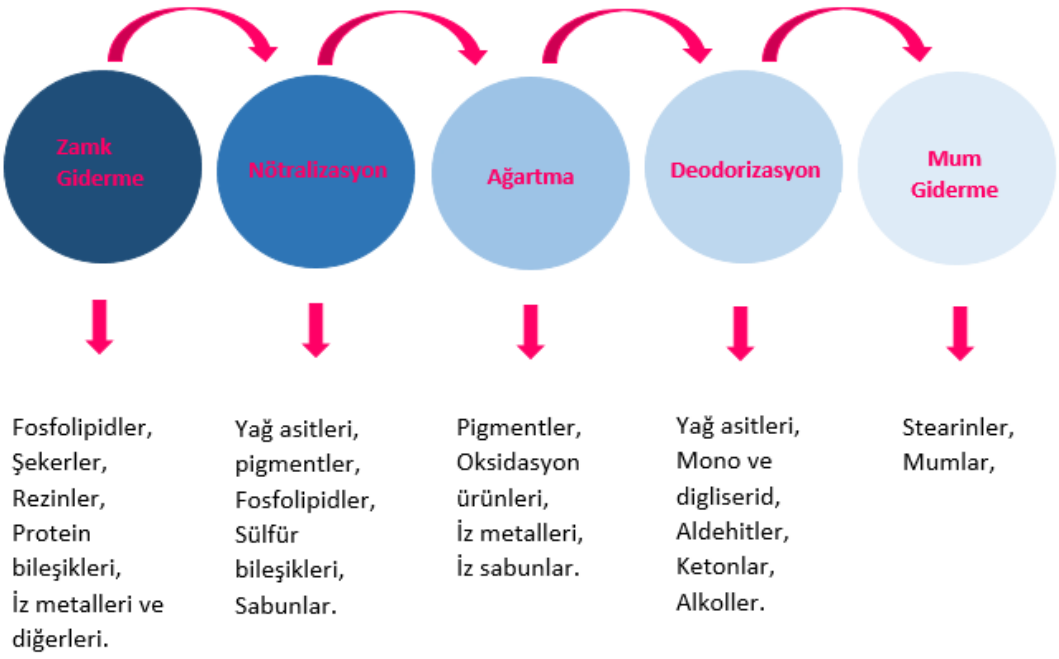
sülfür bileşiklerine dönüştürülen glukozinolatların hidroliz ürünleridir. Sülfür bileşikleri ısıtılmış olan kanola yağında arzu edilmeyen koku oluşmasından sorumludur. Rafine edilmemiş kanola yağında 15-35 ppm olan sülfür bileşikleri, rafinasyon işlemi sonrasında 2-7 ppm gibi bir değere düşürülmektedir. Hidrojenasyon esnasında bu sülfür bileşikleri nikel katalistlerini zehirlemektedir. Sülfür bileşikleri hidroperoksil radikallerini sabit sonlandırma ürünlerine dönüştüren antioksidan olarak rol de oynamaktadır. Ayrıca sülfür bileşikleri metal iyonlarını ve diğer prooksidanları etkisizleştirebilmektedir [13].

2.1.3 Kanola Yağı Rafinasyonu ve Rafinasyon Basamakları

Doğal olarak tüketilebilen zeytinyağı dışındaki diğer yağlar, içerdikleri istenmeyen minör komponentler nedeni ile ham olarak tüketime uygun değildir. Bu nedenle rafinasyon işleminden geçirilerek tüketime uygun hale getirilmesi gerekir [19].

Rafinasyon, ham yağ içerisinde bulunan bazı bileşenlerin insan vücuduna ve yağın kalitesine olumsuz etkisi nedeni ile uygun ve birkaç adımdan oluşan bir filtrasyon işlemidir. Rafinasyon işleminin asıl amacı, minimum yağ kaybı ile yağlardan istenmeyen bileşenleri maksimum düzeyde gidermektir [12]. Endüstriyel olarak rafinasyon işlemi kimyasal ve fiziksel olarak iki çeşittir ve bunlar arasındaki temel fark serbest yağ asitlerinin kimyasal rafinasyonda alkali çözeltiler ile ayrılması iken, fiziksel olanda ise buhar distilasyonu ile ayrılmasıdır [19].

Şekil 2.2'de Yenilebilir yağlarda rafinasyon basamakları ve giderilen safsızlıklar verilmektedir.



Şekil 2.2 Yenilebilir yağlarda rafinasyon basamakları [51]

Zamk Giderme (Degumming)

Yağlarda bulunan fosfolipidler asit veya su ile yapışkan maddeler oluşturabilirler. Bu yapışkan maddelerin uzaklaştırma işlemine zamk giderme (degumming) adı verilir. Ham yağdan hidratasyon yoluyla uzaklaştırılan bu fosfolipid bileşimlerine de lesitin adı verilmekte ve gıda, kozmetik, kimya vb. birçok alanda kullanılmaktadır[19].

- Zamk giderme veya sulu zamk giderme

Ham yağa sulu zamk giderme işlemi uygulanması sırasında hidratlanabilen fosfolipidler hidratasyon reaksiyonu gösterirler. Daha sonrasında ise yağdan santrifüj ile uzaklaştırılırlar.

- Derinlemesine zamk giderme

Bu yöntem yağlardaki fosfor miktarının 30 ppm altına düşürmek amacıyla yapılır. Hem hidratlanabilen hemde hidratlanamayan fosfolipidler asit (genel olarak sitrik asit) ile zamk giderme işleminden sonra santrifüj edilerek yağdan uzaklaştırılırlar. Bu işlem sırasında yağlarda bulunan birtakım mumsu yapılarda uzaklaştırılabilir [12].

Nötralizasyon

Nötralizasyon aşamasında amaç yağın içerdiği serbest yağ asit değerinin alkali çözeltilerle (sodyum hidroksit) maksimum %0.10 değerine getirmektir. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri alkali çözeltileri ile muamele edilerek sabun fazı oluşturulur ve santrifüjleme işleminden geçirilerek yağdan serbest yağ asitleri ayırılır. Oluşturulan sabunun içeriği %40-45 yağlı madde, %40-45 su ve %10 fosfolipitten oluşmaktadır.

Ağartma (Bleaching)

Bu aşama, yapışkan maddeleri ve yağ asitliği giderilen yağın renk pigmentlerinin giderilmesi yoluyla renginin açılmasıdır. Genellikle ağartma toprakları kullanılan bu aşamada ağartma toprakları tarafından renk pigmentleriyle birlikte sabun kalıntıları, fosfolipidler ve bazı oksidasyon ürünleri de adsorplanmaktadır [19].

- Tek aşamalı ağartma

Bu işlemde ağartma toprakları vakum altında yağlardan pigmentler, oksidasyon ürünleri ve okside komponentleri adsorplamaktadır. Bazen aktif karbon, silika gibi adsoplama ajanları da kullanlmaktadır ve istenmeyen minor komponentleri gidermede daha iyi sonuçlar vermektedir [12], [19].

- Çift aşamalı ağartma

Bu aşamada genellikle fizksel nötralizasyona uğramış yağlar ve hidrate olmuş yağlardan sonra kullanılır ve uçucu olmayan metal ve fosfatid gibi minor komponentler giderilmektedir. Tek aşamalı ağartmadan farklı olarak asit veya su eklenmeden önce ağartma toprakları eklenmektedir [12], [19].

Koku giderme (deodorizasyon)

Yağlardan koku giderme işlemi yağın raf ömrünü uzatmak ve tadını daha uygun hale getirmek için yapılır. 180–240 °C'de 3-5 mbar basınç altında yağa su buharı pürskürtme yoluyla 20-30 dakika uygulanır. Bu işlem yağlardan uçucu maddelerin su buharıyla giderilmesi prensibine dayanır [12], [19].

Mum giderme (dewaxing)

220-270°C su buharı yardımıyla vakum altında mum giderme işlemi uygulanır. Bu yöntemle mumsu yapılar giderilirken serbest yağ asidi maksimum %0.1 olacak şekilde ve diğer uçucu olmayan metal gibi minor komponentler umarla birlikte çökerken yağlardan giderilir böylece yağ tüketiciye ulaşıma hazır olur [12], [19].

2.2 Silika Tabanlı Adsorbanların Yenilebilir Yağlarda Kullanımı

Doğada kendilliğinden bulunan veya sentezlenebilen silika malzemeler kimya, inşaat, sağlık vb. gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Adsorban olarak kullanılan silika türlerinden biri de silika jeldir ve bunların gözenekli yapısı birbirine bağlı kılcal ağ sistemi, özgül yüzey alanı 550-720 m^2/g, gözenek hacmi 0.3-0.6 ml/g ve gözenek büyüklüğü 0.7-7.5 nm arasında değişmektedir [20].

Silika temelli bazı adsorbanların yağların temizlenmesinde kullanımı mevcuttur. Silikanın aktif yüzeyi yağlarda bulunan istenmeyen komponentlerin bağlanmasına olanak sağlar. Bu adsorbanların yağın rafinasyonunda kullanılması genel olarak rafinasyonun ağartma basamağına denk gelmektedir. Genel olarak ağartma işlemi sırasında klorofil ve karetonoit gibi bileşenler ve az miktarda olsa da diğer bileşenler (sabun, iz metaller, oksidasyon ürünleri, fosfolipid) yağlardan uzaklaştırılmaktadır. Amorf silikalar özellikle silika hidrojel malzemeler yağlardan sabun, fosfolipid ve iz metallerinin giderilmesinde büyük öneme sahiptir. Silika yüksek yüzey alanı ve gözenek yapısından dolayı özellikle yüzeyinin hidrofilik özelliğinden kaynaklanan yüksek afiniteye sahiptir ve bu affinite yağın içerisinde bulunan polar bileşiklerin adsorplanmasında oldukça etkilidir. Silikaların ve ağartma toprağının birlikte kullanılması yağlarda bulunan ve istenmeyen minor komponentlerin giderilmesinde oldukça etkilidir.

Nock ve ark. yaptığı çalışmada amorf özellikteki silika ve ağartma toprağı karşılaştırılmıştır. Amorf silikanın sağladığı yüzey alanı, gözenek yapısı, yağ içerisinde bulunan polar bileşikleri adsoplayıcı hidrofilik yüzeyi ve ağartma toprağının önemli ölçüde içerdiği ve yağın oksidayonunu hızlandıran bazı kirlilikler (demir, bakır vb.) yerine daha saf bir malzeme olması ağartma toprağına kıyasla amorf silikanın daha

üstün bir malzeme olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada silikanın gözenek çapı ve ağartma toprağının gözenek çapı benzer özellikler göstermektedir. Fakat silikanın gözenek dağılımı ağartma toprağının gözenek dağılımına oranla daha simetrik yapıdadır. Ayrıca silika hidrojelin yağın içerisinde bulunan ve oksidasyonuna neden olan nikel iyonunun giderilmesinde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir [21].

Bu alanda yapılan bir diğer çalışmada Rossi ve ark. farklı çeşitlerde kullanılan ağartma toprağı ve bunların silika adsorbanıyla kombinasyonları ile palm yağında fiziksel rafinasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada asit aktive edilmiş olan ağartma toprağının yağlardan renk pigmentlerinin giderilmesinde normal ağartma toprağına kıyasla daha etkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca asit aktive edilmiş ağartma toprağı yağın fosfor içeriğinin azaltılmasında da etkili olmuştur. Bu çalışmada silika-ağartma toprağı karışımlarının demir, bakır, kurşun gibi metallerin giderilmesinde yalnız ağartma toprağı kullanılan örneklerle karşılaştırıldığında daha etkili olduğu elde edilmiştir [22].

Çizelge 2.1'de yenilebilir yağların rafinasyonunda kullanılan adsorbanların yağlardan safsızlıkların giderimindeki etkileri birbirleriyle kıyaslanmaktadır [61], [62], [63], [64].

Çizelge 2.1 Yenilebilir Yağların Adsorsiyonunda Kullanılan Bazı Adsorbanların Performansı

	Renk Pigmentleri	Fosfolipid	Serbest Yağ Asidi	Peroksit Değeri	İz Metalleri	Toplam Polar Bileşiği
Normal Bentonit	++	+	+	+	-	+
Asit Aktive Edilmiş Bentonit	+++	++	-	+	-	+
Silica (Trisil)	+	+++	+	+++	+++	++
Magnezyum Silikat (magnesol)	+		+++			+++
Kalsiyum Silikat	+		++			++

Çizelge 2.2 Yenilebilir Yağların Adsorsiyonunda Kullanılan Bazı Adsorbanların Performansı (devamı)

Aktif Karbon	++		+		+	+
Silica Jel (Silika hidrojel)	+	++	+	++	++	+++

2.2.1 Kalsiyum Silikat ve Kanola Yağı Rafinasyonunda Kullanımı

Kalsiyum silikatlar doğada kendiliğinden var olan veya sentezlenebilen malzemelerdir. Doğada kalsiyum metasilikat ($CaSiO_3$) olarak bulunan kalsiyum silikatlar amorf veya kristal, sulu veya susuz olabilirler. Sentetik kalsiyum silikatlar silika çözeltisi ve kalsiyum tuzlarının reaksiyonu sonucu elde edilirler. Bu reaksiyonlar genelde Si/Ca mol oranları 0.8:1 – 1.1:1 olarak üretilirler [24-26]. Sentetik kalsiyum silikat kaynağı olan sodyum silikat çözeltileriyle, istenilen özellikte ve karakterde, bunlara ek olarak da doğada bulunmayan kimyasal fonksiyon özelliklerinde nano yapılı kalsiyum silikatlar üretilmektedir. Bu sayede daha fonksiyonel yeni materyaller üretilmesine olanak sağlanmaktadır [23]. Kalsiyum silikat üretimi aşağıdaki gibi 3 basamaktan oluşmaktadır [27];

1.Silika jelin hidrolizi

$$SiO_{2\,(katı)} + 2H_2O \longrightarrow Si(OH)_{4\,(Sıvı)} \tag{2.1}$$

2.Kalsiyum tuzunun suda çözünmesi

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(Katı)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(Sıvı)} + SO^{2-}_{-4\,(Sıvı)} + 2H_2O; \tag{2.2}$$

3.Kalsiyum silikat oluşumu

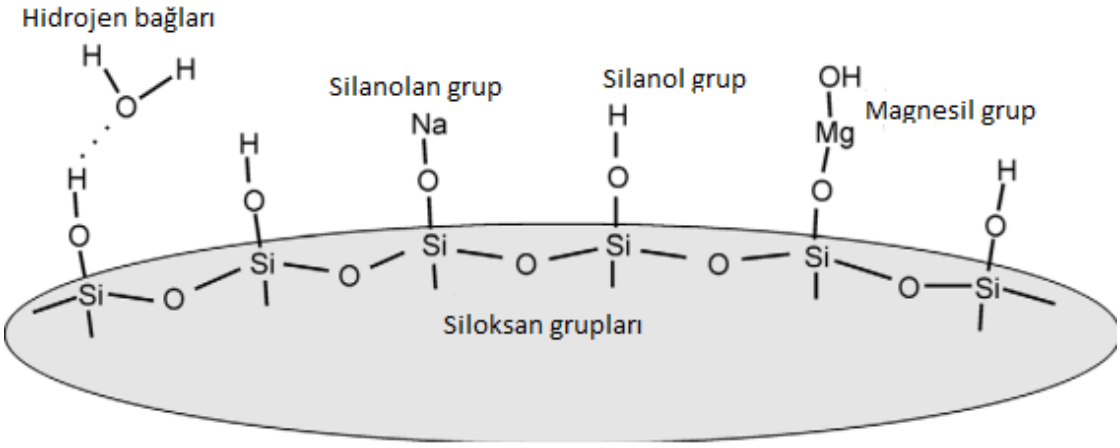
$$6Ca^{2+}_{(Sıvı)} + 6Si(OH)_{4\,(Sıvı)} + 12OH^- \longrightarrow Ca_6Si_6O_{17}(OH)_{2\,(Katı)} + 17H_2O \tag{2.3}$$

Kalsiyum silikatların önemli kullanım alanlarından biri fosfata bağlanmaları ve bu sayede fosfat gidermeleridir. Fosfatlar özellikle mavi-yeşil alglerin toksik bir şekilde çoğalmasına neden olur bundan dolayı kalsiyum silikatların bu oluşumu engelleme özellikleri bulunmaktadır [27].

2.2.2 Magnezyum Silikat ve Kanola Yağı Rafinasyonunda Kullanımı

Magnezyum silikat doğada kendiliğinden bulunan veya sentezlebilen bir kil minerali bileşiğidir. Doğal veya sentezlenebilen magnezyum silikatlar kristal ya da amorf yapıda olabilirler [28]. Doğal magnezyum silikatların elde edilebilirliği zor olduğundan dolayı, magnezyum silikat sentezi önem kazanmıştır. Sentezlenebilen magnezyum silikatlar amorf yapıda, beyaz toz halinde, su ve alkol içerisinde çözünemeyen malzemelerdir. Sentezlenebilen magnezyum silikatlar sodyum ve magnezyum tuzlarının sıvı çözelti içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilirler. Magnezyum silikatlar; polimerlerde dolgu maddesi, affinite kromotografisinde ve CO_2 adsorpsiyonunda adsorbent, boyalarda yangın geciktirici malzeme [29], karbon nanofiberler için kalıp ve seramik üretiminde kulllanılırlar. Ayrıca şeker üretimi esnasında renk giderici, pasta ve şekerleme üretiminde anti-yapışkan ve sertleşme önleyici olarak da tercih edilmektedirler [30].

Magnezyum silikatlar keten tohumu yağı gibi organiklerle yüksek çökelme etkileşimi gösterebilmektedir. Bu etkileşim, magnezyum silikatın fizikokimyasal özelliklerini geliştiren modifiye edici bileşimlerin magnezyum silikatın yüzeyine uygulanmasıyla artırılabilir. Magnezyum silikatın yüzeyinde sahip olduğu serbest hidroksil grupları (-OH) yüksek reaktif gruplardır. Bu gruplar magnezyum silikata organik partiküllerin fiziksel adsorpsiyonu, birden fazla grup ile kolayca kimyasal etkileşime girebilme özellikleri sağlamaktadır [31-33]. Şekil 2.3'te amorf magnezyum silikatın fizikokimyasl özellikleri ve yüzey morfolojisi gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Amorf magnezyum silikat sentezi, fizikokimyasal özellikleri ve yüzey morfolojisi

Kil mineralleri grubuna ait olan magnezyum silikat minerali endüstriyel öneme sahiptir [34]. Magnezyum silikatın kristal kafes yapısında bulunan magnezyum iyonları geçiş metal iyonlarıyla yer değiştirebilir ve bunun sonunda çıkan materyaller asidik ve bazik iyonların her ikisini de adsorplama özelliğine sahiptir [35].

2.3 Silika Aerojel

Silika aerojeller, yüksek spesifik yüzey alanı (500-1200 m^2/g), yüksek gözeneklilik (%80-99.8), düşük yoğunluk (~0.003–0.5 g/cm^3), düşük termal iletkenlik (0.005–0.1 W/(mK)), ultra düşük dielektrik sabiti (k=1.0–2.0) ve düşük refraksiyon indeksi (~1.05) gibi benzersiz özelliklere sahip ve bu benzersiz özellikleri ile birçok uygulama alanında yer edinen özel malzemelerdir [36,37].

Yukarıda da belirtildiği üzere silika aerojellerin kulllanım alanları çok çeşitlidir ve bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

- ❖Termal ve ses yalıtım malzemesi
- ❖ Vernik ve boyalar için dolgu malzemesi
- ❖ Kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı
- ❖ Katalizör desteği
- ❖ Zehirli organik bileşiklerin için adsorbent
- ❖ 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 [38, 39].

2.3.1 Silika Aerojelin Sentezi

Son yıllarda silika aerojel üretimi araştırmacılar tarafından oldukça önem kazanmıştır. Bazı araştırmacılar silika aerojeli TEOS başlatıcısı kullanarak ortam şartlarında üretmektedirler fakat TEOS organik reaktifi pahalı bir başlatıcıdır. Bunun yerine maliyeti azaltmak amacıyla cam suyu (sodyum silikat çözeltileri) silika aerojel yapımında tercih edilmektedir. Sodyum silikat çözeltilerinde bulunan sodyum iyonu son aerojel ürününün optik iletimini artırmak amacıyla giderilmelidir [40].

Silika aerojeller genellikle bir silika başlatıcısı yardımıyla sol-jel metodu ile sentezlenirler. Silika aerojeller, birbirleriyle bağlantılı silika partiküller içerirler ve bu silika partikülleri güçlü Si-O-Si bağlanmalarını oluşturur. Bu bağlanmaların daha güçlü olması için bazı çalışmalarda silika aerojelin polimer ile bileşimi denenmiş ve silika partiküller arasındaki -(C-C-) kovalent bağlarının silika partikülleri arasında bağlanma gücünü artırdığı gözlenmiştir [41].

Genel olarak silika aerojel sentezi 3 basamakta gerçekleştirilir.

(1) Jelin Oluşumu: Silika jel, sol-jel işlemi ile elde edilir. Sol bir silis kaynağı çözeltisi ve katalizör ilave edilmesiyle hazırlanır ve jelleşme oluşur. Oluşan jeller dağıtıcı ara maddesine göre hidrojel, aquajel, alkojel ve aerojel olarak adlandırılmaktadır. Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz esnasında asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının zayıf dallanmalara ve mikro gözeneklere neden olduğu ve lineer veya rastgele zincirlenmiş yapılar oluştuğu görülmektedir. Asit katalizörlerine HCl, H_2SO_4, HNO_3, HF, oksalik asit,

formik asit, asetik asit örnek olarak verilebilir. Baz katalizörü kullanıldığında sol içerisinde uniform bağlantılar (network) kurulması daha kolay gerçekleşmektedir. Baz katalizörlerine örnek olarak NaOH, NH_3, NH_4OH verilebilir. İki aşamalı asit–baz katalizörü kullanıldığında ise oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun gözenek dağılımının gözlendiği belirlenmiştir. Silika aerojeller tetraetilortosilikat (TEOS), tetrametilortosilikat (TMOS), polietoksidisiloksan (PEDS) gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. TEOS gibi su ile kolay karışmayan maddeler kullanıldığında karışımı homojenize etmek için alkol, aseton, dioksan gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametrelerle çalışarak farklı özelliklerde silika aerojeller elde edildiği gözlenmiştir [41].

(2) Jelin Yaşlandırılması

Yaşlandırma işlemi, silika ağına yeni monomerlerin eklenmesi ve siloksanın çapraz bağ derecesinin artmasıdır. Yaşlanma sırasında oluşan aerojelin katılık ve mukavemet değeri artmakta ve jel bağları kuvvetlenmektedir. Yaşlandırma süresi kuruma sırasında büzülmeler olmasın diye minimumda tutulmaya çalışılır. Yaşlandırma sırasında sol'ün yapı ve özelliklerini etkileyen iki farklı mekanizma mevcuttur. Bu iki mekanizma aynı anda fakat farklı hızlarda oluşabilir. Bunlar:

- Çözülen silika partiküllerinin birleşerek çökelmesiyle oluşan büyüme
- Küçük partiküllerin daha büyük çökelti üzerine eklenmesiyle oluşan büyüme

Yaşlandırma prosesi süresince çözücünün buharlaşması bağlar arasında küçük çöküntüler oluşmasına ve aerojelde büzülmelere neden olmaktadır. Bu etkiyi gidermek için iyonik sıvılar gibi düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada yaşlandırma işlemi yapılırken etanol kullanılmıştır. H_2O/EtOH içerisinde gerçekleştirilen yaşlandırma işlemi sadece mekanik özellikleri iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda belirgin bir çökme oluşmaksızın mikro gözenekli yapı oluşumunu da azaltır.

(3) Jelin Kurutulması

Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülmeyi en aza indirgemektir. Bu amaçla çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir. Jeli kurutmak için 3 farklı yöntem kullanılabilir. Bunlar;

1. Süperkritik kurutma

2. Ortam basıncında kurutma (Evaporasyon)

3. Dondurarak kurutma (Freeze Drying)

işlemleridir [41].

2.3.2 Sol-jel Kimyası

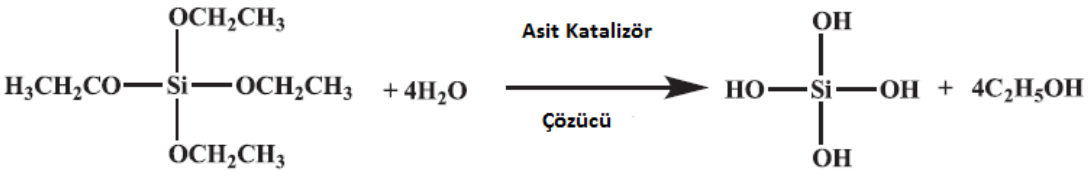
Silika aerojel üretimi temel olarak, sol-jel yöntemiyle ıslak jelin eldesi ve daha sonra ıslak jelin kurutulması olarak iki adımdan oluşur. Sol-jel prosesi, sıvı aşamadan katı aşamaya geçme prosesine genel olarak verilen isimdir.

Nanoyapılı katı ağ yapıdaki silikalar, silika başlatıcı moleküllerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda siloksan (Si-O-Si) köprülerinin oluşumuyla elde edilir.

Alkoksit (TEOS, TMOS vb.) temelli sol-jel sentezi ile aerojel üretilirken tuz oluşumu engellenmiş ve ayrıca diğer başlatıcılara kıyasla daha fazla son ürünün kontrolü sağlanmış olur.

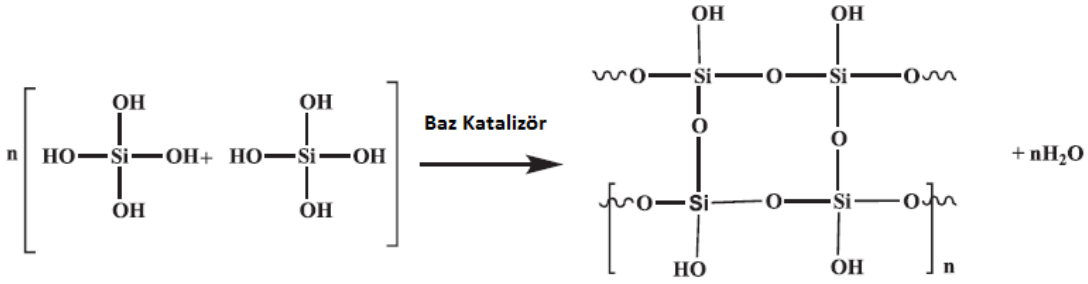
TEOS başlatıcısından elde edilen silika jelin oluşum esnasında kimyasal reaksiyonu;

Hidroliz



Şekil 2.4 TEOS başlatıcısından elde edilen silika jelin oluşum esnasında hidroliz reaksiyonu

Kondenzasyon



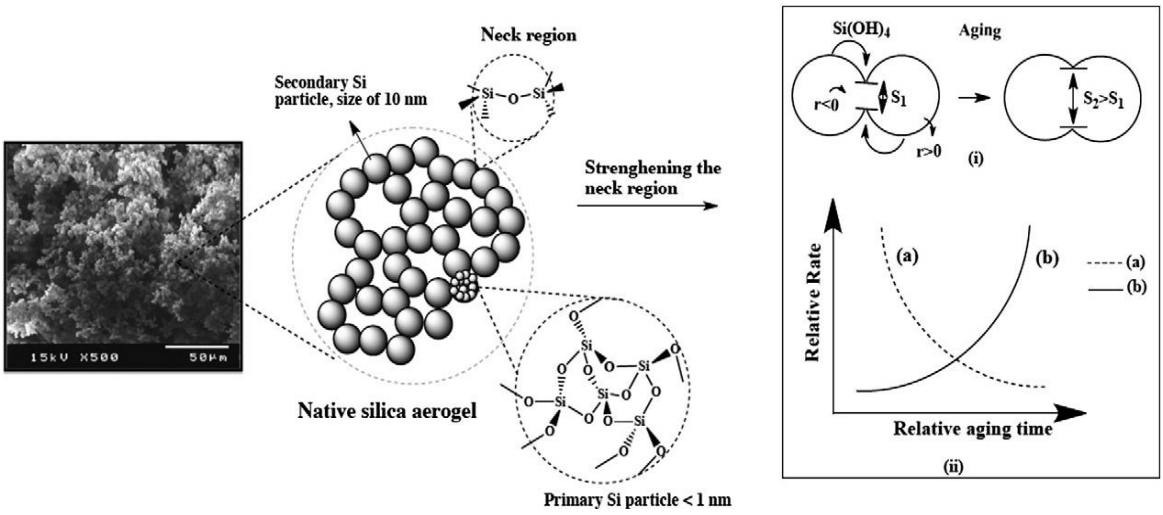
Şekil 2.5 TEOS başlatıcısından elde edilen silika jelin oluşum esnasında kondenzasyon reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonlar metanol veya etanol gibi alkoller içerisinde gerçekleştirilir.

Üretilen aerojelin yoğunluğu solvent içerisindeki silikon alkoksit monomerinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Sol, jel noktasına ulaştığında, silikon alkoksit reaktanının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunun tamamlanmış olduğu varsayılmaktadır. Bu olay sırasında, başlangıçta birincil partiküller oluşur, daha sonra ikincil parçacıkların içine agregasyon olur ve son olarak inci kolye yapısına benzer bağlanmalar oluşur [43].

Birincil ve ikincil silika parçacıklarının oluşturduğu 3 boyutlu gözenekli silika yapısı reaksiyonu Şekil 2.4'te ayrıntılı şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Silika aerojel oluşum ve bağlanma mekanizması [43]

Sol-jel prosesinde kullanılan asidik veya bazik katalizörlerin miktarı ve türü, aerojelin mikroyapısında, fiziksel ve optik özelliklerinde anahtar rol oynamaktadır.

Bu ilk aşamada oluşan silika jel omurga yapısı yeteri kadar güçlü olmadığından dolayı silika aerojellere yaşlandırma basamağı uygulanır. Yaşlanma basamağında yaygın olarak uygun oranlarda hazırlanan alkol/su karışımı içeirisinde ıslak jel bekletilir.

Ayrıca yaşlanma basamağında su içindeki ıslak jele uygulanan sıcaklık, kurutma öncesinde önemli ölçüde mikrogözenek oluşumunu azaltmaktadır.

2.3.3 Kurutma Teknikleri ve Etkileri

Aerojellerin kurutulmasında 3 temel yöntem vardır. Bunlar;

1. Dondurarak Kurutma (Freeze Drying)

2. Evaporasyon

3. Süperkritik kurutma

1. Dondurarak Kurutma metodunda gözeneklerdeki çözücüler öncelikle donarlar ve sonraki aşamada donan çözücüler vakum altında süblimleşir. Bu yöntemle elde edilen jele kriyojel denilir. Ancak, gözeneklerin içerisindeki çözücülerin kristalleşmesinden dolayı gözeneklerdeki bağların kırılmasına ve böylelikle daha büyük gözeneğe sahip silika tozu elde edilmesine neden olur. Fakat bu problem daha düşük genleşme katsayısı ve yüksek sübleşme oranına sahip çözücülerin kullanılmasıyla ve 10 Ks^{-1} 'ın üzerinde soğutma oranlarında sıvı nitrojen içerisinde hızlı dondurma ile aşılabilir.

2.Evaporasyon metodunda spesifik yüzey işlemleri olmadan daha yoğun ve bağları kırılmış malzemeler elde edilir ve bu malzemelere xerogel denir. Phalippou ve ark. yaptıkları çalışmada, daha yoğun bir malzeme elde edilmesinin nedenini evaporasyon esnasında ıslak jelde geriye kalan reaktif silika türlerinin kondenzasyonundan dolayı olduğunu gözlemlemişlerdir. Islak silika jel kılcal basınca maruz bırakıldığında, başlangıçta uzak mesafede bulunan yüzey hidroksil/alkoksil grupları birbirlerine yakınlaşmaya başlar ve yeterince yakınlaştıklarında yeni ve geri dönüşümsüz siloksan bağlarının oluşumuna olanak sağlar. Aynı kompozisyona sahip xerogel ve aerojel kıyaslandığında xerogelin gözeneklerinin aerojellerinkine göre daha bir çökmüş yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Jel içerisindeki çok çeşitli gözenek büyüklüğü, kurutma esnasında gözenek yapıları içerisinde daha yüksek kapiler basınca neden olmaktadır.

Evaporasyonla kurutma esnasında kapiler gerilim 100-200 MPa'a ulaştığında aerojel içerisindeki siloksan bağları kapiler basınca yeterince dayanıklı olmadıklarından dolayı büzüşürek kırılırlar ve sonuç olarak aerojel yerine xerogel oluşur. Bu problemin üstesinden gelecek yollardan biri de kapiler strese dayanıklı güçlü jeller üretmektir. Buna bağlı olarak, bazı siloksan bağlarının esnek ve hidroliz olmayan organik bağlarla (aerojel ağını oluşurmak için kullanılan organosilan başlatıcıları) yer değiştirmesiyle daha güçlü yapı elde edilebilir. Organik grup herhangi bir kırılma olmadan aerojelin orjinal ıslak jel gözenek boyutundaki formunda üretilmesine olanak sağlar. Yüzey iyileştirilmesi için genel amaç, $[(CH_3)_3\text{-Si-OR}]$ - veya hekzametildisilazan gibi hidrofobik reaktifler ile yüzey hidroksil gruplarının reaksiyonu yoluyla daha fazla hidrofobik yüzey üretmektir. Zengin silanol (Si\OH) gruplu yüzeye sahip jellerin aksine, hidrofobisitesi artırılmış yüzeylere sahip jellerin içindeki solvetin evaporasyonu esnasında alkil grupları birbirlerini iter bu da aerojelin geri esnemesi olarak adlandırılır. Diğer metotlar, düşük yüzey gerilimi solventelerinin kullanıma dahil olması veya kurutma prosesini kontol eden katkıların eklenmesi ile indüklenmiş kapiler basınıncın üstesinden gelirler. Alkolün evaporasyonuna kıyasla, silika ıslak jel ağından düşük yüzey gerilimli çözücünün evaporasyonu kapiler basıncı azaltır. Çünkü yüzey gerilimi ve kapiler basınç arasında doğrudan bir ilişki vardır.

3. Süperkritik Kurutma metodunda, porlar içindeki sıvı kritik sıcaklık (Tcr) ve basınç (Pcr) altında giderilir. Bu durumda, sıvı-buhar arayüzey olmadığından dolayı kapiler basınç eğimleri oluşmaz. Süperkritik kurutma yöntemi iki şekilde gerçekleştirilebilir.

Bunlar;

1) Sıcak Proses: Alkol ile sentezlenen durumlarda örneğin eğer etanol veya metanol kullanılıyorsa 260°C'de süperkritik kurutma işlemi yapılır.

2) Soğuk proses: Bu metotta ise CO_2 kritik sıcaklığı (~31°C) üzerinde yavaş yavaş kurutma işlmi yapılır. Islak jel gözeneklerindeki sıvının değişimi hem her ikiside sıvı durumda hemde direkt olarak süperkritik durumda CO_2 ile yer değiştirir.

Bu üretim tekniğinde tek parça (monolitik) silika aerojeller üretilir. Süperkritik kurutmada soğuk prosesin kullanılması CO_2'in yanmasını engellediği ve enerji sarfiyatını azalttığı için daha ucuz ve güvenilir olmasını sağlar. Ancak, silika ıslak jelin

uygun kritik kurutma parametrelerinin (T, P, evaporasyon alanı ve zaman) kontrolü ile geliştirilmiş evaporasyon kurutma prosesi ile elde edilen kserojel malzemenin final özellikleri, ölçeklendilirilebilme ve maliyet azaltımı gibi büyük potansiyele sahip aerojel benzeri malzemelerle kıyaslanabilir [43].

Süperkritik kururtmada çok az seviyede gözenek yapısı çökmesinden dolayı yüksek kalitede aerojeller üretilmektedir fakat bu yöntem diğerlerine oranla daha pahalı ve büyük ölçekli üretimi kısıtlıdır. Dondurarak kurutma metodunda ise aerojellerin gözenek yapıları büyük oranda zarar görmekte ve nano ölçütlerdeki gözenekler kırılarak makro boyuta ulaşmaktadır. Bu problemlerin çözümü için daha az maliyetli olan ortam basıncında (şartlarında) kurutma tercih edilmektedir. Ortam şartlarında kurutma diğerlerine göre daha ucuz bir yöntem olmasının yanısıra büyük ölçekli üretime de elverişlidir. Ortam basıncında üretim prosesi ise daha düşük yüzey gerilimine sahip çözücülerle çözücü değişimi ve ıslak jelin yüzey modifikasyonu ile gerçekleşmektedir [44].

Ortam basıncında kurutma düşük yüzey gerilimine sahip çözücüler ve ıslak jelin yüzey modifikasyonuyla meydana gelmektedir. Silanlanmış olan yüzeylerde kurutma esnasında kondenzasyon reaksiyonlarında kapiler stresten doğan çökelmeler meydana gelmez böylelikle aerojelin ıslak jel formundaki gözenek özellikleri kurutmadan sonra da aynı kalır. Ancak solvent değişimi prosesi birkaç gün veya hafta sürebildiğinden dolayı fazlasıyla uzun ve meşakkatlidir. Solvent değişimi işlemi başlıca iki duruma dayanmaktadır;

1) Su ve alkolün (etanol vb.) kapiler basıncı azaltan düşük yüzey gerilimine sahip solventlerle yer değiştirmesi,

2) Trimetilkorosilan (TMCS) gibi hidrofobik reaktiflerin yüzeye ulaşabilmesi için suyun organik solventlerle yer değiştirebilmesi gerekmektedir [44].

2.4 Literatür Taraması

Song ve ark. yaptıkları bir çalışmada sodyum silikat çözeltisinden ortam şartlarında bir kurutma kontrol kimyasalı olan N,N-dimetilformamid kullanarak silika aerojel üretmişlerdir. Gözenek boyutu dağılımı aerojelin kalitesini etkileyen bir anahtar faktördür. Kurutma kontrol kimyasal katkıları (N,N-dimetilformamid (DMF) vb.) aerojelin gözenek boyut dağılımını etkileyen faktörlerden biridir. Aşırı DMF kullanımı kondenzasynu hızlandırıdığı için gözeneklerin ve partiküllerin dağılımı bundan olumsuz etkilenmiştir. Elde ettikleri veriler doğrulrultusunda Si/DMF mol oranı 2.23 olan aerojelin özellikleri diğerlerine oranla daha iyi olduğu gözlemlenmiştir ve aerojelin yoğunluğu 0.089 g/cm^3, yüzey alanı 680m^2/g, gözenek hacmi 3.3 cm^3/g ve gözenek çapı ~15 nm olarak bulunmuştur [45].

Gil ve ark. farklı derecelerde asit aktive edilmiş üç çeşit ağartma toprakları ve bunların silika malzeme ile kombinasyonundan elde edilmiş karışımlarını soya yağının fiziksel rafinasyonu için kullanmışlardır. Elde ettikleri veriler doğrultusunda yağ içerisinde bulunan bakır, demir ve kurşun gibi metallerin silika-ağartma toprağı karışımı ile yapılan filtrasyon işleminden sonra etkili bir şekilde giderildiğini ve bunun da silikanın ağartma toprağına kıyasla metal iyonlarını adsorplama özelliğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca asit aktive edilmiş ağartma topraklarının karoten ve fosfor giderilmesinde aktive edilmemişlere kıyasla daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır [46].

Sabah ve ark. yaptığı çalışmaya göre bir doğal magnezyum silikat olan sepiolit (Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)$_6$(OH_2)$_4$ ·8H_2O) zamk giderme işleminden geçmiş olan kanola yağının ağartma basamağı için asit aktive edilmiş şekilde adsorban olarak kullanılmıştır. Sepiolitin ağartma işlemindeki başarısı yağ içerisindeki sepiolit miktarıyla birlikte zamana ve sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir. 100 °C'de maksimum % 1.5 sepiolit oranına kadar kullanıldığında betakaroten, klorofil ve fosfor giderimi sepiolit miktarı arttıkça artmaktadır. Asit aktive edilerek daha fazla yüzey alanı kazandırılan sepiolitin yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla klorofil, betakaroten ve fosfor giderimi açıklanabilir. Sepiolitin adsorplama yeteneği, ticari ağartma toprağı (Tonsil) ile karşılaştırıldığında daha önemli bir avantaja sahip olduğu söylenmiştir [47].

Taşpınar ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise magnezyum silikat pirinç kabuğu silikası ve magnezyum tuzlarının etkileşimi ile elde edilmiş ve kızartma yağındaki polar madde adsorpsiyonundaki performansı incelenmiştir. Pirinç kabuğu kökenli magnezyum silikat, ticari magnezyum silikat (Magnesol) ve aktif karbon ile yapılan bu çalışmada adsorpsiyon sonrası triaçilgliserol içeriğindeki yüzde artış saptanmış ve en yüksek artışın pirinç kabuğu kökenli magnezyum silikat ile gerçekleştiği belirlenmiştir [48].

Ghazani ve ark. yaptıkları bir çalışmada kanola yağından nötralize etmek amacıyla NaOH yerine $Ca(OH)_2$, MgO ve Na_2SiO_3 alternatif olarak kullanmışlardır. Sitrik asitle zamk giderme aşamasında % 98 oranında fosfor içeriğinin giderilmesi sonrasında yağ asitlerinin giderilmesi için $Ca(OH)_2$ kullanılmış ve yağ asit %0,50'den % 0,03' e düşürülmüştür. Bu aşamadan sonra yağ kalitesi için önem arzeden peroksit değeri, anisidin ve klorofil içeriği gibi parametreler normal standartlara uygun olarak bulunmuştur. Trisil silika ve Magnesol R60 kullanımıyla da yağ içerisinde bulunan sabun artıkları ≤ 10 mg/kg olarak elde edilmiştir. Geleneksel yöntemde toplam tokoferol kaybı % 19,6 iken yapılan çalışmada $Ca(OH)_2$, MgO ve Na_2SiO_3 kullanımıyla toplam tokoferol kayıpları sırasıyla %7, % 2,6 ve % 0,9 olmuştur. Geleneksel rafinasyon yönteminde serbest steroller % 23,6 oranında değişirken bu minimal rafinasyon işleminde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir [68].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

3.1.1 Kullanılan Malzemeler

- Sodyum silikat (cam suyu) Ege Kimya firmasından temin edilmiştir. Sodyum silikatın Bome değeri 40, Modülü 3.2'dir.
- CMS, ND, Z1 aerojeller Svenska Aerogel AB firmasından temin edilmiştir.
- Bentonit Amcol firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan bentonit kalsiyum bentonittir. Düşük su absorpsiyonu ve şişme özelliğindedir. Suda süspansiyon halinde bulunmaz [49].

- Trisil Grace firmasından temin edilmiştir.

Trisil silikanın temel bileşimi; %99.7 SiO_2, %0.0227 Al_2O_3, %0.0081 Fe_2O_3, %0.0054 MgO, %0.0169 CaO, %0.0009 Ka_2O ve %0.1583 Na_2O'dan oluşur. Yüzey alanı; 700 m^2/g, pH; 2.5, kütle yoğunluğu; 500 g/L'dir [50].

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Hassas terazi, Ohaus marka Explorer Pro model: Kimyasalların ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası yağların tartılmasında kullanılmıştır.
- Çalkalamalı, ısıtıcılı su banyosu, GFL1086: Absorpsiyon işlemi sırasında kullanılmıştır.

- BÜCHI B-290 Mini Spray Dryer: Aerojel numunelerinin kurutulması amacıyla laboratuvar ölçekli püskürtmeli hava kurutucu kullanılmıştır.
- BET yüzey alanı ölçüm cihazı, Micromeritics, TriStar II 3020: Aerojellerin yüzey alanları ölçümü amacı ile kullanılmıştır.
- Renk tayin cihazı, Lovibond Tintometer Model: PFX*İ*- 880/L :Absorpsiyon sonrası yağlarda renk tayini amaçlı kullanılmıştır.
- Atomik absorpsiyon cihazı, Perkin Elmer Analyst 700: Fosfor analizi için kullanılmıştır.
- Gaz Kromatografi Sistemi (GC) Shimadzu Model:2025: Kanola yağının yağ asit bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.
- SEM:Aerojellerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi Yıldız Teknik Üniveristesi Merkez Laboratuvarların'da gerçekleştirilmiştir.
- FTIR Spektrofotometresi (Shimadzu IR Prestige 21, Kyoto, Japonya): Aerojellerin ve adsorpsiyon sonrası adsorbanların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda;

1. Kalsiyum (Ca) ve Magnezyum (Mg) metal katkılı aerojeller cam suyundan (sodyum silikat) çöktürme yöntemiyle ve farklı kurutma metodları ile üretilmiştir. Bu yöntemle kalsiyum, magnezyum ve kalsiyum+magnezyum aerojeller elde edilmiştir ve yağlardan safsızlıkların giderilmesi amacıyla kullanılmıştır.

2. Ham ve nötralize kanola yağının magnezyum ve kalsiyum silika aerojeller ile adsorpsiyon çalışmaları farklı sıcaklık (30, 60, 90 °C) ve adsorpsiyon sürelerinde (10, 20, 30 dk) gerçekleştirilmiştir. Ayrı ayrı üretilen kalsiyum ve magnezyum aerojellerin çeşitli kombinasyonları en uygun safsızlık adsorplama kapasitesine ulaşmak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca bu aerojellerin adsorpsiyon çalışmalarını karşılaştırabilmek amacıyla, ticari silika (trisil), bentonit ve bentonitin-trisil ile karışımları ve

bentonit+aerojel kombinasyonları ile deneyler tekrarlanmıştır. Çalışmalar paralel olarak yürütülmüştür.

3.2.1 Aerojel Üretimi

3.2.1.1 Kalsiyum ve Magnezyum Aerojellerin Üretimi

- Sodyum silikat çözeltisi (cam suyu) 1:10 seyreltilmiştir.
- Kalsiyum ($CaCl_2.2H_2O$) ve magnezyum ($MgCl_2.6H_2O$) tuzları sırasıyla Si/Ca mol oranı 1, Si/Mg mol oranı 2,5 olacak şekilde tartılmış ve 100 ml distile su içerisinde çözdürülmüştür.
- Kalsiyum ve magnezyum tuz çözeltileri seyreltilen sodyum silikat çözeltisine eklenmiş ve çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen çökeltilerden sodyum tuzlarının giderilmesi amacıyla distile su ile vakum filtrasyonda yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Yıkanan çökeltiler 100 ml etanol içerisinde 20 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta yaşlandırılmıştır.
- Etanol ile yaşlandırma işleminden sonra çökeltiler 100 ml n-heptan çözeltisi içerisine eklenmiş ve 20 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta bekletilmiştir.
- 20 saat sonunda numuneler santrifüjlenmiştir ve havalı kurutucu (air dryer) ile kandemeli olarak 70, 90 ve 110°C'lerde 6'şar saat süre ile kurutulmuştur.

3.2.1.2 Kalsiyum+Magnezyum Aerojel Üretimi

- Sodyum silikat çözeltisi (cam suyu) 1:10 seyreltilmiştir.
- Kalsiyum ($CaCl_2.2H_2O$) ve magnezyum ($MgCl_2.6H_2O$) tuzları Si/Ca+Mg mol oranları 2,5 olacak şekilde tartılmış ve 100 ml distile su içerisinde çözdürülmüştür.
- Elde edilen çökeltilerden sodyum tuzlarının giderilmesi amacıyla distile su ile vakum filtrasyonda yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

- Yıkanan çökeltiler 100 ml etanol içerisinde 20 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta yaşlandırılmıştır.
- Etanol ile yaşlandırma işleminden sonra çökeltiler 100 ml n-heptan çözeltisi içerisine eklenmiş ve 20 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta bekletilmiştir.
- 20 saatin sonunda karışım vakum altında süzülmüştür. Kurutmanın aerojelin özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile üretilen numunenin bir kısmı püskürtmeli hava kurutucusunda (air spray dryer), diğer kısmı ise havalı kurutucuda 110 °C sıcaklıkta 20 saat süre ile kurutulmuştur.

3.2.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

•50 ml' lik erlenlere ham yağ veya nötralize yağ (kanola yağı) tartılmıştır.

• Belirli sıcaklıkta (30, 60, 90 °C) olan sıcak su banyosunda numuneler 20 dakika bekletilmiştir.

• 20 dakika sonunda ağırlıkça belirli oranlarda çeşitli adsorbanlar (aerojel, bentonit, trisil) eklenir.

• Çalkalamalı su banyosunda numuneler belirli sıcaklıkta (30, 60, 90°C) ve 185 min^{-1} hızında 10, 20, 30 dakika süre ile çalkalanır.

• Çalkalamalı su banyosundan alınan numuneler yarım saat süre ile 4800 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 alınır. Yağlar kahverengi şişelerde azot ortamında depolanır.

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Aerojel Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.1.1 Aerojellerin Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Aerojellerin gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı otomatik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analiz cihazı ile (Micromeritics, TriStar II 3020) 77 K'de azot adsorpsiyon ölçümlerine bağlı olarak belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile hesaplanmıştır. Tek noktalı toplam gözenek hacmi (Single point total pore volume) P/Po değeri 0.95'te adsorplanan N_2 hacminden hesaplanmıştır. Gözenek boyutu ve gözenek hacmi Barrett-Joiner-Halenda (BJH) metodunda elde edilen izortermin desorpsiyon kısmının kullanımı ile belirlenmiştir. Gözenek hacmi 2 nm'den küçük olanlar mikrogözenekli, 2-50 nm arası olanlar mezogözenekli ve 50 nm'den büyük olanlar için makrogözenekli tanımı yapılmıştır [58].

3.3.1.2 Aerojellerin Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında elde edilen aerojellerin görünür hacimsel yoğunluğu kütle hacim oranı ile hesaplanmıştır.

3.3.1.3 Aerojellerin Yüzey Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada aerojellerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM) ile belirlenmiştir. Bu analizler Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.4 Aerojellerin Fonksiyonel Gruplarının Belirlenmesi

Üretilen numunelerin fonksiyonel grupları FTIR Spektrofotometresi (Shimadzu IR Prestige 21, Kyoto, Japonya) ile belirlenmiştir. Spektrumlar 4000-650 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır.

3.3.2 Ham ve Nötralize Kanola Yağının Analizi

3.3.2.1 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 [52].

Asit İndisi (AD) = 56.1 × N × Sarfiyat Miktarı / Yağ Tartım Miktarı

N = NaOH normalitesi

Serbest Asit İçeriği = 0,503 × AD

Ham ve nötralize kanola yağlarının; aerojel, trisil ve bentonit ile adsorpsiyonu sonrası kalan yağların, NaOH titrasyonu ile serbest asit değerleri hesaplanmıştır.

3.3.2.2 Peroksit Değeri Analizi

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 [53].

Peroksit tayini ve hesaplanması şu şekilde gerçekleştirilir:

•Adsorpsiyon sonrasında elde edilen saflaştırılmış yağların oksijenden etkilenmemesi amacıyla azot basılarak ortamdansaklanır.

• 1.6 g yağ numunesi tartılır.

•2 birim diklorometan, 3 birim asetik asit karışımından 25 ml eklenir.

•1 ml potasyum iyodür eklenir.

•Erlenler 5 dk karanlıkta bekletilir.

•1 ml nişasta indikatörü (10 g 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 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yapılır.

3.3.2.3 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.

3.3.2.4 Renk Analizi

Adsorbsiyon öncesi ve sonrası yağların renk analizi için Lovibond Tintometer Model: PFX*i*- 880/L renk tayin cihazı kullanılmıştır. Yağlar önceden 50 °C'ye kadar ısıtılmış ve sonrasında renk analizi yapılmıştır.

3.3.2.5 Gaz Kromatografi Analizi

Ham yağın adsorpsiyon öncesi ve adorpsiyon sonrası yağ asit bileşimi gaz kromatografi sistemi (GC) Shimadzu Model:2025 ile belirlenmiştir. Ham yağın adsorpsiyon öncesi ve adorpsiyon sonrası yağ asit bileşimi gaz kromatografi sistemi (GC) Shimadzu Model:2025 ile belirlenmiştir. Yağ asidi metil esterleri (FAME) Gaz kromatografi kolon özellikleri 100m x .25mm x .2 µm'dir ve taşıyıcı gaz helyum 1.2 ml/min sabit

akışta,sıcaklık 110-240 °C olarak programlanmış ve enjektör, detektör sıcaklıkları sırasıyla 225 ve 250 °C'ye ayarlanmıştır.

3.3.2.6 Adsorpsiyon Sonrası Adsorbanların Fonksiyonel Gruplarının Belirlenmesi

Adsorpsiyon sonrası adsorbanların fonksiyonel grupları FTIR Spektrofotometresi ile (Shimadzu IR Prestige 21, Kyoto, Japonya) belirlenmiştir. Spektrumlar 4000-650 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Aerojellerin Karakterizasyonu

4.1.1 Adsorbanların BET Yüzey Alanları ve Gözenek Boyut Analizleri

Çizelge 4.1 Adsorbanların Spesifik Yüzey alanı (S_{BET}), Gözenek Boyutu (nm) ve Mezo gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)

Adsorban Türü	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Gözenek Boyutu (nm)	Mezo gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$)
CMS	229,22	6,89	0,21
Ca-Si Aerojel	45,67	5,57	0,04
Mg-Si Aerojel	616,46	4,22	0,27
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	324,71	4,93	0,27
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	345,80	4,91	0,37
Bentonit	167,96	5,48	0,27
Trisil	632,42	6,11	1,22

Çizelge 4.1'de bu tez çalışmasında yağlarda adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların spesifik yüzey alanı (S_{BET}), gözenek boyutu (nm) ve mezo gözenek hacmi ($cm^3\ g^{-1}$) verilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda kalsiyum silika aerojelin yüzey alanı magnezyum silika aerojele kıyasla daha azken gözenek boyutu daha fazladır. Kalsiyum ve magnezyumum birlikte kullanıldığı Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)

aerojellerde ise gözenek boyutu ve spesifik yüzey alanı Ca-Si aerojel ve Mg-Si aerojellerin sahip olduğu değerlerin arasında elde edilmiştir. Kalsiyum ve magnezyum metallerinin birlikte kullanıldığı silika aerojellerde ise püskürtmeli kurutma gözenek boyutunu bir miktar artırırken, spesifik yüzey alanını düşürmüştür.

4.1.2 Adsorbanların Yoğunlukları

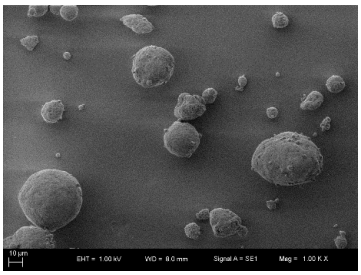
Çizelge 4.2 Aerojellerin görünür hacimsel yoğunlukları

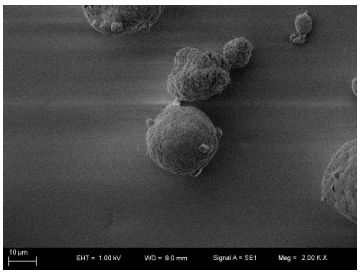
Adsorban Türü	**Yoğunluk (g cm^{-3})**
CMS	0,191
Ca- Si Aerojel	0,249
Mg-Si Aerojel	0,303
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	0,293
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	0,436

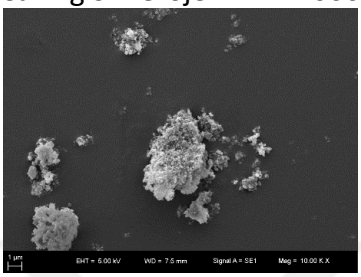
Çizelge 4.2'de üretilen aerojellerin ve ticari aerojel CMS'in görünür hacimsel yoğunlukları verilmiştir. Silika aerojellerin genel özelliklerine bakıldığında yaklaşık olarak 0.003–0.5 g/cm^3 arasında değişen düşük yoğunluklu malzemeler oldukları bilinmektedir [36]. Bu bilgiler doğrultusunda Çizelge 4.2'ye bakıldığında bütün aerojellerin bu özelliği taşıdığı gözlemlenmiştir.

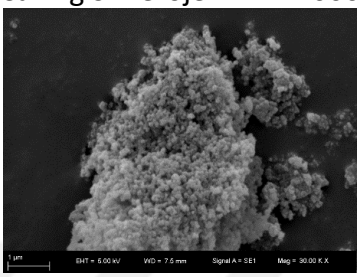
Bu tez kapsamında yapılan aerojel çalışmaları sonucunda aynı şartlarda üretilen aerojelerden Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kıyasladığımızda normal havalı kurutucuyla kurutulan aerojelin yoğunluğunun püskürtmeli kurutucuyla kurutulan aerojele kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı üretim şartlarında üretilen Ca-Si ve Mg-Si aerojellerden ise Ca-Si aerojelin Mg-Si aerojele kıyasla daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

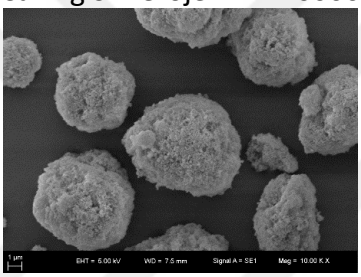
4.1.3 Adsorbanların SEM Analizleri

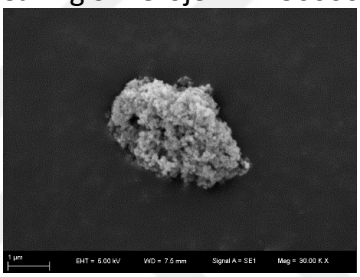

Ca-Mg Si Aerojel HPK x1000

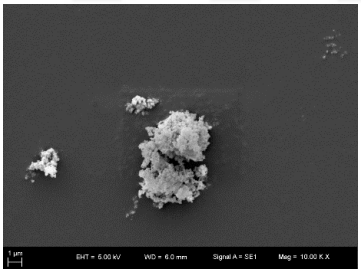

Ca-Mg Si Aerojel HPK x2000

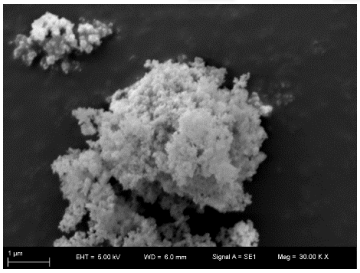

Ca-Mg Si Aerojel HK x10000

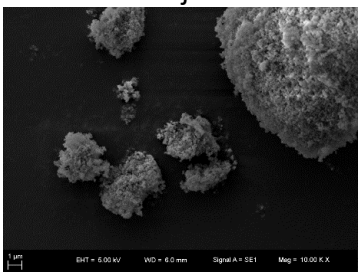

Ca-Mg Si Aerojel HK x30000

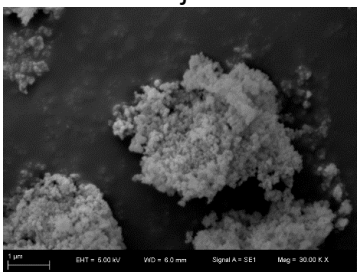

CMS x10000


CMS x30000


Ca-Si Aerojel x10000


Ca-Si Aerojel x30000


Mg-Si Aerojel x10000

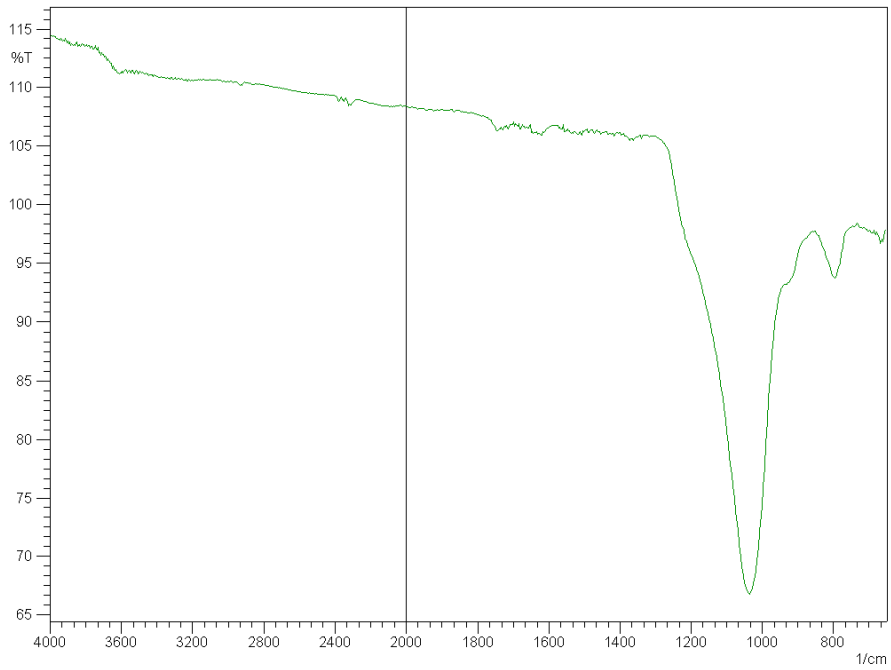

Mg-Si Aerojel x30000

Şekil 4.1 Ca-Mg-Si Aerojel HPK (x1000-x2000), Ca-Mg-Si Aerojel HK (x10000-x30000), Ca-Si Aerojel (x10000-x30000), Mg-Si Aerojel (x10000-x30000) ve Ticari aerojel CMS (x10000-x30000) SEM görüntüleri

Şekil 4.1'de aerojellerin SEM görüntüleri verilmiştir. Alınan SEM görüntüleri incelendiğinde Ca-Mg Si Aerojel HPK ve CMS numunelerinin daha küresel yapılarda agregat oluşturdukları görülmektedir. Diğer aerojeller ise düzensiz agregat yapılanmalara sahiptir. Havalı kurutma ve havalı püskürtücü kurutma ile elde edilen aerojeller karşılaştırıldığında, aerojellerin daha küresel yapıya sahip olmalarının kurutma prosesi ile doğrudan ilişkili olduğunu söylemek mümkündür. Tüm aerojeller için tane boyutlarının oldukça küçük olduğu fakat kümeleşerek daha büyük yapılar oluşturdukları söylenebilir.

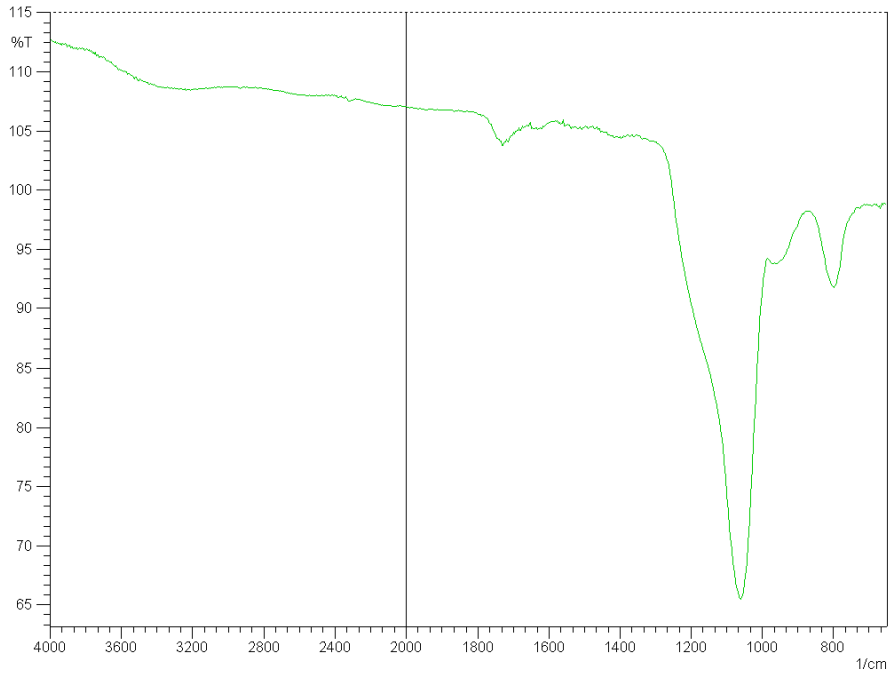
4.1.4 Adsorbanların FTIR Analizleri

Genel olarak 1000-1130 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karakteristik Si-O-Si bağlarının yapmış olduğu titreşime bağlı pik görülmektedir. Si-OH bağlarının yapmış olduğu titreşimler sonucu ise 810-950 cm^{-1} dalga sayısı aralığında pik görülmektedir. 1600 ve 3500 cm^{-1} civarında görülen pikler literatürde nemden kaynaklı OH grupları ile ilişkilendirilmiştir [54,55,56]. O-Ca-O piklerinin 415 cm^{-1} , Ca-O piklerinin 586 cm^{-1} ve O-Mg-O piklerinin ise 486 cm^{-1} dalga sayısında görüldüğü literatürde bildirilmiştir [57]. Tez çalışması kapsamında kullanılan FTIR cihazı ile 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında spektrumlar alınabildiğinden Ca ve Mg ile ilişilendirilen pikler sonuçlara yansımamıştır.



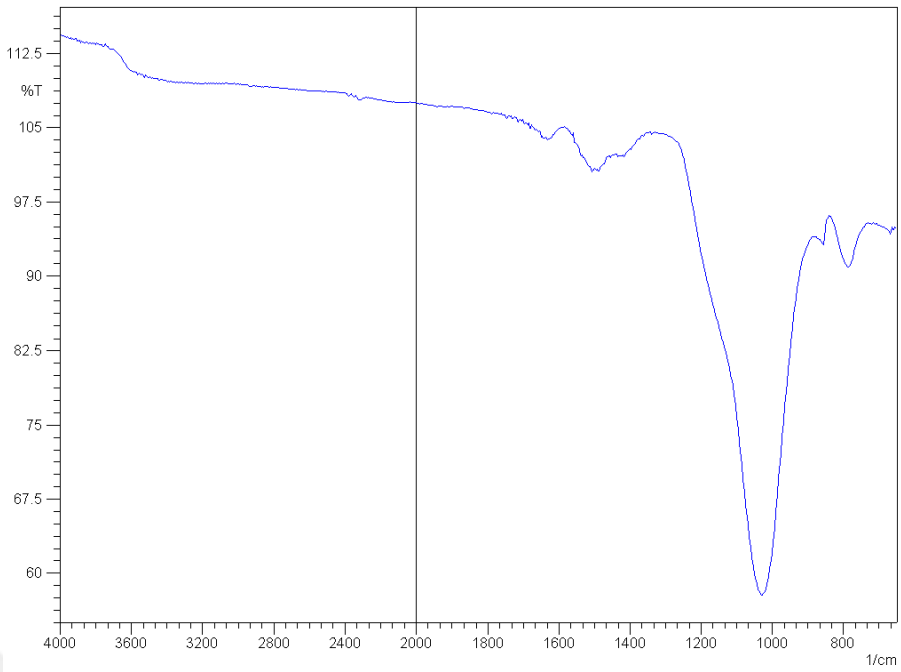
Şekil 4.2 Bentonit FTIR spektrumu

Şekil 4.2'de bentonite ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 1000-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Si-O-Si bağlarının yapmış olduğu titreşime bağlı pik görülmektedir. 800 cm-1 civarında görülen pik ise Si-OH bağlarının yapmış olduğu titreşimlerden kaynaklanmaktadır.



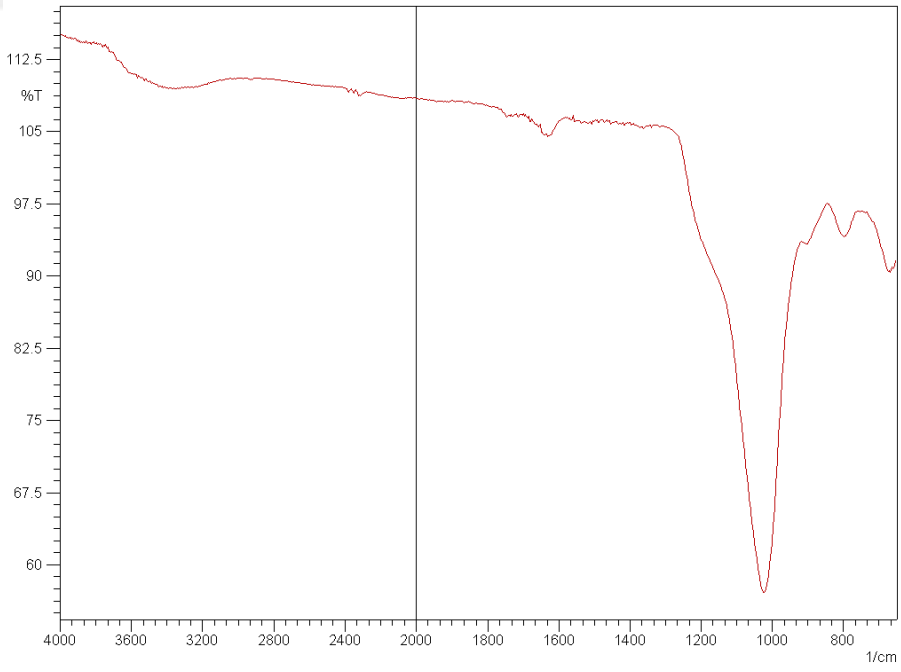
Şekil 4.3 Trisil FTIR spektrumu

Trisil numunesinin FTIR spektrumu şekil 4.3'te verilmiştir. Bentonite benzer olarak 1000 cm^{-1} dalga sayısında Si-O-Si, 800 cm^{-1} dalga sayısı civarında Si-OH ve farklı olarak 1800 cm^{-1} dalga sayısı civarında C=H bağının yapmış olduğu titreşimlerden kaynaklanan pikler görülmüştür.



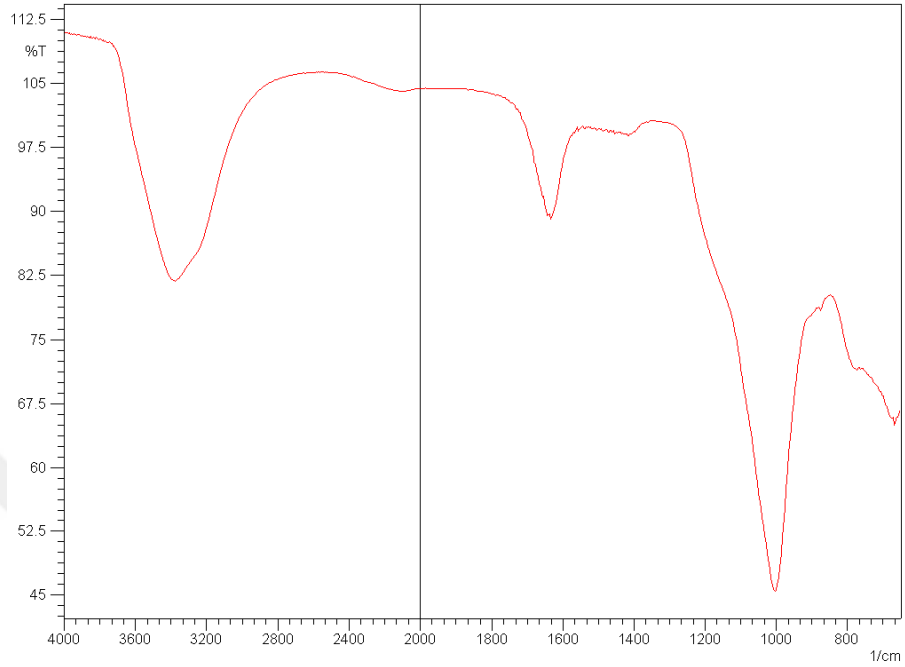
Şekil 4.4 Ca-Si Aerojel FTIR spektrumu

Ca Si aerojele ait FTIR pikleri şekilde verilmiştir. 1000 cm^{-1} civarında Si-O-Si pikleri, 800 civarında Si-OH pikleri görülmektedir. Kalsiyuma ait pikler spektrumlar 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alındığından bu analize yansımamıştır.



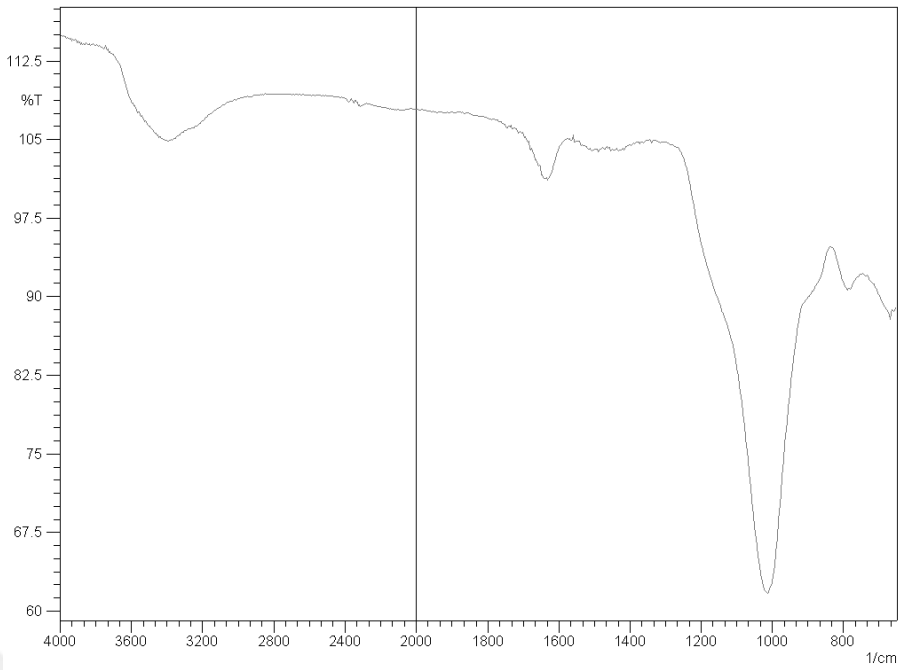
Şekil 4.5 Mg-Si aerojel FTIR spektrumu

Mg Si aerojele ait FTIR pikleri şekilde verilmiştir. 1000 cm^{-1} civarında Si-O-Si pikleri, 800 civarında Si-OH pikleri görülmektedir. Magnezyuma ait pikler spektrumlar 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alındığından bu analize yansımamıştır.



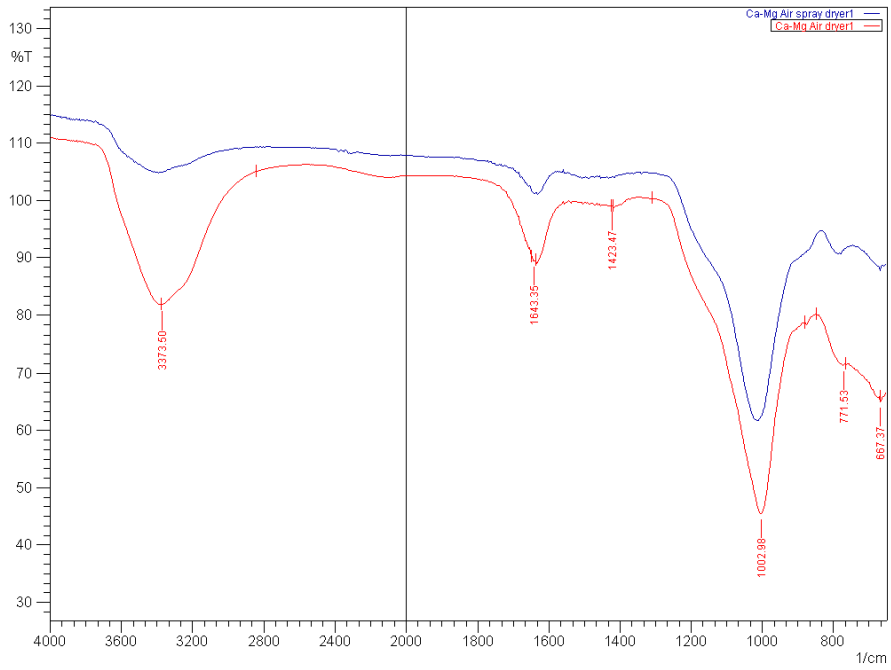
Şekil 4.6 Ca-Mg-Si Aerojel (HK) FTIR spektrumu

Havalı kurutucuda kurutularak elde edilen Ca-Mg Si aerojele ait FTIR analiz sonuçları şekilde verilmiştir. Özellikle neme bağlı OH piklerinin oldukça yoğun olduğu görülmektedir. 1000 cm^{-1} civarında Si-O-Si ve 800 cm^{-1} civarında Si-OH bağlarının yapmış olduğu titreşimlerden kaynaklanan pikler mevcuttur.



Şekil 4.7 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) FTIR spektrumu

Püskürtmeli kurutucuda kurutalarak elde edilen Ca-Mg Si aerojele ait FTIR spektrumu şekilde verilmiştir. 1000 cm^{-1} dalga sayısı civarında Si-O-Si bağlarının yapmış olduğu titreşime bağlı pik görülmektedir. 800 cm^{-1} civarında görülen pik ise Si-OH bağlarının yapmış olduğu titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1600 cm^{-1} ve 3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında görülen pikleri ise nemden kaynaklanan OH piklerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.8 Ca-Mg-Si Aerojel kurutma farkları FTIR spektrum karşılaştırılması

4.2 Adsorpsiyon Sonrası Kanola Yağı Analiz Sonuçları

4.2.1 Ticari Aerojellerin Çeşitli Sıcaklık ve Adsorpsiyon Süresinde Adsorpsiyon Sonrası Yağ Asidi Değerindeki Değişimler

Ham kanola yağının ticari çeşitli adsorbanlar ile farklı süreler ve sıcaklıklarda saflaştırma deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon sonrası asit değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla farklı ticari adsorbanlar (CMS, Z1, ND) ile çeşitli adsorpsiyon süreleri (10, 20, 30 dk) ve sıcaklıklarda (30, 60, 90 °C) ham kanola yağının saflaştırılma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı olarak % 1 oranı seçilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

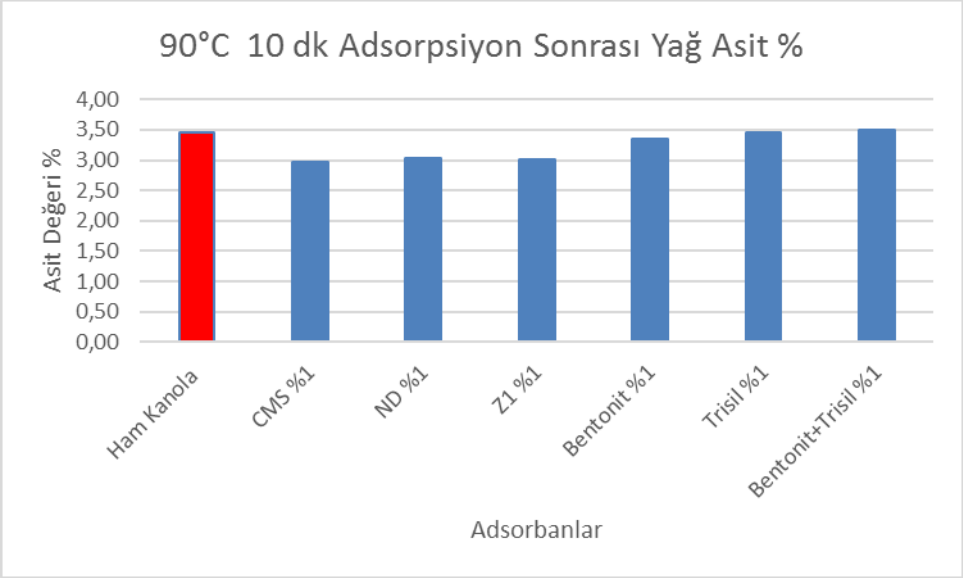
Çizelge 4.3 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	3,46	1,74

Çizelge 4.4 90 °C Sıcaklıkta 10 Dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki Değişimler

Adsorban Çeşidi	Asit Değeri mgKOH/g yağ	Serbest Yağ Asidi (%)	Yağ Asidi % Değişimi
CMS	3,46	1,49	14,25
ND	2,96	1,53	12,24
Z1	3,04	1,51	13,43
Bentonit	3,00	1,69	2,98
Trisil	3,36	1,74	0,27
Bentonit+Trisil	3,50	1,75	-

Çizelge 4.4 ve şekil 4.8 incelendiğinde 90 °C 10 dk ile yapılan adsorpsiyon işlemi sonrasında sıcakta yağ asitlerinin ticari aerojeller ile yaklaşık olarak %12-14 arasında adsorplandığı görülmektedir. CMS'in diğerlerine göre biraz daha iyi performans göstermiştir. Bentonit ve trisil yağ asitlerini adsorplamada etkili olmamıştır. Bentonit+trisil karışımı ise asit değerinde artışa neden olmuştur.



Şekil 4.9 90 °C sıcaklık 10 dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

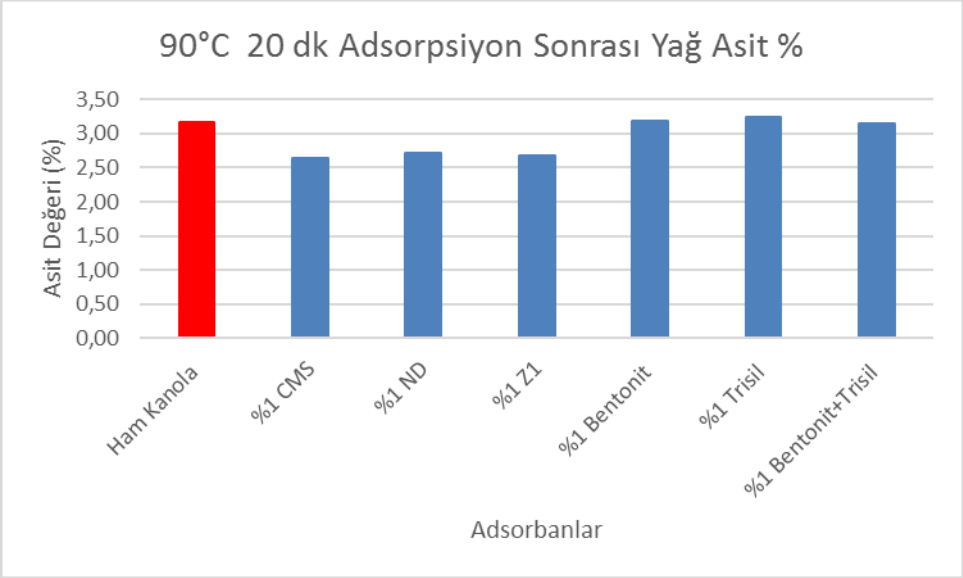
Çizelge 4.5 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	3,16	1,59

Çizelge 4.6 90 °C Sıcaklıkta 20 Dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki Değişimler

Adsorban Çeşidi	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest Yağ Asidi (%)**	**Yağ Asidi % Değişimi**
CMS	2,64	1.33	16.1
ND	2,72	1.37	13.56
Z1	2,68	1.35	15
Bentonit	3,18	1.60	-
Trisil	3,24	1.63	-
Bentonit+Trisil	3,14	1.58	0.46

Çizelge 4.6 ve şekil 4.9'da ham kanola yağı ile 90°C 20 dakika adsorpsiyon deneyleri sonrasında asit değerlerindeki değişim incelendiğinde serbest asit içeriğindeki azalma en yüksek oranda CMS aerojel ile sağlanmıştır. Genel olarak aerojeller iyi sonuç verirken bentonit, trisil ve bentonit+trisil etkili olamamıştır. Çizelge 4.8 ve şekil 4. Adsorpsiyon 30 dakika süre ile tekrarlandığında aerojeller içerisinde en fazla CMS etkili olmuş ve %21 oranında yağ asitlerini adsorplamıştır. Diğer adsorbanlar yağ asitleri adsorpsiyonunda verimli olamamıştır.



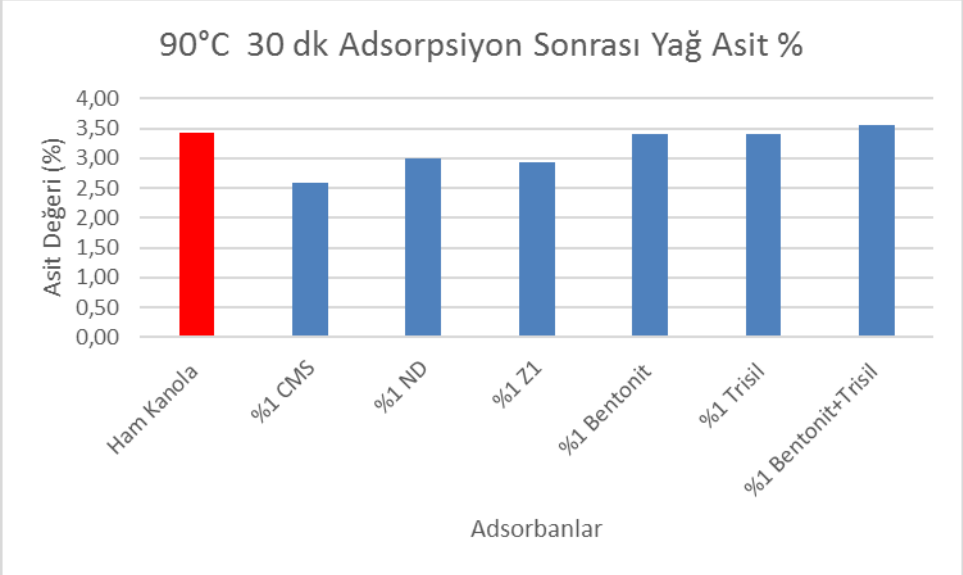
Şekil 4.10 90 °C sıcaklık 10 dakika Adsorpsiyon Sonucu Kanola Yağının Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

Çizelge 4.7 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	3,42	1.72

Çizelge 4.8 90 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

Adsorban Çeşidi	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest Yağ Asidi (%)**	**Yağ Asidi % Değişimi**
CMS	2,58	1.35	21.38
ND	3,00	1.51	12.05
Z1	2,92	1.47	14.43
Bentonit	3,40	1.71	0.36
Trisil	3,40	1.71	0.34
Bentonit+trisil	3,56	1.79	-



Şekil 4.11 90 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler

Çizelge 4.9 Adsorpsiyon Süresine Göre Ham Kanola Yağının Yağ Asidi (%) Değişimleri

Adsorbanlar	**Yağ asidi % değişim (10 dk adsorpsiyon)**	**Yağ asidi % değişim (20 dk adsorpsiyon)**	**Yağ asidi % değişim (30 dk adsorpsiyon)**
CMS	14	16	21
ND	12	13	12
Z1	13	15	14

Çizelge 4.7'ye göre ND ve Z1 adsorpsiyon zamanı ile orantılı olarak serbest yağ asidi adsorplama etkisinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bunun yanında ND ve Z1'ın adsorpsiyon performansları birbirlerine çok yakındır. Diğer bir yandan CMS aerojel Z1 ve ND'ye kıyasla serbest yağ asidi adsorplama performansı olarak daha etkilidir. CMS için 30 dakika adsorpsiyon süresi çalışma aralığında optimum süre olarak gözlemlenmiştir. ND ve Z1 aerojellerin saf silika olduğu düşünüldüğünde CMS 'in kalsiyum ve magnezyum içermesi serbest yağ asitleri adsorplama üzerinde daha etkili olmasını sağlamış olduğu belirlenmiştir.

Yukarıdaki veriler doğrultusunda CMS için en uygun adsorpsiyon sıcaklığını ve en uygun CMS türünün belirlenmesi amacıyla farklı CMS türleri ve farklı adsorpsiyon sıcaklık (30, 60, 90 °C) denemeleri yapılmıştır. Kullanılan CMS türlerinde özellikle gözenek genişliği farklı olanlar tercih edilmiştir. Çizelge 4.10'da kullanılan ticari aerojellerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.10 Ticari CMS Aerojellerin S_{BET} Yüzey Alanı (m^2/g) ve Gözenek Boyutu (nm)

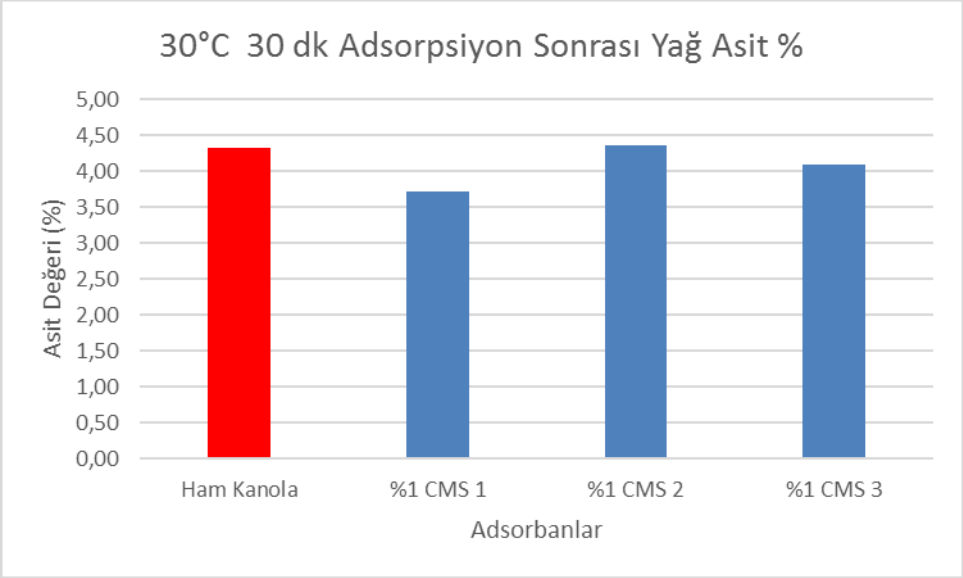
Adsorban Çeşidi	**S_{BET} Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Gözenek boyutu (nm)**
CMS 1	180	10 nm
CMS 2	133	12 nm
CMS 3	411	4.5 nm

Çizelge 4.11 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	4,33	2,17

Çizelge 4.12 30 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

Adsorban Çeşidi	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest yağ asidi (%)**	**Yağ Asidi % Değişimi**
CMS 1	3,72	1.87	14.37
CMS 2	4,35	2.19	-
CMS 3	4,10	2.06	5.5



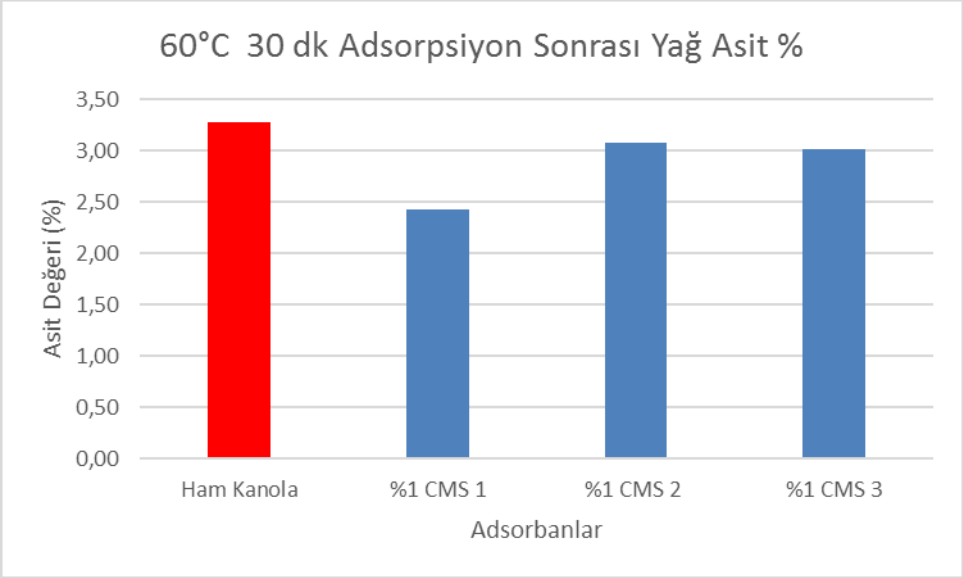
Şekil 4.12 30 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler

Çizelge 4.13 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

Ham Kanola Yağı	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest Asit İçeriği (%)**
	3,28	1.65

Çizelge 4.14 60 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

Adsorban Çeşidi	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest yağ asidi (%)**	**Yağ asidi % değişimi**
CMS 1	2,43	1.22	25.95
CMS 2	3,08	1.55	5.9
CMS 3	3,02	1.52	7.71



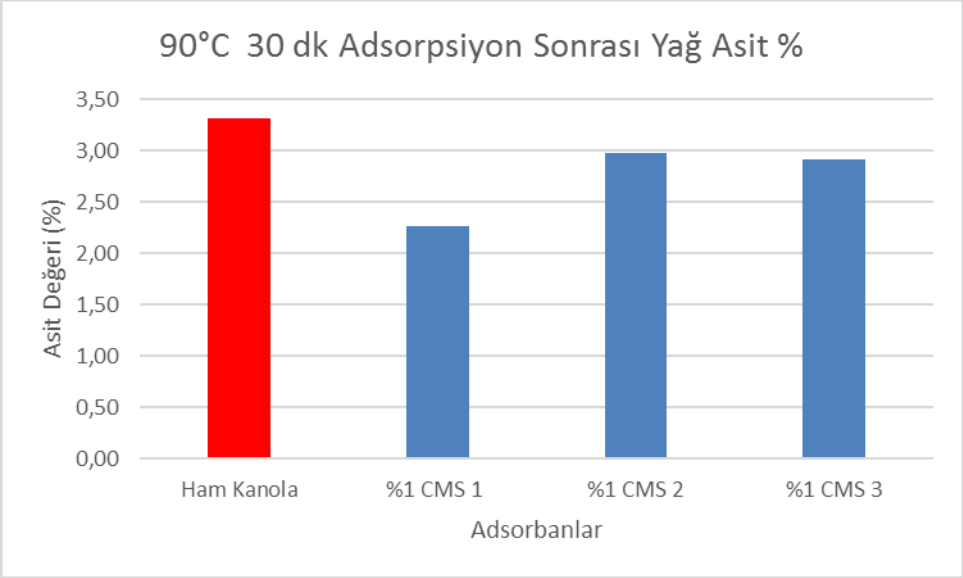
Şekil 4.13 60 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler

Çizelge 4.15 Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyon Denemeleri Yapılan Ham Kanola Yağının Yağ Asidi ve Serbest Yağ Asidi İçeriği

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	3,32	1.67

Çizelge 4.16 90 °C Sıcaklıkta 30 Dakika Kanola Yağının CMS Ticari Aerojeller ile Adsorpsiyonu Sonucu Asit Değerleri ve Asit Değerindeki (%) Değişimler

Adsorban Çeşidi	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest yağ asidi (%)**	**Yağ asidi % değişimi**
CMS 1	2,27	1.14	32,02
CMS 2	2,98	1.50	10,11
CMS 3	2,92	1.47	11,69



Şekil 4.14 90 °C sıcaklık 30 dakika adsorpsiyon sonucu kanola yağının asit değerleri ve asit değerindeki (%) değişimler

Elde edilen bu veriler doğrultusunda CMS serbest yağ asitleri adsorplama performansı açısından en uygun malzeme olduğu gözlemlenmiştir ve optimum adsorpsiyon şartları 90 °C sıcaklık ve 30 dakika adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir. CMS aerojel içerisinde bulunan Ca ve Mg iyonlarından Ca iyonunun serbest yağ asidi adsorplama özelliğinin olduğu daha önce yapılan çalışmada kanıtlanmıştır, yine aynı çalışmada ise Mg iyonunun yağlarda bulunan sabunları adsorplama özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir [68]. Ayrıca Wang ve ark. yaptıkları diğer bir çalışmada ise 95°C 20 dakika adsorpsiyon süresinde %3 Magnesol kullanımıyla serbest yağ asidi içeriği %0,5'ten %0,04 değerine düştüğü görülmüştür [72].

4.2.2 Laboratuvarımızda Üretilen Aerojeller ile Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderilmesi ve Ticari Adsorbanlar ile Karşılaştırılması

Adsorpsiyon denneylerinde kullanılan ham yağın asit değeri 5,28 mgKOH/g yağ ve serbest asit içeriği (%) 2,66 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.17 Laboratuvarımızda Kullanılan Ham Kanola Yağının Asit ve Serbest Asit (%) İçerikleri

	Asit Değeri mgKOH/g yağ	**Serbest Asit İçeriği (%)**
Ham Kanola Yağı	5,28	2,66

Ham kanola yağının laboratuvarımızda ürettiğimiz Ca-Si aerojel, Mg-Si aerojel, Ca-Mg-Si aerojel , Ca-Si ve Mg-Si aerojellerin çeşitli kombinasyonları ile (%75 Ca-%25 Mg, %50 Ca-%50 Mg, %25 Ca-%75 Mg) 90°C'de yapılan adsorpsiyon çalışmaları çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Farklı Adsorban ve Oranlarının Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi

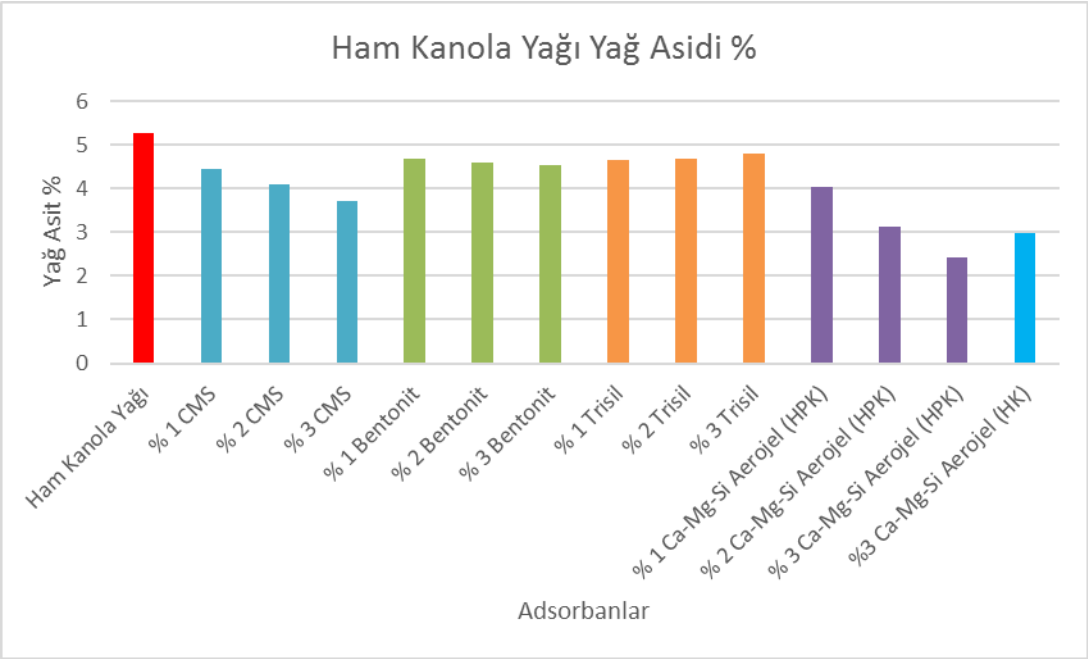
Adsorban Türü	Adsorban Miktarı %	Asit Değeri mgKOH/g yağ	Serbest Yağ asidi (%)	Yağ asidi % değişimi
CMS	1	4,45	2,24	15,72
CMS	2	4,09	2,06	22,54
CMS	3	3,72	1,87	29,50
(%75 Ca-Si Aerojel -%25 Mg-Si Aerojel)	3	3,15	1,58	40,39
(%50 Ca-Si Aerojel -%50 Mg-Si Aerojel)	3	3,64	1,83	31,02
(%25 Ca-Si Aerojel -%75 Mg-Si Aerojel)	3	3,96	1,99	25,11
Ca-Si Aerojel	3	2,80	1,41	47,00
Mg-Si Aerojel	3	4,53	2,28	14,18
Bentonit	1	4,70	2,34	11,03
Bentonit	2	4,59	2,28	13,09
Bentonit	3	4,55	2,28	13,81
Trisil	1	4,67	2,36	11,62
Trisil	2	4,69	2,37	11,25
Trisil	3	4,79	2,44	9,36
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	4,04	2,03	23,45
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	3,12	1,57	41,00
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	2,41	1,21	54,39
Ca-Mg Aerojel (HK)	3	2,97	1,49	43,73

Çizelge 4.18 ’de ham kanola yağı ile yapılan adsorpsiyon sorasında asit değerileri, serbest asit değerleri ve yüzde değişim değerleri verilmiştir.

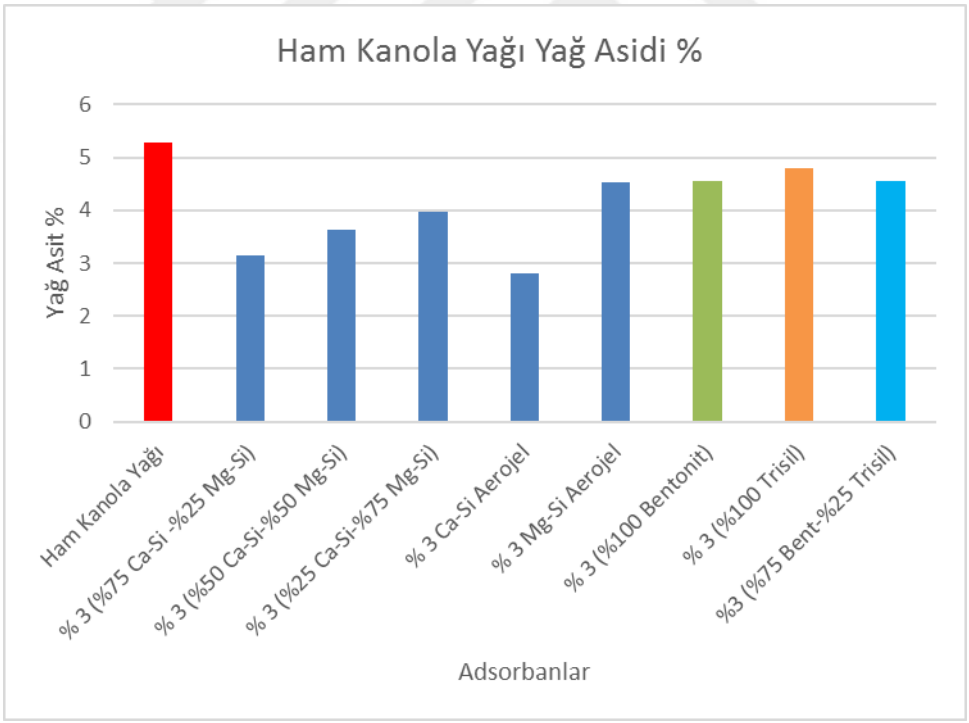
Tek başına CMS, Ca-Mg-Si aerojel kullanıldığında adsorban miktarı arttıkça yağ asitlerinin daha etkili olarak giderildiği görülmüştür. Aerojeller genel olarak tüm adsorban oranlarında iyi sonuçlar vermiştir ve asit değerlerinde önemli iyileşmeler saptanmıştır. Ancak aerojellerin içerisinde %3 oranında Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) Ca-Si aerojel, Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve CMS kullanıldığında en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Püskürtmeli ve havalı kurutucuda elde ettiğimiz aerojelleri karşılaştırdığımızda püskürtmeli kurutucuda kurutulan aerojelimizin yağ asit gideriminde daha başarılı olduğu ve % 54,39 oranında yağ asidi değişimi gösterdiği saptanmıştır.

Ca-Si ve Mg-Si aerojellerin çeşitli kombinasyonlarında yağ asitleri önemli ölçülerde giderilmiştir ancak Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kadar etkili olamamıştır. Kurutma şartları aerojelin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Püskürtmeli kurutma sonrasındaki SEM görüntülerine bakıldığında yapılarının küresel ve homojen bir yapıda oldukları görülmektedir. Ayrıca BET sonuçlarına göre gözenek boyutlarında havalı kurutmaya göre farklılık olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonuçları arasındaki farklılıklarının aerojellerin şekilsel ve yüzey özelliklerinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Ham kanola yağından yağ asidi gideriminde bentonit ve trisilin yeteri kadar etkili olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.15 Aerojellerin Trisil ve Bentonite Kıyasla Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi



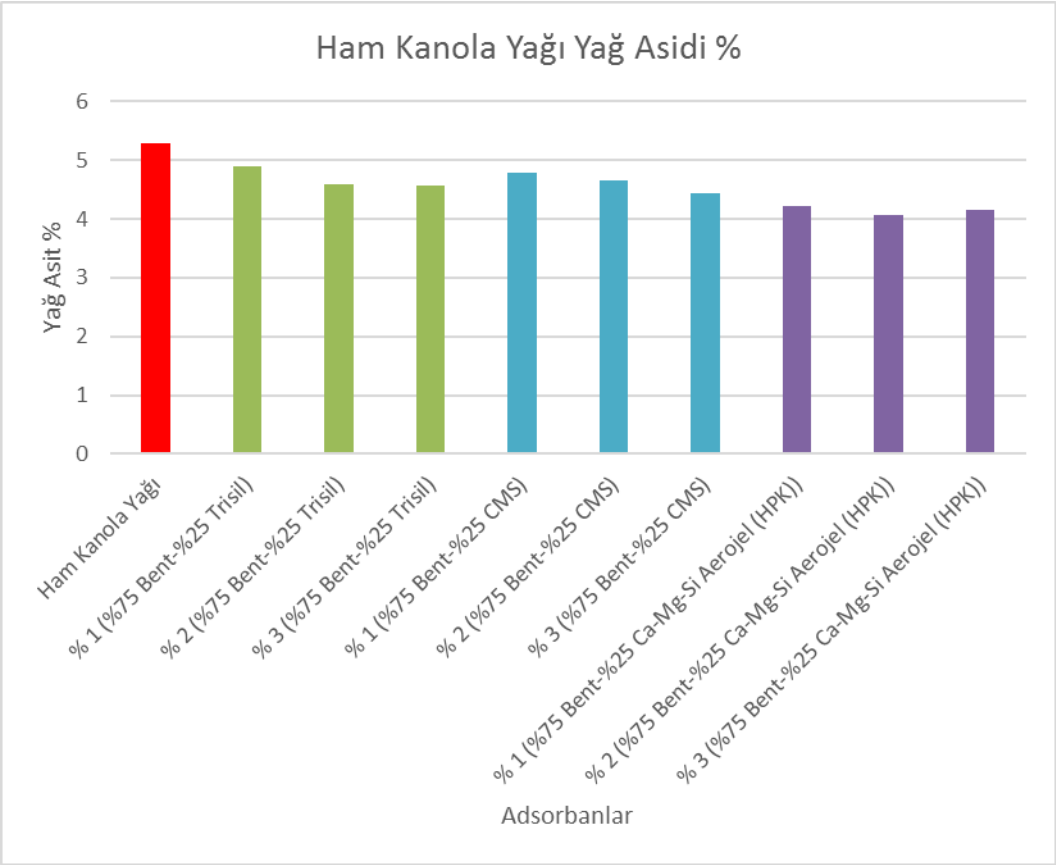
Şekil 4.16 Aerojellerin Farklı Kombinasyonlarının Trisil ve Bentonite Kıyasla Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi

Ham kanola yağının, adsorbanların bentonit ile kombinasyonlarının %1-3 miktarında kullanıldığı deneyler sonrasında elde edilen yağların asit değerleri ve asit değerlerindeki değişimler Çizelge 4.19' da verilmiştir.

Çizelge 4.19 Farklı Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonu Sonrası Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi

Adsorban Türü	Adsorban Miktarı %	Asit Değeri mgKOH/g yağ	Serbest Yağ asidi %	Yağ asidi % değişimi
(%75 Bent-%25 Trisyl)	1	4,89	2,42	7,38
(%75 Bent-%25 Trisyl)	2	4,59	2,33	13,12
(%75 Bent-%25 Trisyl)	3	4,56	2,30	13,73
(%75 Bent-%25 CMS)	1	4,79	2,41	9,28
(%75 Bent-%25 CMS)	2	4,66	2,34	11,85
(%75 Bent-%25 CMS)	3	4,44	2,24	15,86
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	4,22	2,42	10,33
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	4,06	2,23	15,97
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	4,15	2,09	21,47

Bentonitin Trisil, CMS, Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) ile kombinasyonlarının ham kanola yağından asitlerin giderilmesinde en iyi sonuç %75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kombinasyonu ile elde edilmiştir. Bu kombinasyon %3 oranında kullanıldığında %21,47 oranında yağ asitlerini adsorpladığı görülmüştür. Adsorban miktarın arttıkça tüm kombinasyonlarda yağ asidi adsorplanması da artmıştır.



Şekil 4.17 Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonlarının Ham Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi

4.2.3 Nötralize Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimi

Çalışmalarda kullanılan nötralize kanola yağının asit değeri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Nötralize Kanola Yağı Asit Değeri ve Serbest Yağ Asidi (%)

Nötralize Yağ	**Asit Değeri mgKOH/g yağ**	**Serbest Yağ asidi %**
	1,01	0,50

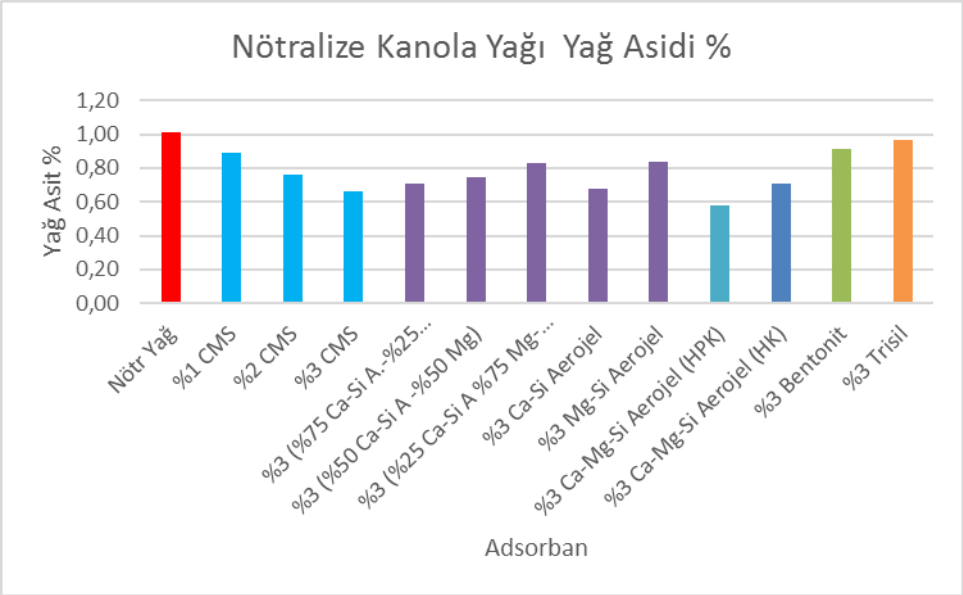
Ham kanola yağı ile yapılan adsorpsiyon deneylerinin bir kısmı nötralize kanola yağı ile de tekrarlanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.21 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 90 °C 30 dakika da gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.21 Farklı Adsorban ve Oranlarının Nötralize Kanola Yağından Serbest Yağ Asidi Giderimi

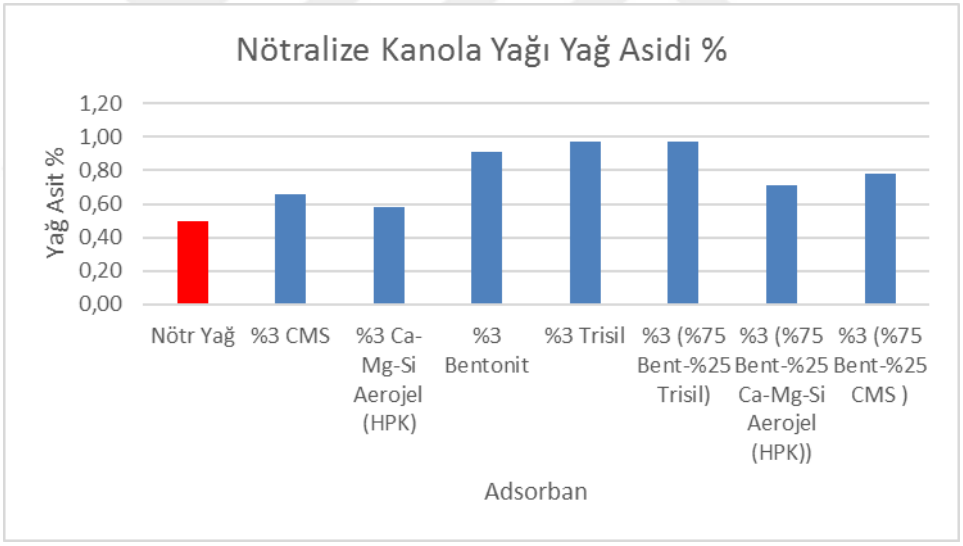
Adsorban Türü	Adsorban Miktarı %	Asit Değeri mgKOH/g yağ	Serbest Yağ asidi %	Yağ asidi % değişimi
CMS	1	0,89	0,42	11,55
CMS	2	0,76	0,39	24,55
CMS	3	0,66	0,33	34,60
(%75 Ca-Si A.-%25 Mg-Si A.)	3	0,71	0,35	29,76
(%50 Ca-Si A -%50 Mg)	3	0,75	0,36	26,06
(%25 Ca-Si A %75 Mg-Si A)	3	0,83	0,42	18,16
Ca-Si Aerojel	3	0,68	0,35	33,08
Mg-Si Aerojel	3	0,84	0,41	16,82
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	0,58	0,28	42,91
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	0,71	0,35	29,93
Bentonit	3	0,91	0,46	9,58
Trisil	3	0,97	0,51	3,47
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,97	0,49	3,41
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	0,71	0,35	29,28
(%75 Bent-%25 CMS)	3	0,78	0,39	22,78

Ham kanola yağı adsorpsiyon deneylerinde olduğu gibi %3 adsorban miktarında Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ham kanola yağı asit giderimi sonuçlarına paralel olarak püskürtmeli kurutucuda kurutulan Ca-Mg-Si Aerojel (HK) kurutulana kıyasla daha iyi sonuç vermiştir. Ayrıca bentonit, trisil ve bentonit-trisil kombinasyonu ham yağ asit gideriminde olduğu gibi yağ asidi gideriminde etkili olmamıştır.Ayrıca bentonit Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kombinasyonu ticari aerojel olan CMS'in bentonitle kombinasyonuna kıyasla asit gideriminde daha etkilidir. Ca-Si ve Mg-

Si aerojeller ve bunların kombinasyonlarına bakıldığında Ca-Si Aerojel ham kanola yağındaki yağ asidi giderimi oranına benzer şekilde tek başına daha iyi çalışmıştır.



Şekil 4.18 Adsorbanların Nötralize Kanola Yağından Serbest Yağ Asidi Giderimine Etkisi



Şekil 4.19 Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonlarının Nötralize Kanola Yağından Yağ Asidi Giderimine Etkisi

4.3 Adsorpsiyon Sonrası Yağların Yağ Asit Bileşimi

Kanola yağında bulunan α-linolenik asit insan sağlığı açısından tümör büyümesini geciktirme, kan basıncını azaltma ve kolestrol seviyesini düşürme gibi bir çok yarara sahip olan temel yağ asitlerinden biridir. Ayrıca kanola yağında bulunan oleik asit de kolestrol seviyesini düşüren bir yağ asidi türüdür. Bu asitlerin kanola yağnda çok

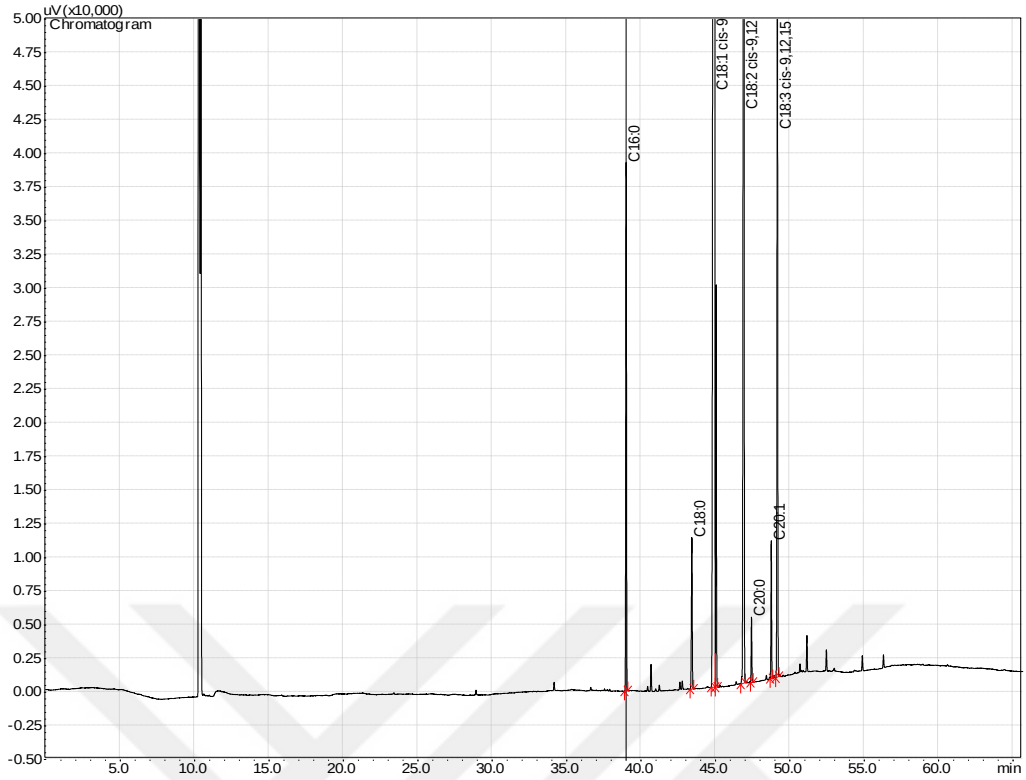
miktarda bulunması insan sağlığı açısından kanola yağının tüketilmesi olumlu yararlar sağlamaktadır [66,67].

Geleneksel rafinasyon işleminde kullanılan kimyasalların yüksek sıcaklıkta ve düşük basınç gibi değişen parametrelerde kullanımı ile yenilebilir yağlarda trans serbest yağ asitleri oluşumunu teşvik etmektedir [69,70,71]. Yapılan çalışmada ise sabit sıcaklıkta ham kanola yağı adsorpsiyon işlemi çeşitli adsorbanlala yapılmış ve trans yağ asitleri oluşumu gözlenmemiştir.

Ham kanola yağının farklı adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen yağ asit bileşenleri çizelge 4.23'te verilmiştir. Elde edilen veriler literatürdeki verilerle (çizelge 4.22) karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.22 Kanola Yağının Yağ Asit Bileşimi [59].

Yağ Asidi Türü	**% Değeri**
Palmitik Asit (C16:0)	3-5
Stearik Asit (C18:0)	1-3
Oleik Asit (C18:1)	53-60
Linoleik Asit (C18:2)	19-23
Linolenik Asit (C18:3)	8-12
Eikosenoik Asit (C20:1)	1-2
Erusik Asit (C22:1)	0-2



Şekil 4.20 Ham Kanola Yağının Kromatogram Görüntüsü

Çizelge 4.23 Ham Kanola Yağının Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyonu Sonucu % Yağ Asidi Bileşimi

Yağ Asidi Türü	% Yağ Asidi Bileşimi						
	Ham Kanola Yağı	**Mg-Si Aerojel**	**Ca-Si Aerojel**	**Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)**	**Ca-Mg-Si Aerojel (HK)**	**Bentonit**	**Trisil**
Palmitik Asit (C16:0)	4,83	4,81	4,81	4,76	4,77	4,88	4,81
Stearik Asit (C18:0)	1,66	1,66	1,66	1,62	1,63	1,65	1,64
Oleik Asit (C18:1)	63,25	63,22	63,19	63,29	63,34	63,74	63,33
Linoleik Asit (C18:2)	20,83	20,87	20,89	20,89	20,85	20,99	20,82
Araşidonik Asit (C20:0)	0,55	0,55	0,54	0,55	0,54	0,55	0,55

Çizelge 4.23 Ham Kanola Yağının Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyonu Sonucu % Yağ Asidi Bileşimi (devamı)

Eikosenoik Asit (C20:1)	1,19	1,18	1,18	1,18	1,18	1,19	1,18
Linolenik Asit (C18:3)	7,68	7,71	7,74	7,72	7,69	7,74	7,68

4.4 Peroksit Değeri Analiz Sonuçları

4.4.1 Adsorpsiyon Ham Kanola Yağı Peroksit Değeri Sonuçları

Ham Kanola yağının peroksit değeri çizelge 4.24'te verilmiştir. Ham kanola yağının CMS, Ca-Si aerojel, Mg-Si aerojel, Ca-Mg-Si aerojel (HPK), Ca-Mg-Si aerojel (HK), bentonit ve trisil ve bunların kombinasyonlarının kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler peroksit değerleri Çizelge 4.25, 4.26 verilmiştir.

Çizelge 4.24 Ham Kanola Yağı Peroksit Değeri

	Peroksit Değeri (meq/kg)
Ham Kanola Yağı	6,62

Çizelge 4.25 Farklı Adsorban ve Oranlarının Ham Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Peroksit Değeri (meq/kg)**	**Peroksit değerinde azalma(%)**
CMS	1	6,65	-
CMS	2	6,09	7,93
CMS	3	7,27	-
%75 Ca-Si Aerojel -%25 Mg-Si Aerojel	3	4,30	35,04
%50 Ca-Si Aerojel -%50 Mg-Si Aerojel	3	3,09	53,37
%25 Ca-Si Aerojel -%75 Mg-Si Aerojel	3	4,99	24,66

Çizelge 4.26 Farklı Adsorban ve Oranlarının Ham Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi (devamı)

Ca-Si Aerojel	3	3,74	43,54
Mg-Si Aerojel	3	3,74	43,52
Trisil	1	6,25	5,527
Trisil	2	4,34	34,49
Trisil	3	5,47	17,32
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	8,05	-
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	7,20	-
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	6,87	-
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	19,48	-

Ham kanola yağı peroksit adsorpsiyonu sonuçlarına bakıldığında trisil ve Ca-Si aerojel+ Mg-Si aerojel kombinasyonları peroksit değeri gideriminde iyi sonuçlar vermiştir. Ca-Mg-Si Aerojel (HPK), Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve CMS ise %2 oranında kullanımı hariç diğer oranlarında (%1,3) peroksit değerini artırıcı yönde etki yapmıştır.

Çizelge 4.27 Farklı Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonu Sonrası Ham Kanola Yağından Peroksit Sayısı Giderimi

Adsorban Türü	Adsorban Miktarı %	Peroksit Değeri (meq/kg)	Peroksit değerinde azalma (%)
(%75 Bent-%25 Trisil)	1	4,97	24,92
(%75 Bent-%25 Trisil)	2	2,43	63,34
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,00	Eser
(%75 Bent-%25 CMS)	1	6,19	6,50
(%75 Bent-%25 CMS)	2	6,11	7,67
(%75 Bent-%25 CMS)	3	5,62	15,08
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	5,97	9,81
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	6,21	6,22
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	12,05	-

Aerojellerin bentonit ile kullanıldığı kombinasyonlarda ise peroksit değerlerinde aerojellerin tek başına kullanımına kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. CMS ve trisilin bentonit ile kombinasyonlarının adsorban miktarı arttıkça peroksit gideriminde daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bentonit-trisil kombinasyonunun %3 oranında kullanılmasıyla peroksitin hemen hemen tamamı giderilmiştir. Ticari bir silika olan trisil yağ endüstrisinde yağlardan peroksit giderimi için modifiye edilmiş bir silikadır. Ayrıca yağ endüstrisinde bentonit ve trisil birlikte kullanılmaktadır. Bundan dolayı bu kombinasyonun iyi sonuçlar vermesi beklenmektedir. Daha laboratuvarlarımızda ham ayçiçeği yağının ticari aerojel ND ile yapılan çalışma da %3 oranında kullanımında peroksit değeri artış göstermiştir. Ayrıca ayçiçek yağında %3 oranında kullanılan bentonit-trisil kombinasyonu ise % 93,94 oranında peroksit gidermiştir [75].

4.4.2 Adsorpsiyon Nötralize Kanola Yağı Peroksit Değeri Sonuçları

Çizelge 4,27'de Nötralize kanola yağının peroksit değeri verilmiştir.

Çizelge 4.28 Nötralize Kanola Yağının Peroksit Değeri

	Peroksit Değeri (meq/kg)
Nötralize Kanola Yağı	3,65

Nötralize kanola yağının CMS, Ca-Si aerojel, Mg-Si aerojel, Ca-Mg-Si aerojel (HPK), Ca-Mg-Si aerojel (HK), bentonit ve trisil ve bunların kombinasyonlarının kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler peroksit değerleri çizelge 4.28' de verilmiştir.

Çizelge 4.29 Farklı Adsorban ve Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonunun Nötralize Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Peroksit Değeri (meq/kg)**	**Peroksit değerinde azalma (%)**
CMS	1	15,13	-
CMS	2	15,59	-
CMS	3	12,35	-
(%75 Ca-Si Aerojel - %25 Mg-Si Aerojel)	3	6,77	-
(%50 Ca-Si Aerojel - %50 Mg-Si Aerojel)	3	5,54	-
(%25 Ca-Si Aerojel - %75 Mg-Si Aerojel)	3	7,96	-
Ca-Si Aerojel	3	3,67	-
Mg-Si Aerojel	3	9,92	-
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	11,87	-
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	6,77	-

Çizelge 4.30 Farklı Adsorban ve Adsorbanların Bentonit ile Kombinasyonunun Nötralize Kanola Yağından Peroksit Değeri Giderimi (devamı)

Bentonit	3	18,81	-
Trisil	3	3,32	9,01
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,00	Eser
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	35,03	-
(%75 Bent-%25 CMS)	3	20,99	-

Nötralize kanola yağından peroksit gideriminde ise ham kanola yağında olduğu gibi en iyi sonuçlar bentonit+trisil kombinasyonunda elde edilmiştir. Aerojeller ise nötralize kanola yağında peroksit değerini arttırmıştır.

4.5 Fosfor Analizi Sonuçları

Bir bitkisel yağda fosfor bitki dokusundan kaynaklanan ve genellikle lesitin olarak adlandırılan bir fosfolipit çeşidi olarak mevcuttur. Lesitinler, büyük oranda zamk giderme (degumming) ve nötralizasyon işlemleri sırasında giderilmektedir [12]. Silika adsorbanlar ise yenilebilir yağ rafinasyon endüstrisinde genellikle fosfor ve sabunların giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır [77].

Antoniassi ve ark. yaptıkları bir çalışma da mısır yağından fosfor giderimi amacıyla trisil silika kullanmışlardır ve fosfor gideriminde trisilin etkili bir adsorban olduğu sonucuna varmışlardır [76].

Çizelge 29'da Ham kanola yağındaki fosfor içeriği verilmiştir.

Çizelge 4.31 Ham Kanola Yağı Fosfor İçeriği (ppm)

	Fosfor İçeriği (ppm)
Ham Kanola Yağı	**298**

Çizelge 4.32 Farklı Adsorbanların Ham Kanola Yağının Fosfor İçeriğine Etkisi

Adsorban Türü	Adsorban Miktarı %	Fosfor İçeriği (ppm)	Fosfor Değişimi (%)
Trisil	1	244	8,96
Trisil	2	145	45,90
Trisil	3	144	46,27
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	290	-
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	182	32,09
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	206	23,13
(%75 Bent-%25 Trisil)	1	160	40,30
(%75 Bent-%25 Trisil)	2	177	33,96
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	148	44,78
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	149	44,40
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	225	16,04
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	203	24,25

Ham kanola yağının adsorpsiyonunda, trisil miktarının artması fosfor içeriğinin azalmasında etkili olmuştur. Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) ise %1 oranında etkili olmazken %2 oranında kullanıldığında %32,09'lik bir değişim yapmıştır.Bentonit-trisil, bentonit- Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kombinasyonları kıyaslandığında ise genel olarak bentonit-trisil kombinasyonunun fosfor içeriğinin azalmasında daha etkili olduğu görülmektedir. Çizelge 4.30'daki tüm sonuçlara bakıldığında fosfor içeriğinin azalmasında en iyi sonuç %3 trisil kullanıldığında (%46,27) elde edilmiştir.

4.6 Adsorpsiyon Sonrası Renk Analiz Sonuçları

Yenilebilir yağ endüstrisinde yağların kalitesi onların içerdikleri istenmeyen minor bileşenlerin varlığına ve miktarına bağlıdır. Bu istenmeyen bileşenlerden biri de renk

pigmentleridir. Yağlarda bulunan renk pigmentleri yağların koyu ve bulanık görünmesine neden olurlar.

Yağların fiziksel rafinasyon esnasında kararması fosfor ve demir içeriğinden kaynaklanmakta ve ayrıca renksiz bileşenlerin oksidasyonu veya var olan renk pigmenterinin yüksek sıcaklıkta sabitlenmelerinde de kaynaklanabilir [73,74].

Bu çalışmada asit aktive edilmiş bentonit kullanılmıştır bunun nedeni ise asit aktive edilmiş ağartma topraklarının spesifik yüzey alanlarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin nötral topraklara kıyasla daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır Rossi ve ark. yaptıkları çalışma da asit aktive edilmiş ağartma toprağının palm yağından karoten pigmentinin giderilmesinde daha etkili olduğu sonucu elde edilmiştir [22].

4.6.1.1 Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağında Renk Analizi Sonuçları

Çizelge 31 ’de ham kanola yağının renk analizi verilmiştir.

Çizelge 4.33 Ham Kanola Yağının Renk Analizi

Ham Kanola Yağı	**Kırmızı**	**Sarı**
	3,9	≥70

Ağartma toprağı olarak bilenen ve yağ endüstrisinde sıkça kullanılan bentonitin trisil ve aerojellerle kombinasyonları ve ayrıca trisil ve aerojeller tek başlarına %1-3 oranlarında kullanılmıştır. Renk analizi için Lovibond Tintometer Model: PFX*İ*- 880/L kullanılmış ve sonuçlar çizelge 4.32 ve 4.34 ’te verilmiştir.

Çizelge 4.34 Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağı Renk Analizi

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Kırmızı**	**Sarı**
CMS	1	3,4	≥70
CMS	2	3,2	≥70
CMS	3	3,1	≥70
(%75 Ca-Si Aerojel -%25 Mg-Si Aerojel)	3	3,3	≥70
(%50 Ca-Si Aerojel -%50 Mg-Si Aerojel)	3	3,1	≥70
(%25 Ca-Si Aerojel -%75 Mg-Si Aerojel)	3	3,3	≥70
Ca-Si Aerojel	3	3,5	≥70
Mg-Si Aerojel	3	3,2	≥70
Bentonit	1	2,5	≥70
Bentonit	2	1,3	15
Bentonit	3	1	9,7
Trisil	1	4,1	≥70
Trisil	2	4,1	≥70
Trisil	3	3,9	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	4,4	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	3,4	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	3,4	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	4,1	≥70
(%75 Bent-%25 Trisil)	1	3,1	≥70
(%75 Bent-%25 Trisil)	2	1,8	35
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	1,1	11
(%75 Bent-%25 CMS)	1	3,2	≥70

Çizelge 4.35 Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağı Renk Analizi (devamı)

(%75 Bent-%25 CMS)	2	2,2	≥70
(%75 Bent-%25 CMS)	3	1,4	32
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	3	≥70
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	2	≥70
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	1,8	51,6

Adsopsiyon sonrası ham kanola yağının renk analizi sonucunda en iyi sonuçlar ağartma toprağı olarak da bilinen bentonit ve adsorbanların bentonit ile kombinasyonlarından alınmıştır. Çizelge 4.32'ye göre betonit hariç diğer adsorbanlar tek başlarına kullanıldıklarında sarı renkte herhangi bir değişiklik olmazken bentonit kullanılması ham kanola yağınnın sarı renginin giderilmesinde önemli ölçüde etkili olmuştur. Bu veriler doğrultusunda en iyi sarı renk adsorpsiyon değerleri %3 Bentonit ve %3 bentonit-trisil kombinasyonunda sırasıyla 9,7 ve 11 olarak elde edilmiştir. Buna benzer sonuçlar adsorpsiyon sonrası ham kanola yağının kırmızı renginde de elde edilmiştir. Kırmızı renk gideriminde en iyi sonuçlar %3 Bentonit ve %3 bentonit-trisil ve (%75 Bent-%25Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kombinasyonunda sırasıyla 1, 1,1, 1,8 olarak elde edilmiştir.

4.6.1.2 Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağında Renk Analizi Sonuçları

Çizelge 4.33'de Nötralize kanola yağının lovibond renk analizi sonucu verilmiştir.

Çizelge 4.36 Nötralize Kanola Yağının Renk Analizi

Nötralize Kanola Yağı	**Kırmızı**	**Sarı**
	2,8	≥70

Ham kanola yağı için yapılan renk analizlerinin paralelleri nötralize kanola yağı için de yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.34' te verilmiştir.

Çizelge 4.37 Farklı Adsorbanlar ile Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağı Renk Analizi

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Kırmızı**	**Sarı**
CMS	1	2,4	≥70
CMS	2	2,3	≥70
CMS	3	2,2	≥70
(%75 Ca-Si A.-%25 Mg-Si A.)	3	2,2	≥70
(%50 Ca-Si A -%50 Mg)	3	2	≥70
(%25 Ca-Si A %75 Mg-Si A)	3	2	≥70
Ca-Si Aerojel	3	2,2	≥70
Mg-Si Aerojel	3	2	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	2,2	≥70
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	2	≥70
Bentonit	3	0,5	4,3
Trisil	3	1,6	51
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,4	2,8
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	0,9	5,1
(%75 Bent-%25 CMS)	3	0,7	5,5

Çizelge 4.34'e göre adsorpsiyon sonrası nötralize kanola yağındaki sarı ve kırmızı renk değerlerine bakıldığında ham yağ da olduğu gibi en etkili sonuçlar bentonit ve bentonitin kombinasyonlarından elde edilmiştir. Hem sarı hemde kırmızı renk için en iyi

sonuç % 3 bentonit-trisil kombinasyonundan 0,4 (kırmızı), 2,8 (sarı) olarak elde edilmekle beraber bentonit- aerojel kombinasyonları da bu değerlere yakın sonuçlar vermiştir.

4.7 Adsorpsiyon Sonrası Nötr Yağ Kaybı Değerleri

Nötr yağ kaybı yenilebilir yağ sektöründe önemli sorunlardan biridir. Yağ endüstrisinde kimyasal rafinasyon sırasında oluşan sabunlaşma reaksiyonlarından dolayı çok miktarda nötr yağ kaybı olmaktadır [76]. Fiziksel rafinasyonda ise sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşmediğinden dolayı bu problem ortadan kalkmıştır. Bu çalışmada silika tabanlı adsorbanlar ile ham ve nötralize kanola yağının fiziksel rafinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.35 ve 4.36'da verilmiştir.

4.7.1.1 Adsorpsiyon Sonrası Ham Yağda Nötr Yağ Kaybı Değerleri

Çizelge 4.35'te adsorpsiyon sonrası ham kanola yağının nötr yağ kayıp miktarları ve yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.38 Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Adsorplanan Yağ Miktarı**	**% Nötr Yağ Kaybı**
CMS	1	0,5215	2,6
CMS	2	1,0287	5,1
CMS	3	1,5633	7,8
(%75 Ca-Si Aerojel -%25 Mg-Si Aerojel)	3	2,3144	11,6
(%50 Ca-Si Aerojel -%50 Mg-Si Aerojel)	3	2,0942	10,5
(%25 Ca-Si Aerojel -%75 Mg-Si Aerojel)	3	1,7442	8,7
Ca-Si Aerojel	3	2,3066	11,5

Çizelge 4.39 Adsorpsiyon Sonrası Ham Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları

Mg-Si Aerojel	3	1,6205	8,1
Bentonit	1	0,2063	1,0
Bentonit	2	0,3511	1,8
Bentonit	3	0,5592	2,8
Trisil	1	0,5075	2,5
Trisil	2	0,6591	3,30
Trisil	3	1,3646	6,82
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	0,4813	2,41
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	0,9594	4,80
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	1,6958	8,48
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	1,2053	6,03
(%75 Bent-%25 Trisil)	1	0,3107	1,55
(%75 Bent-%25 Trisil)	2	0,5205	2,60
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,7182	3,59
(%75 Bent-%25 CMS)	1	0,3257	1,63
(%75 Bent-%25 CMS)	2	0,536	2,68
(%75 Bent-%25 CMS)	3	0,8225	4,11
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	1	0,2334	1,17
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	2	0,5487	2,74
(%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	0,8971	4,49

Çizelge 4.35 ‘teki veriler doğrultusunda bütün adsorbanlar için kullanılan adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon sonrası ham kanola yağından nötr yağ kayıparı artmaktadır.

Ca-Si Aerojel ve Mg-Si aerojel kombinasyonlarına bakıldığında kombinasyonda Ca-Si Aerojel miktarı arttıkça nötr yağ kaybı da artmaktadır. Bundan dolayı Ca-Si aerojelin Mg-Si Aerojele kıyasla daha fazla nötr yağ adsorpladığı söylenebilir. Ayrıca en fazla nötr yağ kaybı % 3 Ca-Si Aerojel kulanımında %11.53 olarak bulunmuştur.

4.7.1.2 Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Yağda Nötr Yağ Kaybı Değerleri

Çizelge 4.40 Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları

Adsorban Türü	**Adsorban Miktarı %**	**Adsorplanan Yağ Miktarı**	**% Nötr Yağ Kaybı**
CMS	1	0,4562	2,28
CMS	2	0,8059	4,03
CMS	3	1,2249	6,12
(%75 Ca-Si Aerojel - %25 Mg-Si Aerojel)	3	1,8559	9,28
(%50 Ca-Si Aerojel - %50 Mg-Si Aerojel)	3	1,6605	8,30
(%25 Ca-Si Aerojel - %75 Mg-Si Aerojel)	3	1,4762	7,38
Ca-Si Aerojel	3	2,2231	11,12
Mg-Si Aerojel	3	1,2823	6,41
Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	1,0794	5,40
Ca-Mg-Si Aerojel (HK)	3	0,9312	4,66
Bentonit	3	0,5639	2,82

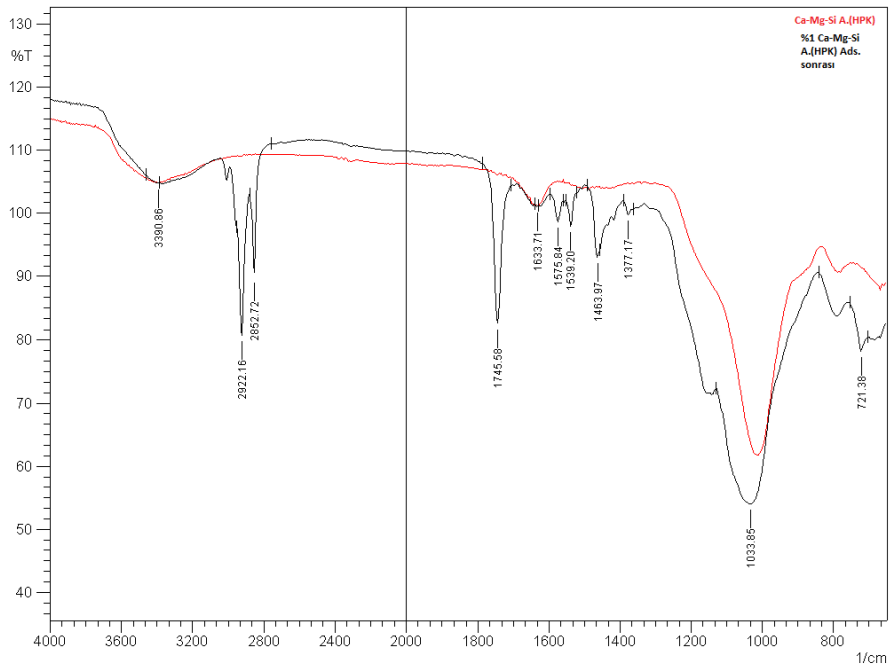
Çizelge 4.41 Adsorpsiyon Sonrası Nötralize Kanola Yağından Adsorplanan Yağ Miktarları ve % Nötr Yağ Kayıpları (devamı)

Trisil	3	1,139	5,70
(%75 Bent-%25 Trisil)	3	0,7958	3,98
%75 Bent-%25 Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)	3	0,8731	4,37
(%75 Bent-%25 CMS)	3	0,8262	4,13

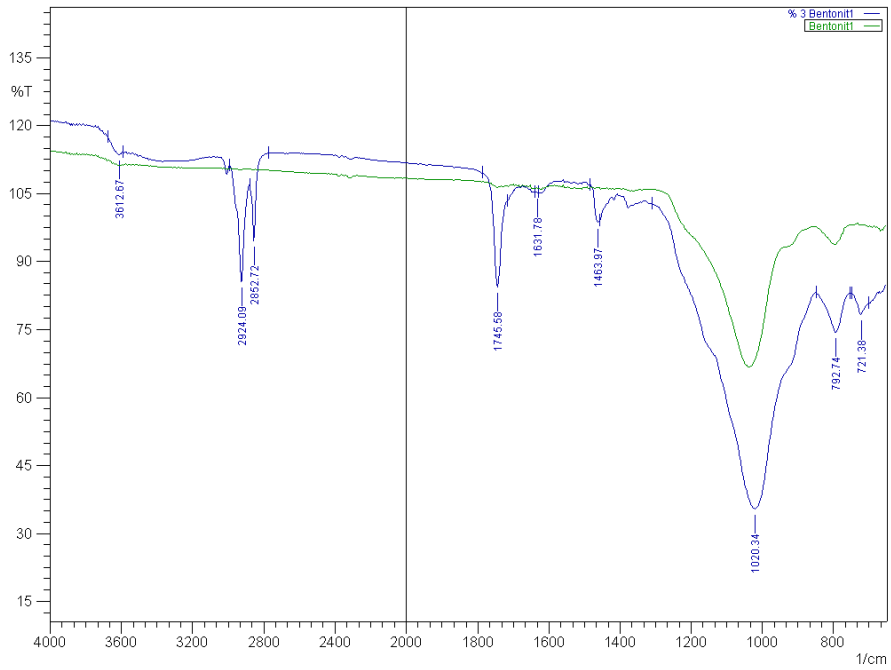
Çizelge 4.36'ya göre adsorpsiyon sonrası ham kanola yağında olduğu gibi nötralize yağda da en fazla nötr yağ kaybına neden olan aerojel % Ca-Si aerojeldir ve yağ kaybı yüzdesi %11,12'dir. Aerojeller arasında % 3 adsorban miktarında en az yağ adsorplayan aerojeller sırasıyla Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve Ca-Mg-Si Aerojel (HPK)'dır ve bunlaarın yüzde yağ kaıp değerleri sırasıyla 4,66 ve % 5,40'dir.

4.8 Adsorpsiyon Sonrası Adsorbanların FTIR Analizleri

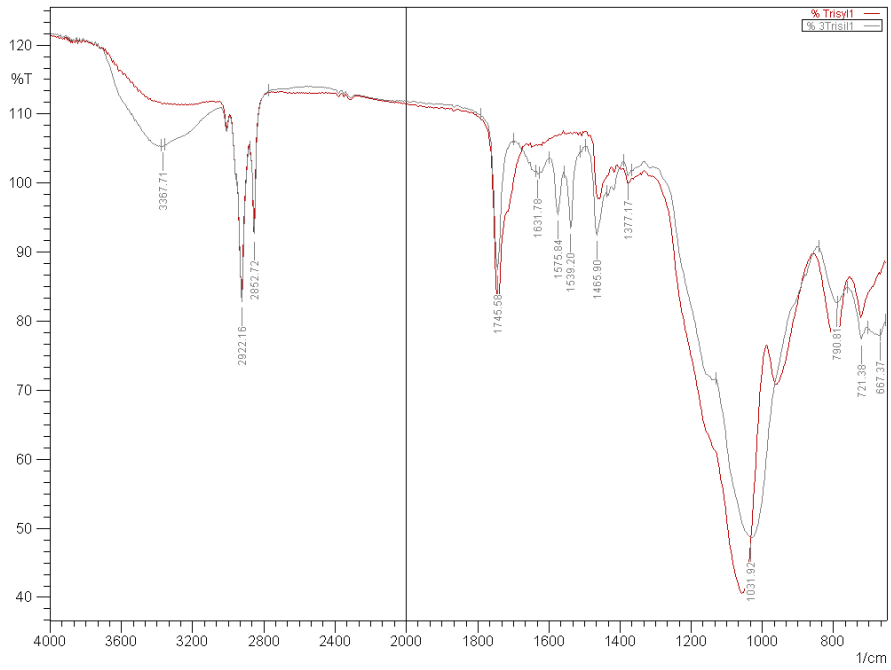
Farklı adsorbanlarla yapılan ham kanola yağı adsorpsiyon çalışmaları sonrası trisil, bentonit ve Ca-Mg-Si aerojel (HPK) adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları şekil 4.20, 4,21 ve 4,22' de verilmiştir.



Şekil 4.21 Ca-Mg-Si aerojel (HPK) için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 4.22 Bentonit için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 4.23 Trisil için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

792 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. 1020'de yoğun olarak görülen pik de Si-OH ve P-O-C + PO_2 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 CH_2 grubunu gösterir.

1743 cm^{-1} C=O bağının bulunduğu noktadır ve adsorplanan yağı göstermektedir [60].

P-O-C ve PO_2 pikleri aerojelin fosfat gruplarını adsorpladığını göstermektedir.

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 [65].

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 + PO_2 grularını gösterir. 794 cm^{-1}'deki pik Si-O-Si grubunu göstermektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ham ve nötralize kanola yağının; ticari silika aerojel, Ca-Si aerojel, Mg-Si aerojel ve Ca-Mg-Si aerojel ile saflaştırılmasının yanı sıra trisil ve bentonit gibi yağ endüstrisinde sıkça kullanılan adsorbanlarla da saflaştırma çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda aerojeller ve ticari adsorbanların ağırlıkça farklı kombinasyonları kullanılarak adsorsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda ise adsorbanların ham ve nötralize kanola yağındaki adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası yağların asit değeri, peroksit değeri, fosfor içeriği, rengi, nötr yağ kaybı belirlenerek karşılaştırmalı olarak adsorpsiyon performansları saptanmıştır. Bu bağlamda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- ❖Ham kanola yağının ticari aerojeller ile 30, 60 , 90 °C ve 10, 20, 30 dakika süre ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonrasında yağ asidi adsorpsiyonunda en uygun sıcaklık 90 °C ve 30 dakika adsorpsiyon süresi olarak bulunmuştur.

- ❖CMS aerojelin adsorpsiyon performansına bakıldığında ticari aerojeller içerisinde en uygun malzeme olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon süresi arttıkça ticari aeraerojeller içerisinde sadece CMS'in yağ asidi adsorpsiyon verimliliği artmış diğerlerinde kayda değer bir değişiklik görülmemiştir.
- ❖Ticari aerojeller içerisinde gözenek çaplarının asit gidermede önemli bir parametre olduğu görülmüştür. 10 nm gözenek genişliği olan aerojelin daha iyi adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

❖Laboratuvarımızda üretilen Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) tek başına kullanıldığında (%3) 90 °C ve 30 dk ham kanola yağının yağ asitlerini % 54,39 oranında gidermiştir.

❖Ca-Mg-Si aerojel tek başına ham kanola yağından yağ asidi gideriminde bentonit kombinasyonuna kıyasla daha iyi sonuç vermiştir.

❖Adsorpsiyon sonrasında ham kanola yağının yağ asit içeriğine bakıldığında geleneksel rafinasyon işlemlerinde meydana gelen trans serbest yağ asitlerine rastlanmamıştır.

❖Ham yağın asit giderimine benzer sonuçlar nötralize yağda da elde edilmiştir. Ham yağda olduğu gibi yağ asidi adsorplamada %3 oranında kullanılan Ca-Mg-Si aerojel (HPK) en iyi sonucu vermiştir.

❖Ham yağda peroksit gideriminde Ca-Mg-Si Aerojel (HPK), Ca-Mg-Si Aerojel (HK) ve CMS aerojeller tek başlarına kullanıldıklarında yağda peroksit değerini artırıcı etki yapmıştır. Bentonit ile kombinasyonlarında ise bu etki ortadan kalkmıştır. Ca-Si ve Mg-Si aerojellerin peroksit gideriminde ise daha iyi sonuçlar gözlemlenmiştir. Ham yağdan peroksit gideriminde en iyi etkiyi ise %3 oranında kullanılan bentonit-trisil karışımı vermiştir. Bentonit-trisil karışımı yağdaki peroksit değerini hemen hemen sıfıra indirmiştir.

❖Ham kanola yağında adsorpsiyon sonrasında fosfor içerikleri incelediğinde en iyi fosfor adsorplama kapasitesine sahip olan adsorbanın %3 oranında kullanılan trisil olduğu %46,27 oranında fosfor adsorpladığı belirlenmiştir. Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) ise %1 oranında etkili olmazken %2 oranında kullanıldığında %32,09'lik bir değişim yapmıştır.

❖Ham kanola yağından sarı renk gideriminde en etkili sonuçlar %3 Bentonit ve %3 bentonit-trisil kombinasyonunda sırasıyla 9, 7 ve 11 olarak elde edilmiştir. Buna benzer sonuçlar adsorpsiyon sonrası ham kanola yağının kırmızı renginde de elde edilmiştir. Kırmızı renk gideriminde en iyi sonuçlar %3 Bentonit ve %3 bentonit-trisil ve (%75 Bent-%25Ca-Mg-Si Aerojel (HPK) kombinasyonunda sırasıyla 1, 1,1, 1,8 olarak bulunmuştur.

❖ Adsorpsiyon sonrasında ham kanola yağı ve nötralize kanola yağı nötr yağ kayıpları değerlerine bakıldığında tüm aerojeller için % 2-8 arasında nötr yağ

kayıpları meydana gelmiştir. Aerojel miktarı arttıkça nötr yağ kayıpları artmıştır. Bentonitin CMS, trisil ve Ca-Mg-Si aerojel (HPK) ile kombinasyonlarında nötr yağ kayıpları birbirine çok yakın değerlerdedir.

ÖNERİLER

1. Püskürtmeli kurutulan adsorbanların yağ asitlerini daha iyi giderdiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle Ca-Si aerojel ve Mg-Si aerojel'ler püskürtmeli kururtucuda kurutularak yağ asidi gidermedeki etkinliği tekrar incelenmelidir.

2. Aerogel ile yağdaki ağır metallerin adsorpsiyon performansı incelenebilir.

3. Aerojellerin modifikasyonları ile peroksit adsorpsiyonundaki performansı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Twumasi Afriyie, E., (2013). “Preparation and Evaluation of New Nanoporous Silica Materials for Molecular Filtration and for Core Materials in Vacuum Insulation Panels”.

[2] Du, X., Wang, C., Li, T., ve Chen, M., (2009). “Studies on the performances of silica aerogel electrodes for the application of supercapacitor”, Ionics, 15(5): 561-565.

[3] Liu, H., Sha, W., Cooper, A. T., ve Fan, M., (2009). “Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 347(1):38-44.

[4] Dorcheh, A. S., ve Abbasi, M. H., (2008)., “Silica aerogel; synthesis, properties and characterization”, Journal of materials processing technology, 199(1):10-26.

[5] Caputo, G., De Marco, I.,ve Reverchon, E. (2010)., ”Silica aerogel–metal composites produced by supercritical adsorption”, The Journal of Supercritical Fluids, 54(2):243-249.

[6] Štandeker, S., A., Veronovski, Z., Novak, Ž., Knez, (2011).,’’ Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions’’, Desalination 269:223–230.

[7] Cui S., Cheng W., Shen X., Fan M., Russel A., Wu ZW ve Yi XB., (2011).,’’ Mesoporous amine-modified SO2 aerogel: a potantial CO2 sorbent’’, Energy Environmental Science:4 2070-2074:10.1039.

[8] Štandeker, S., Novak, Z., ve Knez, Ž., (2007)., “Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels”, Journal of colloid and interface science, 310(2):362-368.

[9] Morgan, D. A., (1942) ., ”Smoke, fire, and flash points of cottonseed, peanut, and other vegetable oils” Journal of the American Oil Chemists' Society, 19(11):193-198.

[10] Jung, M. Y., Yoon, S. H., ve Min, D. B. (1989)., “Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil”, Journal of the American Oil Chemists Society, 66(1):118-120.

[11] Theng, B. K. G., (1974).,“The chemistry of clay-organic reactions”, The Chemistry of Clay-Organic Reactions.

[12] Hamm, W., Hamilton, R. J., ve Calliauw, G. (Eds.)., (2000)., ”Edible oil processing” Sheffield: Sheffield Academic Press, 234.

[13] Ghazani, S. M., ve Marangoni, A. G., (2013)., ”Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review”, Journal of the American Oil Chemists' Society, 90(7):923-932.

[14] Bailey, A. E., ve Hui, Y. H., (1996)., ”Industrial oil and fat products”, Bailey's industrial oil and fat products.

[15] Wanasundara, P. K. J. P. D., ve Shahidi, F., (2005)., “Antioxidants: science, technology, and applications” Bailey's Industrial Oil and Fat Products.

[16] Miyashita, K., ve Takagi, T. (1986)., “Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. Journal of the American Oil Chemists’ Society,63(10):1380-1384.

[17] Mag, T. K. (1983)., “Canola oil processing in Canada. Journal of the American Oil Chemists’ Society” 60(2):380-384.

[18] Puchades, R., Suescun, A., ve Maquieira, A. (1994)., “Determination of free fatty acids in foods by flow injection”, Journal of the Science of Food and Agriculture,66(4):473-478.

[19] Yemişçioğlu, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S., ve Sönmez, A. E. (2013).,”Bitkisel Yağ Rafinasyon Artıklarının Değerlendirilmesi. Gıda Dergisi,38(6).

[20] Demir, E., ve Yalçin, H. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler.

[21] Nock, A., (1996)., “Silica adsorbents for edible oil processing and environmental benefits. In Environmental issues facing the edible oil industry”, Proceedings of a conference organised by the SCI Oils & Fats Group in London, UK. PJ Barnes & Associates, Bridgwater, 57-70.

[22] Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., ve Stanga, F., (2003)., “The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining” Food Chemistry, 82(2):291-296.

[23] Johnston, J. H., McFarlane, A. J., Borrmann, T., ve Moraes, J. (2004)., “Nano-structured silicas and silicates—new materials and their applications in paper”, Current Applied Physics, 4(2):411-414.

[24] Wang, Q., Zhang, J. P., Smith, T. R., Hurst, W. E., & Sulpizio, T. (2005)., “An electrokinetic study on a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 44(2):110-116.

[25] Demiröz, E., & Kılıçgil, H., (2007)., Biyokütleden silikat adsorbanları eldesi ve kullanım alanları. Bitirme Projesi.

[26] Zhang, J. P., Wang, Q., Smith, T. R., Hurst, W. E., ve Sulpizio, T., (2005)., Endotoxin removal using a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate. Biotechnology progress, 21(4):1220-1225.

[27] Akat'eva, L. V., Gladun, V. D., ve Khol'kin, A. I. (2011). Use of extractants in the synthesis of calcium silicates and calcium silicate-based materials.Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 45(5), 702-712.

[28] Ghods, B., Rezaei, M., ve Meshkani, F. (2016)., "Synthesis of nanostructured magnesium silicate with high surface area and mesoporous structure", Ceramics International, 42(6):6883-6890.

[29] Zhu, J., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., ve Wilkie, C. A. (2001)., "Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites", Chemistry of Materials, 13(10):3774-3780.

[30] Suda, S. I., Tashiro, T., ve Umegaki, T., (1999)., "Synthesis of MgO–SiO_2 and CaO–SiO 2 amorphous powder by sol–gel process and ion exchange", Journal of non-crystalline solids, 255(2):178-184.

[31] Nguyen, D., Zondanos, H. S., Farrugia, J. M., Serelis, A. K., Such, C. H., ve Hawkett, B. S. (2008)., "Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers. Langmuir," 24(5):2140-2150.

[32] Kobayashi, T., (1996)., "Pigment dispersion in water-reducible paints. Progress in organic coatings", 28(2):79-87.

[33] Wang, M., Deb, S., ve Bonfield, W., (2000)., "Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: processing and characterization", Materials Letters,44(2):119-124.

[34] Yang, Y., Zhuang, Y., He, Y., Bai, B., & Wang, X., (2010)., "Fine tuning of the dimensionality of zinc silicate nanostructures and their application as highly efficient absorbents for toxic metal ions", Nano Research, 3(8):581-593.

[35] Murray, H. H., (1999)., "Applied clay mineralogy today and tomorrow", Clay minerals, 34(1):39-39.

[36] Carraher, C. E. (2005)., "General topics: silica aerogels—properties and uses", Polymer News, 30(12):386-388.

[37] Schultz, J. M., Jensen, K. I., ve Kristiansen, F. H., (2005)., "Super insulating aerogel glazing", Solar energy materials and solar cells, 89(2):275-285.

[38] Du, X., Wang, C., Li, T., & Chen, M., (2009)., "Studies on the performances of silica aerogel electrodes for the application of supercapacitor." Ionics, 15(5):561-565.

[39] Liu, H., Sha, W., Cooper, A. T., ve Fan, M., (2009)., "Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 347(1):38-44.

[40] Gurav, J. L., Rao, A. V., Rao, A. P., Nadargi, D. Y., ve Bhagat, S. D., (2009)., "Physical properties of sodium silicate based silica aerogels prepared by single step sol–gel process dried at ambient pressure" Journal of Alloys and Compounds, 476(1):397-402.

[41] Leventis, N., Sotiriou-Leventis, C., Zhang, G., ve Rawashdeh, A. M. M., (2002)., "Nanoengineering strong silica aerogels. Nano letters", 2(9):957-960.

[42] Dorcheh, A. S., ve Abbasi, M. H., (2008)., "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", Journal of materials processing technology, 199(1):10-26.

[43] Maleki, H., Durães, L., ve Portugal, A., (2014)., "An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies", Journal of Non-Crystalline Solids, 385:55-74.

[44] Wang, J., Zhang, Y., Wei, Y., ve Zhang, X., (2015)., "Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solvent-exchange-free ambient pressure drying process", Microporous and Mesoporous Materials, 218:192-198.

[45] He, S., Huang, D., Bi, H., Li, Z., Yang, H., ve Cheng, X., (2015)., "Synthesis and characterization of silica aerogels dried under ambient pressure bed on water glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 410:58-64.

[46] Gil, B., Kim, M., Kim, J. H., ve Yoon, S. H., (2014)., "Comparative study of soybean oil refining using rice hull silicate and commercial adsorbents", Food Science and Biotechnology, 23(4):1025-1028.

[47] Sabah, E., ve Çelik, M. S., (2005)., "Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, 82(12):911-916.

[48] Özgül-Yücel, S., Tolay, M., Erdaĝ, S., ve Türkay, S. (2004)., "Magnesium silicate synthesis from rice hull ash", Journal of the American Oil Chemists' Society,81(6):619-620.

[49] Bentonitin Özellikleri, http://www.amcol.com/pdf/ Social Responsibility / Bentonite Miningand Reclamation.pdf, 09.03.2016

[50] Trisil Özellikleri, http://www.iomsa.org/conv/7Huddleston.pdf , 09.03.2016

[51] 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.

[52] Sınai Kimya Çalışma Yönergeleri, (1990). İtü Kimya-Metalurji Fakültesi.

[53] Gıda Analizleri, http://forum.gidagundemi.com/peroksit-sayisi-tayini-, 09.03.2016

[54] K. Omori(1971), Am. Mineral., 56, 1607–1616.

[55] B. Engin, H. Demirtas and M. Eken(2006), Radiat. Phys. Chem., 75, 268–277.

[56] F.A. Miller and C.H. Wilkins(1952), Anal. Chem., 24, (8) 1253–1294.

[57] Choudhary, R., Koppala, S., ve Swamiappan, S., (2015)., "Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis",Journal of Asian Ceramic Societies, 3(2): 173-177.

[58] Liou, T. H., ve Yang, C. C., (2011)., "Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash", Materials Science and Engineering: B, 176(7): 521-529.

[59] Mag, T. K. (1990)., "Further processing of canola and rapeseed oils", In Canola and Rapeseed Springer US, 251-276.

[60] 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.

[61] Yates, R. A., ve Caldwell, J. D., (1992).," Adsorptive capacity of active filter aids for used cooking oil", Journal of the American Oil Chemists Society, 69(9): 894-897.

[62] Brown, H. G., ve Snyder, H. E., (1989)., "Factors influencing phospholipid adsorption on silica from soybean oil miscella", Journal of the American Oil Chemists Society, 66(3):353-355.

[63] Erricson, D. R., (1990)., "Silica Refining. Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices: World Conference Proceedings", The American Oil Chemists Society, 191-200.

[64] Nock, Evans, C. D., Cooney, P. M., Scholfteld, C. R. ve Dutton, H. J., (1954)., J. Amei: Oil Chem. Soc., 31:295.

[65] Özcan, A. S., (2010)., ''Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun (II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği'', BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 12(2):85-97.

[66] Chapkin RS., (2000)., "Reappraisal of the essential fatty acids. In: Chow CK (ed) Fatty acids in foods and their health implications. Marcel Dekker, New York, 557–568.

[67] Canola Council of Canada (accessed May 2011) Canola oil nutritional properties. http://www.canolacouncil.org/health_nutri tional.aspx

[68] Ghazani, S. M., García-Llatas, G., ve Marangoni, A. G. (2013)., "Minor constituents in canola oil processed by traditional and minimal refining methods", Journal of the American Oil Chemists' Society, 90(5):743-756.

[69] Verhe R, Verleyen T, Van Hoed V, DE Greyt W., (2006)., "Influence of refining of vegetable oils on minor components", J Oil Palm Res, 4:168–179.

[70] Lambelet P., Grandgirard A., Gregoire S., Juaned P, Sebedio J, Bertoli C., (2003)., "Formation of modified fatty acids and oxyphytosterols during refining of low erucic acid rapeseed oil", J Agric Food Chem, 16:4284–4290.

[71] C ˇ molik J., Pokorny J., Dolezalb M., Svobodac Z., (2007)., "Geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids in physically refined rapeseed oil during plant-scale deodorization. Eur J Lipid Sci Technol, 109:656–662.

[72] Wang, X., Wang, T., ve Johnson, L. A., (2002)., "Composition and sensory qualities of minimum-refined soybean oils", Journal of the American Oil Chemists' Society, 79(12):1207-1214.

[73] Jawad, I. M., Kochhar, S. P., ve Hudson, B. J. F., (1983)., “Quality characteristics of physically refined soyabean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature”, International Journal of Food Science & Technology, 18(3):353-360.

[74] Cleenewerck, B., ve Dijkstra, A. J., (1992)., “The total degumming process–theory and industrial application in refining and hydrogenation”, Lipid/Fett, 94(8):317-322.

[75] Çolak, D., (2015), Nanogözenekli Aerojel ile Ayçiçek Yağından Bazı Safsızlıkların Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[76] Antoniassi, R., Esteves, W., & de Almeida Meirelles, A. J., (1998)., “Pretreatment of corn oil for physical refining” Journal of the American Oil Chemists' Society, 75(10):1411-1415.

[77] Parker, P. M., (1994)., “Innovations in refining technology: Silica adsorbents for edible oil”, Oils Fats Int, 10:24-27.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Tülay Merve TEMEL

Doğum Tarihi ve Yeri :14/06/1991-OSMANİYE

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :tlymrvtml@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Ünivesitesi	2014
Lise	Sayısal	Çeaş Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2015	Svenska Aerogel AB	Stajyer
2014	Sanovel İlaç Sanayi	Stajyer
2012	Novartis İlaç Sanayi	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1.Temel, T., M., Yücel, S., Elalmış, Y., Karakuzu, B., Production and Characterization of Silica Aerogels from Rice Hull Ash Silica, Chemical Technologies and Chemical Engineering Conference, İstanbul (2014).

2.Yücel, S., Aydin-Sinirlioglu, Z., Karakuzu, B., Temel, T.M., Ozarslan, A.C., (2015). ”Production, Characterization and Bioactivity of 46S6 Bioactive Glass from Rice Hull Ash Silica”, Advanced Materials Resarch, Vols 1020-1021, pp 857-861.

3.Terzioglu, P., Yücel, S., Karakuzu, B., Temel, T. M., Metin, M., “Nanoparticles for Encapsulation of Essential Oils”, 13th EuroFed Lipid Conference, p. 366, Florence, İtalya ,2015.

4.Karakuzu, B., Temel, T. M., Metin, M., Terzioglu, P., Yücel, S., “Adsorption of Heavy Metals in Sunflower Oil with Metal Doped Nanoporous Silica”, 13th EuroFed Lipid Conference, p. 411, Florence, İtalya, 2015.

5.Karakuzu, B., Temel, T. M., Yücel, S.,”Ham Pamuk Yağının Saflaştırılmasında Nano Gözenekli Silika Kullanılması”, YABİTED 2. Bitkisel Yağ Bilim Kongresi, Tekirdağ, 2015.

6.Temel, T. M., Karakuzu, B., Yücel, S., Terzioglu, P., ”Metal Katkılı Silikaların Kanola Yağının Rafinasyonunda Kullanılması”, YABİTED 2. Bitkisel Yağ Bilim Kongresi, Tekirdağ,2015

7.Yücel, S., Çolak, D., Temel, T. M., Karakuzu, B., ”Nano gözenekli Silika Sentezi ve Ayçiçek Yağının Saflaştırılmasında Kullanılması”, YABİTED 2. Bitkisel Yağ Bilim Kongresi, Tekirdağ,2015.

Proje

1. Pirinç Kabuğu Silikasından Yapay Kemik Olarak Kullanılabilecek Biyoaktif Camların Üretimi Ve Osteosit Hücreleri Üzerine Etkisi,TÜBİTAK 3001,Proje numarası 213M647

2. Nanogözenekli Aerojellerin Biyosilika Kullanılarak Farklı pH, Asit, Yaşlandırma Koşullarında Üretimi ve Ayçiçek Yağında Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi,YTÜ-BAP,KAP, Proje numarası Proje numarası 2015-07-04-KAP05

3. Metal Katkılı Yeni Bir Adsorban Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi, TÜBİTAK 1005, Proje numarası 115M469