

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ADSORBAN OLARAK AMBERLYST A21 KULLANILARAK  
AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN ADSORPSİYONUNUN  
İNCELENMESİ**

**ELİF TÜMKOR**

**KOCAELİ 2018**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ADSORBAN OLARAK AMBERLYST A21 KULLANILARAK**  
**AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN**  
**ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**ELİF TÜMKOR**

**Doç.Dr. Oğuzhan İLGEN**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**  
**Prof.Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**  
**Doç.Dr Dilek ANGIN**  
**Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi**


**Tezin Savunulduğu Tarih: 06.07.2018**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bitkisel atık yağların çevreye verdikleri zararların giderilmesinde, petrol türevli enerji kaynakların giderek azalması ile yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç göz önüne alındığında atık yağların bertarafı çevre sağlığı ve ülke ekonomisi açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın başlangıcından sonuna kadar her türlü desteği sağlayan, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla faydalı olabilmek adına yardımlarını esirgemeyen, danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getirdiğinden emin olduğum değerli Hocam Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e teşekkürü bir borç biliyorum ve şükranlarımı sunuyorum.

Her ne kadar teşekkür etsem de teşekkürlerin az kalacağını bildiğim, tez çalışmamın başından sonuna kadar gerek ofiste, gerek özel hayatta her türlü kolaylığı sağlayan, hayatımın her noktasında maddi manevi yardımlarını esirgemeyen, çok değerli büyüğüm Sayın Mehmet Atila KURAMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Teşekkürlerin az kalacağı aile üyelerimden, benim için her fedakârlığa göğüs geren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, annem Gülay BULUT'a, değerli babam Şahin BULUT'a değerli ikinci annem Ayşe YILDIRIM'a ve değerli kardeşlerim Eren YILDIRIM ve Ediz Yankı YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayata birlikte gözümü açtığım, gerek tez boyunca gerek ömrüm boyunca sabrını, sevgisini ve bana olan inancını üzerimde hissettiğim, hayat boyu en büyük destekçim, kardeşim Merve BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Aradaki birçok engele rağmen hiçbirini hissettirmeden, yardımına ihtiyaç duyduğum her an önceliği bana ayıran, desteğini, yardımlarını, inancını, saygısını ve sevgisini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli eşim Ömer Faruk TÜMKOR'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz -2018

Elif TÜMKOR

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	4
1.1. Yağ Asitleri .....	4
1.1.1. Doymuş yağ asitleri.....	4
1.1.2. Doymamış yağ asitleri .....	5
1.2. Bitkisel Atık Yağlar .....	8
1.2.1. Bitkisel atık yağların çevresel etkileri .....	9
1.2.2. Bitkisel atık yağ yönetmeliği ve bertaraf yöntemleri.....	9
1.2.3. Biyodizel üretimi .....	10
1.3. Adsorpsiyon .....	13
1.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler .....	14
1.3.2. Adsorpsiyon izotermi .....	15
1.3.2.1 Langmuir izotermi .....	15
1.3.2.2. Freundlich izotermi .....	17
1.3.2.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli.....	18
1.3.2.4. Tempkin izotermi .....	19
1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği .....	20
1.3.3.1. Yalancı birinci derece kinetik model .....	20
1.3.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	21
1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	21
1.4. Temel Endüstriyel Adsorban Türleri .....	22
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	27
3. MATERYAL VE METOT .....	33
3.1. Materyal .....	33

3.2. Metot .....	34
3.2.1. Çözelti hazırlama .....	34
3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri .....	34
3.2.3. Analiz ve hesaplamalar .....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	38
4.1. Adsorpsiyon Zamanı ve Sıcaklığın Etkisi .....	38
4.2. Adsorban Miktarının Etkisi .....	40
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	40
4.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	45
4.5. Termodinamik İnceleme .....	48
4.6. Desorpsiyon Çalışması .....	50
4.7. Gerçek Yağ İle Adsorpsiyon Çalışması .....	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	52
KAYNAKLAR .....	54
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	61

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Yağ asidinin genel yapısı .....	4
Şekil 1.2.	Doymuş yağ asitleri .....	5
Şekil 1.3.	Doymamış yağ asitleri .....	5
Şekil 1.4.	Doymamış yağ asitlerinde cis-trans-izomerler .....	7
Şekil 1.5.	Oleik asidin cis-formu.....	7
Şekil 1.6.	Oleik asidin yapı formülleri .....	7
Şekil 1.7.	Kızartma sırasında zamanla yağdaki fiziksel ve kimyasal değişimler .....	8
Şekil 1.8.	Trigliserit ve alkolden biyodizel eldesi.....	11
Şekil 1.9.	Sabunlaşma reaksiyonu.....	12
Şekil 1.10.	Langmuir izoterm modeli .....	16
Şekil 1.11.	Polistiren boncuk genişletilmiş görünümü.....	25
Şekil 3.1.	Deney Düzeneği.....	37
Şekil 4.1.	%15 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 4.2.	%20 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.3.	%25 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.4.	Dengede sıcaklık ve adsorban miktarının etkisi .....	40
Şekil 4.5.	Oleik asidin 30 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği .....	41
Şekil 4.6.	Oleik asidin 50 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği .....	41
Şekil 4.7.	Oleik asidin 70 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği .....	42
Şekil 4.8.	Oleik asidin 30 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği .....	42
Şekil 4.9.	Oleik asidin 50 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği .....	43
Şekil 4.10.	Oleik asidin 70 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği .....	43
Şekil 4.11.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	45
Şekil 4.12.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi .....	45
Şekil 4.13.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	46
Şekil 4.14.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Tempkin izotermi .....	46
Şekil 4.15.	Termodinamik dağılım katsayısının (K) hesaplanması .....	49
Şekil 4.16.	Oleik asidin adsorpsiyonunun Van’t Hoff çizimi .....	49

Şekil 4.17. Gerçek atık yağ ve model atık yağ çözeltilerinden adsorplanan oleik asit miktarları ..... 51



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Doymamış yağ asitleri .....	6
Tablo 1.2.	Kimyasal yöntem ile biyodizel üretimi.....	11
Tablo 1.3.	Adsorpsiyon izoterm modelleri .....	19
Tablo 2.1.	Yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar .....	31
Tablo 3.1.	Amberlyst A21'in özellikleri.....	33
Tablo 4.1.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	44
Tablo 4.2.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.....	48
Tablo 4.3.	Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	50



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	: Dubinin – Radushkevich izoterm sabiti, ( $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ )
$B_T$	: Tempkin izoterm sabiti
$C_0$	: Başlangıç derişimi, (mg/g)
C	: Karışım içindeki oleik asit konsantrasyonu, (mg/g)
$C_{\text{ads}}$	: Denge anında adsorplanan maddenin konsantrasyonu, (mg/l),
$C_e$	: Denge anında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu, (mg/l)
$C_{\text{KOH}}$	: Titrasyonda kullanılan KOH konsantrasyonu, (mol/l)
$C_t$	: Herhangi bir anındaki çözeltideki oleik asit miktarı, (mg/g)
E	: Serbest enerji, (kJ/mol)
$k_F$	: Freundlich izoterm sabiti
$k_1$	: Lagergren birinci derece adsorpsiyon hız sabiti, ( $\text{dk}^{-1}$ )
$k_2$	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)
$K_L$	: Langmuir izoterm sabiti
$K_T$	: Tempkin izotermi denge bağlanma sabiti, (l/g)
M	: Karışımın kütlesi, (g)
$M_{\text{ads}}$	: Kullanılan adsorbanın kütlesi, (g)
$M_{\text{AOA}}$	: Oleik asit molekül ağırlığı, (g/mol)
$m_N$	: Numune ağırlığı, (g)
n	: Freundlich izoterm sabiti
N	: Normal, (g/l)
q	: Adsorbanın gramı başına adsorplanan oleik asit miktarı, (mg/g)
$q_e$	: Adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{e\text{-exp}}$	: Deneysel $q_e$ değeri, (mg./g)
$q_{e\text{-teo}}$	: Teorik olarak hesaplanan $q_e$ değeri, (mg/g)
$q_s$	: Teorik izoterm doyma kapasitesi, (mg/g)
qt	: Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarı, (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti, ( $8,314 \text{ J} / \text{mol/K}$ )
t	: Zaman, (dk)
T	: Sıcaklık, ( $^{\circ}\text{C}$ , $^{\circ}\text{K}$ )
$V_{\text{çöz}}$	: Kullanılan çözelti miktarı, (ml)
$V_{\text{KOH}}$	: KOH sarfiyatı, (ml)
$V_n$	: Titre edilen numune miktarı, (ml)
W	: Adsorban kütlesi, (g)
$\Delta G$	: Gibbs serbest enerji değışimi, (kJ/mol)
$\Delta H$	: Entalpi değışimi, (kJ/mol)
$\Delta S$	: Entropi değışimi, (kJ/mol K)

### Kısaltmalar

OA : Oleik Asit

## ADSORBAN OLARAK AMBERLYST A21 KULLANILARAK AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

### ÖZET

Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen çalışmada oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinden Amberlyst A21 kullanılarak oleik asitin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorban oranlarında gerçekleştirilen çalışmada temas süresi, sıcaklık ve adsorban oranlarının oleik asit adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermleri yardımı ile analiz edildi. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygunluğu incelendi. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri incelenerek  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  değerleri belirlendi. Adsorpsiyonun sıcaklık ve adsorban miktarı ile artış gösterdiği görüldü. %20 adsorban oranında 30 °C sıcaklıkta 480 dk denge zamanında desorpsiyon çalışması yapılarak adsorplanan oleik asidin %77.20'si desorplandı. Başlangıçta çözeltideki oranı %3.25 olan yağ asidi miktarı adsorpsiyon sonunda %1.65'e düşürüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Amberlit A21, Ayçiçek Yağı, Oleik Asit.

## **INVESTIGATION OF ADSORPTION OF OLEIC ACID FROM SUNFLOWER OIL BY USING AMBERLYST 21 AS AN ADSORBENT**

### **ABSTRACT**

In the laboratory study, oleic acid was adsorbed using Amberlyst A21 from oleic acid-sunflower oil solution. The effects of temperature, contact time and adsorbent ratios on oleic acid adsorption were investigated. The obtained results were analyzed by using Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Tempkin isotherms. The suitability of adsorption kinetics to pseudo first order and pseudo second order kinetics models was investigated. The adsorption is thermodynamically examined to determine  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ . It was observed that it increased with adsorption temperature and adsorbent amount. At adsorption amount of 20%, adsorbed oleic acid was desorbed 77.20% at temperature of 30 °C and after 480 minutes of equilibrium time. Initially, the amount of fatty acid in the solution, which was 3.25%, was reduced to 1.65% after adsorption.

**Keywords:** Adsorption, Amberlyst A21, Sunflower Oil, Oleic Acid.

## GİRİŞ

Atık pişirme yağı yemek pişirmeden elde edilen kullanılmış bitkisel yağları ifade eder. Yiyeceklerin hazırlanması için tekrarlanan kızartma, yenilebilir bitkisel yağın, yüksek serbest yağ asidi içeriğinden dolayı artık tüketime uygun olmadığını ortaya çıkarmaktadır. Atık yağlar su ve toprak kirliliği, insan sağlığı kaygısı ve su ekosistemindeki bozulma gibi birçok probleme yol açmaktadır. Bu nedenle bertaraf etmek ve çevreye zarar vermek yerine, biyodizel için etkin ve uygun maliyetli bir besleme stoğu olarak kullanılabilir. Ayrıca, su sistemlerinde boşaltılan yüksek asit değerine sahip hayvansal yağlar, yüksek kirletici potansiyeli nedeniyle çevresel kaygılara maruz kalmaktadır ve atık su arıtma tesislerinin arıtılması için bir sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle, düşük kalitedeki lipit bakımından zengin kaynakların mezbahalardan ticari kalite biyodizele dönüştürülmesi, çevre sorunlarının en aza indirilmesi için enerjik mücadelenin yerine getirilmesine yardımcı olabilecek bir fırsat stratejisidir. Toplanan bitkisel atık yağlar ayrıca, sabun üretiminde ve katkı maddesi hazırlamak için de kullanılabilir. Birçok araştırmacının, kullanılmış bitkisel yağları biyodizele dönüştürdüğü yapılan çalışmalarda görülmektedir. Bitkisel yağ, gliserol ve yağ asitleri esterlerinden oluşan doymuş hidrokarbonlar (trigliseritler) içermektedir. Bazı yerlerde, lokantalardan alınan kullanılmış bitkisel yağlar, sokak satıcıları tarafından yiyeceklerini kızartmak için yeniden kullanılmaktadır. Atık bitkisel yağ kullanımı, biyodizel üretmek için kullanılan diğer mahsullere ve gıda ile rekabete olan ihtiyacı azaltmaktadır. Kullanılmış bitkisel yağlar rafine ve ham bitkisel yağlarından farklı özelliklere sahiptirler. Atık bitkisel yağların kimyasal ve fiziksel özellikleri, kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak meydana gelen bazı değişikliklerden (örneğin hidroliz, oksidasyon, polimerizasyon) dolayı, taze yağdan farklıdır.

21. yüzyıl enerji sürdürülebilirliği, çevre sorunları ve artan akaryakıt fiyatları gibi birçok sorunla karşı karşıyadır. Konvansiyonel yakıtlar, kükürt dioksit, karbondioksit, partikül madde ve diğer gazların emisyonları hava kirliliği için bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tehdit, alternatif yakıtlarda ve yenilenebilir enerji kaynağındaki araştırmaların artmasıyla sonuçlanmıştır.

Ayrıca, dünyanın enerji tüketimi giderek artmakta, bu da yakıt kaynaklarının azalmasına neden olmaktadır. Dünya çapında ulaştırma sektörü, özellikle son on yılda yakıt tüketiminin toplamın %61,5'ine ulaşmasını önemli ölçüde arttırmıştır. Yapılan araştırmalar, dünyadaki petrol miktarının sadece önümüzdeki 46 yıl boyunca kullanılabileceğini öngörmektedir. Bu nedenle, petrol dizelinin etkili bir alternatifi için araştırmaya olan ilgiyi artırmaktadır. Son birkaç yılda, biyodizel 1990' lardaki denklemin bir parçası haline gelmiştir. Çünkü küresel ısınmanın etkileri, petrol dizeline kıyasla sağladığı faydalar nedeniyle, sera gazı emisyonlarında önemli bir azalma gibi, politik bir kabul görmeye başlamıştır. Sülfür emisyonları ve partikül olmayan madde kirleticileri, bitkisel yağlar, hayvansal yağlar vb. gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Biyodizel, fosil dizel yakıtla kıyasla egzoz emisyonları, setan sayısı, parlama noktası bu yakıtların yanma ısısında önemli bir fark olmaksızın daha verimlidir. Ayrıca, biyodizel üretmek için kullanılan enerjiden yaklaşık %90 daha fazla enerji vermektedir. Bazı oranlarda konvansiyonel dizel ile karıştırılmış biyodizel, mevcut herhangi bir geleneksel sıkıştırma ateşleme motorunu çalıştırmak için kullanılabilen ve motora yapılacak herhangi bir değişiklik gerektirmemektedir. Doğa dostu, düşük maliyetli ve yenilenebilir gibi avantajları olan biyodizel, günümüzde tüm dünyada, özellikle ABD, Fransa, Brezilya gibi gelişmiş ülkelerde dizel ile farklı oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır. Biyodizel farklı mekanizmalardan işlenebilmektedir.

Transesterifikasyon en yaygın tercih edilen işlemdir. Bu işlemde bir ester bileşiği alkil grubunda bir alkol ile değiştirilmektedir. Biyodizel trigliseritlerin (ester) transesterifikasyonundan elde edilen yağ asidi metil esterleri olarak tanımlanabilir. Biyodizel, dizel motorunu çalıştırmak için petrol dizelinin bir karışımı olarak kullanılmaktadır. Çünkü biyodizel kullanımı bazı motor sorunlarına yol açmaktadır. Üretim oranı, verim, ürün kalitesi değerlendirilen temel performans göstergelerindedir. Biyodizel, bitkisel yağlar (yenilenebilir veya atık yağlar), hayvansal yağlar (çoğunlukla yenilenebilir yağlar veya atık yağlar) ve mikroalg yağı gibi farklı trigliserit kaynaklardan üretilmektedir.

Biyodizel için tespit edilen ürünler; mısır, ayçiçeği, hurma, zeytin, kanola, soya fasulyesi, kolza ve yerfıstığı ve hayvansal lipiddir (örn. Tereyağı). Hayvan yağı da biyodizel için iyi bir hammadde olarak tanımlanmaktadır. Biyodizel fizibilitesi, düşük

maliyetli yem stoklarının kullanılabilirliğine bağlıdır. Petrol dizeline kıyasla biyodizelin büyük çaplı uygulanması için en önemli konu, esas olarak hammaddelerin hem yenilebilir yağlar hem de maliyeti ile ilgili olan yüksek biyodizel maliyetidir. Yenilenemeyen yağlar sınırlıdır, ayrıca toplam üretim maliyetinin yaklaşık %70-95'inin hammadde maliyetine bağlı olduğu bildirilmiştir. Bu durum atık pişirme yağı kullanımı ile aşılabilmektedir. Ayrıca, katalizör maliyeti de genel üretim maliyetini etkilemektedir. Sürdürülebilir biyodizel üretimi geliştirmek için düşük maliyetli katalizör hazırlığı için atık malzemelerin kullanılması yönünde çeşitli çalışmalar yapılmıştır [1].

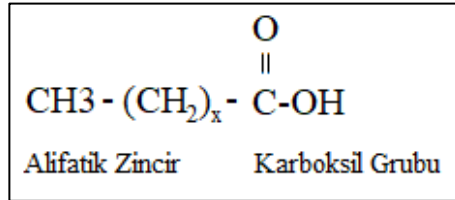
Atık yağlar ile biyodizel üretiminde yağ asitlerinin varlığı reaksiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Biyodizel üretiminden kullanılacak yağın hammadde olarak kullanılabilmesi için içerisinde ihtiva ettiği yağ asidi oranı %1'in altında olmalıdır. Yüksek yağ asidi oranı reaksiyon sırasında sabunlaşmayı meydana getirerek verimi düşürmektedir. Bu neden biyodizel üretiminde yağlara ön işlem olarak asit giderme işlemi uygulanmalıdır [26].

Hazırlanan tez çalışmasında, laboratuvar koşullarında hazırlanan oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltilerinden oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bölüm 1'de yağ asitleri, bitkisel atık yağlar, kullanımları, çevreye verdikleri zararlar, biyodizel üretimi, biyodizel üretiminde atık yağların kullanımı, dünya ve Türkiye'de biyodizelin durumu, adsorpsiyonla ilgili genel bir bakış, izotermeleri, termodinamiği ve kinetiği hakkında bilgiler, temel adsorban türleri yer almaktadır. Bölüm 2'de atık yağ çözeltilerinden yağ asitlerinin uzaklaştırılması işlemine dayanan adsorpsiyon çalışmaları derlenmiştir. Bölüm 3'de, yapılan deney çalışmaları, materyal ve metod kısımları anlatılmıştır. Bölüm 4'de ise deneysel çalışmalardan elde edilen veriler literatür ile karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. Bölüm 5'de ise, elde edilen sonuçlardan gelecekte yapılacak olan çalışmalara bir öneri sunulmaktadır.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Yağ Asitleri

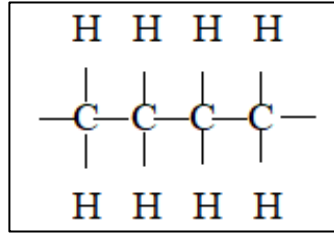
3 mol yağ asidi, 1mol gliserolden oluşan yapıya yağ adı verilir [2]. Karbonhidratlar ve proteinler gibi insanın yaşamını sürdürülebilmesi için gereksinim duyduğu temel besin kaynaklarından birisi de yağlardır [3]. Yağda bulunan gliserol bütün yağ bitkilerinde ortak ve aynı iken yağı oluşturan diğer yapı taşı; yağ asitleri yağ bitkilerinde farklı formlarda bulunmaktadır. Yağın kullanım alanlarını ihtiva ettikleri yağ asiti formu belirlemektedir. Yağın en önemli ögesi olan yağ asidi yapısında düz bir hidrokarbon zinciri bulunmaktadır. Bu hidrokarbon zinciri karboksil grubu (-COOH) taşımaktadır. Yağ asitleri; hidrokarbon zincirindeki karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağın varlığı ya da yokluğu, çift bağ varlığında çift bağın yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirinden ayrılırlar. Yağ asidinin genel yapısı Şekil 1.1’de gösterilmektedir [4].



Şekil 1.1. Yağ asidinin genel yapısı [4]

#### 1.1.1. Doymuş yağ asitleri

Yağ asidi molekülünün karbon atomları arasındaki çift bağın varlığı ya da yokluğu yağ asitlerinin sınıfını belirlemektedir. C atomları arasında çift bağ yok ise doymuş yağ asidi olduğunu göstermektedir. Bu yağ asitlerince zengin olan ve oda koşullarında katı olarak bulunan yağlara da doymuş yağlar adı verilir. Doymuş yağ asidi genel yapısı Şekil 1.2’de gösterilmektedir.

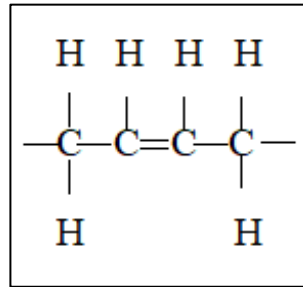


Şekil 1.2. Doymuş yağ asitleri [4]

En önemli doymuş yağ asitlerine örnek olarak; Laurik asit (C12:0), Miristik asit (C14:0), Palmitik asit (C16:0), Stearik asit (C18:0), Arasidik asit (C20:0) ve Behenik asit (C22:0) verilebilir. Bitkisel yağlarda en yaygın doymuş yağ asidi olarak Palmitik ve stearik asit bulunmaktadır [2,4].

### 1.1.2. Doymamış yağ asitleri

Karbon-Karbon atomları arasındaki çift bağın varlığı doymamış yağ asidi olduğunu göstermektedir. Yapısında bulunan çift bağ doymamış yağ asitlerini doymuş yağ asitlerine göre daha reaktif kılmaktadır. Doymamış yağ asidinin içerdiği çift bağ miktarı en az bir ise; tekli doymamış yağ asidi (monoenoik yağ asidi), içerdiği çift bağın miktarı birden fazla ise çoklu doymamış yağ asitleri (polyenoik yağ asidi) olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1.3. Doymamış yağ asitleri [4]

Doymuş yağ asitlerince zengin olan ve oda koşullarında sıvı olan yağlara da doymamış yağlar adı verilir. Doymamış yağ asitleri genel yapısı Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Tekli yağ asitlerinden en önemlileri palmitoleik asit (C16:1) ve oleik asittir (C18:1). Bunlardan palmitoleik asit deniz hayvanlarının yağlarının yapısında yer alırken, oleik asit tüm doğal yağların yapısında bulunmaktadır.

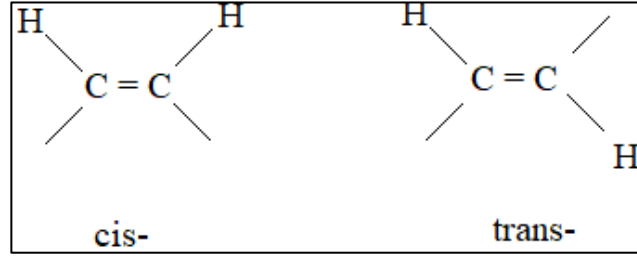


Çoklu doymamış yağ asitlerinden en önemlileri Linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşhidonik (C20:4), eikosapentaenoik (C22:5) ve dokosaheksaenoik (C22:6) örnek olarak verilebilir [4,5].Doymamış yağ asitleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Doymamış yağ asitleri [6]

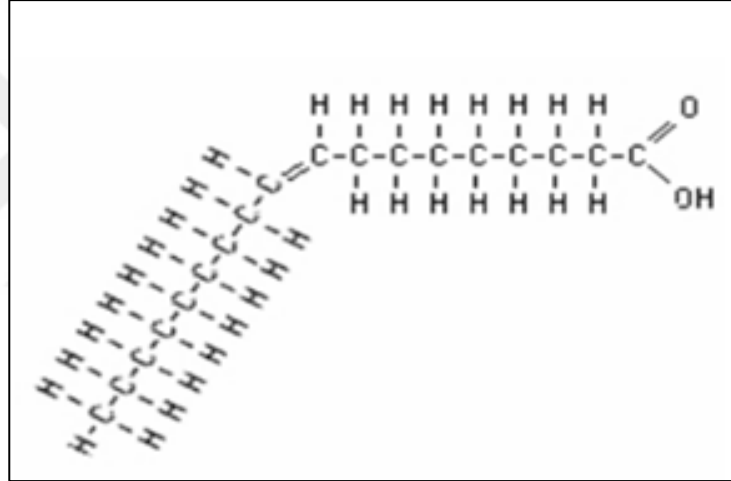
Yağ asidinin yaygın adı(sistemantik adı)	Çifte bağ sayısı	Formülü	Mol ağırlığı/ g $mol^{-1}$	E.n/ $^{\circ}C$	İyod değeri	Bulunduğu yer
Miristoleik(9-tetradeseoik)	1	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> COOH	226,26	(-4,5)- (4,0)	-	Tereyağı
Palmitoleik(9-hekzadesenoik)	1	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> COOH	254,42	0,5	99,78	Bazı balık yağları, sıgır yağı
Petroselinik(cis-6-oktadesenoik)	1	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282,47	29,5-30,1	89,87	Maydanoz tohumu yağı
Oleik(cis-9-oktadesenoik)	1	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282,47	13,5( $\alpha$ )- 16,3( $\beta$ )	89,87	Pek çok katı ve sıvı yağlar
Elaidik(trans-9-oktadesenoik)	1	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282,47	43,0-45,0	89,87	Pek çok hayvansal yağlar
Vaksenik(11-oktadesenoik)	1	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282,47	44,0	89,87	Pek çok hayvansal yağlar
Lineolik(cis-9,12-oktadesenoik)	2	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	280,46	-5,0	181,042	Pek çok bitkisel sıvı yağlar
Lineolik(cis-9,12,15-dekatrienoik)	3	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	278,44	-11	273,53	Soya yağı, keten ve kenevir yağları
Gadoleik(9-eikosenoik)	1	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> COOH	310,53	-	81,75	Bazı balık yağları
Cis-11-eikosenoik	1	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> COOH	310,53	23,0-24,0	81,75	Bazı balık yağları
Araşidonik(cis-5,8,11,14-eikosatetraenoik)	4	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	304,48	-49,0	333,50	Domuz yağı
Timnodonik(cis-5,8,11,14,17-eikosatetraenoik)	5	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> COOH	302,46	(-54,0)- 53,0	-	Bazı balık yağları
Erusik(cis-13-dokosaenoik)	1	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	338,58	33,0-34,0	74,98	Kolza yağı
Klupanodonik(4,8,12,15,18,21-dokosaheksaenoik)	6	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> COOH	324,47	-	-	Bazı balık yağları
Nisinik(3,8,12,15,18,21-tetrakosaheksaenoik)	6	C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> COOH	356,55	-	-	Bazı balık yağları

Doymamış yağ asitlerinde iki adet izomerizm mevcuttur. Bunlardan birisi geometrik izomerizm diğeri ise pozisyonel izomerizmdir. Geometrik izomerizm cis- ve trans- olarak iki şekilde görülmektedir. Çifte bağların etrafında bulunan H atomları karbon zinciri ile aynı yönde ise cis-, tersi yönde ise trans- izomerler oluşmaktadır [6]. Doymamış yağ asitlerinde cis-, trans- izomerler Şekil 1.4’te gösterilmektedir.

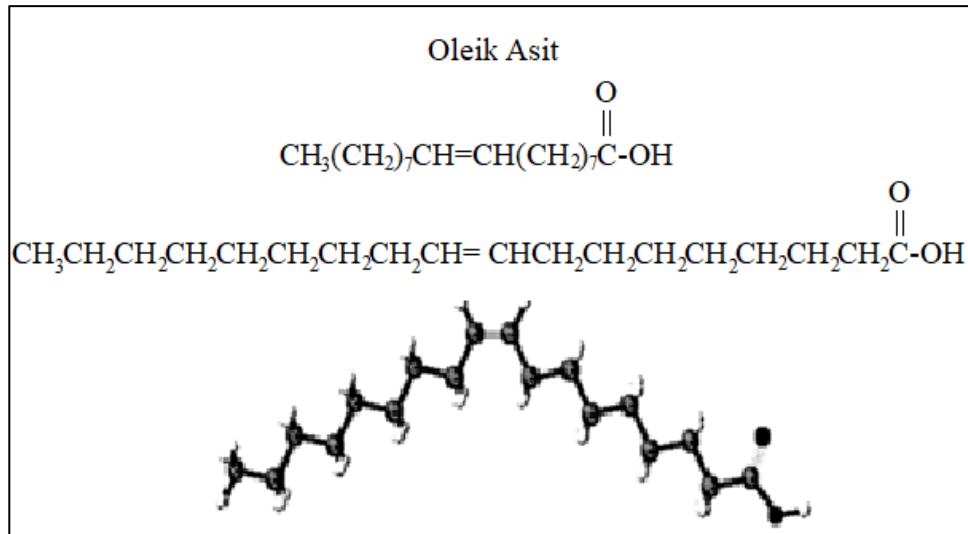


Şekil 1.4. Doymamış yağ asitlerinde cis- trans-izomerler [6]

Mısır ve zeytinyağında fazla miktarda bulunan oleik asidin dokuzuncu karbonunda bir adet çift bağ mevcuttur. Oleik asidin cis-formu en genel doymamış yağ asidi konfigürasyonudur [6]. Oleik asidin cis- formu Şekil 1.5’de, yapı formülü Şekil 1.6’de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Oleik asidin cis- formu [6]

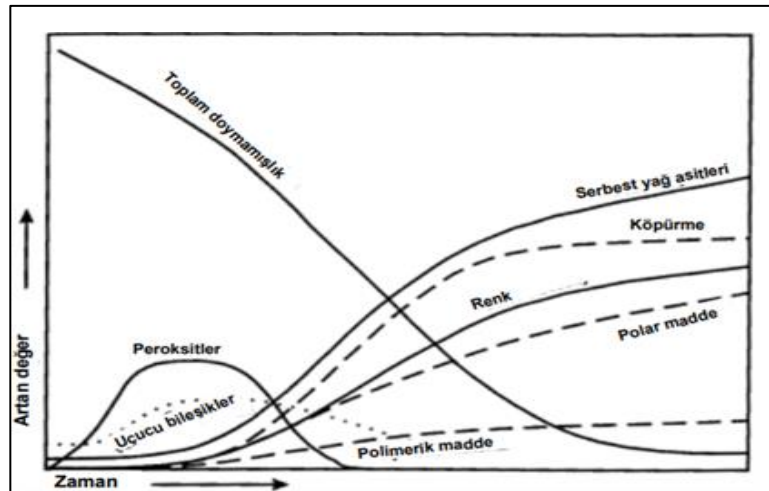


Şekil 1.6. Oleik asidin yapı formülleri [6]

## 1.2. Bitkisel Atık Yağlar

Geçmişten günümüze gıda hazırlamada kullanılan en yaygın yöntemlerden biri kızartma işlemidir. Gıda ürünlerinin 150-190 °C sıcaklığındaki yağın içine bırakılarak ısı ve kütle iletimi sonucunda gıda ürünlerinin pişmesi işlemidir. Kızartma işleminin diğer yöntemlere göre bazı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Kızartılan ürünler daha çabuk pişme özelliği göstermekte ve besin üzerinde sterilizasyon sağlamaktadır. Mineral kaybı ve vitaminlerin zarar görme olasılığı diğer haşlama ve fırınlama yöntemlerine göre daha azdır. Kızartma yağlarının içerdiği E vitamini sayesinde kızartma işlemine tabi tutulan besinlerde E vitaminince zenginleşmektedir [7]. Kızartma işleminde kullanılan yağlar restaurantlarda ve hazır yemek şirketlerinde gün içerisinde çok fazla miktarlarda kullanılıp atık olarak üretilmektedir. Atık olarak üretilen bu yağlardan üretilen sabunların kalitesinin düşük olmasından dolayı az bir kısmı sabun üretiminde kullanılmaktadır. Dolayısı ile kızartma yağlarının büyük bir kısmı çöpe giderek çevresel kirliliklere ve ekonomik problemlere yol açmaktadır. Kızartma yağlarından biyodizel üretimi atık yağların değerlendirilmesi açısından ekonomik, etkili ve alternatif bir yöntemdir [8]. Kızartma işleminde fiziksel olduğu gibi belli kimyasal reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. Bunlar; hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyondur [7].

Kızartma sırasında zamanla yağdaki fiziksel ve kimyasal değişimler Şekil 1.7'de görülmektedir.



Şekil 1.7. Kızartma sırasında zamanla yağdaki fiziksel ve kimyasal değişimler [7]

### **1.2.1. Bitkisel atık yağların çevresel etkileri**

Türk mutfağı yağın çok miktarda kullanıldığı tariflerce zengin bir mutfaktır. Dolayısıyla kızartma işlemi sonrası üretilen atık miktarda bir hayli fazladır. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızlı tüketim akımının yaygınlaşması ile kızartmaya dayalı ürünlerin üretimi ve tüketimi ile birlikte beraberinde bıraktıkları atık yağ oranı azımsanmayacak derecededir. Kalori miktarları çok yüksek olan bitkisel ve hayvansal yağ atıklarının suya kanalizasyona dökülmemeleri gerekmektedir. Su ya da kanalizasyona dökülen atık yağlar dren sistemini kaplayarak diğer atıkları tutarlar ya da boru içerisine yapışarak zamanla boru cidarının daralmasına sebep olurlar. Kanalizasyona dökülen atık yağlar zamanla suyu kirleterek havadan suya oksijen transferine neden olarak sudaki oksijenin miktarını giderek azaltır ve sonunda tüketirler. Evlerde, restaurantlarda lavoboya dökülerek kanalizasyona karışması sağlanan atık yağlar kanalizasyon sistemine zarar vererek zamanla kullanılamaz bir hale gelmesine sebep olurlar. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda kanalizasyon sisteminin %40 oranında tıkanmasına sebep olarak lavoboya dökülen atık yağların neden olduğu saptanmıştır [7]. Yağmurun etkisi ile atık sularla birlikte dışarı çıkarak yolları su basmaktadır. Yüzeyle çıkan atık yağlı pis sular çevresel zararları da beraberinde getirmektedir. Canlı sağlığı açısından da önemli tehditler doğuran bu pis sular yüzeyle çıktıkları yerlerde kötü kokulara yol açmaktadır. Tıkanarak zarar gören kanalizasyon sistemini yeniden kullanılabilir hale getirmek ise gerek maliyet gerek zahmet açısından oldukça maliyetlidir [7,9].

### **1.2.2. Bitkisel atık yağ yönetmeliği ve bertaraf yöntemleri**

Çevreye karşı toksik özelliklerinden dolayı atık bitkisel yağlar çevreyle uyumlu olarak yönetilmelidir. Türkiyede yaklaşık 950 bin ton sıvı, 550 bin ton margarin, 200 bin ton yem, boya ve sabun endüstrisi ihtiyacı olmak üzere 1.7 milyon ton bitkisel yağ üretilmektedir [10]. Atık olarak üretilen bitkisel yağların, üretiminden bertarafına kadar, çevre sağlığına zarar verecek şekilde doğrudan ya da dolaylı olarak çevreye verilmesinin engellenmesini ve bu atık yağların yönetiminde teknik ve idari standartlar oluşturularak geçici depolama, geri kazanım ve bertaraf tesislerinin çevreyle uyumlu olacak şekilde bir yönetim belirlenmesi ve buna yönelik prensipleri belirlenmesi 6 Haziran 2015, 29378 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan “Bitkisel Atık

Yağların Kontrolü Yönetmeliği” ile amaçlanmıştır [11]. Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği atık yağların ithalinin yasak olduğunu söylemektedir. Atık yağların kaynakta azaltılması ve geri kazanılması amaçlanarak geri kazanılamayan kısmının bertaraf edilmesi bildirilmiştir. Mutfaklarda kullanılan kızartmalık yağların doğrudan ya da dolaylı olarak hiçbir şekilde ham, mineral ya da yemeklik yağlara ilave edilmemesi gerekmektedir. Yakıt olarak doğrudan kullanılması da aynı yasa gereği yasaklanmıştır. Atık yağların, atık yağ toplama lisansı olan atık yağ geri kazanım tesislerince toplanması gerekmektedir. Bunların dışında tüzel kişiler tarafından toplanması yasaktır. Atık yağ üreten tesisler ile atık yağ geri kazanım yapan tesislerin yıllık sözleşme yapması yükümlülükleri dahilindedir [7,11].

Konutlardan kullanılmış yağların toplanmasına yönelik çalışmalar 2008 yılında başlamış olup biyodizel üretimi gerçekleştirecek geri kazanım tesislerine istekleri neticesinde bitkisel atık yağ toplama lisansı Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından verilmektedir [7].

### **1.2.3. Biyodizel üretimi**

Atık pişirme yağı, yemek pişirme işleminde kullanılan bitkisel yağları ifade etmektedir. Yiyeceklerin hazırlanmasında kullanılan yağ, kızartma işleminde birkaç kez kullanılmaktadır. Bu da yenilebilir bitkisel yağın, yüksek serbest yağ asidi miktarından dolayı artık tüketime uygun olmadığını ortaya çıkarmaktadır. Atık yağlar su ve toprak kirliliği, insan sağlığı kaygısı ve su ekosistemindeki bozulma gibi birçok tasfiye problemine sahiptir. Bu nedenle bertaraf etmek ve çevreye zarar vermek yerine, biyodizel için etkin ve uygun maliyetli bir besleme stoğu olarak kullanılabilir [1].

Biyodizel üretimi, hayvansal katı yağların veya bitkisel yağların bir alkol ve katalizör ile tepkimeye sokulması işlemidir. Biyodizel üretimi için hammaddeleri iki ana gruba ayırabiliriz. Bunlar bitkisel yağlar ve bitkisel atık yağlardır. Kullanılan ve işlem sonrası atık olarak üretilen bitkisel atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılabilir. Biyodizel üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler; ayçiçeği, kanola, soya fasulyesi, aspir, hindistan cevizi, haşhaş, susam, hint yağı bitkisi, defne, ceviz, badem, hurma ve yer fıstığı bitkilerinin yağlarıdır. Farklı hammadde olarak mikroalglerin kullanıldığına yapılan çalışmalarda rastlanmaktadır.

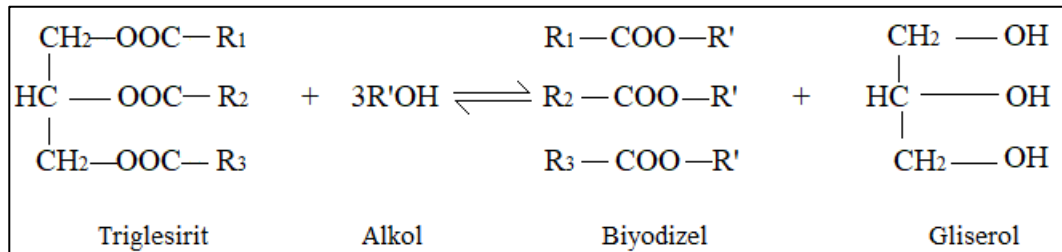
Biyodizelin petrol kökenli dizel ile karıştırılmaması için biyodizel oranı belirtilmelidir. B20, %20 biyodizel ve %80 petrol dizeli karışımı anlamına gelmektedir. B100 ise saf biyodizel olduğunu söylemektedir [1,12].

Yağların direk dizel motorlarda kullanımı yakıt besleme kısmında hasarlara yol açtığından dolayı ya yakıt motora uyarlanmalı ya da motor yakıtı göre uyarlanmalıdır. Yakıtın motora uyarlanması işlemi aynı zamanda viskozite düşürülmesi işlemidir. Atık yağlardan biyodizel üretmek ve dolayısıyla yağın viskozitesini düşürmek için transesterifikasyon yöntemi kullanılmaktadır [13,14]. Transesterifikasyon yöntemi avantaj ve dezavantajları Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Kimyasal yöntem ile biyodizel üretimi [13]

Metod	Tanımı	Avantajı	Dezavantajı
Transesterifikasyon	Hayvansal ve bitkisel yağlardan alkol ile katalizör varlığında ester ve gliserol eldesi	Yenilenebilirlik, yüksek setan sayısı, düşük emisyon yüksek yanma verimi	Üründen gliserol ve suyun ayrılma güçlüğü

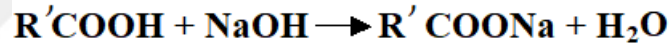
Biyodizel üretimi için kullanılan ticari yöntemlerden en yaygını ise transesterifikasyon (ya da alkoliz) yöntemidir. Transesterifikasyon, bir alkali katalizör eşliğinde (genellikle NaOH veya KOH) düşük molekül ağırlıklı bir alkol etanol veya metanol gibi alkollerle ile yağların veya katı yağların reaksiyonundan oluşmaktadır. Reaksiyon atmosferik basınçta ve 65 °C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Transesterifikasyon üç ardışık ve geri dönüşümlü reaksiyondan oluşmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu için stokiometrik oran, üç mol alkol ve bir mol trigliserittir [15]. Trigliserit ve alkolden biyodizel eldesi Şekil 1.8’de gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Trigliserit ve alkolden biyodizel eldesi [13]

Transesterifikasyon işlemi homojen katalizörlü asidik, homojen katalizörlü bazik, heterojen katalizörlü asidik, heterojen katalizörlü bazik veya katalizörsüz olarak gerçekleşmektedir [16]. Katalizörlü transesterifikasyon yöntemlerinden olan alkali katalizli transesterifikasyonda alkali katalizör olarak NaOH, KOH, karbonat vb. seçilmektedir.

Bu yöntemin seçilmesinde en önemli etken asitli transesterifikasyona göre hızının yaklaşık 4000 kat daha yüksek olmasıdır. Hız ticari boyutta maliyeti de etkileyeceğinden alkali transesterifikasyon çok tercih edilen bir yöntemdir [17,18]. Her yöntemde olabildiği gibi bu yöntemin de dezavantajı vardır. Tepkimeye giren yağın içinde bulunan az miktarda da olsa su ve serbest yağ asiti alkali katalizör ile tepkimeye girerek sabun meydana getirmektedir. Ortaya çıkan sabun reaksiyon verimini düşürmekte ve reaksiyon sonucu ürünün gliserinden ayrışmasına engel olmaktadır [19]. Sabunlaşma reaksiyonu Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.9. Sabunlaşma reaksiyonu [13]

Biyodizel üretmek için kullanılan yağın içerisindeki serbest yağ oranı %1'den fazla ise hidrojen klorür, sülfürik asit ve sülfonik asit gibi asit katalizörlerin kullanıldığı asit katalizörlü reaksiyon tercih edilmektedir. Asit katalizörler esterleştirme ve transesterifikasyon reaksiyonunu aynı anda verebildiklerinden dolayı serbest yağ asitleri ve trigliseritleri yağ asidi metil esterine dönüştürebilirler.

Enzim katalizörlü transesterifikasyonda, lipaz enzimi ile yağların yağ asitlerine parçalanması sağlanmaktadır. Bu yöntemde önemli olan noktalardan birisi enzimin yapısının bozulmamasını sağlamaktır. Bu neden çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmaz 30-40 °C sıcaklıklarında işlem gerçekleştirilir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra kimyasal atık ürün verilmediğinden çevre dostu bir yöntem olarak görülmektedir. Düşük sıcaklık çalışma şartları ve işlem süresinin kısalığı dikkate alındığında endüstriyel olarak en yaygın kullanılan yöntem alkali katalizörlü sistemlerdir [13].

Heterojen katalizör kullanımı son zamanlarda etkili bir biyodizel üretim süreci olarak cazip hale gelmiştir. Biyodizel üretiminde homojen alkali katalizörlerin kullanılması,

asit nötralizasyonunu, katalizörü ve tuzu ester fazından uzaklaştırmak için bir yıkama aşamasını gerektirmekte ve bu da büyük miktarda atık su üretimine yol açmaktadır. Homojen katalizörü gliserol fazından ayırmak zordur. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, potansiyel bir çözüm olarak heterojen katalizörlerin kullanılması tercih edilmektedir. Kolay ayrışmaları ve geri dönüştürülebilir kullanımları nedeniyle, metal oksit, metalik kompleksler ve silika-alümina üzerine yüklenen zeolitler, alkali toprak oksitler, alkali metaller veya alkali toprak tuzları gibi katı katalizörler umut verici alternatifler olarak keşfedilmiştir. [20].

### 1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; katı bir yüzeyin sıvıya veya gaza maruz kalması ve sıvıda bulunan türlerin katı yüzeyinde toplanmasıyla ortaya çıkan bir olaydır. Kütle aktarımının katı fazdan sıvı ya da gaz faza doğru gerçekleştiği durum ise desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işleminde iki bileşen mevcuttur.

Bunlar; adsorban ve adsorbattır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey adsorban ve adsorbanın yüzeyine adsorbe edilen madde adsorbat (adsorplanan madde) olarak tanımlanmaktadır.

Fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olacak şekilde birçok adsorpsiyon çeşidi vardır. Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetlerinin neden olduğu daha zayıf etkileşimlerle meydana gelen adsorpsiyon çeşitidir, tutunma yüzeyde sıkı olmayacak biçimdedir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyonda Van der Waals etkileşimleri zayıf, ama uzundur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır, tersinirdir ve rejenere edilebilmesi kolaydır [21-23].

Kimyasal adsorpsiyonda; kovalent bağların etkisi ile gerçekleşen, adsorbat ile adsorban arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşime girdiği adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonun tersine tek tabakada ve tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon her zaman katının tüm yüzeyinde gerçekleşmez. Katının sadece belli noktalarında gerçekleşebilir bu noktalar aktif merkez adı almaktadır [22].



İyonik adsorpsiyon ise; adsorbat ile adsorban arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile belli iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir [22].

Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon); bu adsorpsiyon yöntemi, bakteri, fungus, atık su arıtım tesislerindeki çamur ya da fermentasyon ürünleri gibi biyokütle çeşitleri ile boya, metal ve koku yaratan maddelerin uzaklaştırılması işlemidir [23].

### **1.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan dolayı adsorpsiyonu etkileyen birçok parametre vardır. Adsorban ve adsorbat moleküllerinin yapı ve özellikleri, adsorbent dozu, partikül boyutu, gözenek yapıları, adsorbat çözünürlüğü, iyonlaşması, bunların dışında çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve konsantrasyonu da adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdir [25].

Adsorban ile adsorbatın kimyasına etki eden en önemli etmenlerden birisi çözeltinin pH'ıdır. Adsorbat molekülleri belli pH değerlerine karşı daha hassastırlar. pH dolayısıyla metal çözeltilerde metal tuzları, boyar etki gösteren maddelerde renk değişimleri gözlemlenmektedir. En yüksek amberlyst adsorpsiyonu elde etmek için pH'ın iyi belirlenmesi çok önemlidir [24,25].

Sıcaklığın artması ile birlikte adsorplanacak maddenin difüzyon hızı artmakta ve gözenekler içine daha fazla maddenin adsorplanması sağlanmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sıcaklığın artışı ile birlikte artıyorsa endotermik, azalıyor ise ekzotermik gerçekleşir [24,25].

Adsorbanın konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon artmaktadır. Adsorbatın iyonlaşarak çözülmesi, adsorpsiyon prosesinde aktif olan yüzeyler ile etkileşecek negatif ve pozitif yüklü adsorbat moleküllerinin olması istendiğinden dolayı önemlidir. Adsorbatın sulu ortamda rahatlıkla çözünebilir özellikte olması istenmektedir [24,25].

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlemdir. Bu nedenle adsorpsiyon ile yüzey alanı arasında doğru orantı gözlemlenmektedir. Adsorbanın yüzey alanının geniş ve

gözenekli olması ile tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu arttırmaktadır [24].

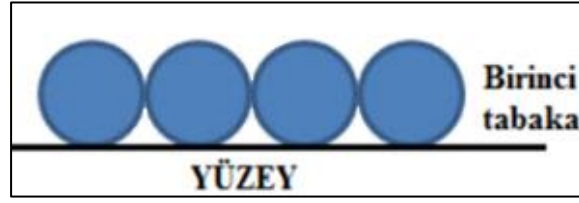
Film difüzyonu veya por difüzyonu karıştırma hızına bağlıdır ve adsorpsiyon hızına etki etmektedir. Karıştırma hızı düşük olduğunda tanecik etrafını saran film kalınlığı fazla olmaktadır. Film difüzyon hızı adsorpsiyon işlemi sınırlamaktadır. Kesikli ve yüksek hızla karıştırılan sistemlerde por difüzyonu adsorpsiyonu sınırlayıcı etmemdir [25].

### **1.3.2. Adsorpsiyon izotermi**

Adsorpsiyon işlemi anlaşılır kılmak için birçok izoterm modeli türetilmiştir. Bu izoterm modellerinden en bilinenleri; Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmett-Teller, Hill, Toth, Koble-Corrigan, Redlich-Peterson, Sips, Khan, Flory-Huggins ve Radke-Prausnitz'dir. Bu izoterm yöntemleri belirli yaklaşımlar üzerine formüllendirilmişlerdir. 3 temel yaklaşım söz konusudur. Bu yaklaşımlar; "Kinetik düşünce yaklaşımı", "termodinamik yaklaşım" ve "birçok yaklaşımın türetilmiş hali" yaklaşımıdır. Bu yaklaşımlara göre izoterm modelleri; iki parametre izotermi, üç parametre izotermi ve çok tabakalı fiziksel sorpsiyon izotermi olarak 3 ana sınıfa ayrılmaktadır. İki parametre izotermi; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Hill, Flory-Huggins'dir. Üç parametre izotermi ise; Redlich-Peterson, Sips, Toth, Coble-Curigan, Khan, Radke-Prausnitz'dir. Çok tabakalı fiziksel sorpsiyon izotermi ise; BET, FHH ve MET'dir [26,27].

#### **1.3.2.1 Langmuir izotermi**

1916 yılında Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir tarafından geliştirilen model adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan en yaygın modellerdendir. Langmuir izotermi, etkileşime girmeyen adsorbe moleküller ve serbest gaz fazındaki moleküller arasında dinamik bir denge olduğu varsayımlarına dayanmaktadır. Yüzey, moleküllerin adsorbe edilebildiği ve her alanın işlevsel olduğu belirli bir sayıda eşdeğer bölgeye sahiptir. Bu izoterm en çok bir molekülün tutunduğunu ve tek tabakalı bir adsorpsiyon işlemi olduğunu öngörmektedir.



Şekil 1.10. Langmuir izoterm modeli [28]

Adsorplanan madde miktarının artışı ile adsorpsiyonun doğrusal olarak arttığı görülür. Denge durumuna geldiğinde adsorpsiyon kapasitesine ulaşmakta ve adsorplanan madde miktarı sabitlenmektedir. Langmuir, molekküller arası çekim kuvvetinin mesafe artışı ile azaldığını söylemektedir [23,24,28].

Langmuir izoterminin teorik yaklaşımı aşağıdaki kabulleri içermektedir;

- Katı yüzeyinde birçok adsorpsiyon merkezi vardır.
- Bir adsorpsiyon merkezine yalnızca bir tane molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon merkezlerinde adsorpsiyon ısısı aynıdır.
- Adsorplanmış molekküller arasında etkileşim sıfırdır [22].

Kabullere dayanarak oluşturulan Eşitlik (1.1) ile verilmiştir;

$$q_e = [(K_L \times q_m \times C_e) / (1 + b \times C_e)] \quad (1.1)$$

$q_e$ : Adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/g)

Eşitlik düzenlendiğinde Denklem (1.2) elde edilir [29];

$$[1/q_e] = [1/q_m] + [1/(b \times q_m \times C_e)] \quad (1.2)$$

$1/C_e$  ye karşı  $1/q_e$  grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi  $1/bq_m$  ve kesimi  $1/q_m$ 'i vermektedir.  $K_L$  boyutsuz bir parametredir.  $K_L$ , Denklem (1.3) ile ifade edilmektedir [26];

$$K_L = 1 / (1 + b \times C_0) \quad (1.3)$$

$C_0$ : Başlangıçtaki oleik asit konsantrasyonu (mg/g)

$K_L > 1$  ise adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile uyumsuz,  
 $K_L = 1$  ise doğrusal,  
 $0 < K_L < 1$  adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi ile uyumlu,  
 $K_L = 0$  tersinmez olduğunu göstermektedir [26,28].

### 1.3.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından 1906 yılında sunulan Freundlich izotermi adsorpsiyon süreçleri için önerilen ilk izoterm modelidir. Freundlich modeli, metal iyonlarının üzerine adsorbe edildiği varsayımına dayanan yüzeydeki çözünenin konsantrasyonunu ilgilendiren bir adsorpsiyon izotermidir [28-30].

İdeal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu inceleyen ilk model Freundlich izotermidir. Heterojen yüzeydeki adsorpsiyona dikkat çekmektedir. Tek tabakalı olmayan adsorpsiyon sistemlerinde de uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon, bağlanma enerjisinin en yüksek olduğu bölümden başlayarak en zayıf bölgeler doluncaya ve adsorpsiyon işlemi bitinceye kadar devam etmektedir [24].

Freundlich adsorpsiyon izotermi Denklem (1.4) ile ifade edilmektedir;

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

$q_e$ : Adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/g)

$k_F$  ve  $n$ : Freundlich izoterm sabitleri

Her iki tarafın logaritması alındığında Eşitlik (1.5) elde edilir;

$$\log q_e = \log k_F + 1/n \log C_e \quad (1.5)$$

$\log q_e$  ye karşı  $\log C_e$  grafiğe geçirildiğinde oluşan doğrunun eğiminden  $1/n$ , kesiminden ise  $\log k_F$  değeri bulunmaktadır. Eğer  $n < 1$  ise kemisorpsiyon,  $n > 1$  ise elverişli bir adsorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır [24,26].

### 1.3.2.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich izotermi genellikle heterojen bir yüzey üzerinde Gauss enerjisi dağılımını açıklamak için kullanılır. Model yüksek çözünmüş aktiviteler ve olumlu veri aralığını iyi bir şekilde ifade edebilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli sıcaklığa bağlıdır [27].

Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri, potansiyel enerjinin karesine karşı adsorplanan miktarın logaritmasının bir fonksiyonu olarak grafiği geçirilmektedir [28]. Buna göre Denklem (1.6) ve (1.7) şu şekilde elde edilmektedir;

$$q_e = (q_s) \exp (-B\mathcal{E}^2) \quad (1.6)$$

$$\ln q_e = \ln (q_s) - (-B\mathcal{E}^2) \quad (1.7)$$

$q_e$ : Dengede adsorbentte adsorbat miktarı (mg/g)

$q_s$ : Teorik izoterm doyma kapasitesi (mg/g)

$B$ : Dubinin–Radushkevich izoterm sabiti ( $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ )

Bu yaklaşım genellikle fiziksel ve kimyasal olarak metal iyonlarının adsorpsiyonunu ve ortalama serbest enerjisini hesaplamak için kullanılır.  $E$  ortalama serbest enerjiyi temsil etmektedir.  $8 \text{ (kJ/mol)} < E < (19 \text{ kJ/mol})$  arasında ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal,  $E < 8 \text{ (kJ/mol)}$  ise fiziksel olduğu kabul edilmektedir. Buna göre Denklem (1.8) ile gösterilmektedir;

$$E = (1/\sqrt{2B}) \quad (1.8)$$

$B$ , izoterm sabiti olarak gösterilir. Eşitlikteki epsilon değeri Denklem (1.9) vasıtasıyla hesaplanmaktadır;

$$\mathcal{E} = RT \times \ln[1+(1/C_e)] \quad (1.9)$$

$R$ ,  $T$  ve  $C_e$  sırasıyla gaz sabitini ( $8,314 \text{ J/mol K}$ ), mutlak sıcaklığı ( $K$ ) ve adsorbat denge konsantrasyonunu ( $\text{mg/l}$ ) temsil etmektedir [27].

#### 1.3.2.4. Tempkin izotermi

Bu izoterm modeli açık bir şekilde hesaba katan bir faktör içermektedir. Çok yüksek ve düşük konsantrasyon değerleri ihmal edildiğinde yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısıısının logaritmik olmaktan ziyade doğrusal olarak azalacağını varsaymaktadır. Bağ enerjilerinin düzgün dağılımı ile karakterize edilen Tempkin izotermi gaz fazı adsorpsiyonlarında daha yaygın kullanılmaktadır. Tempkin izoterminde tabaka sayısı arttıkça adsorpsiyon enerjisinin azaldığı kabul edilmektedir.

$\ln C_e$ 'ye karşı  $q_e$  nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden  $K_T$ , kesim noktasından ise  $B_T$  hesaplanmaktadır. Tempkin izoterm denklemi Eşitlik (1.10)'da görülmektedir [24,27,28];

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.10)$$

$C_e$ : Çözelti içinde kalan maddenin konsantrasyonu

$q_e$ : Adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_T$ : Tempkin izotermi denge bağlanma sabiti (g/mg)

$B_T$ : Tempkin izoterm sabiti

$R$ : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K) [26,27,31].

Adsorpsiyon izoterm modelleri ve denklemleri Tablo 1.3'de gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Adsorpsiyon izoterm modelleri [32]

Model	Denklem	Doğrusal İfade
Langmuir	$q_e = [(K_L \times q_m \times C_e) / (1 + b \times C_e)]$	$[1/q_e] = [1/q_m] + [1/(b \times q_m \times C_e)]$
Freundlich	$q_e = k_F \times C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_F + 1/n \log C_e$
Dubinin-Raduschkevich	$q_e = (q_s) \exp(-B E^2)$	$\ln q_e = \ln (q_s) - (-B E^2)$
Tempkin	$q_e = B_T (\ln K_T + \ln C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$

### 1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği

Kimyasal reaksiyonun kinetik denklemleri, reaksiyon hızının reaktantların konsantrasyonları üzerindeki bağımlılığını gösterir. Kimyasal reaksiyonun kinetik denklemi deneyden toplanan veriler kullanılarak deneysel olarak belirlenir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi (hızının belirlenmesi) reaksiyon mekanizmasını açıklamasından dolayı önemlidir. Adsorpsiyon sürecinin mekanizması, kinetik denklemler ile incelenmektedir. Bu denklemler yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model denklemleridir [33].

#### 1.3.3.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren 1898 yılında odun kömürü üzerine oksalik asit ve malonik asidin sıvı-katı faz adsorpsiyonunun kinetik sürecini tanımlamak için adsorpsiyon kapasitesine dayanan bir birinci derece hız denklemi sunmuştur. Denklem (1.11) ile verilmiştir [34].

$$(dq_t/dt) = k (q_e - q_t) \quad (1.11)$$

$q_e$ : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$q_t$ : t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k: Kinetik model için yalancı birinci dereceden sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )

Denklem  $t=0$ 'da  $q_t=0$  ve  $t=t'$ 'de  $q_t=q_t$  sınır koşullarına entegre edildiğinde Eşitlik (1.12);

$$\ln[q_e / (q_e - q_t)] = kt \quad (1.12)$$

Denklem (1.12) düzenlendiğinde Eşitlik (1.13) elde edilmektedir;

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k/2,303)t \quad (1.13)$$

Çözünme konsantrasyonundan adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik denklemleri ayırt etmek için, Lagergren'in birinci dereceden hız denklemine yalancı birinci derece denir. Son yıllarda, kirletici maddelerin farklı alanlardaki atık sudan adsorpsiyonunu tarif etmek için yaygın olarak kullanılmıştır.  $t'$ 'ye karşı  $\log(q_e - q_t)$  grafiğe geçirildiğinde, grafiğin eğimi k değerini, kesimi teorik  $q_t$  değerini vermektedir [26].

### 1.3.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

1995 yılında Ho, iki değerlikli metal iyonlarının torf üzerine izlediği kinetik bir süreci tarif etmiştir [34]. Eşitlik (1.14);

$$(t/q_t) = (1/q_e) + (1/q_e)t \quad (1.14)$$

$q_e$ : Denge meydana geldiği zaman adsorbe olan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarı (mg/g)

$t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiğe geçirildiğinde çizilen doğrunun eğiminden teorik  $q_e$  ve kesiminden  $k$  bulunmaktadır [35].

### 1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi devam ederken meydana gelen entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorpsiyon ya ekzotermik ya da endotermik olmalıdır. Ekzotermik olduğu durumda entropi azalmaktadır. Endotermik olduğunda ise entropi artmaktadır [36-38]. Denlemler (1.15), (1.16) ve (1.17);

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.15)$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (1.16)$$

$$\ln K (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (1.17)$$

$\Delta G^\circ$ , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol);  $\Delta H^\circ$ , entalpi değişimi (kJ/mol);  $\Delta S^\circ$ , entropi değişimi (kJ/mol K); T, mutlak sıcaklık (K); R gaz sabiti; K denge sabitidir [36].

Denklem (1.17)'ye göre  $\ln K$ 'ya karşı  $1/T$  grafiğe geçirilerek elde edilen grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir. Elde edilen grafiğin eğimden  $\Delta H^\circ$ , kaymadan  $\Delta S^\circ$  değeri bulunmaktadır.[36].

Adsorpsiyon denge sabiti K, Eşitlik (1.18) ile ifade edilmektedir [36];

$$K = q_e / C_e \quad (1.18)$$



$q_e$ : Denge anında adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mg/l),

Ce: Denge anında çözelti ortamında kalan maddenin konsantrasyonudur (mg/l).

#### **1.4. Temel Endüstriyel Adsorban Türleri**

Adsorpsiyonun geliştirilmesi ve uygulanması, hem laboratuvarında hem de endüstriyel alanda uygulanan adsorbanların üretim teknolojisinin geliştirilmesinden ayrı olarak düşünülemez. Bu emiciler çok çeşitli kimyasal formlar ve farklı geometrik yüzey yapıda olabilirler [39].

Aktif karbon, kimyasal yapısı nedeniyle organik maddeleri ve diğer polar olmayan bileşikleri gaz veya sıvı akımlarından adsorbe edebilir. Bu özelliklerden dolayı, gazların saflaştırılması, gaz karışımlarının ayrılması, havanın saflaştırılması, özellikle çözücülerin geri kazanımı, ağır metallerin uzaklaştırılması ve çözeltilerin dekolorizasyonu ve suyun arıtılması için uzun yıllar kullanılmıştır. Karbonlu adsorbanlar, su arıtma ve hava kirleticilerinin giderilmesi ile ilgili çevresel sorunların çözümünde daha fazla kullanım alanı bulmuştur. Gazlardan ve sıvılardan safsız maddelerin aktif karbon ile uzaklaştırılması, adsorpsiyon yoluyla gerçekleştirilir. Aktif karbonun gözenekli yapısı ve kimyasal yapısı, hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin ve kullanılan aktivasyon yönteminin bir fonksiyonudur. Bu da aktif karbonların yüzey alanının veya gözenek hacminin bir türden diğerine büyük ölçüde değişebilmesinin temel nedenidir [40].

Silika, sıklıkla, yer kabuğundaki elementlerin en yaygın olanı olan silikon oksitler biçiminde, oksijene bağlı olarak bulunur. Genel olarak, silikon oksit, her bir silikon atomunu çevreleyen dört oksijen atomu ile birbirine bağlı ağları oluşturur. Bu malzeme  $SiO_2$  formülüne sahiptir. Silisyum dioksit veya silika olarak bilinmekte ve sırasıyla kuvars ve cam gibi hem kristal hem de amorf birçok farklı yapı oluşturabilmektedir. Silika yapıları, alüminyum gibi diğer elementleri de içerebilmektedir. Su ile zayıf bağlar oluşturan silika çok iyi bir nem tutucudur. Hem kristal hem de amorf formlarda çeşitli gözenekli yapılar oluşturabildiğinden, kolaylıkla bulunabildiğinden dolayı üzerinde çok fazla çalışılmış ve kullanılmıştır [41].

Aktifleştirilmiş alümina, silika jeli gibi iyi bir nem tutucu (kurutucu) özelliğinden dolayı, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Amorf olan silikadan farklı olarak, aktif alümina kristal yapıdadır. Oksijen boşlukları (kusurları) yüzeylerinde kolaylıkla oluştuğundan dolayı alümina hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahiptir. Yüzey kimyası, ayrıca aktive edilmiş alüminanın gözenek yapısı, örneğin asit (HCl veya HF) veya alkalın (asitliği değiştirmek için) ve kontrollü termal işlem (gözenek yapısını uyarlamak için) ile muamele edilerek modifiye edilebilir. Sonuç olarak, aktive edilmiş alümina, silika jelinden daha çok yönlüdür ve bir sorbent olarak daha sık uygulanmıştır. Aktive edilmiş alüminanın gözenek yapısı, asit, alkali veya kontrollü ısı işlem ile modifiye edilebilir. Sonuç olarak, aktive edilmiş alümina, silikaya göre daha çok yönlüdür ve bir sorbent olarak daha sık uygulanmıştır [41].

Zeolitler ve moleküler elekler, farklı alanlarda yaygın bir uygulama bulmaktadır. Zeolitler, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi alkali veya alkali toprak elementlerinin alüminasilikat kristalleridir [42]. Zeolitler, kanalları oluşturan yapılarında büyük açık alanlara (veya kafeslere) sahiptir. Bu kanallar, iyonların ve moleküllerin yapıya kolaylıkla girip çıkmasını sağlar. Bu nedenle zeolitler "moleküler elekler" olarak bilinen malzeme sınıfına sokar [43]. Zeolitler kristal, hidratlanmış alüminosilikatlardır. Yapıları, oksijen atomlarının ortak kullanıldığı birbirine bağlanmış sonsuz sayıda üç boyutlu SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> tetrahedrat ağına dayanan bir yapıdır. Yapı, mikro gözenekli olan kanallar veya birbirine bağlı boşluklar içermektedir. Bu kanallar ve boşluklar su molekülleri ve katyonlar tarafından yapının negatif yükünü dengelemek için işgal edilir. Zeolit ilk kez 1756'da İsveçli mineralog Cronstedt tarafından yeni bir mineral türü olarak keşfedilmiştir. Bir zeolitin genel kristalografik birim hücre Formülü (1.19) ile verilmektedir;



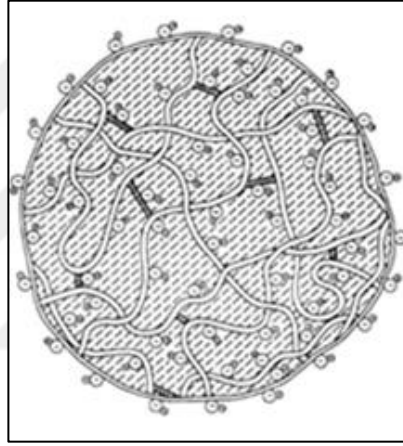
M, yapıda olmayan metal katyonu temsil eder. m onun şarjıdır, z su moleküllerinin sayısı x ve y,  $y/x \geq 1$  olacak şekilde tamsayılardır. Köşeli parantez içine alınan ifade, anyonik yapı kompozisyonunu göstermektedir. Zeolitler; doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere iki sınıfta toplanırlar. Günümüzde yaklaşık 50 tür zeolit minerali ve çok sayıda sentetik zeolit türü bilinmektedir. 1950'lere kadar, sentetik zeolitler yeni bir tür ticari adsorban olarak kullanıldığında, zeolitlerin çok fazla önemi yoktu. O zamandan

beri, zeolitlerin katalizörler, adsorbanlar ve iyon değiştiriciler olarak kullanılması, kimya endüstrisinin çoğu alanında geliştirilmiştir. Zeolitler, geliştirilmiş performansın bir sonucu olarak zeolit olmayan adsorban, katalizör ve iyon değiştiricilerin yerini almıştır. Bu nedenle, bu alanlarda zeolit tüketimi sürekli büyümüştür. Zeolitler doğada volkanik cam ve tuzlu su arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon ile oluşur. Doğal zeolitler nadiren faz saftırlar ve diğer mineraller tarafından farklı derecelerde kirlenmişlerdir. Dolayısıyla, doğal olarak oluşan zeolitler, tekdüzelik ve saflığın gerekli olduğu birçok önemli ticari uygulamada kullanılmamaktadır. Öte yandan, genellikle homojen olmayan doymuş ana likörlerden nükleasyon ile kristalize olan sentetik zeolitler, tek düze ve saftır. Sentez işlemindeki önemli nokta sentez karışımının hazırlanmasıdır. Proses parametrelerinde meydana gelen bir değişiklik, ürün özelliklerini ve ayrıca ürünü değiştirir. Bu nedenle, sentez karışımının bileşimi ve homojenliği, tepkenlerin kimyasal yapısı, kristalleşme sıcaklığı ve periyodu, şablon molekülü ve sistemin pH'ı, zeolit sentezini etkileyen ana faktörlerdir [28,44].

İki ana tip Karbon nanotüp mevcuttur. Bunlar; tek duvarlı nanotüpler ve çok duvarlı nanotüpler, olarak rapor edilmiştir. Tek duvarlı nanotüpler tek bir grafen silindiri katmanından yapılırken, çok duvarlı nanotüpler birbiri içine yerleştirilmiş birçok grafen silindir katmanından yapılmıştır. Karbon nano tüp yüzeyine bir yüzey aktif maddenin aşılanması kompozit malzemenin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

İyon değişim malzemeleri, çözeltilerde diğer iyonlarla değiştirilebilen, gevşek tutulan iyonları içeren çözünmeyen maddelerdir. Bu değişimler, iyon değişim materyalinde herhangi bir fiziksel değişiklik olmaksızın gerçekte gerçekleşir. İyon değiştiriciler ya çözünmeyen asitler ya da bazlardır. Çok sayıda pozitif yüklü (katyon değiştiriciler) ya da negatif yüklü (anyon değiştiriciler) olarak kullanılan türleri bulunmaktadır. Proteinler, selüloz, yaşayan hücreler ve toprak partikülleri gibi birçok doğal madde, doğanın işlevinde önemli bir rol oynar. 1930'larda kömür ve fenolik reçinelere dayanan sentetik iyon değişim malzemeleri kullanılmaktaydı. Birkaç yıl sonra, anyon değiştiriciler oluşturmak için katyon değiştiriciler veya amin grupları şeklinde sülfonat gruplarına sahip bir polistiren oluşturuldu. Bu iki çeşit reçine bugün hala en yaygın kullanılan reçinelere aittir.

Bir reçine yatağı, içinden geçirilen bir çözeltilen istenmeyen iyonları uzaklaştırmak için ve sudan değerli bir mineralin geri kazanılabilmesi için iyon değiştirici reçine kullanılabilir. İstenmeyen iyonların uzaklaştırılmasına yönelik örnekler, ağır metallerin metal ticari atıklardan uzaklaştırılması, peynir altı suyunun özel süt ürünleri üretiminde kullanılan minerali ve meyve sularından elde edilen tuzların uzaklaştırılmasıdır. Nişasta ve sükrözün hidrolizi için hidrojen formundaki güçlü katyon reçineleri kullanılır. Reçineler ayrıca laboratuvarında analiz sırasında karışan iyonları uzaklaştırmak veya seyreltik çözeltilerden eser miktarda iyon biriktirmek için kullanılabilirler [45]. Polistiren boncuk genişletilmiş görüntüsü Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Polistiren boncuk genişletilmiş görünümü [45]

Amberlyst A21, nötr bir iyon değiştirici reçinedir. Kuru reçine, boncuk formunda olup, endüstriyel sınıf zayıf bazik polimerik reçinedir. Katı bazın kullanılması, tehlikeli organik çözücüler içeren kromatografik arıtmayı ortadan kaldırması, katalizörün kolay geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği için oldukça yeşil bir protokol oluşturmaktır. Amberlyst A21 akışkan yataklı reçine olarak kullanılmaktadır [46,47]. Amberlyst A21 uygun çözücü koşullarında organik çözücülerden asidik materyallerin uzaklaştırılması ve fenolün benzenden ve monomerlerin inhibitörlerinden uzaklaştırılması için kullanılabilir. Amberlyst A21 hidrokarbon akımlarından asidik maddelerin uzaklaştırılması için gaz akışından SO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonunda kullanılır [46,48]. Remazol Siyah B'nin çıkarılması için zayıf bazik anyon değiştiricinin uygulanması çalışmasında; fonksiyonel tersiyer amin grubu ile polistiren iskeletinin zayıf bazik anyon değiştiricileri: Amberlyst A-21 ve akrilik

iskelet: Amberlite IRA-67, sulu çözeltilerden Remazol Black B'nin adsorbanları olarak araştırılmıştır.

Deneyler temas süresinin (1-22 dakika), başlangıçtaki boya konsantrasyonunun (50-500 mg / dm<sup>3</sup>), pH'ın (1-12), sıcaklığın (298–318 K) ve iyonik gücün (NaCl) fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, araştırılan anyon değiştiricilerin, sulu çözeltilerden Remazol Black B'nin adsorban malzemesi olarak uygun olduğunu göstermiştir [49].



## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Farklı adsorbanlarla, farklı yağ ve yağ asitleri kullanılarak yapılan çalışmalar aşağıda derlenmiştir.

Jamal ve Blounger [50], Soya yağı-oleik asit çözeltisinden oleik asidin, Dowex MR-450 UPW ve Amberlyst (MB-150) iyon değiştirici reçineleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Laboratuvar koşullarında %5'lik oleik asit-yag çözeltisi hazırlamışlardır. Hazırlanan %5'lik çözeltiye kütlece %5, %10, %15 ve %20 adsorban oranlarında, 50 °C sıcaklıkta ve 550 devir/dk karıştırma hızında, 4 saat süresinde deneyler yürütülmüştür. Elde edilen deney sonuçlarının analizinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır ve R<sup>2</sup> değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun her iki izoterm için de uygun olduğu görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında Dowex MR-450 UPW için; 0,26 (g oleik asit)/(g adsorban), Amberlit (MB-150) için 0,27 (g oleik asit)/(g adsorban) olarak bulunmuştur.

Maddikler ve ark. [51], Ayçiçek yağından stearik asit ve oleik asitin adsorpsiyonu işlemi Indion 810, Indion 850 ve Indion 860 iyon değiştirici reçineleri üzerine çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C ve 40 °C) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelenerek yalancı birinci derece modeline uyum sağladığı ve denge süresi 5 saat olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi incelenerek Freundlich izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Termodinamik incelemelerde adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu görülmüştür.

Cano ve ark. [52], Oleik asidin ayçiçeği yağı ve zeytinyağından adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Reçine olarak demir oksit nano partikülleri kullanmışlardır. Farklı adsorban oranlarında ayçiçek yağı için (%0,5 , %10), zeytinyağı için (%1-10) oda sıcaklığında deneyler yürütülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüş ve denge

zamanı 2 saat olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür.

En yüksek oleik asit adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olarak bulunmuştur. Oleik asidin zeytinyağından adsorpsiyonu %10 adsorban oranında çalışıldığında oleik asidin %85 uzaklaştırıldığı sonucuna varılmıştır.

İlgen [53], Oleik asit-ayçiçeği yağı karışımlarından hazırlananan çözeltisinden oleik asitin Amberlyst A26 (OH) üzerine adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve oleik asitin başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler incelenerek deney koşullarına etkisi incelenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarının analizinde kinetik model olarak; yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece ve izoterm olarak Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Oleik asidin Amberlyst A26 (OH) reçinesi üzerine adsorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik modeli izlediği ve her iki izoterm modelinin, oleik asidin ayçiçek yağından gelen Amberlyst A26 (OH) üzerinde adsorpsiyonunu tarif etmek için uygun olduğu görülmüştür. Oleik asit içeriğinin adsorpsiyon ile %0,2'ye düştüğü görülmüştür. Oleik asit-ayçiçek yağı karışımlarının transesterifikasyon performansları artmış ve aynı reaksiyon koşulları altında taze ayçiçek yağı ile elde edilen %94'lük biyodizel verimine ulaşılmıştır.

Diaz ve ark. [54], Ayçiçek yağı oleik asit çözeltisi kullanılarak oleik asitin Dowex 550 A üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Farklı adsorban oranlarında (%10, %20), 200 devir/dk karıştırma hızında ve 45 °C sıcaklıkta 2 saat süresince deneyler gerçekleştirilmiştir. Titrasyon işlemi gerçekleştirilerek çözeltide kalan madde miktarları belirlenmiştir. Anyon değiştirici reçine Dowex 550 A'nın ayçiçek yağı-oleik asit çözeltisinden oleik asidin adsorpsiyonu için etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

İlgen ve Dülger [55], Oleik asitin oleik asit-ayçiçeği yağı karışımlarından adsorpsiyonu için Zeolit 13X kullanarak araştırılmıştır. Temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi adsorpsiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri ve Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli 50 °C ve 75 °C'de uyum sağlamıştır.

Adsorpsiyon işleminin, 30 °C'de, hem birinci hem de ikinci sıra kinetik modellerini takip ettiği gözlenmiştir. Freundlich izoterm modeli, çalışılan tüm sıcaklıklar için en uygun olanı görülmüştür. Termodinamik çalışma, Zeolit 13X üzerine oleik asit adsorpsiyonunun rastgele ve endotermik süreç olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmasından sonra, oleik asidin %91,60'ı Zeolit 13X'den desorbe edilmiştir.

Jamal ve ark. [56], Soya yağı kullanarak oleik asidin Dowex MR-450 üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 50 °C), kütlece %5 adsorban oranında, deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Nem değerine, karıştırma hızına ve sıcaklığa bakarak etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğine bakıldığında yalancı birinci derece kinetik modele uyum sağladığı görülmüş ve denge süresini 2 saat olarak belirlemişlerdir. Termodinamik olarak incelendiğinde pozitif  $\Delta H^\circ$  değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. 50 °C sıcaklığında, 550 devir/dk karıştırma hızında ve %0 nem içeriğinde en etkili sonuçları elde etmişlerdir.

Chung ve ark. [57], Yer fıstığı yağı kullanarak oleik asitin Amberlist A26 ve IRA900CI üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Farklı sıcaklık koşullarında (25 °C, 35 °C ve 45 °C), ve farklı deney zamanında (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; ve 3 saat), %1 adsorban oranında, 550 devir/dk karıştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Amberlyst A26 için; 0,5 saatlik adsorpsiyonda denge konsantrasyonu 15,75 mg'dan 13,55 mg'a, 1 saatlik adsorpsiyon sonucunda 12,45 mg'a düştüğü ve 1,5 saat boyunca muhafaza ettiği gözlemlenmiştir. 2 saat sonunda denge konsantrasyonunun azalması yavaşlamış ve 11,7 mg'a kadar düşmüştür. IRA900CI için; denge konsantrasyonunun 3 saat sonunda 15,75 mg'dan 14,55 mg'a düştüğü gözlemlenmiştir. Denge süresi her iki adsorban için de 3 saat olarak bulunmuştur. Serbest yağ asidinin Amberlyst A26 ile giderilme oranı %25,50, IRA900CI ile giderilme oranı ise %10'dan az olarak bulunmuştur. Amberlyst A26 adsorpsiyonunun IRA900CI adsorpsiyonundan daha yüksek olduğu görülmüştür. Denge izotermi araştırıldığında Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiş ve Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür.



Narachi ve ark. [58], İzoktan içindeki oleik asitin adsorpsiyonu için pirinç kabuğu silikasından sentezlenen MCM-41'i araştırmıştır. Çalışmada, oleik asitin adsorpsiyonu için pirinç kabuğu silikasından sentezlenen MCM-41 kullanmışlardır. Sentezlenen MCM-41 ve örnek MCM-41, aynı adsorpsiyon kapasitesi ile izoktan içinde oleik asidi adsorbe etmiştir.  $R^2$  değerleri 0,98-0,99 olarak bulunmuş ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Denge zamanı 60 dk olaak bulunmuştur. Adsorpsiyon ve 25 °C'deki denge adsorpsiyon kapasiteleri, sentezlenen MCM-41 için 277,8 mg/g ve örnek MCM-41 için 270,3 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu bulunmuştur.

Deboni ve ark. [59], Amberlyst A26 -OH anyon değiştirme reçinesi kullanılarak soya fasulyesi yağından eş zamanlı olarak deasidifikasyon ve etil biyodizel üretimini araştırılmıştır. Prosesin davranışı reçine yükleme, etanol konsantrasyonu ve başlangıçtaki serbest yağ asitleri içeriğinin bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Bu çalışma sayesinde bir alkolik çözücünün varlığında anyon değişim reçineleri ile petrol işleminin daha derin bir şekilde anlaşılmasını mümkün kılmıştır. Asitlenmiş yağ elde etmek için, soya yağı ve ticari linoleik asit karşılaştırılmıştır. Langmuir modeli, Freundlich denklemine kıyasla serbest yağ asitlerinin adsorpsiyon izotermelerini daha iyi tanımlayabilmiştir.

Deboni ve ark. [60], Güçlü anyon değiştirme reçinesi Amberlyst A26 -OH kullanarak soya fasulyesi yağından serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik parametreleri araştırmışlardır. Deneyler 25 °C, 35 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çözeltide ve reçinede kullanılan organik çözücülerin varlığı ve türü, ön muameleden dolayı, asitliğin ve adsorpsiyon oranının yanı sıra katalitik aktivitesini de azalttığı gözlemlenmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermi denge verisini tanımlamada kullanılabilir olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun, kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğu bulunmuştur. Bildirilen sonuçlar, Amberlyst A26 OH'in bitkisel yağlarda bulunan serbest yağ asitleri için iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Miyashiro ve ark. [61], Bentonit ve şeker kamışı küspesi kilinin serbest yağ asitlerinin yemeklik yağda azaltılması için partikül boyutu, farklı çalışma koşulları (sıcaklık,

adsorban kütlesi) ile deneysel tasarım yoluyla değerlendirilmesi amaçlamışlardır. Kinetik çalışmalarda her iki materyal için yalancı ikinci kinetik modele uyum sağladığını görülmüştür. Şeker kamışı küspesi asitlik indeksinde %58 ve bentonit kili %50 azalma sağlamıştır. İncelenen izotermler arasında, Langmuir modeli şeker kamışı küspesi için, Freundlich modeli ise bentonit kili için daha uygun sonuçlar vermiştir. Termodinamik parametreler 18 °C, 20 °C ve 25 °C sıcaklıklarda kendiliğinden ve endotermik adsorpsiyon göstermiştir. Her iki malzeme de, düşük maliyetli materyaller olduklarından, ön işlemlerinin operasyon açısından basit ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinin elverişli olduğu düşünüldüğünde, artık yağda serbest yağ asitlerinin adsorpsiyonuna indirgenmesi ile avantajlı bir sonuç göstermiştir. Yapılan çalışmaların tablo halinde düzenlenmiş hali Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar

Yazar adı	Adsorban	Yağ	Yağ asidi	T °C	% Yağ asidi (g/g)	% Adsorban (g/g)
Jamal ve Blounger(2010)	Dowex MR-450 Amberlit MB-150	Soya yağı	Oleik asit	50	5	5-20
Maddikler ve ark. (2012)	Indion 810 Indion 850 Indion 860	Ayçiçeği yağı	Stearik asit Oleik asit	20, 30, 40	6	Farklı birimde
Cano ve ark. (2012)	Demiroksit nano partikülleri	Ayçiçeği yağı Zeytinyağı	Oleik asit	25	0,07 ve 0,88	0,5-10 ve 1-10
İlgen (2013)	Amberlit A26 (OH)	Ayçiçeği yağı	Oleik asit	25,50	3, 7, 11	2,5-10
Diaz ve ark. (2014)	Dowex 550 A	Ayçiçeği yağı	Oleik asit	45	Farklı birimde	10-20
İlgen ve Dülger (2015)	Zeolite 13X	Ayçiçeği yağı	Oleik asit	30, 50, 75	3	10-20-30
Jamal ve ark. (2013)	Dowex MR-450	Soya yağı	Oleik asit	25, 35, 50	5	20

Tablo 2.1. (Devam) Yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar

Chung ve ark. (2018)	Amberlyst A26 IRA900CI	Yer fıstığı yağı	Oleik Asit	25, 35, 45		1
Narachai ve ark. (2018)	MCM-41(A) MCM-41 (C)	Soya fasulyesi yağı	Oleik Asit	25	1 0,50	0,25 mg 0,50 mg
Deboni ve ark. (2018)	Amberlyst A26	Soya fasulyesi yağı	Lineolik Asit	50	6,4	1-10
Deboni ve ark. (2015)	Amberlyst A26	Soya fasulyesi yağı	Lineolik Asit	25,35,50	4	0,5-9
Miyashiro ve ark. (2017)	Bentonit ve şeker kamışı küspesi kilinin	Atık pişirme yağı	Serbest yağ asidi	18,20,25	9-13 mg/g	1,26 mg

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Deney için gerekli olan Ayçiçek yağı Kocaeli’nde marketten temin edilmiştir. Deney için gerekli olan atık yağ ise Dudullu’da yerel pastaneden temin edilmiştir.

Deney için gerekli olan kimyasal maddeler Merck’den temin edildi. Bu kimyasal maddeler; oleik asit ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), potasyum hidroksit (KOH;1 N), dietil eter ( $C_4H_{10}O$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ )’dur.

Amberlyst A21 Sigma-Aldrich’den temin edildi. Amberlyst A21’in genel özellikleri Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1. Amberlyst A21'in özellikleri [64]

Buhar Yoğunluğu	<1 (hava vb)
Buhar Basıncı	17 mmHg ( 20°C)
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	800°F
Nem	56-62%
Matris	Stiren divinilbenzen (makro gözenekli)
Parçacık boyutu	22-30 mesh, 490-690 $\mu$ m
Kapasitesi	Islatılmış yatak hacmine göre 1,3 meq / mL

Adsorban ile oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinin belirli karıştırma hızlarında ve sıcaklıklarda karıştırılmasını sağlamak için manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-Hei-Standart) kullanıldı.

Numunelerin ve maddelerin hassas bir şekilde tartımı için hassas terazi (Precisa XB320M) kullanıldı.

Çözelti hazırlama ve titrasyon işlemi için çok sayıda; çeşitli ebatlarda erlenler, beherler, balon joje, pipet ve büret gibi cam malzemeler kullanıldı.

Numune alma işlemleri esnasında; santrifüj tüpleri, plastik pipet, eppendorf tüpleri kullanıldı.

## **3.2. Metot**

### **3.2.1. Çözelti hazırlama**

0,01 N KOH çözeltisi hazırlama; 1 N KOH çözeltisi seyreltilerek hazırlandı.

Fenolftalein çözeltisi; 1 g fenolftalein 50 ml %95'lik etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik balonjojeye aktarıldı ve 100 ml'ye %95'lik etil alkol ile tamamlandı.

Ayçiçeği-oleik asit yağ çözeltisi; Toplamda 50 g'lık çözelti olacak şekilde 48,5 g ayçiçeği yağı, 1,5 g oleik asit eklenerek yağ çözeltisi içindeki oleik asit miktarı %3, ayçiçek yağı miktarı %97 olan model atık yağ çözeltisi hazırlandı.

### **3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri**

Hazırlanan 50 g'lık (%3'lük oleik asit-%97'lik ayçiçeği yağı ) çözeltisine, kütlece karışımın ağırlığına göre %15, %20 ve %25 oranlarında Ambelyst A21 eklenerek manyetik karıştırıcıda farklı sıcaklıklarda (30 °C, 50 °C ve 70 °C) ve 500 devir/dakika karıştırma hızında deney sistemi hazırlanarak deney gerçekleştirildi. Deneyler kesikli sistemde gerçekleştirildi. Hazırlanan 50 g'lık oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisi sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda içine balık atılarak sıcaklık sabitlenene kadar beklendi. Ardından çalışılacak % adsorban oranına göre Amberlyst A21 tartılarak karışıma eklendi.

Çalışılan zaman aralıklarında numune alınarak santrifüj işlemine tabi tutuldu ve Amberlyst A21'in çöktürülmesi sağlandı. Santrifüjlenen numunenin üst kısmından örnek alındı ve tartılarak titrasyon işlemine tabi tutuldu.

### 3.2.3. Analiz ve hesaplamalar

Santrifüj edilen örneklerin üst kısmında bir miktar madde erlene alındı. Tartım işlemi yapıp değer not edildikten sonra üzerine birkaç damla fenolftalein, oleik asit ile ayçiçeği yağının daha iyi çözünmesi için birkaç damla etanol ile birkaç damla dietil eter eklendi. 0,01 N KOH çözeltisi bürete eklendi. Büretteki 0,01 N KOH seviyesi not edildikten sonra titrasyon işlemine başlandı. Titrasyon uçuk pembe renk gözlemleninceye kadar devam ettirildi. Titrasyon sonunda bürette kalan 0,01 KOH değeri not edilerek çözeltide kalan oleik asit miktarı konsantrasyonunu belirlemek için hesaplandı. Titrasyon işlemi The American Oil Chemists' Society Method Cd 30-63(1989) kullanılarak gerçekleştirildi [33].

Her bir adsorpsiyon değerleri ve sıcaklık için karışımın içindeki oleik asit konsantrasyonu ve adsorplanan oleik asit miktarı Denklem (3.1) yardımı ile hesaplandı;

$$C = (V_{\text{KOH}}C_{\text{KOH}}MA_{\text{OA}}) / (m_N) \quad (3.1)$$

C: Karışım içindeki oleik asit konsantrasyonu (mg/g)

$V_{\text{KOH}}$ : KOH sarfıyatı (ml)

$C_{\text{KOH}}$ : KOH derişimi (mol/l)

$m_N$ : Numune ağırlığı (g)

$MA_{\text{OA}}$ : Oleik asit molekül ağırlığı (g/mol)

Adsorbanın gramı başına adsorplanan oleik asit miktarı Denklem (3.2)'den hesaplanmaktadır;

$$q = [(C_0 - C_t)M] / W \quad (3.2)$$

q: Adsorbanın gramı başına adsorplanan oleik asit miktarı (mg/g)

$C_0$ : Başlangıç derişimi (mg/g)

$C_t$ : t anındaki derişim (mg/g)

M: Karışımın kütlesi (g)

W: Adsorban kütlesi (g)

Adsorpsiyon kinetiği için gerekli hesaplamalar çalışılan sıcaklık ve adsorban oranlarında zamana karşı elde edilen veriler alınarak gerçekleştirildi. Çalışılan sıcaklık ve adsorban oranında, denge anında çözeltilde kalan oleik asit miktarı  $C_e$  (mg/g) ve adsorban tarafından adsorplanan oleik asit miktarı  $q_e$  (mg/g) bulundu ve adsorpsiyon izotermi çizildi. Buna göre termodinamik çalışmalar gerçekleştirildi.

Desorpsiyon deneyi için, 50 g'lık %3'lük oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisi hazırlandı. Kütlece %20'lik adsorban oranında Amberlyst A21 eklenerek deney başlatıldı. 75 ml eter-75 ml etanol çözeltisi hazırlandı. 30 °C sıcaklığında, 500 devir/dk karıştırma hızında 480 dk (denge zamanı süresince) boyunca deney yürütüldü. Adsorpsiyon işleminden sonra %20'lik adsorban barındıran 50 g'lık oleik asit-ayçiçek yağı çözeltisi 5000 devir/dk karıştırma hızında 2 dk santrifüj edildi. Ayrılan adsorban erlene alındı ve üzerine 75 ml eter-75 ml etanol çözeltisi eklendi. 60 dk karıştırılarak beklendi ve tekrar santrifüj edildi. Üstte kalan çözeltilerden numune alınarak 0,01 N KOH ile titrasyon işlemi yapıldı. Denklem (3.3) kullanılarak, eter-etanol çözeltisindeki oleik asit konsantrasyonu bulundu;

$$C_{\text{KOH}}\Delta V = C_t V_n \quad (3.3)$$

$C_{\text{KOH}}$ : Titrasyonda kullanılan KOH konsantrasyonu (mol/l)

$\Delta V$ : KOH sarfiyatı (ml)

$V_n$ : Titre edilen numune miktarı (ml)

$C_t$ : Titre edilen örnek miktarının konsantrasyonu (mol/l)

Adsorban başına desorplanan oleik asit miktarı  $q_D$  (mg oleik asit/g adsorban)'yi bulmak için Denklem (3.4) kullanılarak belirlendi;

$$q_D = (C_t V_{\text{çöz}} M_A) / (m_{\text{ads}}) \quad (3.4)$$

$V_{\text{çöz}}$ : Kullanılan çözelti miktarı (ml)

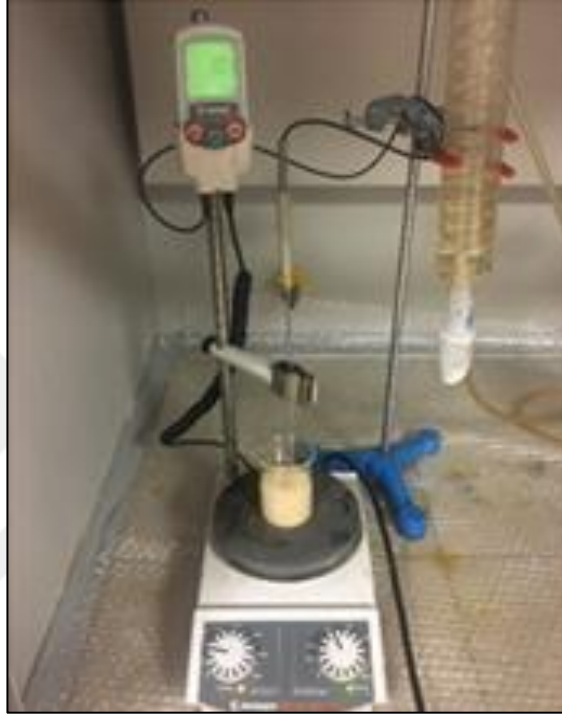
$M_A$ : Oleik asit mol kütlesi (g/mol)

$m_{\text{ads}}$ : Kullanılan adsorbanın kütlesi (g)

Denklem (3.2)'den hesaplanan adsorplanmış oleik asit miktarı kullanılarak % desorpsiyon Denklem (3.5)'den hesaplanmıştır;

$$\% \text{Desorpsiyon} = (q_D/q)100 \quad (3.5)$$

Deney dzenenęi Şekil 3.1'de gsterilmektedir.



Şekil 3.1. Deney Dzenenęi

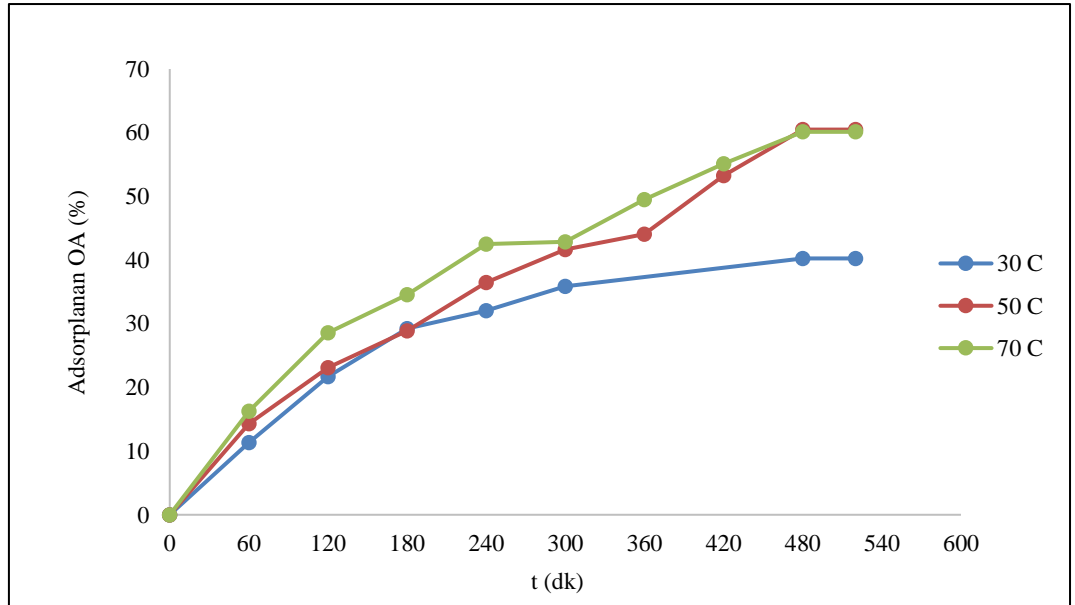


#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

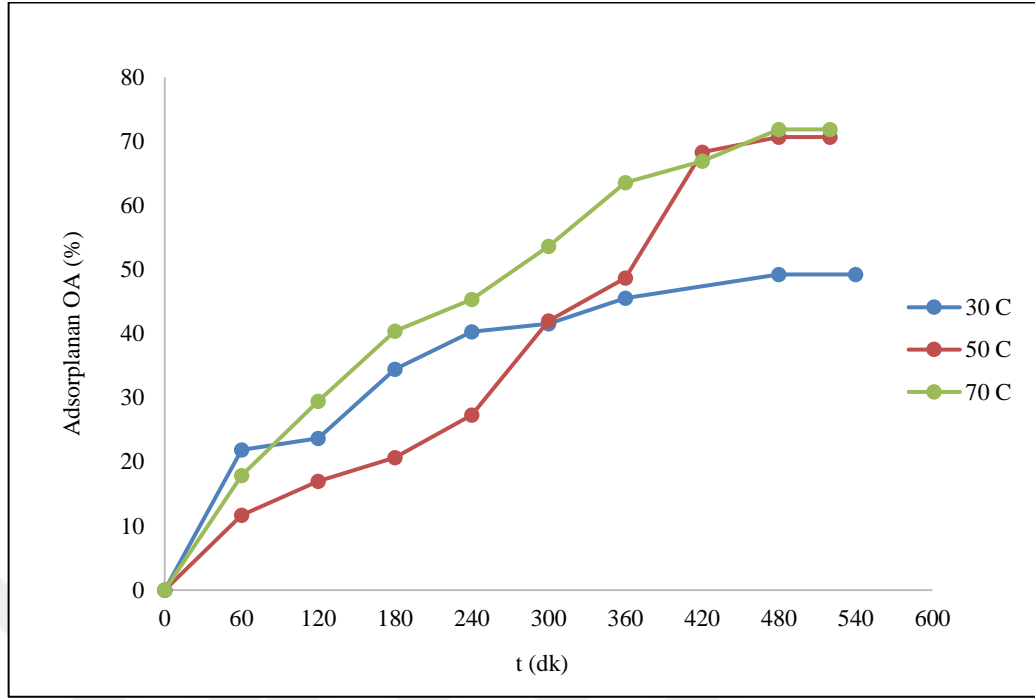
Bu çalışmada, oleik asit – ayçiçeği çözeltilisinden Amberlyst A21 üzerine oleik asit adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın ve adsorban miktarı incelenerek elde edilen verilerden adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izotermlere uyumluluğu incelenmiştir.

##### 4.1. Adsorpsiyon Zamanı ve Sıcaklığın Etkisi

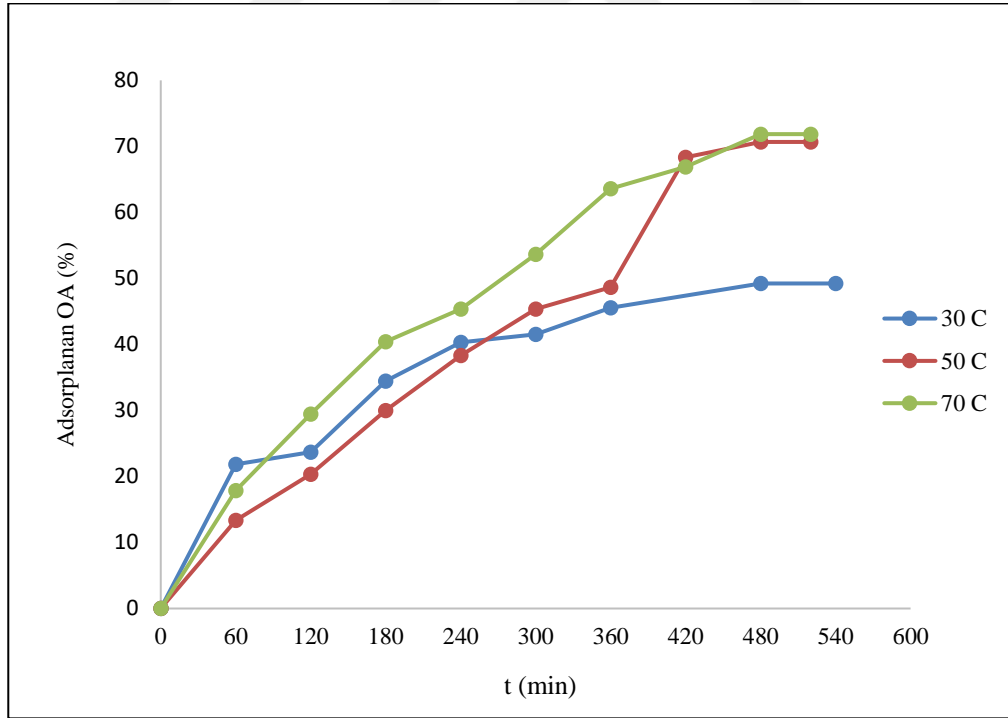
Adsorpsiyon zamanı ve sıcaklığın etkisini incelemek için öncelikle oleik asit- ayçiçeği yağı çözeltilisinin dengeye gelmesi beklendi ve denge zamanı belirlendi. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için %10, %20, %25 adsorban oranlarında ve 30 °C, 50 °C, 70 °C sıcaklıklarında deneyler yapıldı. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de farklı adsorban oranlarında farklı sıcaklıklarda yürütülen deneyler grafiğe geçirildiğinde sıcaklığın artması ile birlikte adsorplanan oleik asit miktarının da arttığı görülmektedir. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3'deki grafiklerden anlaşılacağı üzere sistemin dengeye ulaşma zamanı üç adsorban miktarında da 480 dk olarak görülmektedir.



Şekil 4.1. %15 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi



Şekil 4.2. %20 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi

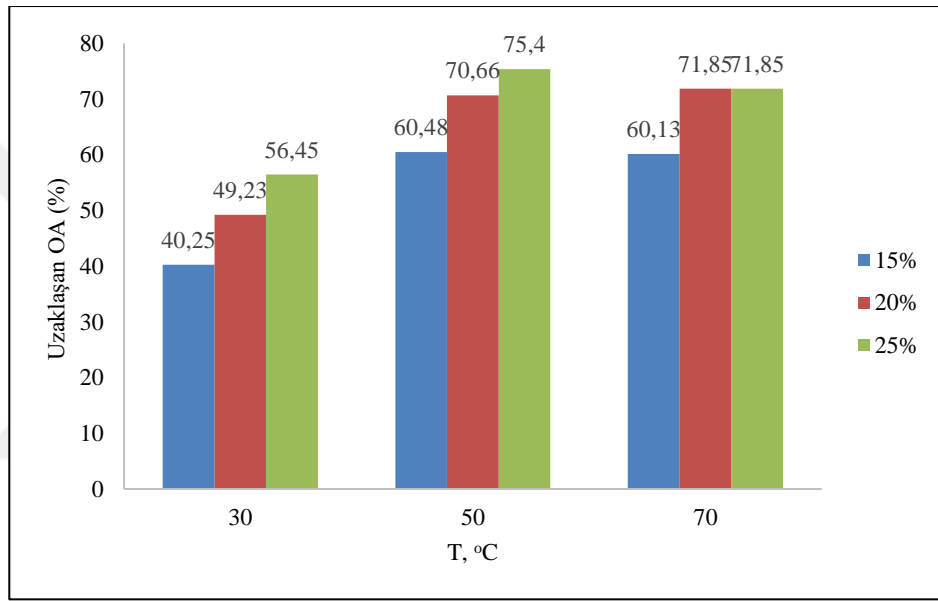


Şekil 4.3. %25 Adsorpsiyon oranında çalışıldığında temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde farklı iyon değiştiriciler üzerine oleik asit-ayçiçeği yağı adsorpsiyonu denge zamanını, Dülger S.[55] 60 dakika; Jamal ve ark. [56] 240 dakika; Maddikler ve ark. [51] 300 dakika olarak bulmuşlardır [25].

#### 4.2. Adsorban Miktarının Etkisi

30 °C, 50 °C, 70 °C sıcaklıklarında ve her bir sıcaklık için ayrı ayrı %10, %20, %25 adsorban oranlarında deneyler yapılmıştır. 480 dakika yani denge anındaki veriler değerlendirildiğinde adsorban miktarının etkisi Şekil 4.4’de görülmektedir.

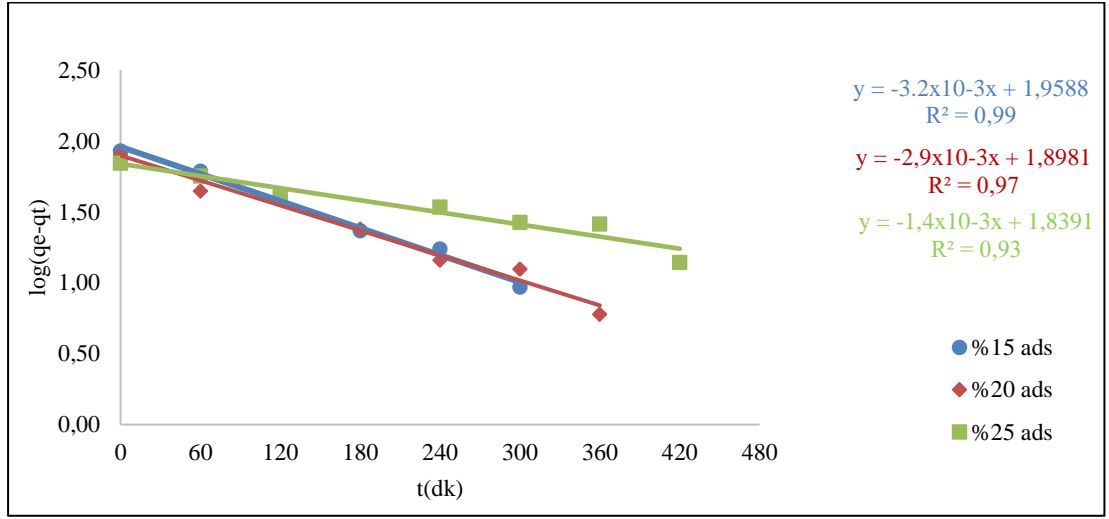


Şekil 4.4. Dengede sıcaklık ve adsorban miktarının etkisi

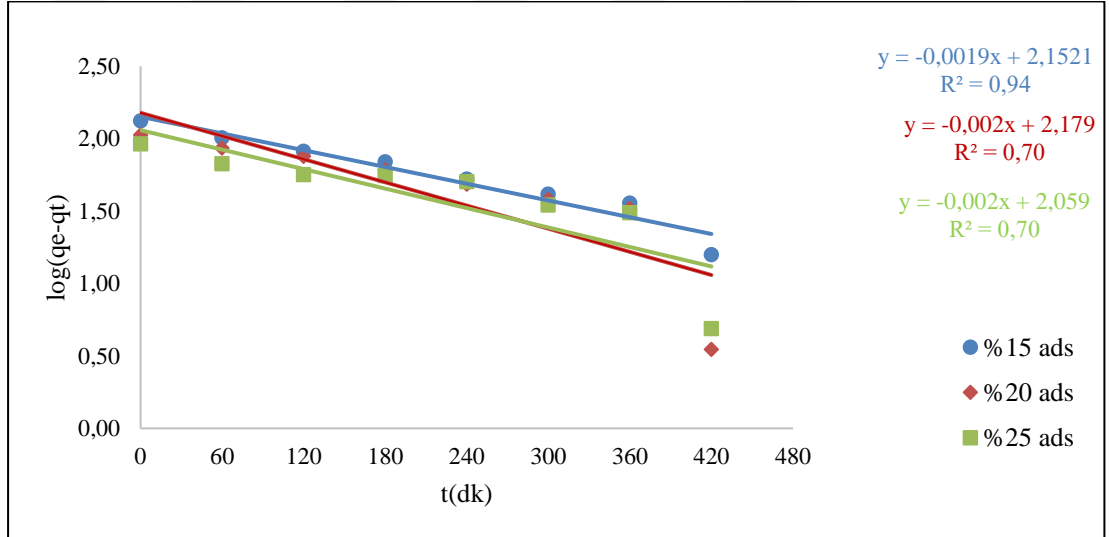
Ayçiçeği yağından oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunda sıcaklıkla birlikte adsorpsiyonun arttığı Şekil 4.4’de görülmektedir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla artması prosesin endotermik olduğunu söylemektedir.

#### 4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

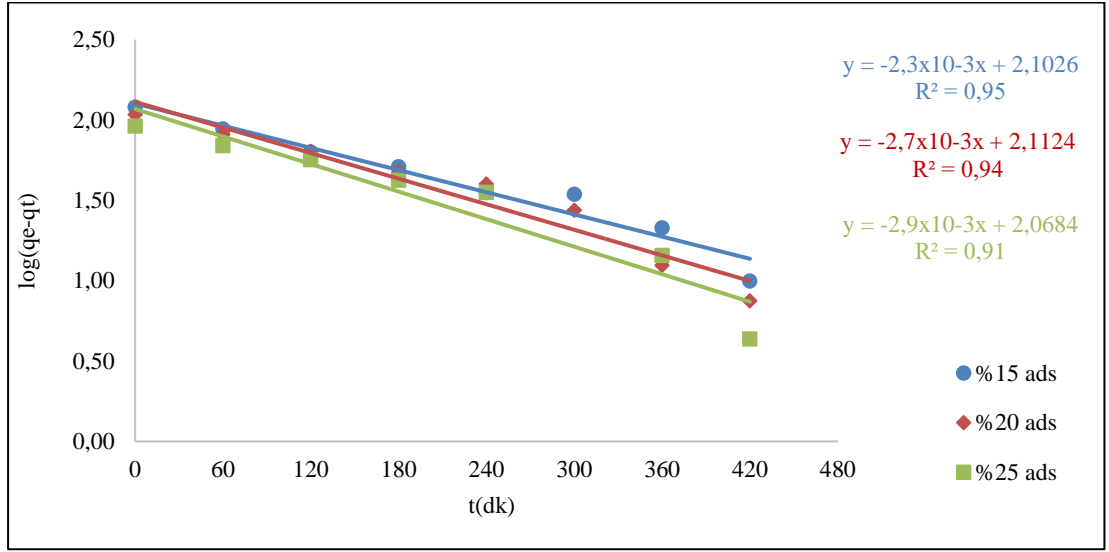
Oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinin adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik modeller araştırılarak incelenmiştir. 30 °C, 50 °C, 70 °C sıcaklıkları ve %10, %20, %25 adsorban oranlarını için elde edilen veriler, Denklem (1.13) ve Denklem (1.14) aracılığıyla hesaplanarak grafiğe aktarılmıştır. Elde edilen grafikler, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da görülmektedir.



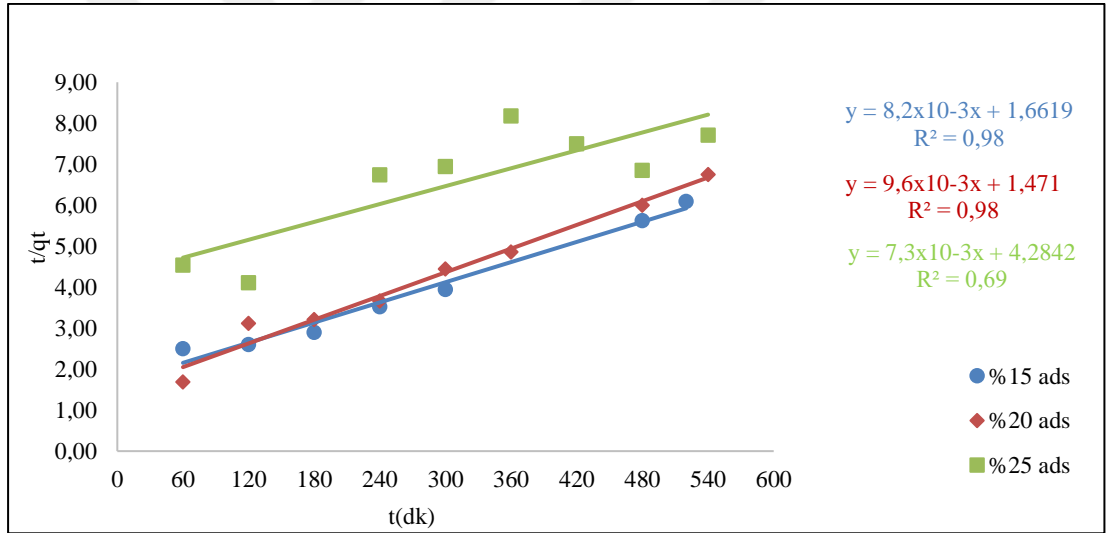
Şekil 4.5. Oleik asidin 30 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalnızca birinci dereceden kinetiği



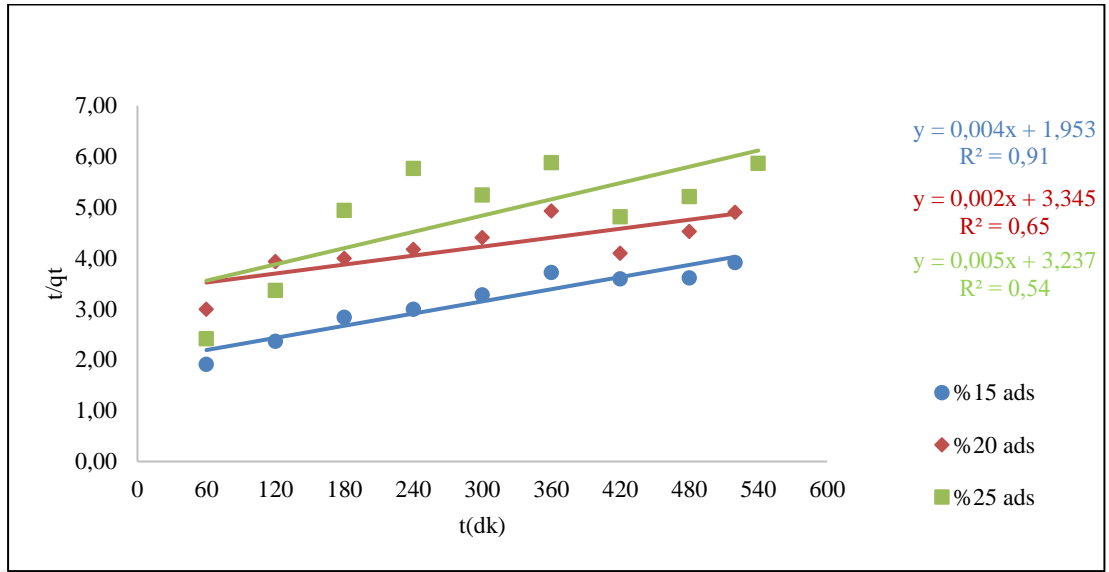
Şekil 4.6. Oleik asidin 50 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalnızca birinci dereceden kinetiği



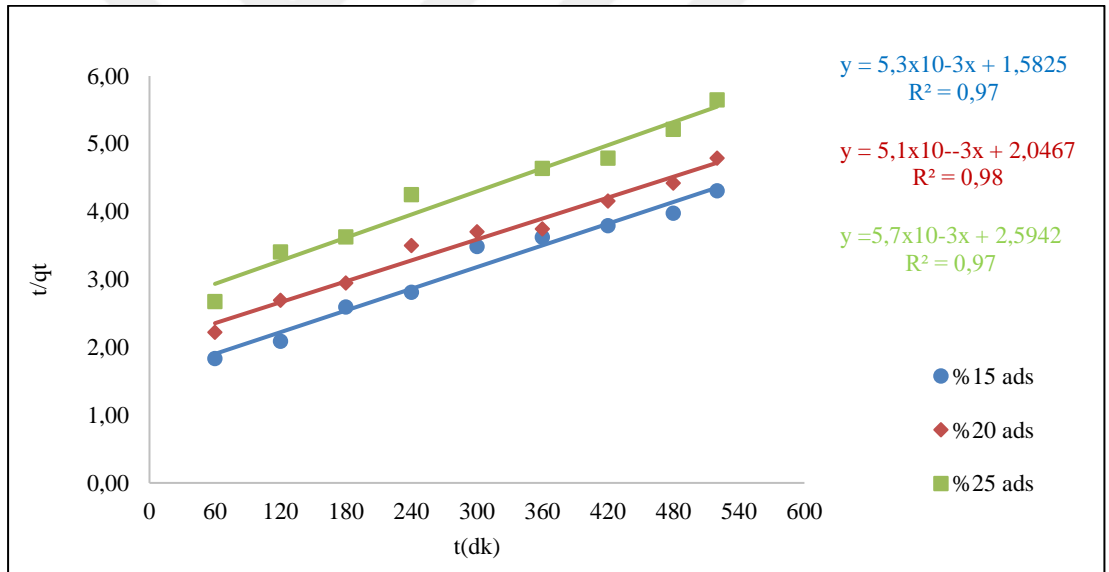
Şekil 4.7. Oleik asidin 70 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalnızca birinci dereceden kinetiği



Şekil 4.8. Oleik asidin 30 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalnızca ikinci dereceden kinetiği



Şekil 4.9. Oleik asidin 50 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği



Şekil 4.10. Oleik asidin 70 °C’de Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği

Elde edilen grafiklerden hesaplanan  $k_1$ ,  $k_2$  ve teorik  $q_e$  değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.  $R^2$  değerleri, teorik  $q_e$  ve deneysel  $q_e$  değerleri incelenip karşılaştırılarak kinetik modellerin uyumluluğu araştırıldı. Tablo 4.1 incelendiğinde regresyon katsayıları değerlendirildiğinde 30 °C ve 50 °C’de yalancı birinci derece kinetik ile uyumlu olduğu, 70 °C’de yalancı ikinci derece kinetik ile uyumlu olduğu görülmüştür.

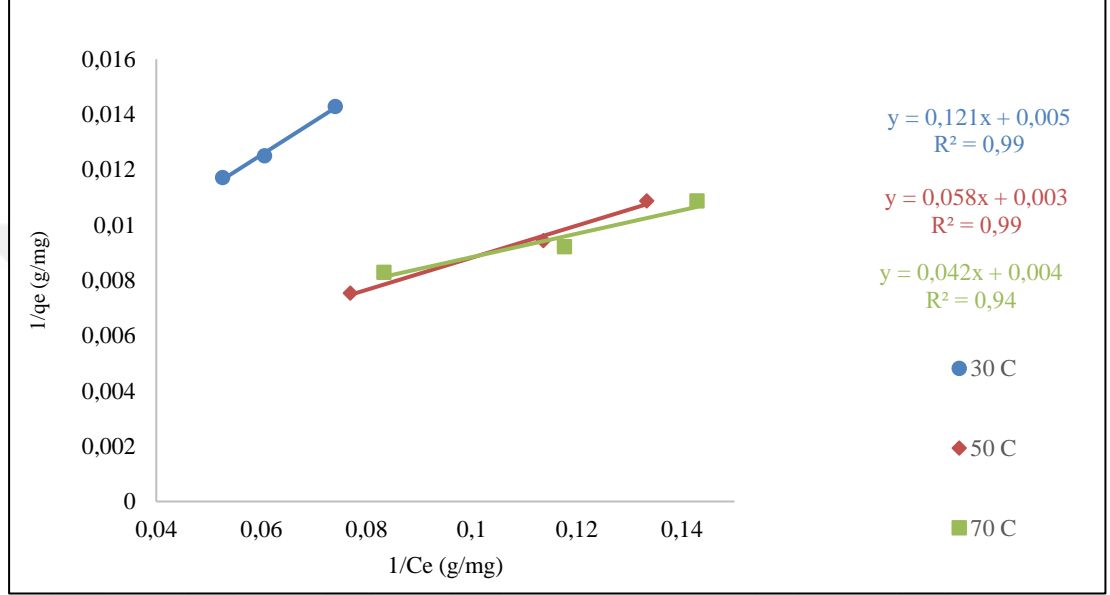
Tablo 4.1. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler

T °C	% Adsorban (g/g)	q <sub>e-exp</sub> (mg/g)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
			k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e-teo</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e-teo</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
30	15	85,33	0,00737	90,95	0,99	0,00004046	121,95	0,98
	20	80,00	0,006679	79,08	0,97	0,00006265	104,16	0,98
	25	70,00	0,003224	69,04	0,93	0,00001244	136,98	0,69
50	15	132,67	0,004376	141,94	0,94	0,00000819	250	0,91
	20	106,00	0,04606	114,55	0,70	0,00000119	500	0,65
	25	92,00	0,005066	114,57	0,70	0,00000867	188,68	0,54
70	15	120,67	0,005297	126,65	0,95	0,00001775	188,68	0,97
	20	108,50	0,006218	129,54	0,94	0,00001271	196,07	0,98
	25	92,00	0,006679	117,07	0,91	0,00001252	175,44	0,97

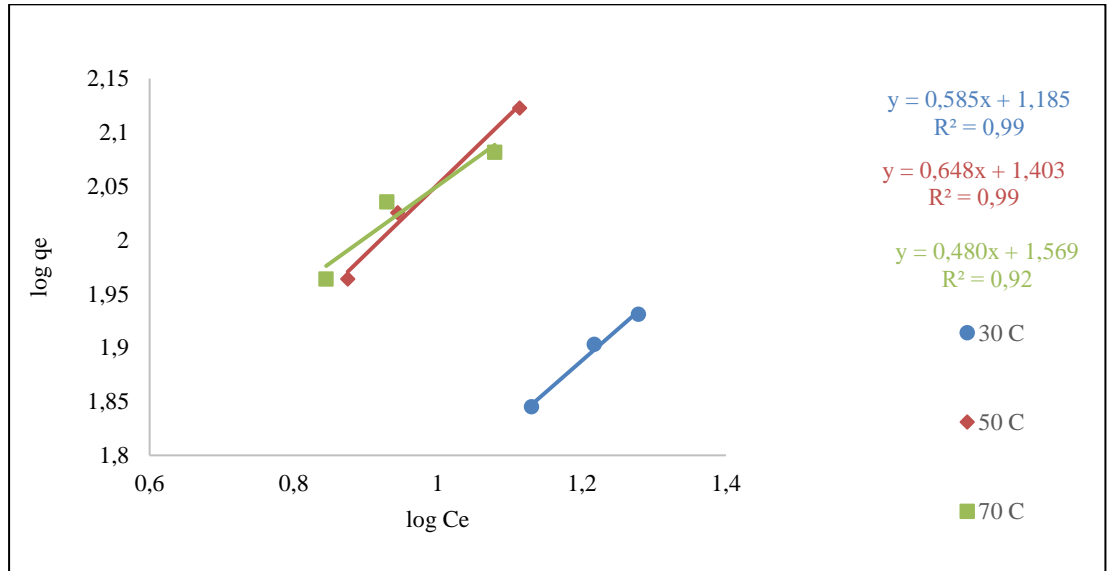
Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; İlgen ve Dülger [54] tarafından oleik asitin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu incelendiğinde 50 °C ve 70 °C için yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olduğu, 30 °C için ise hem yalancı birinci hem yalancı ikinci derece kinetik ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Maddikleri ve ark. [51] Ayçiçek yağından oleik asit ile stearik asitin iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında yalancı birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur. Cano ve ark. [52] Oleik asidin ayçiçeği yağı ve zeytinyağından demir oksit nano partiküllerine adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. İlgen [53] Oleik asit-ayçiçeği yağı karışımlarından hazırlananan çözeltilisinden oleik asitin Amberlyst A26 (OH) üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeli izlediği bulunmuştur. Jamal ve ark. [50] Soya yağı kullanarak oleik asidin Dowex MR-450 üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında yalancı birinci derece kinetik modele uyum sağladığı bulunmuştur. Deboni ve ark. [60], Güçlü anyon değiştirme reçinesi Amberlyst A26 OH kullanarak soya fasulyesi yağından serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik parametreleri araştırmışlardır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygun olduğu görülmüştür.

#### 4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Her sıcaklık için; 30 °C, 50 °C, 70 °C ve her adsorban oranı; %15, %20, %25 denge değerleri kullanılarak izoterm çizilmiştir. Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ve Tempkin izotermi için elde edilen grafikler Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de görülmektedir.

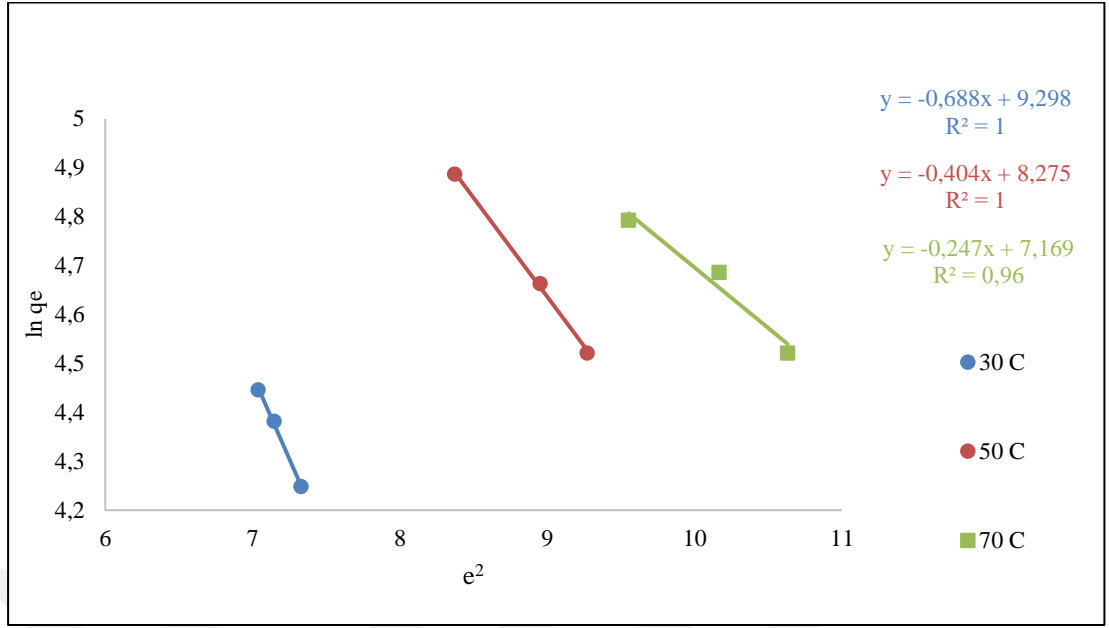


Şekil 4.11. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

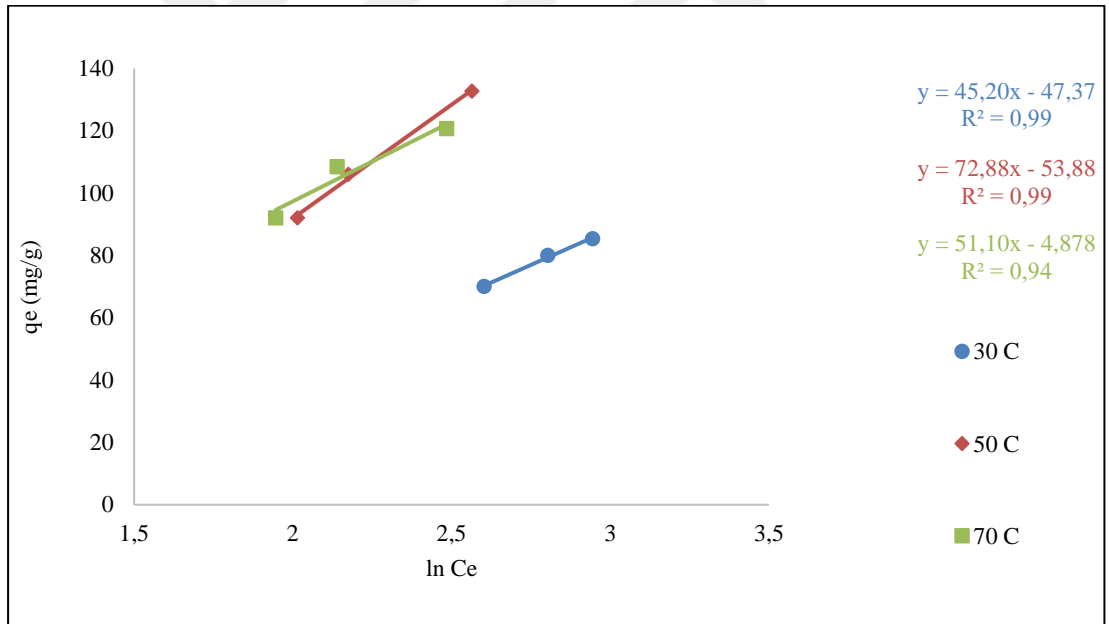


Şekil 4.12. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi





Şekil 4.13. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi



Şekil 4.14. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun Tempkin izotermi

Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'den elde edilen verilerden sabitler hesaplanarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Langmuir izoterminden  $1/C_e$ 'ye karşı  $1/q_e$  grafiğe geçirilerek çizilen doğrunun eğimi  $1/bq_m$  değerini ve kesimi  $1/q_m$  değerini vermektedir. Denklem (1.2)'de hesaplanan b sabitleri adsorpsiyon bağlanma mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bulunan değerler Denklem 1.3'de yerine konularak  $K_L$  boyutsuz değeri bulunmaktadır.

$K_L$  değerleri (0,41; 0,38; 0,23) 0-1 aralığında hesaplanmıştır.  $K_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu söylemektedir. Langmuir izoterminden  $q_m$  değerleri incelendiğinde sırasıyla 30 C, 50 C ve 70 C için 188,67; 333,33; 217,39 (mg/g) olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile birlikte  $q_m$  değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Freundlich izotermi incelendiğinde  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  grafiğe geçirilerek çizilen doğrunun eğimi  $n$  değerini, kesimi ise  $k_f$  değerini vermektedir. Bulunan  $n$  değerleri her sıcaklık için sırasıyla 1,70; 1,54; 2,08 olarak bulunmuştur.  $n > 1$  olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu söylemektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin ls olan  $k_f$  değerleri incelendiğinde her sıcaklık için sırasıyla 15,33; 25,30; 37,14 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile  $k_f$  değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Literatürde yer alan konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde Jamal ve ark. [50], Soya yağı-oleik asit ozeltisinin iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich izotermelerini kullanarak yüksek  $R^2$  değerleri (Langmuir için; 0,99-Freundlich için 1,00) hesaplamışlardır. Başka bir çalışmada Maddikler ve ark. [51] Oleik ve steraik asitin ayçiçek yağından iyon değiştiriciler üzerine adsorpsiyonunu inceleyerek Langmuir ve Freundlich izotermelerini kullanarak yüksek  $R^2$  değerleri (Langmuir için; 0,93-Freundlich için; 1,00) hesaplamışlardır. İlgen [53] tarafından oleik asit-ayçiçeği yağından Amberlyst A26 zerine adsorpsiyonu çalışmasında Langmuir ve Freundlich izotermi için  $R^2$  değerleri hesaplanmış (Langmuir için; 0,93-0,94 ve Freundlich için; 1,00) ve sistemin Freundlich izotermine uyduğu gözlemlenmiştir.

Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde  $\epsilon^2$  ye karşı  $\ln q_e$  grafiğe geçirilerek çizilen doğrunun eğiminden  $B$ , kesiminden  $q_s$  bulunmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin fiziksel olup olmadığı hakkında bilgi veren  $E$  serbest enerji değerleri hesaplanmıştır.  $E$  değerlerinin 8-19 kJ/mol arasında olması adsorpsiyon prosesinin kimyasal olduğu 8 kJ/mol'den kk ise fiziksel olduğu kabul edilmektedir. Bu çalışmada her sıcaklık için sırasıyla elde edilen  $E$  değerleri 0,85; 1,11; 1,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan  $E$  değerleri 8 kJ/mol'den kk olduğundan oleik asidin Amberlyst A21 zerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğu görülmektedir.

Tempkin izotermi için  $R^2$  değerleri (0,99; 0,99; 0,96) incelendiğinde adsorpsiyonun Tempkin ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tempkin izotermi yüzeyde adsorplanan moleküller arası etkileşimler sonucu adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını kabul eder [26].

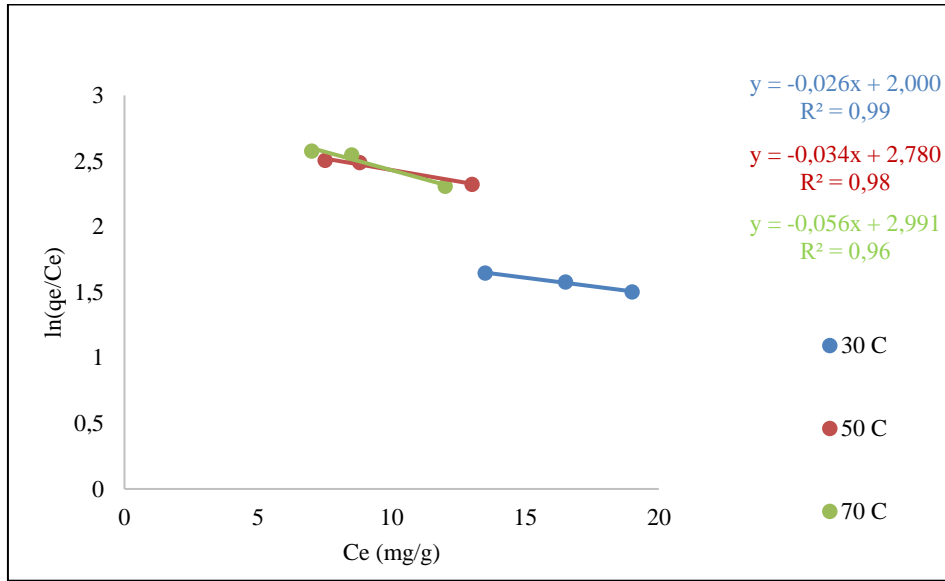
Grafiklerden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ve  $R^2$  değerleri değerlendirildiğinde tüm izoterm için uygulanabilir olduğu görülmektedir. Tüm sıcaklıklar için en yüksek  $R^2$  değerleri incelendiğinde yaklaşık olarak hepsinin birbirine çok yakın değerler arasında olduğu görülmektedir. Hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ve regresyon katsayıları ( $R^2$ ) değerlendirildiğinde tüm izoterm için uyumlu olduğu görüldü. En yüksek  $R^2$  değerleri Dubinin-Radushkevich izoterminden elde edildi (0,99-1,00).

Tablo 4.2. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

T <sup>o</sup> C	Langmuir	Freundlich	Tempkin	Dubinin-Radushkevich
	$q_m - b - K_L - R^2$ ( $q_m$ ; mg/g) , (b; g/mg)	$k_f - n - R^2$ ( $k_f$ ; mg/g)	$B_T - K_T - R^2$ ( $K_T$ ; g/mg)	$B_{D-R} - q_s - E - R^2$ ( $q_s$ ; mg/g) (E; kj/mol)
30	188,68-0,043-0,418-0,99	15,33-1,71-0,99	45,20-0,35-0,99	0,69-10922,72-0,852-1
50	333,33-0,051-0,383-0,99	25,30-1,54-0,99	77,88-0,50-0,99	0,40-3924,52-1,11-1
70	217,39-0,11-0,234-0,94	37,13-2,08-0,92	51,10-0,91-0,94	0,24-1299,19-1,42-0,96

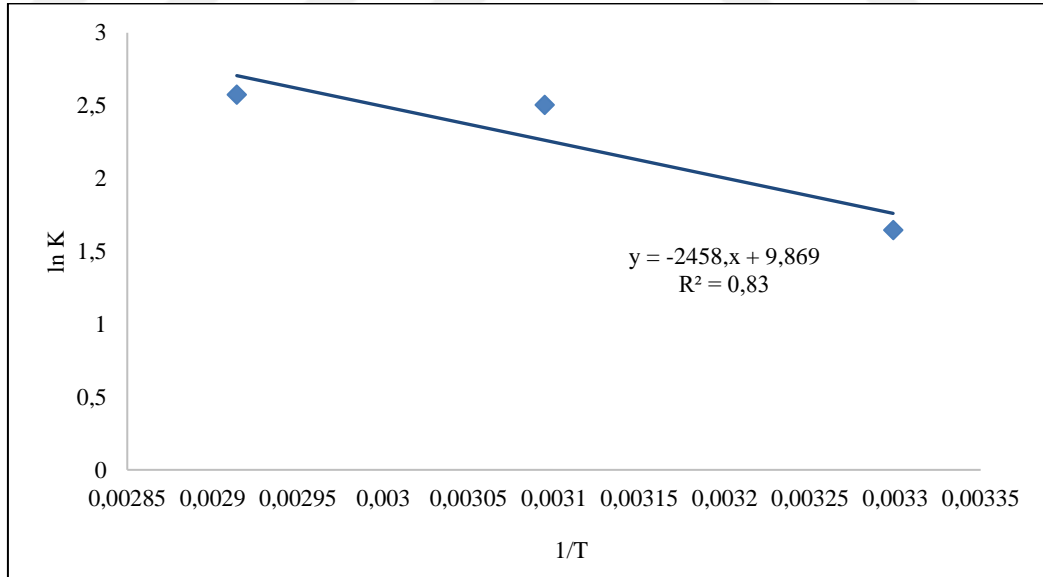
#### 4.5. Termodinamik İnceleme

Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu esnasında meydana gelen bazı değişimler; entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri araştırılmıştır. Termodinamik dağılım katsayısı  $K'$ 'yi hesaplamak için her sıcaklık için ayrı ayrı  $C_e$ 'ye karşı  $\ln(q_e/C_e)$  grafiğe geçirildiğinde grafiğin kesim noktasından  $K$  değerleri hesaplandı. Bulunan  $K$  değerleri Denklem (1.16)'da yerine yazılarak Gibbs Serbest Enerjisi hesaplandı. Termodinamik dağılım katsayısı  $K$  grafiği Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Termodinamik dağılım katsayısının (K) hesaplanması

Van't Hoff denklemi, Denklem (1.17) kullanılarak adsorpsiyonun entropi ve entalpi değerleri hesaplandı.  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  grafiğe geçirilerek bir doğru elde edildi. Bu doğrunun eğimi ( $-\Delta H^\circ/R$ ) ise  $\Delta H^\circ$  değeri, kesim noktası ( $\Delta S^\circ/R$ ) ise entropi değeri  $\Delta S^\circ$  bulundu (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Oleik asidin adsorpsiyonunun Van't Hoff çizimi

Oleik asidin ayçiçek yağından Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan  $K$ ,  $\Delta H^\circ$  (kJ/kmol),  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) ve  $\Delta S^\circ$  (kJ/mol K) değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (K)	K	$\Delta G^\circ$ (kj/kmol)	$\Delta S^\circ$ (kj/kmolK)	$\Delta H^\circ$ (kj/mol)
303,15	5,19	-4,15	0,082	20,44
323,15	12,26	-6,73		
348,15	13,14	-7,35		

Tablo 4.3 göz önüne alındığında K değerlerinin sıcaklıkla arttığı görüldü ve pozitifdir.  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun deney koşullarında kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi.  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması yine adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi.  $\Delta H^\circ$  Van't Holff eğrisinden hesaplanarak, 20,43747 kj/mol bulundu.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif olması ayçiçek yağı-oleik asit çözeltisinden oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun endotermik olduğu görüldü. Maddikleri ve ark. [51] ayçiçek yağından oleik asit ile stearik asitin iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyonun ekzotermik olduğu ifade edildi. Jamal ve ark. [50], Soya yağı kullanarak oleik asidin Dowex MR-450 üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyonun endotermik olduğu gözlemlendi. Ilgen ve Dülger [55], Oleik asitin oleik asit-ayçiçek yağı karışımlarından Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında endotermik süreç olduğu ifade edildi.

#### 4.6. Desorpsiyon Çalışması

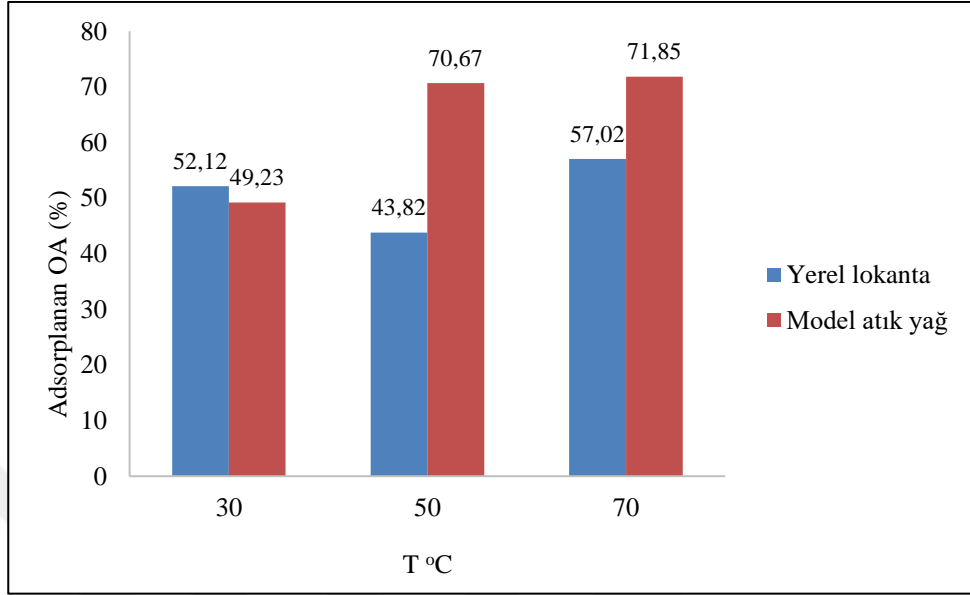
30 °C'de %20 adsorban oranında ayçiçek yağından oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Adsorplanan oleik asit 30 °C'de 75 ml eter+75 ml etanol çözeltisi kullanılarak Amberlyst A21 üzerinden uzaklaştırılması gerçekleştirildi. 75 ml eter+75 ml etanol çözeltisi ile adsorplanan oleik asidin %77,20'si desorplandı.

#### 4.7. Gerçek Yağ İle Adsorpsiyon Çalışması

Yerel lokantadan alınan atık yağ ile deneyler yapıldı. Öncelikle titrasyon işlemi ile yağınihtiva ettiği serbest yağ asidi değerine bakıldı. Yağ asidi değeri %0,80 olarak bulundu.

Yerel lokantadan alınan yağ için 30 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarında, %20 adsorban oranında 480 dk için adsorpsiyon çalışması yapıldı model atık yağ ile karşılaştırıldı.

Model atık yağ ile yerel lokantadan alınan atık yağ çözeltisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Gerçek atık yağ ve model atık yağ çözeltilerinden adsorplanan oleik asit miktarları

Elde edilen sonuçlar yorumlandığında, yerel lokantadan alınan atık yağın yağ asitlerinin tamamını adsorplayamadığı görüldü. Adsorplamanın yerel lokanta yağında model atık yağa göre daha az olduğu gözlemlendi. Yerel lokantadan alınan atık yağın içerisindeki safsızlıkların bu duruma neden olduğu düşünüldü. Şekil 4.17’deki değerler 480 dk adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanındaki değerleridir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu, 30 °C, 50 °C ve 75 °C sıcaklıklarında, kütlece %15, %20 ve %25 oranlarında adsorban kullanılarak gerçekleştirildi. Oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunu zamana göre incelendiğinde adsorpsiyonun denge zamanı 480 dk olarak bulundu.

Adsorpsiyon miktarının adsorpsiyona etkisini incelemek için farklı adsorban oranlarında çalışıldı (kütlece %10, %20, %25). Adsorban miktarı arttıkça oleik asit moleküllerinin temas edeceği yüzey arttığından dolayı adsorpsiyon miktarının artması adsorpsiyonun da artmasını sağladı.

Van't Holff eğrisinden hesaplanarak bulunan  $\Delta H^\circ$  20,44 kJ/mol bulundu.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif olması ayçiçek yağı-oleik asit çözeltisinden oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterdi.

$\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olması (-4,15; -6,73; -7,35 kJ/mol),  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması (0,082 kJ/kmolK) yine adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtladı.

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri kullanıldı.  $R^2$  değerleri, teorik  $q_e$  ve deneysel  $q_e$  değerleri incelenip karşılaştırılarak kinetik modellerin uyumluluğu araştırıldığında 30 °C ve 50 °C'de yalancı birinci derece kinetik ile uyumlu olduğu, 70 °C'de yalancı ikinci derece kinetik ile uyumlu olduğu görüldü.

Çalışmada Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermi incelenildi. Adsorpsiyon sabitleri hesaplandığında ve regresyon katsayıları ( $R^2$ ) değerlendirildiğinde, oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun tüm izoterm için uygulanabilir olduğu görüldü. Tüm sıcaklıklarda en yüksek  $R^2$  değerleri Dubinin-Radushkevich izoterminden elde edildi (0,99-1,00). Langmuir izoterminden elde edilen  $K_L$  değerleri (0,42; 0,38; 0,23) 0-1 aralığında bulunduğundan Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu gösterdi.

Heterojen yüzeydeki adsorpsiyona dikkat çeken Freundlich izotermi için hesaplanan  $n$  sabitleri (1,71; 1,54; 2,08)  $n > 1$  olduğundan adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterdi. Dubinin-Radushkevich için hesaplanan  $E$  değerleri 0,85; 1,11; 1,42 kJ/mol 8 kJ/mol'den küçük olduğundan oleik asidin Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonunun yine fiziksel olduğunu gösterdi. Tempkin izotermi için  $R^2$  değerleri (0,99; 0,99; 0,96) incelendiğinde adsorpsiyonun Tempkin ile uyumlu olduğu görüldü.

Adsorplanan oleik asidin Amberlyst A21 üzerinden uzaklaştırılması için 75 ml eter+75 ml etanol çözeltisi ile 480 dk denge süresince yapılan desorpsiyon işlemi sonucunda adsorplanan oleik asidin %77,20'si desoplandı. Başlangıçta çözeltideki oranı %3,25 olan yağ asidi oranı adsorpsiyon sonunda %1,65'e düşürüldü.

Gerçek atık yağ ile yapılan çalışmalarda, adsorpsiyonun tamamı gerçekleşmemiştir. Yağlarda bulunan safsızlıkların adsorpsiyon oranına etki ettiği düşünülmektedir. Daha iyi bir adsorpsiyon için bu safsızlıkların belirlenmesi ve gerekli işlemler sağlanarak atık yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Raqeeb M. A., Bhargavi R., Biodiesel Production From Waste Cooking Oil, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015, **7**(12), 670-681.
- [2] Fidanbaş-Canlı Z. U., Bilgin Ş., Ertan Ö. O., Bazı Deniz Balıklarının Aminoasit - Yağ Asiti İçerikleri ve Beslenme Açısından Önemi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 2015, **11**(2), 56-63.
- [3] Ayyıldız H. F., Otomatikleştirilmiş Akış Enjeksiyon Sistemleriyle Yağ Analiz Metotlarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2010, 276306.
- [4] Karaca E., Aytaç S., Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2007, **22**(1),123-131.
- [5] Çakmakçı S., Tahmas-Kahyaoglu D., Yağ Asitlerinin Sağlık ve Beslenme Üzerine Etkileri, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2012, **5**(2), 133-137.
- [6] Aldatmaz A., Bazı Killerin Çözelti Ortamında Yağ Asitlerini Adorplama Kapasiteleri, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2006, 182680.
- [7] Aybastier Ö., Bitkisel Atık Yağların Karakterizasyonu ve Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2010, 259654.
- [8] Kutluk T., Bitkisel Atık Yağlardan Tutuklanmış Lipaz Katalizli Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 342546.
- [9] Karadirek İ. E., Bitkisel Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 2008, 378075.
- [10] <http://yesilgazete19.blogspot.com.tr/2016/03/atik-bitkisel-yaglarin-dogaya-verdigi.html> , (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2018).
- [11] <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/06/20150606-5.htm> , (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2018).

- [12] Dağdelen A., Yüksel Y., Yağlı Tohum Çeşidi ve Transesterifikasyon Yöntemlerinin Biyoyakıt Üretimine ve Kalitesine Etkileri, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, DOI:10.17100/nevbiltek.210972.
- [13] Aksoy L., Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 2010, **2**(3), 45-52.
- [14] Altınsoy A. S., Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 222268.
- [15] Sales A., Production of Biodiesel From Sunflower Oil and Ethanol by Base Catalyzed Transesterification, MSc Thesis, Royal Institute of Technology (KTH) Department of Chemical Engineering, Stockholm, 2011.
- [16] Prakash N., Arul Jose A. , Devanesan M. G., Viruthagiri T., Optimization of Karanja Oil Transesterification, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2006, **13**(5), 505-509.
- [17] Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., Properties of Various Plants and Animals Feedstocks for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, 2010 **101**(19), 7201-7210.
- [18] Körbitz, W., Biodiesel Production in Europa and North America an Encouraging Prospect, *Renewable Energy*, 1999, **16**(1), 1078-1083.
- [19] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., 2010, A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification, *Applied Energy*, 2010, **87**(4), 1083–1095.
- [20] Buasri A., Chaiyut N., Loryuenyong V., Rodklum C., Chaikwan T., Kumphan N., Continuous Process for Biodiesel Production in Packed Bed Reactor from Waste Frying Oil Using Potassium Hydroxide Supported on *Jatropha curcas* Fruit Shell as Solid Catalyst, *Applied Science*, DOI:10.3390/app2030641.
- [21] Özkesen A. N., Çanakçı M., Türkiye'de ve Dünyada Enerji Tüketimi - Biyodizel , *GAP V. Mühendislik Kongresi*, Şanlıurfa, Türkiye, 26–28 Nisan 2006.
- [22] Yıldız M., Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2017, 484214.

- [23] Farzaneh A., Adsorption Properties of MFI-Type Zeolite Films for Upgrading of Biofuels, Doctoral Thesis, Luleå University of Technology Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering Division of Chemical Technology Sweden, 2017.
- [24] Yıldırım Ö., Metilen Yeşilinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017, 456964.
- [25] Bilir M. H., Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin Ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2009, 287547.
- [26] Dülger H. S., Ayçiçek Yağından Oleik Asidin Zeolit 13X Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379719.
- [27] Dada A. O., Orelakan A. P., Olatunya A. M., Dada O., Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, **3**(1), 38-45.
- [28] Yaşar-Eynur S., XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016, 442626.
- [29] Samal D. B., Characterization And Study of Adsorption of Methylene Blue Dye Using Activated Carbon, Bachelor's Thesis, National Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Rourkela, 2014.
- [30] Sa A., Abreu A. S., Moura I., Machado A. V., Polymeric Materials for Metal Sorption From Hydric Resources, *Water Purification*, DOI: 10.1016/B978-0-12-804300-4.00008-3.
- [31] Fil B. A., Yilmaz M. T., Bayar S., Elkoca M. T., Investigation of Adsorption of The Dyestuff Astrazon Red Violet 3rn (basic violet 16) on Montmorillonite Clay, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2014, **31**(1), 171-182.
- [32] Ainane T., Khammour F, Talbi M., Elkouali M., A Novel Bio-Adsorbent of Mint Waste for Dyes Remediation in Aqueous Environments: Study and Modeling of Isotherms for Removal of Methylene Blue, *Oriental Journal & Chemistry*, 2014, **30**(3).
- [33] Musin E., Adsorption Modelling, Bachelor's Thesis, Mikkeli University of Applied Science, Environmental Engineering, 2013.

- [34] Qiu H., Lv L., Pan B. C., Zhang Q., J., Zhang W. M., Zhang Q., X., Critical Review in Adsorption Kinetic Models, *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009 **10**(5), 716-724.
- [35] Okur M., Tekstil Atıksularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2013, **28**(4), 777-785.
- [36] Orbak İ., Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 257327.
- [37] Okur M., Tekstil Atıksularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2013, **28**(4), 777-785.
- [38] Stadie N., Synthesis and Thermodynamic Studies of Physisorptive Energy Storage Materials, In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, Institute of Technology, California, 2013.
- [39] Dabrowski A., Adsorption-from Theory to Practise, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, **93**(1-3), 135-224.
- [40] Yağşi-Ural N., Kayısı Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004, 153146.
- [41] Yang T. R., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. Publication, United States of America, 2003.
- [42] Davis M. E., Lobo R. F., Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chemistry and Materials*, DOI:10.1021/cm00022a005.
- [43] <http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite-> , (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2018).
- [44] Tamer N. H., Zeolit Beta Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006, 181001.
- [45] <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf> , (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2018).
- [46] [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_081b/0901b8038081b961.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02440.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_081b/0901b8038081b961.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02440.pdf&fromPage=GetDoc) , (Ziyaret tarihi:21 Mart 2018).

- [47] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216410?lang=en&region=TR> , (Ziyaret tarihi: 21 Mart 2018).
- [48] <http://studylib.net/doc/10848672/amberlyst-a21--%C2%AE> , (Ziyaret Tarihi: 21 Mart 2018).
- [49] Greluk M., Hubicki Z., Wawrzekiewicz M., Wołowicz A., Application of Weakly Basic Anion Exchanger for Removal of Remazol Black B, *Challenges of Modern Technology*, 2011, **2**(3), 22-33.
- [50] Jamal J., Boulanger B.O., Separation of Oleic Acid from Soybean Oil Using Mixed-bed Resins, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, **55** (7), 2405-2409.
- [51] Maddikler G. L., Pandit A.B., Gogate P. R., Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-exchange Resins, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(19), 6869-6876.
- [52] Cano M., Sbagoud K., Allard E., Larpent C., Magnetic Separation of Fatty Acids with Iron Oxide Nanoparticles and Application to Extractive Deacidification of Vegetable Oils, *Green Chemistry*, 2012 **14**(6), 1786-1795.
- [53] Ilgen O., Adsorption of Oleic Acid from Sunflower Oil on Amberlyst A26 (OH), *Fuel Processing Technology*, DOI:10.1016/j.fuproc.2013.08.012.
- [54] Diaz L., Brito A., FFA Adsorption from Waste Oils or Non-dible Oils Onto An Anion-exchange Resin As Alternative Method to Esterification Reaction Prior to Transesterification Reaction for Biodiesel Production, *Journal of Advanced Chemical Engineering*, DOI:10.4172/2090-4568,1000105.
- [55] Ilgen O., Dülger H. S., Removal of Oleic Acid from Sunflower Oil on Zeolite 13X: Kinetics Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Industrial Crops and Products*, DOI:10.1016/j.indcrop.2015.11.050.
- [56] Jamal J., Luo G., Kuo C., Rabie A., Boulanger B.O., Sorption Kinetics, Thermodynamics and Regeneration for Lipid Feedstock Deacidification Using A Mixed Bed Ion-exchange resin, *Journal of Food Process Engineering*, 2014, **37**(1), 27-36.
- [57] Chung T. W., Wu Y. L., Hsu S. H., Removal of Free Fatty Acid from Plant Oil by The Adsorption Process, *International Conference on Smart Engineering Materials (ICSEM 2018)*, DOI:10.1088/1757-899X/362/1/012019.
- [58] Narachai B., Kajsanthia K., Osakoo N., Wittayakun J., Prayoonpokarach S., Adsorption of Oleic Acid Using MCM-41 Synthesized from Rice Husk Silica, *Suranaree Journal of Science & Technology*, 2018, **25**(1), 37-48.

- [59] Deboni-Taiana. M., Hiratab-Medeiros G. A., Shimamoto G. G., Tubinoc M., Meirelles-Almeida A. J., Deacidification and Ethyl Biodiesel Production from Acid Soybean Oil Using a Strong Anion Exchange Resin, 2018, *Chemical Engineering Journal* **333**(1), 686-696.
- [60] Deboni-Taiana. M., Eduardo A. C., Meirelles-Almeida A. J., Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Soybean Oil Deacidification Using a Strong Anion Exchange Resin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, DOI:10.1021/acs.iecr.5b02653.
- [61] Miyashiro C. S., Bonassa G., Schneider L. T., Parisotto, B. E. I., Alves, H. J., Teleken J. G., Evaluation of Different Adsorbents for Acidity Reduction in Residual Oils, *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2017.1422807.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Bağda E., Erşan M., Yabaş E., **Bulut E.**, Removal of Uranyl Ions with Cryogels Having Extreme Characteristics Produced from Quercus Macrenthera Gall's Extract, *44th World Chemistry Congress, IUPAC*, Istanbul, Turkey, 11-16 August 2013.
- [2] Erşan M., Bağda E., Feride D. **Bulut E.**, Adsorptive Removal of Cu<sup>2+</sup> with Novel Alumina Iron Oxide and Alumina Iron Oxide Modified Polymeric Composites, *44th world Chemistry Congress, IUPAC*, Istanbul, Turkey, 11-16 August 2013.
- [3] **Bulut E.**, Erşan M., Can Ö. P., Açıkel Ü., Düğenci F., The Detection Lipase Activity and Microbiological Quality of Sterile Milk, *44th world Chemistry Congress, IUPAC*, Istanbul, Turkey, 11-16 August 2013.
- [4] Can Ö.P, Patır B., Erşan M., Ercan N., Düğenci F., **Bulut E.**, The Detection Microbiological Quality and Lipase Activity of Raw Milk, *Journal of Etik Veterinary Microbiology*, 2014, **25**(1), 6-10.
- [5] **Tumkor E.**, Ilgen O., Investigation Of Adsorption of Oleic Acid From Sunflower Oil By Using Amberlyst 21 As An Adsorbent, *II International Conference On Engineering Technology And Innovation, ICETI*, Budapest, Hungary, 7-11 March 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

Elif Tmkor, 1992 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini Çamlıca İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Henza Akın Çolakoğlu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Cumhuriyet Üniversitesi'nde tamamlayan Elif Tmkor 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitiminin tez aşamasındadır. Lisans eğitimi boyunca 1 adet Tübitak projesi yürütmüştür.

