

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL VE İŞLENMİŞ KİLLERİN BİTKİSEL
YAĞLARIN RAFİNASYONUNDA KULLANIMI**

Onur ABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

MAYIS 2016

ÇORUM

Onur ABAK tarafından hazırlanan "Doğal ve İşlenmiş Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Kullanımı" adlı tez çalışması 31.05.2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ

Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10.06.2016.. tarih ve 2016/115.. sayılı kararı ile O. ABAK.. 'in Kim. Müh. Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür Vekili

Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Onur ABAK

DOĞAL VE İŞLENMİŞ KİLLERİN BİTKİSEL YAĞLARIN RAFİNASYONUNDA KULLANIMI

Onur ABAK

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2016

ÖZET

Bentonit, Türkiye’de doğal kaynak olarak bulunan ve bitkisel yağ endüstrisinde ağartma toprağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yüzden, bu araştırma bentonitin mümkün olan kullanımları ve yapısal geliştirme metotlarını araştırmayı ve ağartma kapasitesini artırmayı amaçlamaktadır. Ağartma, bitkisel yağ endüstrisindeki problemlerden biridir aynı zamanda gıda endüstrisindeki temel bölümlerendir. Bu problemin üstesinden gelmek için, ağartma toprağı (bentonit) Ünye Madencilik Şirketi’nden temin edilmiştir ve zor bir proses olan kanola yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Başlangıçta, bentonit HCl ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirilen bentonit, ham yağın ağartılmasında kullanıldı ve renk, asitlik, sabunlaşma, karoten ve klorofil analizleri gerçekleştirildi. İkinci adımda aktifleştirilen bentonit; alüminyum, demir, mangan ve kobalt ile tabakalandırılmıştır. 500 °C’de kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir ve tabakalandırılmış kil katmanları arasındaki sabitleme işlemi tamamlanmıştır. Tabakalandırılan bentonit, ham bitkisel yağ ile işleme tabi tutulmuştur ve ilk adım olarak testler gerçekleştirilmiştir, böylelikle tabakalandırılan bentonit ve aktifleştirilen bentonit arasındaki farklılıklar karşılaştırılmıştır. Kaydedilen veriler şunu göstermiştir ki; tabakalı bentonit, bitkisel ham yağın ağartılmasında daha başarılıdır. Kil ve yağda meydana gelen değişimleri keşfetmek için SEM, XRD, BET, TGA, FTIR ve UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, aktifleştirme ve tabakalandırma uygulamasının, yüzey alanının azalmasına rağmen,

bentonitin tabakalar arasındaki mesafeyi ve adsorpsiyon yeteneğini artırdığını belirtmektedir.

Anahtar kelimeler: Kazak kanola, ağartma, asit aktivasyon, tabakalandırma



THE USE OF VEGETABLE OILS IN REFINING OF NATURAL AND TREATED CLAYS

Onur ABAK

HITIT ÜNİVERSİTY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2016

ABSTRACT

Bentonite is a natural source in Turkey and it is widely utilized in the vegetable oil industry as bleaching earths. Hence, this study aims to research possible usage and structural development method of bentonite to increase its bleaching capacity.

Bleaching is one of the problems in vegetable oil industries that is a main part of the food industry. In order to overcome that, bleaching earth (bentonite) was provided by Ünye Mining Company and it was used to bleach canola oil that is difficult to process. In the beginning, bentonite was activated by HCl. Activated bentonite was used to bleach raw oil and color, acidity, saponification, carotene and chlorophyll analyses were performed. In the second step activated bentonite was pillared by aluminum, iron, manganese and cobalt. Calcination at 500 °C, was done to fix these elemental column between the clay layers. Pillared bentonite was also treated with raw vegetable oil and tests applied in the initial step were carried out and the distinctions for activated and pillared bentonite were compared. Recorded data show that pillared bentonite is more successful to bleach the raw vegetable oil. SEM, XRD, BET, TGA, FTIR and UV analyses were done to discover the changes occurred on the clay and oil. Results indicate that consequent activation and pillared application increase the bentonite's layer distance and adsorption ability although surface area is decreased.

Keywords: Canola oil, bleaching, acidic activation, pillared bentonite

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. etin ÇAKANYILDIRIM'a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teőekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
HARİTALAR DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Yağ ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2. Yağlık Tohumlar	3
2.3. Yağın Eldesi	4
2.4. Bitkisel Yağlarda Rafine Aşamaları	5
2.4.1. Nötralizasyon	5
2.4.2. Vinterizasyon	5
2.4.3. Deoderizasyon	6
2.4.4. Ağartma	6
2.5. Ağartma Toprağının Yağ Sektöründeki İşlevi	6
2.6. Kil Minerali ve Genel Özellikleri.....	7
2.7. Bentonitin Tarihçesi	9
2.7.1. Dünyada bentonit.....	10
2.7.2. Ülkemizde bentonit.....	11
2.8. Kilin Aktifleştirilmesi.....	14
2.9. Kilin Tabakalandırılması.....	15
2.9.1. Lewis - Bronsted asiditesi.....	16
2.9.2. Katman açıcılar	16
2.10. Yağlarda Renk Oluşumu	18

2.10.1. Yağlarda renk açma	18
2.11. Kaynak Araştırması	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Sentez Çalışmaları	25
3.1.1. Üretim için kil minerallerinin ön doyurma işlemi	25
3.1.2. Kil uygulaması	25
3.1.3. Alüminyum tabakalı kil üretimi	26
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	28
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. X - Işını Kırınım Desenleri (XRD)	29
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)	33
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizleri (FTIR)	35
4.4. Yüzey Alanı Ölçüm Analizleri (BET)	38
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	47
4.6. Asitlik Renk ve Klorofil Analizleri	49
4.7. UV Analizi	56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	60
EKLER	65
EK-1. Gerekli çözeltilerin hazırlanması	66
EK-2. X-ışını kırınım desenleri ve d_{001} mesafeleri hesaplanması	68
EK-3. Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu	70
EK-4. SEM görüntüleri	71
EK-5. TGA/DTG ile kütle kaybı miktarı	79
EK-6. Yağlarda asit ve sabun miktarı tayini	80
EK-7. Ultraviyole/görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi	82
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünyada üretilen bitkisel yağ çeşitleri ve yüzdeleri (Anonim, 2014)....4	
Çizelge 2.2. Türkiye bentonit rezervi (Anonim, 2001d).....13	
Çizelge 2.3. Ordu/Ünye kilinin kimyasal bileşimi (Serezli ve Tabak, 2013).....15	
Çizelge 2.4. Katman açıcı cinsine göre katmanlar arası uzaklığın değişimi.....17	
Çizelge 3.1. Kanola yağı analizleri.....24	
Çizelge 3.2. Alüminyum sütunlu kil için üretim şartları (Başoğlu, 2004).....26	
Çizelge 4.1. Ham ve işlenmiş kil numunelerinin katmanlar arası mesafeleri.....32	
Çizelge 4.2. FTIR fonksiyonel grup tablosu (Anonim, 2016f).....35	
Çizelge 4.3. Ham kilin FTIR değerleri.....36	
Çizelge 4.4. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş yüzey alan değerleri.....42	
Çizelge 4.5. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş gözenek hacim değerleri.....43	
Çizelge 4.6. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş gözenek boyut değeri.....44	
Çizelge 4.7. 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi.....50	
Çizelge 4.8. 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi.....50	
Çizelge 4.9. 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi.....50	
Çizelge 4.10. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi.....51	
Çizelge 4.11. 2,0 M derişimde 3 saat aktive edilip Fe çözeltisiyle tabakalandırılan kilin ağartma parametrelerine etkisi.....53	
Çizelge 4.12. 2,0 M derişimde 6 saat aktive edilip Mn çözeltisiyle tabakalandırılan kilin ağartma parametrelerine etkisi.....53	

Çizelge 4.13. 6,0 M derişimde 3 saat aktive edilip Al çöztisiyle tabakalandırılmış kilin ağartma parametrelerine etkisi.....	53
Çizelge 4.14. 6,0 M derişimde 6 saat aktive edilip Co çöztisiyle tabakalandırılmış kilin ağartma parametrelerine etkisi.....	54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ham yağ molekülü.....	3
Şekil 2.2. Dünya bentonit rezervleri (Anonim, 2001c).....	10
Şekil 4.1. 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat, 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killere ait X-ışını kırınım desenleri..	30
Şekil 4.2. Fe, Al, Co ve Mn ile tabakalandırılan killerin X-ışını kırınım desenleri...	31
Şekil 4.3. Ham kil, Al sütunlu, Fe sütunlu, Co sütunlu, Mn sütunlu kil ve 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat, 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killerin FTIR grafikleri.....	37
Şekil 4.4. 500 °C’de kalsine edilmiş 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil örneklerinin 77 K’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.....	38
Şekil 4.5. Aktifleştirilen killerin $0,05 < P/P^{\circ} < 0,35$, 77 K’de azot adsorpsiyon izotermeleri.....	39
Şekil 4.6. 500 °C’de kalsine edilmiş Al, Fe, Co ve Mn tabakalı kil örneklerinin 77 K’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.....	40
Şekil 4.7. Tabakalandırılan killerin $0,05 < P/P^{\circ} < 0,35$, 77 K de azot adsorpsiyon izotermeleri.....	41
Şekil 4.8. Aktifleştirilen killere ait HK (ads.) ($P/P^{\circ} < 0,3$) ve BJH (des.) ($0,30 < P/P^{\circ} < 0,99$) ile belirlenen boyut dağılımı izotermeleri (500 °C kalsine edilmiş)	45
Şekil 4.9. Tabakalandırılan killere ait HK (ads.) ($P/P^{\circ} < 0,3$) ve BJH (des.) ($0,30 < P/P^{\circ} < 0,99$) ile belirlenen boyut dağılımı izotermeleri (Al-tabakalı hariç 500 °C kalsine edilmiş).....	46
Şekil 4.10. Al ile tabakalandırılmış ve kalsine edilmemiş numunenin TGA ve DTG grafikleri.....	48
Şekil 4.11. Aktifleştirilmiş kil miktarlarına karşılık lovibond renk değerleri.....	52
Şekil 4.12. Aktifleştirilmiş kil miktarlarına karşılık asit değerleri (oleik asit cinsinden).....	52
Şekil 4.13. Tabakalandırılmış kil miktarlarına karşılık lovibond renk (kırmızı) değerleri.....	55

Şekil 4.14. Tabakalandırılmış kil miktarlarına karşılık asit değerleri (oleik asit cinsinden).....	55
Şekil 4.15. Aktifleştirilmiş killer ile ağartılan yağların absorban değerleri.....	56



RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Kil mineralinin tanecik yapısı (Anonim, 2016a).....	8
Resim 4.1. a) 2,0 M derişimde 3 saat aktive kil b) 2,0 M derişimde 6 saat aktive kil c) 6,0 M derişimde 3 saat aktive kil d) 6,0 M derişimde 6 saat aktive killerin SEM görüntüleri.....	34
Resim 4.2. a) 2,0 M derişimde 3 saat aktive-Al tabakalı kil b) 2,0 M derişimde 6 saat aktive-Fe tabakalı kil c) 6,0 M derişimde 3 saat aktive-Co tabakalı kil d) 6,0 M derişimde 6 saat aktive-Mn tabakalandırılmış killerin SEM görüntüleri.....	34

HARİTALAR DİZİNİ

Harita	Sayfa
Harita 2.1. Türkiye bentonit yatakları.....	12



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Å Angstrom

P/P° Kısmi basınç

Kısaltmalar

Açıklama

XRD X-ray Diffraction

SEM Scanning Electron Microscope

TGA Thermogravimetric Analysis

BET Brunauer-Emmett-Teller

FTIR Fourier Transform İnfrared Spectroscopy

SEÇ Sütun Elemanı Çözeltisi

FAO Food and Agriculture Organization

FFA Free Fatty Acid

DR Dubinin-Radushkevich

BJH Barrett-Joyner-Halenda

DH Dollimore Heal

DA Dubinin-Astakhov

HK Horvath-Kawazoe

SF Saito-Foley

ABD Amerika Birleşik Devletleri

BDT Bağımsız Devletler Topluluğu

1. GİRİŞ

Sıvı yağ tüketimi sağlıklı yaşam konusunda toplumun bilinçlenmesi ile artmıştır. Bu artış üretimde kullanılan ağartma killere olan talebi de arttırmıştır. Diğer taraftan killer birçok üretim sürecinde kullanılmaktadır ve bu ihtiyacın yerine başka bir ürün kullanılması mümkün değildir. Bu nedenlere bağlı olarak killere olan ilgi sürekli artış göstermektedir (Gil ve ark., 2011). Killerin genel özellikleri çok küçük tane boyutunda olmaları, su ile şişebilmeleri ve çok katmanlı bir yapıya sahip olmaları şeklinde sıralanabilir. Killerin farklı ortamlardaki parçacıkları tutabilmelerini bu saydığımız özellikler belirlemektedir. Yağ üretim süreçlerinde de killer renk pigmentlerini tutma maksadı ile sıklıkla kullanılmaktadır. İthal toprakların fiyatlarının sürekli yükselmesinden dolayı yerli killerin önemi ve değeri atmaktadır. Killerin özelliklerinin geliştirilmesi bu değer artışına katkıda bulunacaktır. Yerli killerin istenilen gözenek boyutunda, tane çapında ve yüksek adsorpsiyon miktarına ulaşması için bazı modifikasyonlara ihtiyacı vardır. Bu modifikasyonlar kısaca aktifleştirme ve tabakalandırma olarak ele alınabilir.

Aktifleştirme işlemi belirli asit çözeltilisinin iyon değişim kapasitesi yüksek olan kille muamele edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlem sayesinde koyu yağların ağartılması kolaylaşır. Aktifleştirme işleminde kullanılan asit çözeltilisinin molaritesi yardımıyla tesir değeri arttırılabilir. Tabakalandırma işlemi ise ana yapıya katman açıcıların dışarıdan müdahaleyle yerleştirme işlemini kapsamaktadır. Buradaki önemli noktalardan birisi uygun katman açıcıyı seçmektir. Katman açıcılar gözenek yapısına ve adsorpsiyon miktarına etki etmektedirler. Bu yüzden tabakalandırma işlemlerinde aktif bileşen olarak metal tuzları kullanılmaktadır. Bu kriterler doğrultusunda seçilen kil minerali ve katman açıcı çözeltilisi belirlenen şartlar altında etkileşime sokularak muamele edilir. Sonrasında elde edilen ürün yıkanır, kurtulur ve kalsine edilir. Yıkama işleminin amacı katman açıcının düzenli dağılımını sağlamak, kalsinasyonun amacı ise katmanlar arasına giren katman açıcının oksit hale gelerek yapıya tutunmasını sağlamaktır. Bu kriterler doğrultusunda seçilen malzemelerin uygunluğu yapısal özelliklerinin bilinmesiyle belirlenir. Sentezlenen aktifleştirilmiş ve tabakalandırılmış numunelerin karakterizasyon çalışmalarının yapılması gerekir. Bu

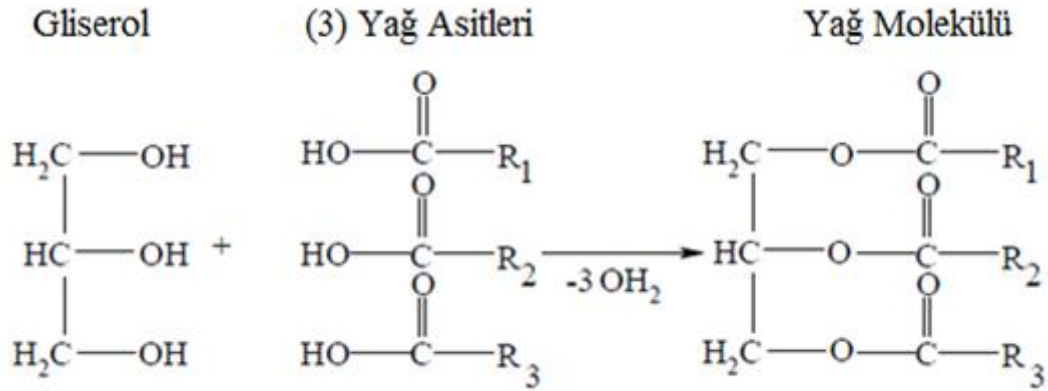
çalışmada yerli kaynakların kullanımı ve niteliğinin artırılması için Karadeniz bölgesinde bulunan Ünye Madencilik firmasından temin edilen bentonit kullanılmıştır. Bentonit önce HCl çözeltisiyle aktifleştirilmiştir. Daha sonra Al, Mn, Co ve Fe metal tuzlarıyla tabakalandırma işlemi yapıp kazak kanola yağı ağartılmaya çalışılmıştır. Kanola kolza bitkisinin ıslahı sonucunda elde edilmiştir. Kazakistan da yetiştirilen kanola bitkisinin yağı iklim şartlarının da etkisiyle koyu renkli olup ağartılması zordur. Ağartma oranı, yağın lovibond renk değerlerinin belirlenmesi ve UV analizi ile test edilirken, Bentonit karakterizasyonu için XRD, SEM, BET, TGA ve FTIR testleri gerçekleştirilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yağ ve Kimyasal Özellikleri

Yağlar, yağ asitleri ve gliserol (gliserin) denilen bir alkolden oluşan ester özelliğinde maddelerdir. Bu esterlere gliserid adı verilir. Yapılarında bir molekül yağ asidi bulunan gliseridlere mono, iki yağ asidi olanlara di, üç molekül yağ asidi bulunanlara ise trigliserid denir. Besinlerin önemli bir grubunu oluşturan yağlar, saf kimyasal bileşik olarak, çift karbon sayılı (4-24 karbonlu) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin esterleridirler. Yani yalnızca C, H ve O'dan meydana gelen, azot içermeyen ve kalori veren besinlerin başında gelirler.



Şekil 2.1. Ham yağ molekülü

2.2. Yağlık Tohumlar

FAO (Food and Agriculture Organization) kaynaklarına göre dünya üzerinde ıslah çalışmalarıyla beraber rekoltesi günden güne artmakta olan ve yaklaşık olarak 57 çeşit yağlık tohumun üretimi yapılmaktadır. Bu yağlık tohumların en çok bilinen ve işlenenleri soya, palm, kolza, ayçiçeği, yerfıstığı, pamuk çiğidi, mısır, susam, keten ve hindistan cevizidir. 2014 yılı verilerine göre dünyada bitkisel ham yağ üretimi yaklaşık 176 milyon tondur (Anonim, 2014). Yağlık tohumlardan elde edilen yıllık yağ miktarı yüzdeleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünyada üretilen bitkisel yağ çeşitleri ve yüzdeleri (Anonim, 2014)

Dünya Bitkisel Yağ Üretimi (%)	
AYÇİÇEK	8,7
PAMUK	2,9
SOYA	26,8
KOLZA	15,4
PALM	35,6
DİĞER	10,6
TOPLAM	100

2.3. Yağın Eldesi

Hasat edildikten sonra çiftçilerden alınan yağlık tohumlar uygun koşullarda muhafaza edilir ve üretime alınacağı zamana kadar rutubet oranı kontrol edilerek saklanır. Yağlı tohumlar üretime alınmadan önce içerisinde bulunan (yabani ot tohumu, taş, sap vb.) safsızlıklardan arındırılır. Bu safsızlıklar ekipmanlara zarar verebileceği gibi yağın kalitesine de etki etmektedir. Safsızlıkların giderimi için çalkar elekler, triyörler ve mıknatıslı ayırıcılar kullanılır. Bu işlemden sonra tohumlar kabuklarından ayrılır. Kabuklarından ayrılan tohumlar yağlarının alınabilmesi için pres bölümüne gönderilir. Pres bölümünde yağın tohumdan kolay ayrılması ve ekstraksiyon ünitesinde hegzanın kek içerisine daha iyi nüfuz edebilmesi için pullama yapılır. Bu işlem vals sistemlerinden geçirilerek yapılmaktadır. Bu üniteden sonra pul haline getirilen yağlık tohumların yüzde yağ verimlerinin yükselmesi ve yan ürün olan küspenin aromasının artırılması için tavlama (kavurma) yapılır. Tavlanarak çıkan yağlık tohumlar pres makinasından geçerek yağını bırakır ve yan ürün olarak ortaya çıkan kek ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Ekstraksiyon ünitesinde çözgen (hegzan) ile muamele edilen kek, içindeki yağı bırakarak küspe deposuna yollanır. Çözgen içerisindeki yağ distilasyon bölümünde alınır.

2.4. Bitkisel Yağlarda Rafine Aşamaları

Rafinasyon ünitesinde yapılan işlem ham yağın içerisinde bulunan asit, mumlu maddeler ve fosfolipitlerden arındırılarak tüketilebilir forma kavuşturulmasıdır. Rafinasyon işlemi dört aşamadan oluşmaktadır:

2.4.1. Nötralizasyon

FFA (serbest yağ asidi) tohumun olgunlaşmasıyla, hasat zamanının gecikmesiyle ve ham yağ üretimi esnasında (yüksek sıcaklık, rutubetlendirme vb. işlemlerle) artar. Yağın insan tüketimine elverişli olabilmesi için yağ asidi değerinin ideal aralığa (0-%0,2) getirilmesi gerekir. Nötralizasyon basamağı ham yağda bulunan yağ asitlerinin, tortu ve istenmeyen maddelerin yağdan uzaklaştırılmasını kapsar. Bu işlemler seperatörlerde yapılır. İlk aşamada yağ nötr hale getirilerek, yağda bulunan serbest yağ asitleri istenilen aralığa (yaklaşık %0,2'ye) getirilir. Yağda istenmeyen gum, asit, tortu gibi maddeler ise, fosforik asit ve kostik ile karıştırılarak sabun hammaddesi olan 'soap stock'a dönüştürülür. Yağda meydana gelen floklar seperatörde yoğunluk farkı ile yağdan ayrılır. Yağda kalan sabunun giderilmesi amacıyla seperatörde yağ su ile karıştırılarak yıkama yapılır. Yıkama seperatöründen çıkan yağ, kurutucuda vakum altında kurutulur. Kurutulan yağ ağartma kademesine gönderilirken bu aşamada FFA ve sabun değerleri kontrol edilir.

2.4.2. Vinterizasyon

Nötralizasyon ve ağartma basamaklarında safsızlıklardan arındırılan yağlar, düşük sıcaklıklarda çökme eğiliminde olan kompleks maddeler içerir. Ham yağın cinsine göre içerisinde vaks, stearin ve erime noktası yüksek doymuş gliseridler bulunur. Vinterizasyon aşaması bu maddelerin kolaylıkla giderilmesini sağlar.

2.4.3. Deoderizasyon

Yağda istenmeyen tat ve kokulara neden olan uçucu maddeler (aldehitler, ketonlar, FFA, oksidatif ürünler vb.) yüksek ısıda parçalanıp, kuru buhar yardımıyla vakum altında yağdan uzaklaştırılır. Rafinasyon prosesinde son kademe olan deodorize ünitesi; yüksek kaliteli bir yağ üretmek için zamksı maddelerden uzaklaştırılmış ve ağartılmış yağlardan istenmeyen koku ve tat bileşenlerini buhar vasıtasıyla alan distilasyon prosesidir.

2.4.4. Ağartma

Klorofil, bitki kaynaklı yağlarda bulunan doğal renk verici maddedir. Uygun koşullarda ve ortamda depolanmayan tohumlardan elde edilen yağların içerisinde doğal renk maddelerinin yanı sıra oksidatif tepkimeler sonucu oluşan bileşikler de barındırır. Bu bileşiklerin varlığı yağların ağartılmasını güçleştirir.

Ağartma işlemi ile katı sıvı maddelerin adsorpsiyonu sağlanır. Nötralize ünitesinden çıkan yağ ağartma toprağı ile karıştırılır. Nötr yağın içerisinde kalan fosfalipitler, oksidasyon ürünleri, iz metaller ve sabun kalıntıları adsorbent maddeye tutundurulur. Yağda kalan renk maddeleri ağartma toprağı ile tutulduktan sonra ağartma toprağı çelik filtrelerden süzülerek yağdan uzaklaştırılır.

2.5. Ağartma Toprağının Yağ Sektöründeki İşlevi

Rafine ünitesinde ağartma işlemi piyasadan elde edilen ticari killer ile yapılmaktadır. Bu killerin etkin olanları genellikle yurt dışı menşeli olan ürünlerdir. Ülkemiz bentonit kaynakları etkin bir biçimde kullanılarak yurt dışına akan bu sermayenin başka kaynaklara yönlendirilmesi sağlanabilir. Kullanılacak ağartma topraklarından istenilen özellikler aşağıdaki gibidir;

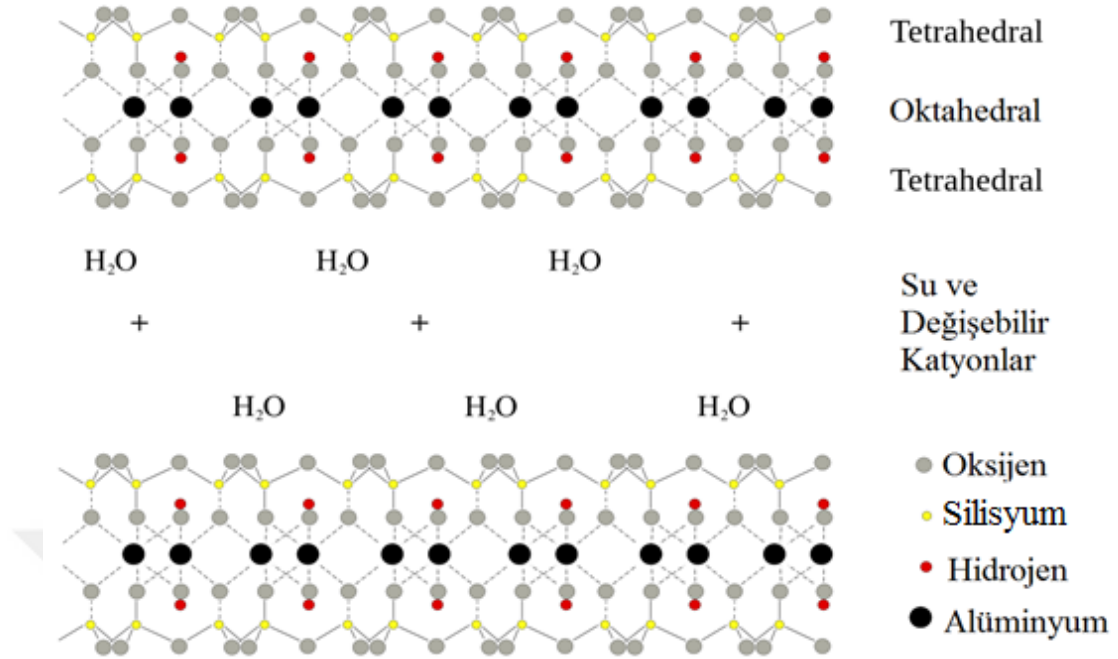
- Renk pigmentlerinin (klorofiller, karotenoidler, hidrokarbonlar vs.) yüksek oranda adsorplanması,
- Bakiye sabunların tutulması,
- Serbest yağ asitlerinde artışın önlenmesi,

- Oksidasyon ürünlerinin önlenmesi,
- Yağın peroksit değerinin düşürülmesi,
- Yağ içerisindeki ağır metallerin tutulmasıdır (İpekoğlu ve ark., 1997).

Ağartma işlemiyle asıl amaçlanan renk pigmentlerinin giderilmesidir ve bu olay daha çok kimyasal bir işlem olarak açıklanmıştır (Ertürk, 1999). Aynı zamanda ağartma işleminde bentonit ile birlikte yardımcı olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon ağartma işleminde etkili olmasına rağmen bentonite göre daha maliyetli olduğundan yalnızca yardımcı adsorbent olarak kullanılmaktadır (Lin ve ark., 2009).

2.6. Kil Minerali ve Genel Özellikleri

Kil mineralleri tarım, inşaat ve diğer kullanım alanlarındaki önemlerinden dolayı antik çağlardan beri incelenmektedir. İlk olarak Avrupa ve Asya'da çömlek ve seramik yapımında kullanılmışlardır. Bugün bile önemli bir endüstriyel hammadde olarak tüm sektörlerde yer almaktadır. Seramik, boya ve ilaç sanayinde, kâğıt, demir madeni ve metal endüstrisinde, yağ ve hayvan besinlerinde binlerce ton kilin aktif rol aldığı bilinmektedir. Killer ayrıca adsorbent, renk giderici, iyon değiştirici, yalıtım malzemesi ve katalizör desteği işlevi görmektedir. Ayrıca killerin organik ve inorganik bileşimini, yapısını, bünyesini ve su tutma kapasitesini belirlemek ziraatta da önemli bir yer tutmaktadır (Tomul, 2000).



Resim 2.1. Kil minerali yapısı (Anonim, 2016a)

Kil, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan bir mineraldir. Kil mineralleri temelde silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlardır. Kil mineralinin yapısı Resim 2.1’de verilmiştir. Ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri bol miktarda içerirler.

Killer genelde 6 gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Kaolin
- Bağlama kili
- Şamot
- Bentonit
- Fuller toprağı
- Diğer killerdir (Anonim, 2001a).

Bu çalışmada ağartma özelliğı yüksek olan bentonit seçilmiştir. Bunun sebebi bentonitin suyla birleştiğinde artan hacmi, yüksek ısı duyarlılığı, geniş yüzey alanı ve yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olması neticesinde kolay aktifleştirilebilen bir kil olmasıdır. Bentonit dışındaki killerin ağartma kapasiteleri çok düşüktür. Bentonit üretim maliyeti açısından diğer kil minerallerinden daha ucuza mal

edilebilmektedir. Aynı zamanda dünya bentonit rezervinin büyük bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır. Bu sayede hem ham madde açısından avantaj sağlayan hem de ülke ekonomisine katkıda bulunabilecek bir mineraldir.

2.7. Bentonitin Tarihçesi

Bentonit çok uzun zamandan beri çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. İlk kez, MÖ 5000 yıllarında Kıbrıs adasında yünlerin yağını almak için kullanıldığı bilinmektedir. Nemlendirilmiş bentonit gıcırta çıkarsın diye kağıt tekerleklerine sürülmüştür. Bentonityalıtım ve temizlik malzemesi olarak da kullanılmıştır. Bentonitin tarihsel kullanım süreci aşağıda verilmiştir.

- 1868 yılında, İngiltere’de bentonit ile parafin arıtılması konusunda patent alınmıştır. Daha sonradan hidrokarbonların, bitkisel ve hayvansal yağların arıtılması konusunda patent almıştır.
- 1880 yılında, bentonit ABD’de yemeklik yağların kısmen arıtılmasında ve bazen ağartılmasında kullanıldı.
- 1901 yılından beri bentonit delme çamuru olarak kullanılmaktadır. Hala delme ve tünel işlerinde kullanılmaktadır.
- 1906 yılında, Almanya’da ağartma toprakları asitlerle aktifleştirilmiştir. Bentonit HCl ile aktifleştirilerek yağların arıtılmasında ve ağartılmasında kullanılmıştır.
- 1920 yılından beri bentonit döküm sanayide kalıp kumlarını yapıştırmak için kullanılmaktadır. Döküm sektörü bentonitin en çok kullanıldığı alan olup yıllık üretimi 3,5 milyon tona ulaşmaktadır (Anonim, 2015).

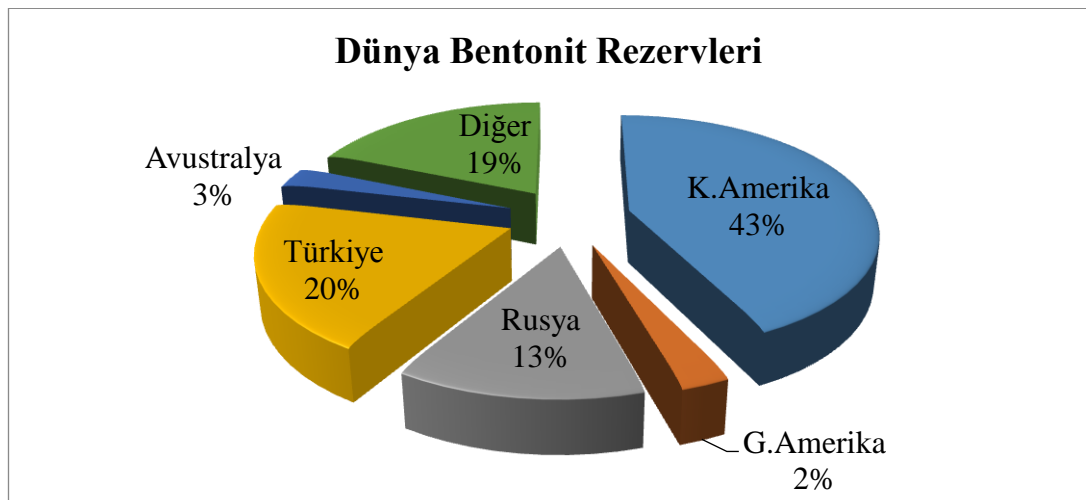
Tutkal, hayvan yemi, demir cevherinin peletlenmesi, kâğıt üretimi, kısmen su arıtma işlemi, kâğıt hamurunu koruma ve homojenliği sağlama, karbonsuz kopya kâğıdı üretiminde, atık su arıtmada katkı olarak, nükleer atıkları çevrelemekte, çamaşırın yıkanmasında, kumaş yumuşatıcı, nem alıcı ve yağ emici, su bazlı ürünlerde kalınlaştırıcı olarak ve çok sayıda başka uygulamada bentonit kullanılmaktadır. Bentonitin en yeni kullanım alanı ise polimer katkısı olarak kullanılmasıdır. Bentonit

katkısıyla polimerin gaz engelleme ve sıcaklık savuşturma özelliği artırılarak polimerin alev alması ve tutuşturulması geciktirilmektedir. Bentonitten üretilen alev geciktiriciler örneğin; plastikten elektrik prizi gibi sığağa ve aleve dayanıklılık gerektiren ürünlerde kullanılmaktadır (Kayır, 2007).

2.7.1. Dünyada bentonit

Dünya bentonit rezervi yaklaşık 1870 milyon ton civarındadır. Dünya rezervinin dağılımını veren grafik Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri ABD, BDT, Japonya, Yunanistan, Kıbrıs Adası, İtalya, Almanya, İngiltere, İspanya, Bulgaristan’dadır. Coğrafi konumlarının deniz yolu ile taşımaya elverişli olması açısından Milos adası (Yunanistan), Kıbrıs ve Sardunya Adası (İtalya) önemli avantajlara sahiptir (İpekoğlu ve ark., 1997).

Dünya bentonit ve ağartma toprağı yıllık üretimi 2001 yılı itibariyle 14 milyon ton civarındadır. Bu üretimin %40’ı sondaj çamuru, %30’u döküm sanayi, %15’i ağartma toprağı ve %15’i diğer alanlarda kullanım alanı bulunmaktadır. Öte yandan sadece Yunanistan’ın senelik bentonit üretimi ve satışı 1.000.000 tonu aşmaktadır. Dünyanın en büyük bentonit üreticisi olan ABD’nin senelik üretimi 4.000.000 tonun üzerindedir (Anonim, 2001b). Ülkemiz bentonit üretimi miktarı 2008 yılı itibariyle 1.553.558 tondur (Anonim, 2010).

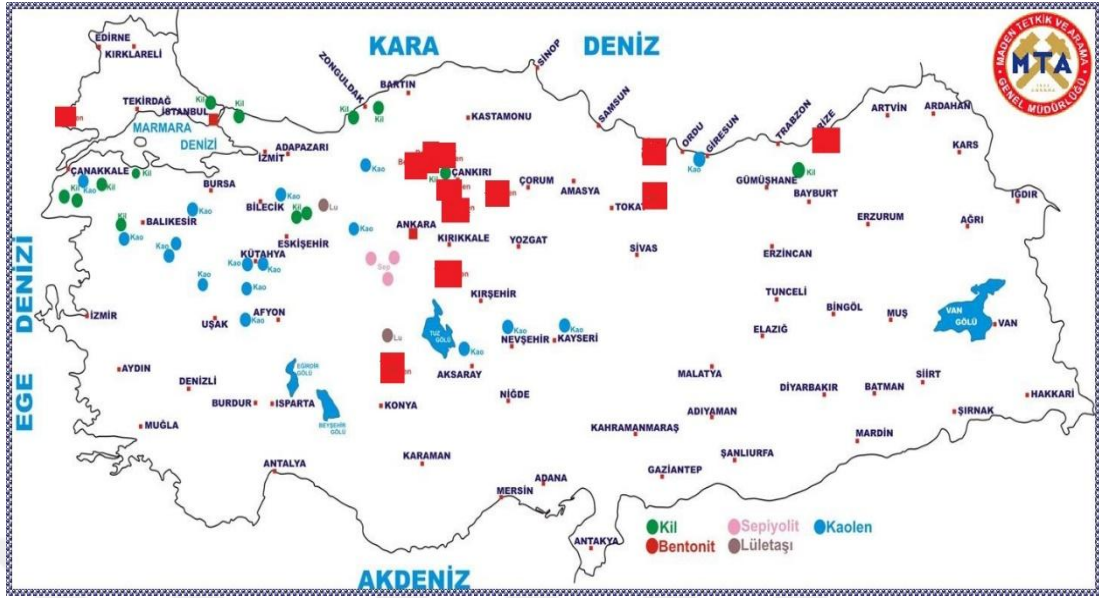


Şekil 2.2. Dünya bentonit rezervleri (Anonim, 2001c)

Bentonit ihracatında nakliye çok önemli bir unsurdur. Bu açıdan bentonit rezervlerinin liman ve yükleme olanaklarının bulunduğu bölgelerde olması ve iklim koşulları açısından az yağış alması iki temel koşulu oluşturmaktadır. Yunanistan ve İtalya örneğinde olduğu gibi adada üretilip hemen gemilere yüklenebilen bentonit en ucuz biçimde tüm Akdeniz ve Avrupa ülkelerinde pazarlanabilmektedir. Wyoming bentonitinin sondaj çamuru için istenen yüksek kaliteyi sürekli sağlayabilmesi, Almanya'da TONSİL adı altında üretilen ağartma toprağının sıvı yağların ağartmadaki performansı bu ülkeleri bentonit ticaretinde öne çıkarmaktadır. Diğer taraftan İngiltere'nin aktifleştirme tekniği ile geliştirdikleri OCMA, döküm ve mühendislik işlerine uygun aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Bu nedenle OCMA, Afrika ve Batı Avrupa'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Avrupa piyasası için senelerden beri işletilmekte olan İspanya, Almanya, Yunanistan ve diğer bentonit ocaklarının rezervleri de azalmakta olup, önümüzdeki 5-10 sene içerisinde başta ülkemiz olmak üzere Hindistan, Azerbaycan ve Kazakistan'daki bentonit madenleri değer kazanacak ve bentonit fiyatlarının artmasıyla hâlihazırda işletilmesi ekonomik olmayan bentonit ocakları, işletilebilir konumuna geçebilecektir (İpekoğlu ve ark., 1997).

2.7.2. Ülkemizde bentonit

Ülkemizde ve Dünyada sodyum bentonit rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle büyük rezervlere sahip ara tip ve kalsiyum bentonitlerin değerlendirilmesi zorunluluğunu doğurmaktadır. Ancak bu bentonit türlerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi gerekmektedir (Çinku ve ark., 2010). Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı baş kili, çamaşır kili, bebe toprağı ve pekmez toprağı gibi killer genellikle bentonitik killerdir. Mineralojik olarak; büyük oranda montmorillonit içeren killer bentonit olarak tanımlanır (Akbulut, 1996). Ülkemiz bentonit yatakları Harita 2.1'de, bölgelere göre rezerv miktarları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Bu killer içerisinde büyük oranda montmorillonit bulunan yumuşak koloidal özellikte bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit suyla şişebilen, asitle aktifleştirilebilen, geniş yüzey alanı gösterebilen bir kildir (Demirel ve ark., 1995).



Harita 2.1. Türkiye bentonit yatakları (Anonim, 2016b)

Bentonit yapısında yaklaşık %80 civarında montmorillonit bulunur. Montmorillonit bentonitin yük etkisindeyken şekil değiştirme ve akma davranışını belirleyen mineraldir. Bu toprak türü alüminyum ve magnezyum içeriği zengin volkanik küllerin ve lavların kimyasal olarak ayrışmasıyla meydana gelir. Yapısı ise gözeneklidir, kolay şekillenebilir ve ağırlıklı olarak silis yapıdadır. Karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir;

- Yüzey alanı geniştir (~750 m²/g),
- Şişme yeteneğine sahiptir,
- Baskı altında uğradığı şekil değişimini etki kalktıktan sonra da sürdürebilir,
- Su ile birleştiğinde akmaya karşı direnç gösterir,
- Su ile birleştiğinde jelimsi, karıştırıldığında da sıvı hale gelebilir,
- Yüksek iyon değişimine müsaittir (Anonim, 2016c).

Bentonit başlangıçta Wyoming'de (ABD) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Amerika'da bentonit adı ile tanınmıştır. Daha sonra Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğundan bu kil mineraline montmorillonit adı verilmiştir. Türkiye'de bentonit oluşumları Tokat Reşadiye, Biga Yarımadası, Gelibolu Yarımadası, Eskişehir, Ankara, Çankırı, Ordu, Trabzon ve Malatya

bölgelerinde bulunmaktadır. Birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Anonim, 2016d). Bunlar;

- Döküm kumu
- Demir cevheri peletlemesi
- Kâğıt sanayi
- Sondajlarda
- Gıda sanayi
 - a-) Berraklaştırma işleminde (Şarap, Meyve suyu, Bira)
 - b-) Ağartma işleminde (Yağ sektöründe)
- Boya sanayi
- Seramik sanayi
- İlaç sanayi olarak sıralanabilir.

Çizelge 2.2. Türkiye bentonit rezervi (Anonim, 2001d)

YERİ	REZERVİ (TON)	KALİTE / TENÖR
Ankara-Kalecik-Hançılı	19 000 000 (1+2)	iyi
Ankara-Keskin-Besler	240 000 (1+2)	iyi
Artvin-Derinköy	800 000	-
Çankırı-Çerkeş-Bayındır	43 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü	300 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü	100 000 (1+2)	iyi
Çankırı-İlgaz-Kızılibrik	200 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800 000 (T)	iyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400 000 (1+2)	iyi
Edirne-Enez	50 000 000 (1+2)	iyi
Giresun-Tirebolu	4 000 000 (1+2)	kötü
İstanbul-Şile-Kızılcaaköy-Çamaşırdere	180 000 (3)	
Konya-Sağlık	2 400 000 (1+2)	
Konya-Sille	24 000 (1+2)	
Ordu-Fatsa-Ünye	2 564 000 (3)	
Tokat-Reşadiye-Akdoğan-Kaspınar	200 000 000	
Trabzon-Araklı-Arsin-Yolüstü	60 000 (2)	iyi
Toplam Bentonit Rezervi (R)	79 000 000	

1: Görünür Rezerv, 2: Muhtemel Rezerv, 3: Mümkün Rezerv

2.8. Kilin Aktifleştirilmesi

Bentonit olarak bilinen doğal halde yağı ağartma özelliği olan topraklar, çok eski tarihlerden beri kullanılmaktadır. Ancak bu toprakların renk pigmentlerini tutma ve diğer dayanıklılık bozucu maddeleri giderme kapasiteleri düşüktür. Klorofil ve terpenoidlerin hafif bazik yapısı, bu maddelerin uzaklaştırılması için daha asidik adsorbentlerin üretilmesini zorunlu kılmıştır. Genellikle yağa rengini veren pigmentlerin fiziksel adsorpsiyonu üzerinde çalışılmaktadır. Bazı araştırmalarda pigmentlerin kimyasal adsorpsiyonla giderilebileceği önerilmekte ve pigmentler için adsorpsiyon kapasitesinin ağartma toprağının asitliği ile ilişkili olduğunu belirtilmektedir (Silva ve ark., 2013). Hâlâ sanayide kullanılmakta olan ağartma toprakları, belli oranlarda asit ile yağ veya kuru yöntemle aktifleştirilmiş killerden oluşur. Kolay şişmesi, dış yüzeyi ve katmanlar arası moleküllerin iyon değişiminin iyi olmasından dolayı montmorillonit tercih sebebidir (Rodriguez ve ark., 2015).

Tabakalı ve gözenekli yapısı ile aktifleştirme için en uygun kil, montmorillonit mineral yapısı ağırlıkta olan bentonittir. Fakat kullanılan bentonitin maliyeti ve kütlesinin yaklaşık %40'ı kadar yağ tutması nedeniyle daha az miktarda adsorbentle kısa sürede uygun ağartmayı yapacak killere gereksinim duyulmuştur. Aktifleştirme işlemi, kili HCl veya H₂SO₄ gibi asit çözeltileriyle muamele ederek ya da kilin yapısından bazı maddeler uzaklaştırarak veya ısı ile işlemle, kilin fizikokimyasal özelliklerinin (asidite, yüzey alanı, gözenek dağılımı ve çapı, iyon seçicilik, organofilik özellik kazanması, vb.) istenilen yönde değiştirilmesi işlemidir (Çağlayan ve ark., 2015).

Aktifleştirmenin amacı kilin kristal yapısını bozmadan istenilen yapıya erişmektir. Bunun nedeni asitle aktifleştirilen killerin daha kuvvetli performans göstermesi, koyu renkli yağlarda kullanılabilmesi ve yüksek oranda klorofilleri tutabilmesidir. Kullanılan kilin kimyasal bileşimi Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ordu/Ünye kilinin kimyasal bileşimi (Serezli ve Tabak, 2013)

Ünye Kili % Bileşim Miktarı	
SiO ₂	74,9
Al ₂ O ₃	14,0
Fe ₂ O ₃	1,1
TiO ₂	0,2
CaO	1,7
MgO	1,9
Na ₂ O	0,6
K ₂ O	0,8
Şişme Hacmi	4,0
Beyazlık	84,0
Yağ Emme	35,0
Montmorillonit	73,0-78,0

Birçok bitkisel ve hayvansal yağlar içerisindeki safsızlıklar (fosfatlar, gamlar, metaller, serbest yağ asitleri vb.) yağların ağartılması ile giderilmektedir. Nötralize işleminden gelen yağlar, yağın cinsi ve karakterine bağlı olarak %0,3-%1,5 oranında ağartma toprağı ile karıştırılıp 90-120 °C sıcaklıkta 30 dakika vakum altında ağartma işlemine tabii tutulur. Çağlar ve ark., (2010) tarafından yapılan çalışmaya göre; aktifleştirilmiş killer ağartma işlemlerinde kullanıldığı gibi katalizör desteğı olarak da kullanılmaktadır.

2.9. Kilin Tabakalandırılması

Doğal kil özellikleri adsorpsiyon için yeterli değildir (Perelomov ve ark., 2016). İstenilen düzeye erişilmesi için tabakalı killer kullanılır. Tabakalı killer sahip oldukları moleküler elek yapıları, yüksek yüzey alanları ve fiziksel/kimyasal aktivitelerinden dolayı adsorbent olarak çok etkilidir. Tabakalandırma işleminde katman ayırıcılar ile kil minerallerinin gözenek boyutlarının (katman arası boşluklarının) artırılması gerçekleştirilir. Sentez aşamasında yapılan kalsinasyon ile katman ayırıcıların oksit formuna dönüşmesi sağlanır ve yapıya geri dönüşsüz

gözeneklilik kazandırılır. Katman ayırıcı olarak seçilen metal ile kil yapısının kararlılığı ve gözenek boyutu ayarlanır (Çağlayan ve ark., 2015).

2.9.1. Lewis - Bronsted asiditesi

Lewis ve Bronsted asit merkezleri tabakalı killerde aktiviteyi sağlar. Tabakalı killerdeki tabakalar Lewis asiditesinin, hidroksil grubu ve katyonik oligomerler Bronsted asiditesinin başlıca kaynağıdır. Yapılan çalışmaların sonucunda Lewis Bronsted asiditesinin kalsinasyon sıcaklığıyla azaldığı ortaya çıkmıştır (Kumar ve ark., 1995). Çağlar ve arkadaşları (2010)'a göre istenilen özellikte killer üretilmesi için H_2SO_4 ve HCl gibi asitler kullanılarak kuru veya yaş olarak aktifleştirme yapılmaktadır.

2.9.2. Katman açıcılar

Tabakalı kil üretiminde kilin katmanları arasına yerleştirilen iyon veya moleküllere katman açıcı eleman denir. Katmanlar arasına girebilen pozitif yüklü iyonlar katman açıcı olarak yer alırlar. Tabakalandırma işleminde en çok kullanılan katman açıcılar Fe, Al, Ti, Cr, Si, Mg ve Zr'dir. Katman açıcı cinsine göre tabakalar arası mesafelerin değiştiği Çizelge 2.4'te gösterilmiştir. Katman açıcılar, gözenekliliği artırabilmek ve ısıl dayanıklılığa ulaşabilmek için uygun boyuta sahip olmalıdır. Tabakalandırılacak killer için katman açıcı iyonlar aşağıdaki gibi açıklanmıştır (Tomul, 2000).

- İlk çalışılan katman açıcılar alkil amonyum iyonlarının değişik zincir uzunlukları ile çift halkalı amin katyonlarıdır. Bu organiklerle tabakalandırılmış killer; alkil amonyum iyonlarının zincir uzunluğuna bağlıdır. Bu ürünlerin negatif yönü ısıl kararlılığının bulunmamasıdır.
- Birçok geçiş metali simektit yüzeyler tarafından adsorbe edilip katmanlar arası gözeneklilik oluşturur. Fakat kompleks boyutunun 1,0 nm gibi küçük değerlerde olmasından dolayı bu tür malzemeler moleküler destek olarak

görev alırlar. Bu malzemelerin negatif yönü yine ısı kararlılığının olmamasıdır.

- Polioksi katyonlar titrasyon yöntemiyle ekstra bir çözelti içerisinde veya yer değiştirme yöntemiyle kil minerali katmanları arasında hazırlanır. Katyon tipini belirleme kolaylığı sağladığı için titrasyon yöntemi tercih edilmektedir. En çok kullanılan katyonlar Al, Fe, Zr, Cr, Bi, Ti ve Si bileşikleridir.
- Organo metalik katman açıcılar katmanlar arasına adsorplanarak burada hidroliz olmasıyla gerçekleşir. Bu işlem sonucunda elde edilen malzeme katalitik özellikler gösterir.
- Metal bulutu katyonlar $(Mo_8Cl_8)^{+2}$, $(Nb_6Cl_{12})^{+n}$ ve $(Ta_6Cl_{12})^{+n}$ bu gibi bileşikler yer değişim mekanizması ile kil yapısına girmektedir. Cl kompleksi ısı işlem sonrası oksit formuna dönüşmektedir.
- SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 gibi metal oksit bileşikler yapıya kontrollü olarak yerleştirilerek tabakalandırma yapılabilir. En uygun katman açıcı metal olarak polioksi katyonlar ve metal tuzlarıdır.

Çizelge 2.4. Katman açıcı cinsine göre katmanlar arası uzaklığın değişimi

Katman Açıcı	d (Å)	Kaynak
Al	8--21	Palinko ve ark., 1993; Zhao ve ark., 1997; Moreno ve ark., 1999
Fe	12--15	Zhao ve ark., 1997; Palinko ve ark., 1993
Fe Al	15--19	Zhao ve ark., 1993; Lee ve ark., 1993
Zr	12--19	Baksh ve ark., 1991; Moreno ve ark., 1999
Al Zr	20	Moreno ve ark., 1999
Cr	21--26	Zhao ve ark., 1995; Sychev ve ark., 1997

2.10. Yağlarda Renk Oluşumu

Tüm yağlara doğal rengini veren renk maddelerinin büyük çoğunluğu lipokromlardır. Bu bileşikler yağ içerisinde çözünebilirler ve yağa sarıdan koyu kırmızıya kadar farklı renkler verirler. Yağlı tohumların ekstraksiyonu esnasında renk maddelerinin ham yağa önemli düzeyde geçmesinden dolayı ham yağ koyu kırmızımsı ve kahverengi renklere olup aynı zamanda sert aroma ve kokuya sahiptir. Renk veren pigmentler yağ içinde çözünmüş veya koloidal halde bulunurlar. Yağın emilimle ağartılması yağda çözünmeyen ya da kolloid halde bulunan pigmentlerin kolloid durumunun kırılarak çöktürülmesi ve emilerek yağdan uzaklaştırılmasını içerir (Topallar, 1998). Bu işlem için ağartma toprakları kullanılmaktadır. Ağartmanın düzgün gerçekleşmesi için yüksek yüzey aktiviteli ağartma toprakları, kil veya ağartma karbonlarından faydalanılmaktadır.

2.10.1. Yağlarda renk açma

Ağartma işleminin temel ilkesi ortama katılan ağartma toprağının renk bileşenlerini yüzeyine çekerek yağdan uzaklaştırmasıdır (Anonim, 2016e). Ağartma işlemiyle birlikte yağ içinde bulunan fosfalipitler, mumlar, sterol ve sterol esterleri, terpenoidler, gossipol, klorofil gibi bileşiklerin yüksek miktarda tutulması sağlanır. Aynı zamanda yağın işlenmesi ve depolanması sırasında karbonil bileşikleri oluşumuyla istenmeyen tepkimeler oluşur. Bu nedenle yağın renginde, kokusunda ve tadında değişimler gerçekleşir. Bu tepkimelerin en önemli özelliği kendiliğinden oksitlenmedir. Rafine işleminin nötralizasyon basamağında asidik yapı gösteren bileşikler ortamdaki uzaklaştırılmaya çalışılır. Ancak tamamıyla yeterli olmayan bu işlemde sonra yağın renginden sorumlu fosfalipitler, terpenoidler, gossipol ve klorofilin uzaklaştırılması için bir adsorbentin kullanıldığı ağartma süreci uygulanır. Ağartma işlemiyle karotenoidler adsorbent yardımıyla tutulmaya çalışılır. Karotenoid bitkilerde ve bazı fotosentetik mikroorganizmalarda bulunan biyolojik pigmenttir. Ksantofiller ve karotenler olarak iki sınıfa ayrılır. Karotenoidler C40 çoklu doymamış hidrokarbonların ve bunların oksitlenmiş türevlerinin (ksantofiller) bir kısmını oluşturur. Bu bileşikler, yağa zengin bir portakal rengi-kırmızı renk verir.

Analizler α ve β -karotenlerin toplam karotenoid içeriğinin yaklaşık %90'ını oluşturduğunu gösterir; geri kalanı δ -karoten ve γ -karoten, fitoflavin, fitoen, zeakaroten, likopen, neurosporen ve α - ve β -zeakarotenlerdir. Karotenler yağ içerisinde ve sikloheksan içerisinde çözülmüş halde bulunabilirler. Karotenler kolaylıkla desorpsiyon olmayan ve güçlü bağları olan moleküllerdir (Nguetnkam ve ark., 2008).

Yağlarda bulunan renk maddeleri aşağıdaki gibidir;

- α ve β -karotenler
- Gossipol
- Suda çözünen antosiyanin

Depolama ve üretim esnasında meydana gelebilecek ısınma kaynaklı ve oksidatif bileşikler ve bu bozunumlardan kaynaklı renk maddeleri;

- Oksi, Poli-ketoasitler
- Gossipol oksidasyonu
- Melanoidin

şeklinde sıralanabilirler.

Ağartma işleminde kile destek olarak kullanılan aktif karbon yüksek kapilar yapıya sahiptir. Bu yüzden ağartma işleminde etkilidir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak aktif karbon ile ağartma işleminde yağ kaybı miktarı bir hayli fazla olduğundan minimum oranda kullanılmalıdır. Renk açma işlemini etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır;

- Yağ çeşidi ve renk özelliği,
- Adsorbent çeşidi,
- Zaman,
- Sıcaklık,
- Vakum işlemi,
- Yağın çözücü içermesi ve oranı.

Killer aktifleştirme yöntemlerine göre değişik oranlarda mineral madde kalıntısı içermektedir. Asit kalıntı miktarı yüksek olan adsorbentler daha etkin sonuçlar

vermektedir. Renk açma işleminde sürenin uzaması renk açılmasını arttırmaz, hatta rengin koyulaşmasına da neden olabilir.

Ağartma işleminde vakum etkisi

- Renk açma işlemi oksidatif tepkimelerin engellendiği için vakum ortamında gerçekleştirilmelidir.
- Doğal ağartma toprakları yüksek pH ve düşük aktiviteleri nedeniyle renk maddelerinde oluşan oksidatif tepkimeleri katalize etmezler. Bu nedenle doğal toprakların kullanıldığı renk açma işlemleri atmosferik şartlarda gerçekleştirilebilir.
- Aktifleştirilmiş ağartma topraklarının kullanılması halinde asidik ve yüksek aktivite nedeniyle işlem mutlaka vakum altında gerçekleştirilmelidir.
- Gerek doğal gerekse aktifleştirilmiş topraklar ile renk açma işlemi gerçekleştirilirken işlemin vakum altında yapılması yeni oksidasyon ürünlerinin oluşumunu engellemekte ve daha önce oluşmuş ürünler adsorbentler tarafından uzaklaştırıldığı için elde edilen yağ rengi açılmakta ve yağın peroksit değeri çok düşük olmaktadır (Toprakezer, 2009).

2.11. Kaynak Araştırması

Bieseki ve ark., (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre montmorillonit kilinin aktifleştirilmesi için hidroklorik asit ve tabakalandırma işlemi için alüminyum poli-oksi kasyonu kullanılmıştır. Asitle muamele edilen kil minerali yapısını dağılıma teşvik ettiği sonucuna varılmıştır. Yüksek sıcaklık ve konsantrasyon daha az katmanlı yapıya neden olmaktadır. Sıcaklığın yapısal bozunmada asit yoğunluğundan daha etkili olduğu görülmüştür.

Moroccan bentoniti kullanılarak yapılan çalışmada; ham ve asit aktive moroccan bentonitinin çinko iyonları ve metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Moroccan bentoniti kütlece %88 montmorillonit, %9 kuartz ve feldspat karışımı, %3 kalsit ve ihmal edilebilecek miktarda organik madde içerdiği UV ve atomik

absorpsiyon spektroskopisinde belirlenmiştir. İzoterm modelleri karşılaştırılmıştır. Ham kil ve asit aktive bentonit için en iyi uyumu Harkins-Jura ve Langmuir izoterm modelleri olarak bulunmuştur. Bentonitin aside maruziyeti ile tutunma kapasitesi zarar görmüştür. Çünkü montmorillonit ve amorf silikanın yapısı yıkıma uğramıştır (Hajjaji ve ark., 2009).

Itadani ve ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada alüminyum tabakalı montmorillonit kil mineralini kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ile iyon değiştirme işlemi yapılmıştır. 673 K ve 873 K arasında işlem görmüştür. Düşük CO basıncında atmosfer altında oda sıcaklığında CO adsorpsiyon ölçümü yapılmıştır. Kobalt ve nikel iyonları eşitken bakır iyonu oda sıcaklığındaki CO ile ikili etkileşiminin daha iyi olduğu görülmüştür. Yalnızca tabakalandırılan örnek 873 K'de geçiş dönüşsüz olarak yapılan oda sıcaklığında CO'ı adsorbe etmiştir. Aynı sıcaklıktaki işlem yapılan kobalt ve nikel örnekleri 673 K'de işlem gören bakır-alüminyum tabakalı montmorillonit adsorpsiyonu görülmedi. Böylelikle yüksek sıcaklık için ön işlemden geçtikten sonra oluşan bakır alüminyum montmorillonit CO adsorpsiyonu için güçlü bölgelerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Ding ve ark., (2015)'nin yaptığı çalışmada Al-Cr tabakalı kilin hazırlanması ve karakterizasyonunun öğrenilmesi ve benzen adsorpsiyonu için ön araştırma yapılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada ilk adım olarak yüksek sıcaklık ve yüksek basınç kullanılarak Al-Cr bileşimli katman açıcılar üretilmiştir. Geleneksel metot ele alınıp malzeme tüketimi ve üretim adımları büyük ölçüde azaltılmıştır. Bir dizi Al-Cr tabakalı kil iyon değiştirmeyele sentezlenmiştir. Al-Cr katman açıcının yapısı Al/Cr molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi değiştirilerek Al-Cr tabakalı kilin yapısı ve özellikleri etkilendirilmiştir. Yapısal ve karakteristik özelliklerinin bulunması için XRD, azot adsorpsiyonu, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, benzen adsorpsiyonu ve desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki 4 saat sonunda 550 °C'de kalsine edilen kilin spesifik yüzey alanı 266-362 m²/g, gözenek hacmi 0,16-0,22 cm³/g ve bazal mesafe 2.06 nm olarak bulunmuştur. Al-Cr tabakalandırılan kilin benzen adsorpsiyonu başlangıçtaki kilden daha fazladır ve 48,3

$\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur. Ek olarak $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorpsiyon gerçekleşmiştir. Bunun sonucunda Al-Cr tabakalı kilin adsorpsiyon için iyi bir malzeme olduğu görülmüştür.

Ağır metallerin giderimi üzerine yapılan çalışmada Na ve Ca-montmorillonit kullanılmıştır. Kullanılan Na ve Ca-montmorillonit Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I) ve Cr(VI) metallerini sulu çözeltiden arındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası Na ve Ca-montmorillonitin pH aralığı ölçülmüştür. Sırasıyla Na-montmorillonit için Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) adsorpsiyon kapasiteleri 0,262, 0,152, 0,205, 0,204, 0,151 mmol/g ve Ca-montmorillonit için 0,165, 0,104, 0,175, 0,159, 0,116 mmol/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak ağır metallerin sulu çözeltide tutulma potansiyeli ve adsorpsiyon kapasitesinin Na-montmorillonitin daha yüksek olduğu bulunmuştur. İşlem öncesi ve sonrası ölçülen pH değerleri Na ve Ca-montmorillonit için hemen hemen aynı bulunmuştur (Chen ve ark., 2015).

Rodriguez ve ark., (2015)'nin yaptığı çalışmada Cu-, Fe- ve Cr- yüklenilen titanyum tabakalı montmorillonitin yapısal, dokusal ve asidik özellikleri incelenmiştir. Montmorillonit titanyum ile tabakalandırıldıktan sonra Cu^{+2} , Fe^{+3} ya da Cr^{+3} kationları ile ayrı ayrı yüklemeye tabi tutulmuştur. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen katı XRD, FT-IR spektroskopisi, TGA, azot adsorpsiyonu ve asitlik gelişim ölçümleri yapılmıştır. Yükleme yapılan Ti-montmorillonit kilinin bazal mesafesi 16-17 Å arasında değişmektedir. Yükleme yapılmadan önceki bazal mesafe 18,6 Å'tur. Yükleme yapılan kilin spesifik yüzey alanı $272\text{-}329\text{ m}^2/\text{g}$, yükleme yapılmamış kilin spesifik yüzey alanı $164\text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

Yapılan çalışmada Al tabakalı killerde OH/Al^{+3} ve $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ oranının adsorpsiyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada Al tabakalı bentonitin yardımıyla fenol ve 2-klorfenol kirliliğinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Al tabakalı kil seyreltilmiş çözeltiler halinde geleneksel yöntemle elde edilmiştir. Çalışmada farklı oranlarda hazırlanan OH/Al^{+3} ve $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ örnekleri adsorpsiyon özelliklerindeki dokusal etkiyi değiştirmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada bazal mesafenin maksimum artışı katman ayrılmasının meydana gelmesinden önce olduğu ($8,56\text{ Å}$) görülmüştür.

Adsorpsiyon verimi $\text{OH}^-/\text{Al}^{+3}$ ve $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ oranına ters orantı ile bağılı olduğu sonucuna varılmıştır (Altunlu ve Yapar, 2007).

Humelnicu ve ark., (2015) Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını montmorillonit ve Al tabakalı killerin adsorplama gelişimini incelemiştir. Adsorpsiyon kapasitesi iki adsorbentın ağır metal iyon çözeltisiyle etkileşim süresine göre araştırılmıştır. Başlangıçta yapay atık sudaki ağır metal yoğunluğu, pH değeri, sıcaklık ve adsorbent kütlesi ele alınmıştır. Deneylerden önce 2,0 ve 7,0 aralığında farklı pH değerleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon miktarının maksimum olduğu pH değeri bakır için 5,0, kurşun için 6,0 ve çinko için 6,5 olarak gözlenmiştir. Emilim kapasitesi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile belirlenmiş ve Al tabakalı kilin adsorpsiyon kapasitesi montmorillonitten daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

(Jalil ve ark., 2014) Al tabakalı kil yardımıyla $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ oranının thiabendazol giderimine etkisi incelenmiştir. Çalışmada dört farklı $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ oranındaki Al tabakalı kil kullanılmıştır. İşlem oda sıcaklığında, pH değeri 6,0 ve farklı yoğunluklarda yapılmıştır. Thiabendazol adsorpsiyonu ölçümleri 17,5 mg/g kil olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Al tabakalı kilin sulu çözeltilerde kullanılabilir iyi bir adsorbent olduğu görülmüştür. Ayrıca $\text{Al}^{+3}/\text{kil}$ oranının tabakalı malzemeler sentezlenmesinde gözenek yapısı ve yüzey alanına etki ettiği gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, bitkisel yağ üretiminde renk açıcı olarak kullanılan yabancı menşeli killerin yerine yerli killerin kullanımı ve etkilerini arttırmak için araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığında ağartma işlemi için belirlenen kil mineralinin özellikleri incelenerek gerekli olan kontrollü gözenek yapısı ve adsorpsiyon sürelerinin ürün kalitesi üzerine etkileri gözlenmiştir.

Literatür çalışmaları incelenerek, en ideal kil seçeneği olarak montmorillonit içeriği yüksek olan bentonit kilinin kullanımına karar verilmiştir. Bu bilgiler ışığında çalışmada kullanılan kil Ünye Madencilik firmasından temin edilmiştir. Ayrıca çalışmada katman açıcı olarak mangan, demir, kobalt ve alüminyum metal tuzları kullanılmıştır. Üretim koşulları (Tomul, 2000; Başoğlu, 2004) tarafından öngörülen yöntemler olarak belirlenmiştir. Ağartma işlemi uygulanacak bitkisel yağ kanola yağı olarak seçilmiştir ve Avrasyağ firmasından temin edilmiştir. Kullanılacak kanola yağının analizleri yapılarak Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kanola yağı analizleri

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık, 25 °C	0,906-0,914
Kırılma indeksi, 25 °C	1,470-1,474
Viskozite (c.Pa, 50 °C)	17
% FFA	0,04
Lovibond sarısı (5 1/4")	75
Lovibond kırmızısı (5 1/4")	5
Lovibond mavisi (5 1/4")	3
β-karoten	115,06
İyot sayısı	97-108
Sabunlaşma sayısı	170-180
Sabunlaşmayan madde miktarı, %	< 1,5

3.1. Sentez Çalışmaları

Aktifleştirme işlemi için HCl (%37 Merck) asit çözeltisi kullanılmıştır. Kil ile muamele edilmeden önce 6,0 M ve 2,0 M derişimlerde HCl asit çözeltisi hazırlanmıştır. Tabakalandırma için dört farklı metal kaynağından faydalanılmıştır. Alüminyum kaynağı olarak (%99,9 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), demir kaynağı olarak (%99,9 FeCl_3), mangan kaynağı olarak ($\geq 98\%$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kobalt kaynağı olarak (%98 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu tuzların tümü Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Sentez işleminden önce kil minerallerinin daha fazla iyon değişimi gerçekleştirebilmesi için ön doyurma işlemi yapılmıştır.

3.1.1. Üretim için kil minerallerinin ön doyurma işlemi

Kil minerali yapısında katman açıcılarla yer değiştiren katyonlar bulunmaktadır. Bu katyon miktarının arttırılması için tabakalandırmadan önce Ca^{+2} katyonu kullanılarak doyurma işlemi gerçekleştirilir. Killerde tabakalandırma işlemi asit yoğunluğuna ve kil yapısının aktivasyon derecesine göre artar. Tabakalandırma öncesi asit aktivasyonu ile kil yapısına protonasyon işlemi bir başka önemli faktördür (Falaras ve ark., 2000). Bu işlemde 1,0 M CaCl_2 1g kil/11 mL çözelti olacak şekilde manyetik karıştırıcıda 18 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu işlemden sonra deiyonize su ile yıkama yapılır. İyon fazlalıkları gümüş nitrat testi ile belirlenerek fazla iyonlar giderilene kadar yıkama yapılmıştır. Her bir yıkama sonrasında killer 'Nüve NF 200' santrifüj cihazı ile süzölmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Gümüş nitrat testi detayları (Ek-1)'de verilmiştir.

3.1.2. Kil uygulaması

Asitle muamele sonunda aktiflendirilmiş bentonitin asit derecesini düşürmek için yıkama işlemine geçilir. Daha sonra yıkanmış bentonit kurutulur ve öğütölür. Yemeklik yağların renklerinin giderilmesinde kullanılan doğal bentonitlerin ağartma gücü genelde düşüktür. Bu nedenle özellikle kalsiyum bentonitler asitle aktiflendirilerek ağartma gücü arttırılır ve yağ sanayinde kullanılır. Bunun sonucu

olarak da kilin yapısı bozulmadan yüzey alanı genişler, porozitesi gelişir ve kimyasal aktivitesi artar. Üretim öncesi doyurma işlemi uygulanan kil numuneleri kullanılarak hazırlanan %20'lik kil süspansiyonlarının pH'sı 2,0 M ve 6,0 M HCl ile 4,5-5'e ayarlandı. Bu ayarlama işlemi farklı molaritedeki asitlerin üçer ve altışar saat muamele edilerek sürenin ağartma işlemi üzerindeki etkisi gözlenmeye çalışılmıştır.

3.1.3. Alüminyum tabakalı kil üretimi

Asitle aktifleştirilerek sonrasında CaCl_2 ile doyurma işlemi gerçekleştirilen kil numunesinden alüminyum sütunlu kil üretimi ve işlem basamakları aşağıda sıralanmıştır. Üretim için kullanılan reçete Turgut Başoğlu tarafından hazırlanan reçetedir. Kullanılan yöntem tablo halinde Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Alüminyum sütunlu kil için üretim şartları (Başoğlu, 2004)

Ön Doyurma	Ca^{+2} İyonu
SEÇ ve Derişimi	0,4 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Titrasyon Hızı	30 mL/saat
Olgunlaştırma Sıcaklığı	65 °C
Olgunlaştırma Zamanı	18 saat
SEÇ	10 mmol/g kil
SEÇ – Kil Titrasyon Hızı	125 mL/saat
SEÇ – Kil İyon Değişim Süresi	4 saat
Kurutma Sıcaklığı ve Süresi	5 gün oda sıcaklığı
Kalsinasyon	500 °C 3 saat
OH / Al	2
pH	Birkaç damla derişik HCl ile 4,5-5'e ayarlanır

Co, Mn ve Fe ile tabakalandırma işlemi için gerekli olan metal kompleksleri ayrı ayrı hazırlanarak Çizelge 3.2'de anlatılan prosedüre benzer şekilde işleme tabii tutulmuşlardır.

3.1.3.1. Katman açıcı çözeltinin (KAÇ) hazırlanması

Al-tabakalı kil üretimi için işlem basamakları aşağıda anlatılmıştır. Kullanılan yöntem (Başoğlu, 2004) tarafından hazırlanan reçetedir. Yöntemin üretim kriterleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Çalışma boyunca deiyonize su kullanılmıştır.

Al tabakalı kil çözeltisi hazırlanışı:

- 0,4 M $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ miktarı deiyonize su içinde çözüldü (çöz. 1)
- 0,4 M NaOH çözeltisi hazırlandı (çöz. 2)
- İstenilen OH / Al oranını sağlayacak şekilde (çöz. 2) 0,5 mL/min akış hızında damla damla (çöz. 1) içerisine oda sıcaklığında ilave edildi
- Elde edilen çözelti su banyosunda belirlenen sıcaklıkta 18 saat boyunca bekletilerek kompleks oluşumu sağlandı.

Olgunlaştırma sıcaklığı $60^\circ C$ olarak belirlendi. OH/Al oranı 2 olarak çözelti hazırlanarak kompleks oluşturuldu. Aynı işlem basamakları diğer (Co, Mn ve Fe) metallerin KAÇ hazırlanmasında da kullanıldı.

3.1.3.2. KAÇ ile kil süspansiyonu

Üretim öncesi doyurulmuş kil numuneleri kullanılarak hazırlanan %2’lik kil süspansiyonlarının pH’sı HCl asit çözeltisi ile 4,5-5 arasında değişen değerlerde ayarlandı. Alüminyum katman açıcı kompleksi içeren çözelti ortam sıcaklığına geldikten sonra damla damla süspansiyonun üzerine ilave edildi. Daha sonra kil katmanlarının metal kompleksleriyle yer değişimi gerçekleşmesi için su banyosunda sabit sıcaklıkta 4 saat olgunlaşması sağlandı. İyon değişimi sağlandıktan sonra vakum altında süzme işlemi gerçekleştirildi. İyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkandı ve gümüş nitrat testi yapıldı. Elde edilen kil oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve yapıların kile bağlanması için $500^\circ C$ ’de kalsine edildi.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Kullanılacak olan kilin ağartma işlemine uygunluğunu belirlemek için kimyasal analiz, TGA, BET, SEM, FT-IR, UV ve XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilerle kile ait izoterm grafikleri, yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzey yapısı, ısı dayanımı, katmanlar arası mesafeleri ve kristal yapı belirlenmiştir. Karakterizasyon ölçüm cihazları ile ilgili bilgiler Bölüm 4'te açıklanmıştır.

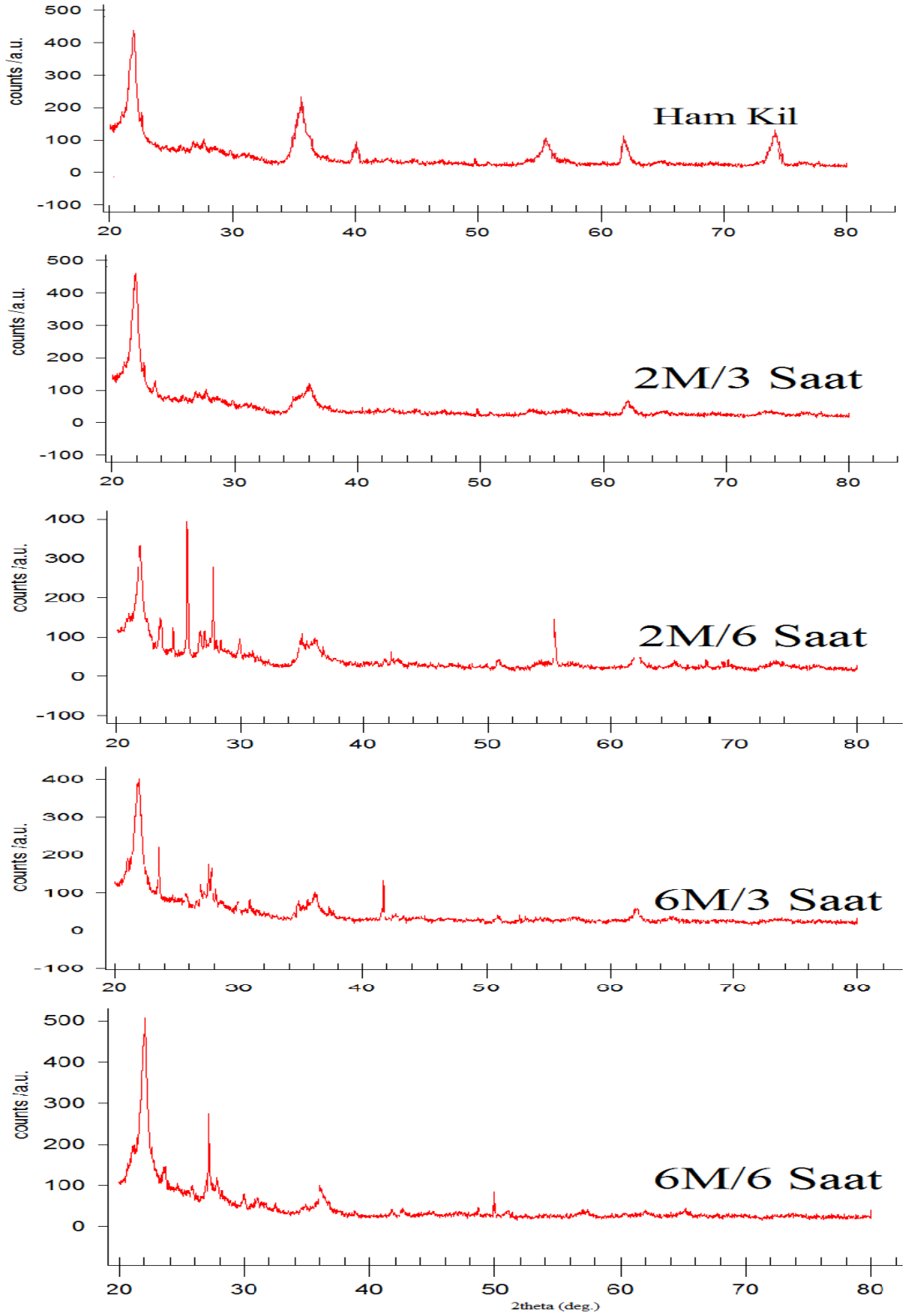


4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

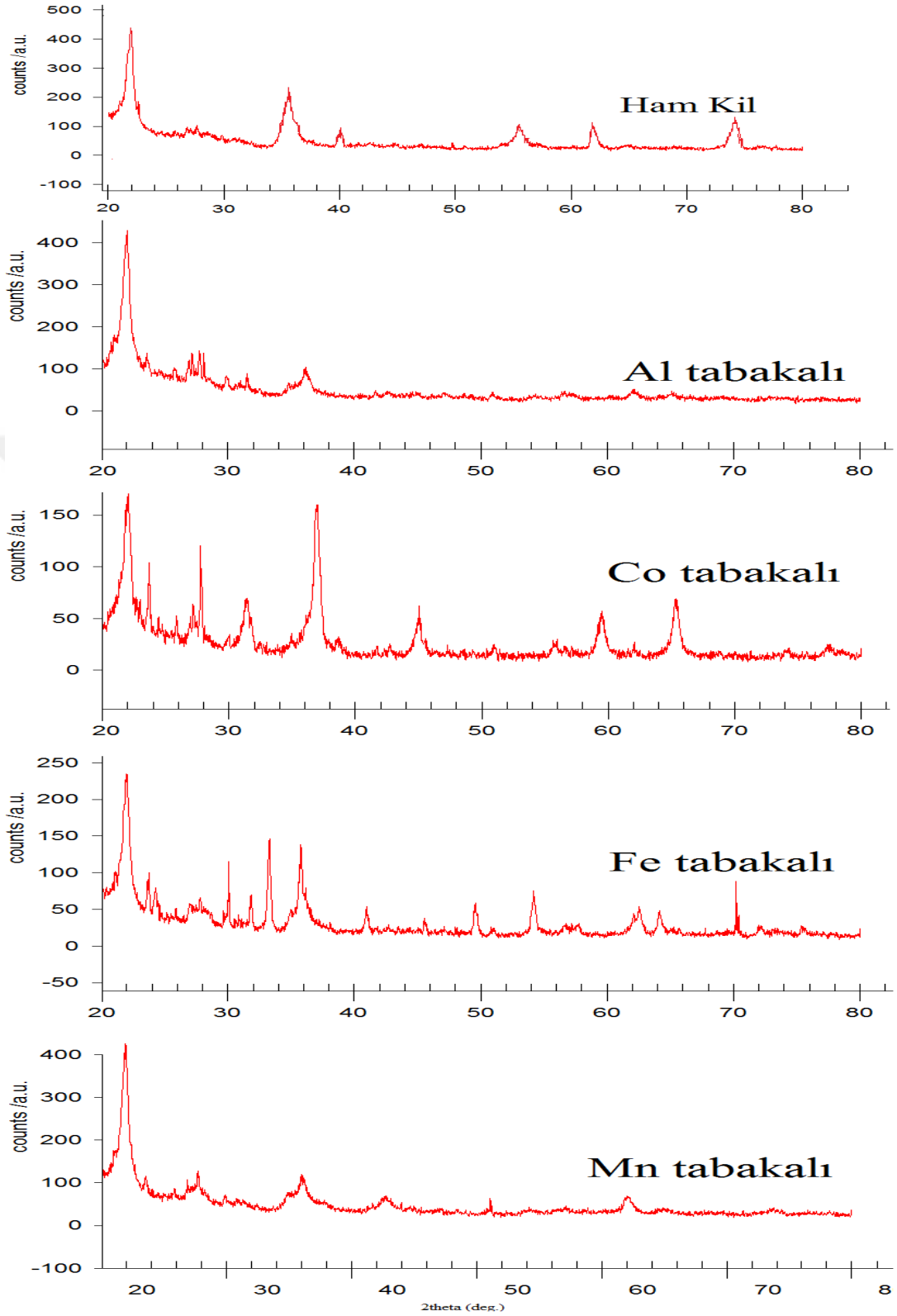
Doğal ve modifiye killere adsorbent olarak geniş ilgi duyulmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda geniş katmanlı adsorbent malzemelerin iyileştirilmesiyle ilgilenilmektedir (Lezehari ve ark., 2010). Birçok alanda kullanılabilecek olan kil minerali ağır metal kirliliğinin giderimi, boyar madde giderimi içinde kimyasal çöktürme, redoks, membranla ayırma, biyolojik arıtma gibi teknolojiler arasından düşük maliyetli, yüksek seçiciliğe sahip en uygun teknoloji olarak seçilmiştir (Chen ve ark., 2015). Doğal olarak bol miktarda bulunan kil mineralleri ucuz olması ve kendilerine özgü özellikleri bulunmasından dolayı adsorbent olarak kullanılabilirler. Yüksek katyon değişim kapasitesine, yüksek yüzey alanına ve şişme özelliklerine sahiptirler (Rathnayake ve ark., 2015). Bu malzemelerin sahip olduğu şişme ve büzülme avantajı kimi durumlarda dezavantaj olabilir. Alvarez ve arkadaşlarının hazırladıkları bütün tabakalı killer, doğal killerden daha fazla mikrogözenek ve spesifik yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür. Farklı kümelenme boyutlarına sahip olan tabakalı killer doğal kil ile benzer yapıya ve kompozisyon özelliklerine sahiptir (Alvarez ve ark., 2012).

4.1. X - Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Bu çalışmada kullanılan bentonit farklı derişimlerdeki HCl çözeltileri ile (2,0 molar derişimde 3 saat, 2,0 molar derişimde 6 saat, 6,0 molar derişimde 3 saat, 6,0 molar derişimde 6 saat) aktifleştirilmiş ve Al, Fe, Co ve Mn metal tuzları ile tabakalandırılmıştır. Adsorpsiyon işleminden önce asitle aktifleştirilen ve tabakalandırılan bentonit numuneleri işleme hazır hale getirildikten sonra RIGAKU 2200 difraktometresinde ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu K α /40 kV/40 mA) x-ışınları kırınım yöntemi kullanılarak killere ait özellikler belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenleri 20-80 arasındaki yansıma açılarında (2θ) alınmıştır. Belirlenen XRD (X-Ray Diffraction) spektrumları, Ünye bentonitinin ana bileşeninin montmorillonit kil minerali, dolomit, kuartz ve diğer minerallerden oluştuğu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat, 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killere ait X-ışını kırınım desenleri (250 mL HCl, 50g kil, 70 °C)



Şekil 4.2. Fe, Al, Co ve Mn ile tabakalandırılan killerin X-ışını kırınım desenleri (OH/iyon çöz.=2,0, KAÇ olgunlaştırma sic.=60 °C, 18 saat, iyon değişimi 4 saat, 25 °C, ön doyurma 18 saat)

X-ışını analizi sonucunda aradığımız temel nokta kristal yapıda fark edilebilen değişmelerin gerçekleşip gerçekleşmediğidir. İki grupta incelenen x-ışını analiz sonuçlarında asıl değişimin tabakalandırılan killerde meydana geldiği görülmüştür. Tabakalandırma için kullandığımız metal tuzlarının spesifik pikleri gösterilememektedir. Bunun sebebi kili tabakalandırma için kullanılan metal tuzlarının miktarı %1'den az ve perdelenmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Kil örneklerinde 21,76°, 35,31°, 40,41°, 62,26° açılarında bentonit karakteristik pikleri görülmektedir. Bununla birlikte 22,53°, 28,43°, 65,08° quartz ile 22,36°, 25,68°, 41,13° açılarında kristobalit pikleri de gözlenmektedir. Bragg yasası (EK-2) ile yapılan hesaplama sonucunda ham kilin d_{001} mesafesi 10,76 Å olarak bulunmuştur. Diğer aktifleştirilen ve tabakalandırılan killerin Bragg yasası ile hesaplanan d_{001} mesafeleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede verilen d_{001} değerleri killerin aktifleştirilmesi ve bir miktar artan tabakalar arası mesafenin tabakalandırma işlemi ile oldukça arttığını göstermektedir.

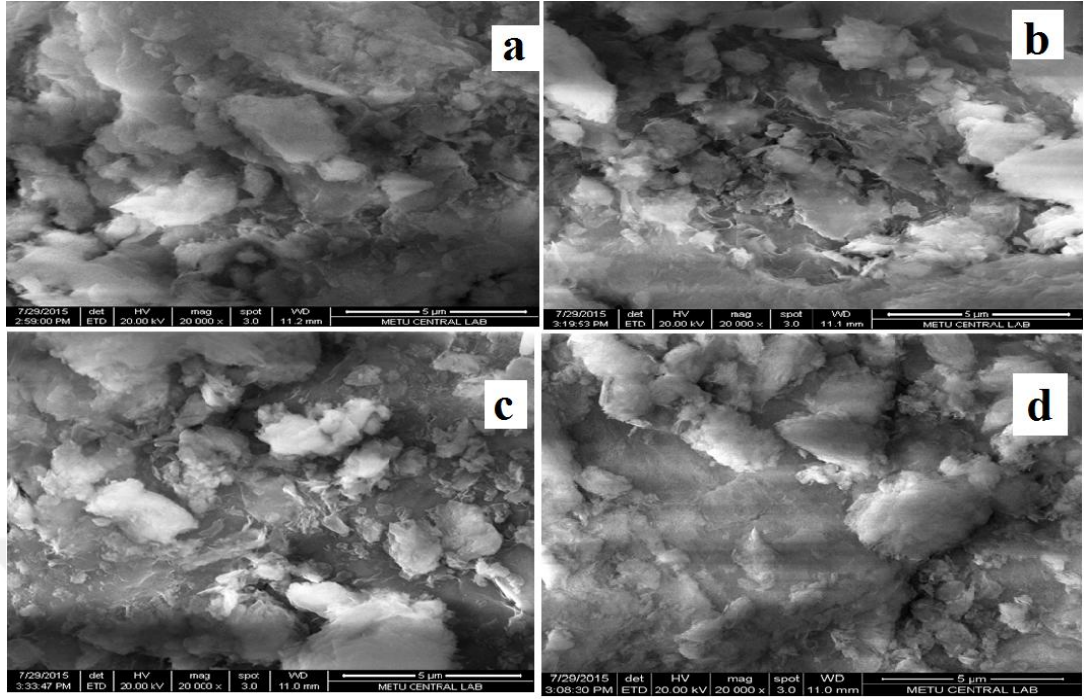
Çizelge 4.1. Ham ve işlenmiş kil numunelerinin katmanlar arası mesafeleri

Kil Numunesi	d_{001} (Å)
Ham Kil	10,76
2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilmiş kil	10,80
2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilmiş kil	10,91
6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilmiş kil	10,84
6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilmiş kil	10,87
Al Tabakalandırılmış kil	12,95
Fe Tabakalandırılmış kil	12,44
Co Tabakalandırılmış kil	11,76
Mn Tabakalandırılmış kil	12,18

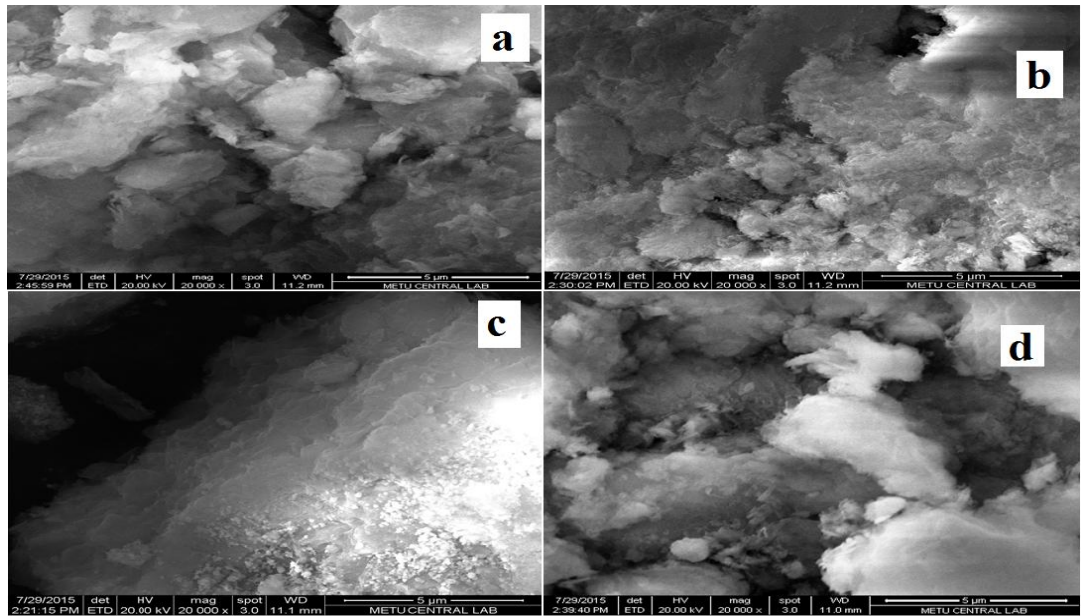
Yapılan aşırı iyon yüklemesiyle birlikte pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Pik şiddetlerinin azalması sonucunda d_{001} mesafeleri beklenenden daha az olmuştur. Buradaki diğer olasılık ise aktifleştirilen killerin tabakalandırılmasıyla ilişkilidir. Molaritenin artmasıyla kristal yapıda bozulmalar olduğu buna bağlı olarak d_{001} mesafesinde düşüş meydana geldiği görülmektedir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Ham kil, aktifleştirilen killer ve metal tuzları kullanılarak tabakalandırılan killerin şekli ve yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek için SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri alınmıştır. Bu analizler için QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı kullanılmıştır. Aktifleştirilen ve tabakalandırılan killer karşılaştırmalı olarak Resim 4.1 ve Resim 4.2’de gösterilmektedir. Bu resimlerde kil partiküllerinin boyutlarının homojenlik göstermediği görülmektedir. Ancak Al ile tabakalandırılan kil başta olmak üzere diğer tabakalandırılan killerin boyutlarında parçalanma ve partikül şekillerinin değiştiği saptanmıştır. Yapıda farklı boyutlarda parçacıkların bulunması adsorbent için avantaj olarak nitelendirilebilir. Zira adsorbent parçacıklarının çekirdek kısmının yüzeye olan mesafeleri farklılık göstermektedir ve bu durum kilin uzun süre aktivitesini muhafaza etmesini sağlayabilir. Resim 4.1’deki 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil ve 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil görüntülerinin benzerliği dikkat çekicidir. Resim 4.2’de yer alan parlamalar metal tuzlarının varlığına işaret etmektedir (Tecimer, 2008). Ham kilin tabakalandırılmasıyla yapının değiştiği gözlenmiştir. Aktifleştirme yapılan killere kıyasla tabakalandırılan killerde kümeleşmeler meydana gelmiştir. Ardışık işlemler ve killerin sürekli ıslanıp kuruması kümeleşmelere yol açabilir. Bu gibi durumların kilin ağartma sırasındaki aktivitesini etkilemesi beklenmelidir. SEM analizi ile ilgili bilgiler ve farklı çözünürlükteki resimler (EK-4)’te verilmiştir.



Resim 4.1. a) 2,0 M derişimde 3 saat aktive kil X20.000 b) 2,0 M 6 saat aktive kil X20.000 c) 6,0 M derişimde 3 saat aktive kil X20.000 d) 6,0 M derişimde 6 saat aktive killerin X20.000 SEM görüntüleri



Resim 4.2. a) 2,0 M derişimde 3 saat aktive-Al tabakalı kil X20.000 b) 2,0 M derişimde 6 saat aktive-Fe tabakalı kil X20.000 c) 6,0 M derişimde 3 saat aktive-Co tabakalı kil X20.000 d) 6,0 M derişimde 6 saat aktive-Mn tabakalandırılmış killerin SEM görüntüleri

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizleri (FTIR)

Bu analiz Thermo Scientific / Nicolet IS10 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ham kilin aktifleştirilmesi ve tabakalandırılması sonucu elde edilen killerin yapısında değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler yapıdaki su molekülleri, OH grupları ve yapısal bağlardaki değişimler olarak açıklanabilir. Yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantların hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tanımlanmaktadır. Korelasyon tablosu Çizelge 4.2’de ve ham kilin FTIR değerleri Çizelge 4.3’de ve verilmiştir.

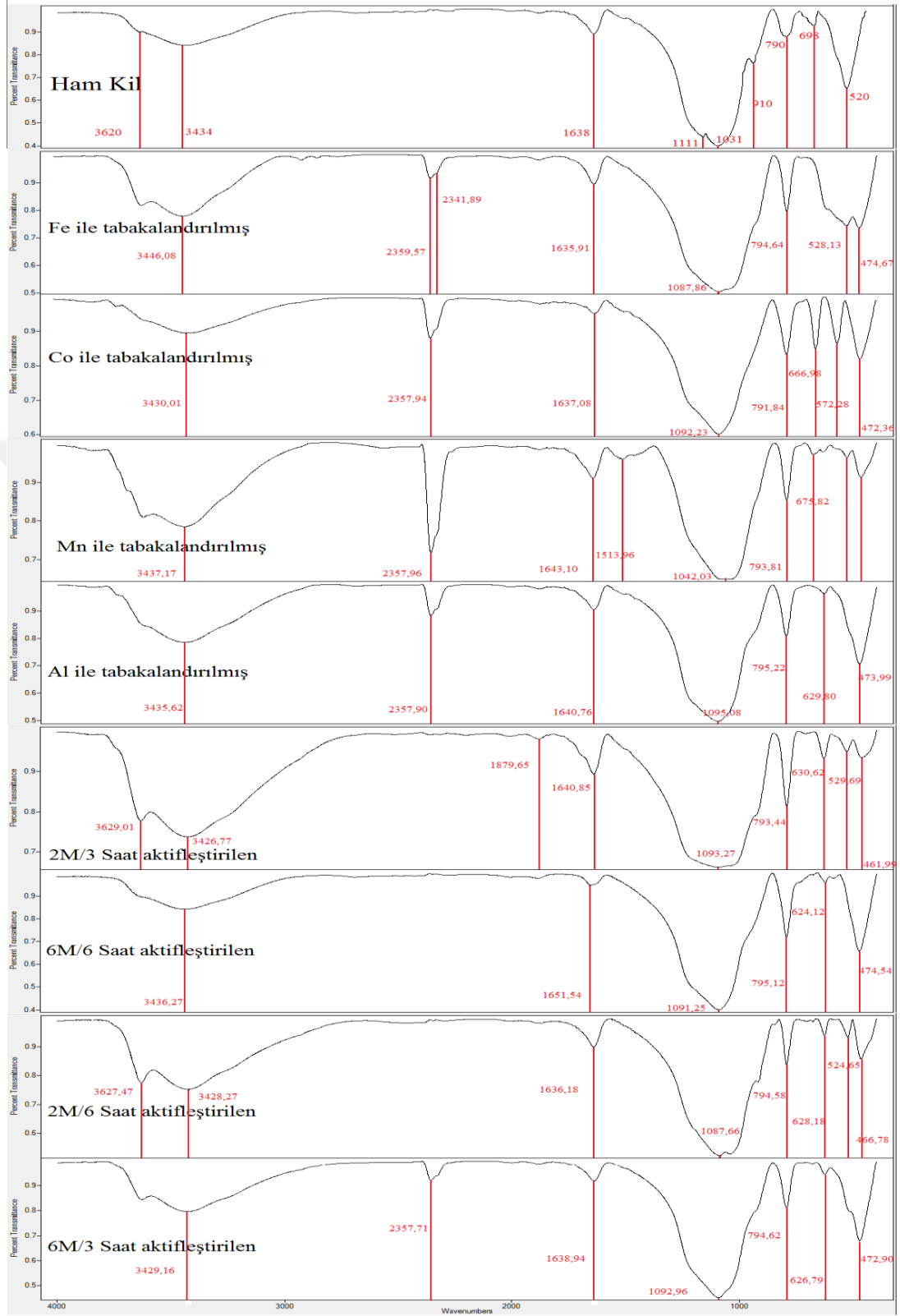
Çizelge 4.2. FTIR fonksiyonel grup tablosu (Anonim, 2016f)

Fonksiyonel Grup	Absorpsiyon Frekans Bölgesi			
O-H	3650-3590			
N-H	3500-3300	1650-1590	900-650	
=CH-H	3100-3070	1420-1410	900-880	
=C-H	3100-3000	2000-1600		
C-H	2900-2700	1440-1320		
=-CH ₃	2880-2860	2970-2950	1380-1370	1470-1430
O-H	2700-2500	1320-1210	950-900	
C≡C	2140-2100			
C=O	1750-1700			
C=C	1600-1500			
C-N	1340-1250			
C-O-C	1200-1180			
-C-H	770-730			

Çizelge 4.3. Ham kilin FTIR değerleri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3620	Al-Al-OH OH gerilmesi
3434	H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi
1638	Suyun OH eğilmesi
1111	Si-O gerilmesi
1031	Si-O-Si gerilmesi
910	Al-Al-OH gerilmesi
790	Si-O gerilmesi (kuartz)
698	Si-O gerilmesi (dolomit)
520	Al-O-Si gerilmesi

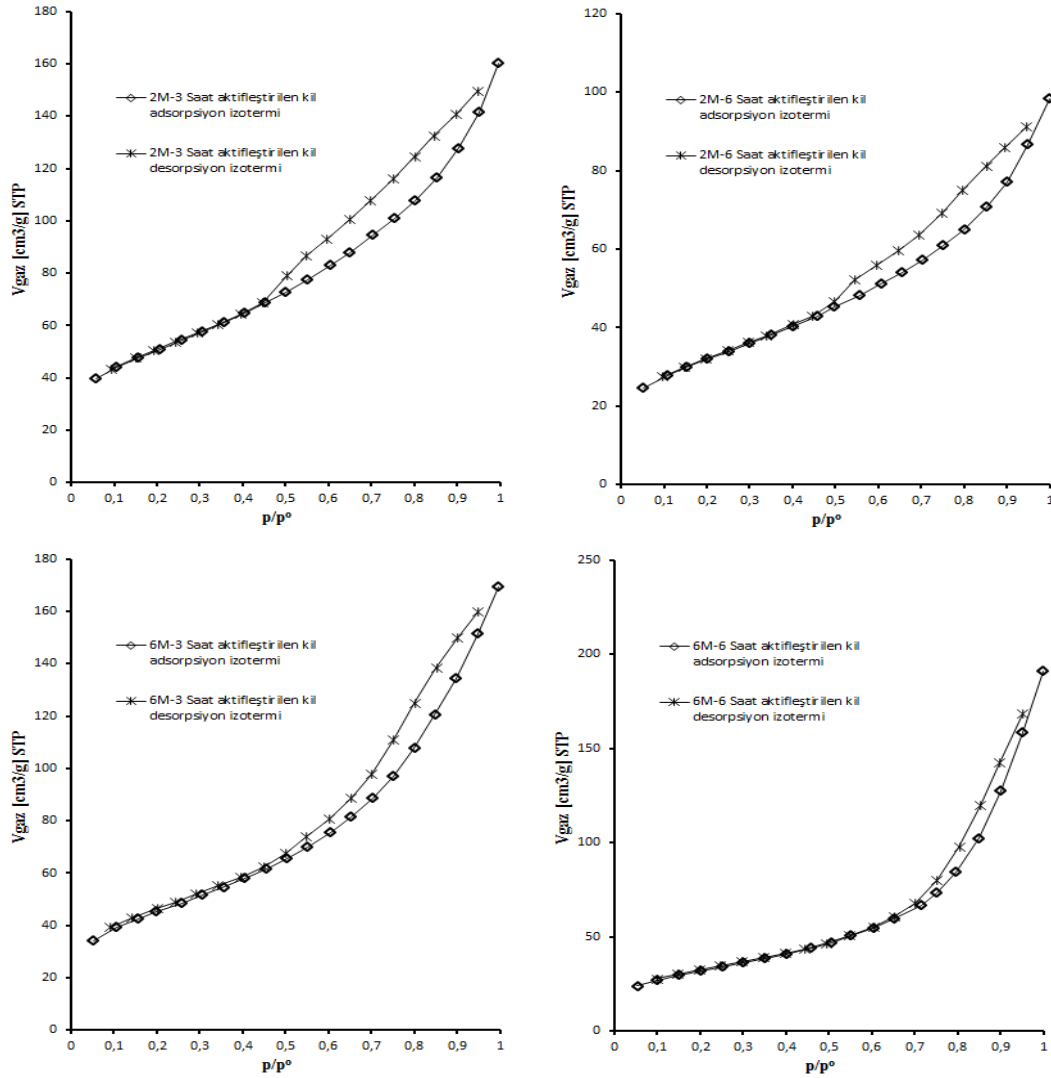
Bentonit tipi killerin FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) spektrumlarındaki Si-O titreşim bandı genelde 1040 cm⁻¹ civarında bulunmaktadır (Emreol, 2007). Mn tabakalı kil hariç diğer killerde Si-O bandı 1090 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu kaymanın, FTIR incelemesi sonucunda kil karakteristik yapısının yükleme esnasında verebileceği tepki olarak düşünülmüştür. Ham kil ve diğer örneklerin OH⁻ bandı bölgeleri karşılaştırıldığında, 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil ve 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killerin dışındakilerde yapısal bir kayma gözlenmektedir. Burada hazırlanma koşullarına göre bir değişim söz konusudur. 2,0 M derişimde hazırlanan killerin pik şiddetleri 3629 cm⁻¹ ve 3627 cm⁻¹ Al-Al-OH gerilme titreşiminden, diğer killerde ortak olarak görülen 3430 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise H⁺ bağlı suyun OH⁻ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 790 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler kuartz ve silikanın Si-O gerilmesine işaret etmektedir. Ek olarak 1640 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler yapıdaki hidrat suyun OH eğilmesi ve 1090 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise Si-O bandına karşılıktır (Çağlayan ve ark., 2005). Tetrahedral yapıdaki Al-O-Si gerilme pikleri 530 cm⁻¹ dalga boyunda, 474 cm⁻¹ dalga boyunda ise Si-O-Mg deformasyonu açıkça görülmektedir (Ye ve ark., 2016). Al tabakalı kilde 629 cm⁻¹ gözlenen pik Al-O bağıını göstermektedir. Aynı şekilde Co, Mn ve Fe tabakalı killerde spesifik pikler de bulunmaktadır.



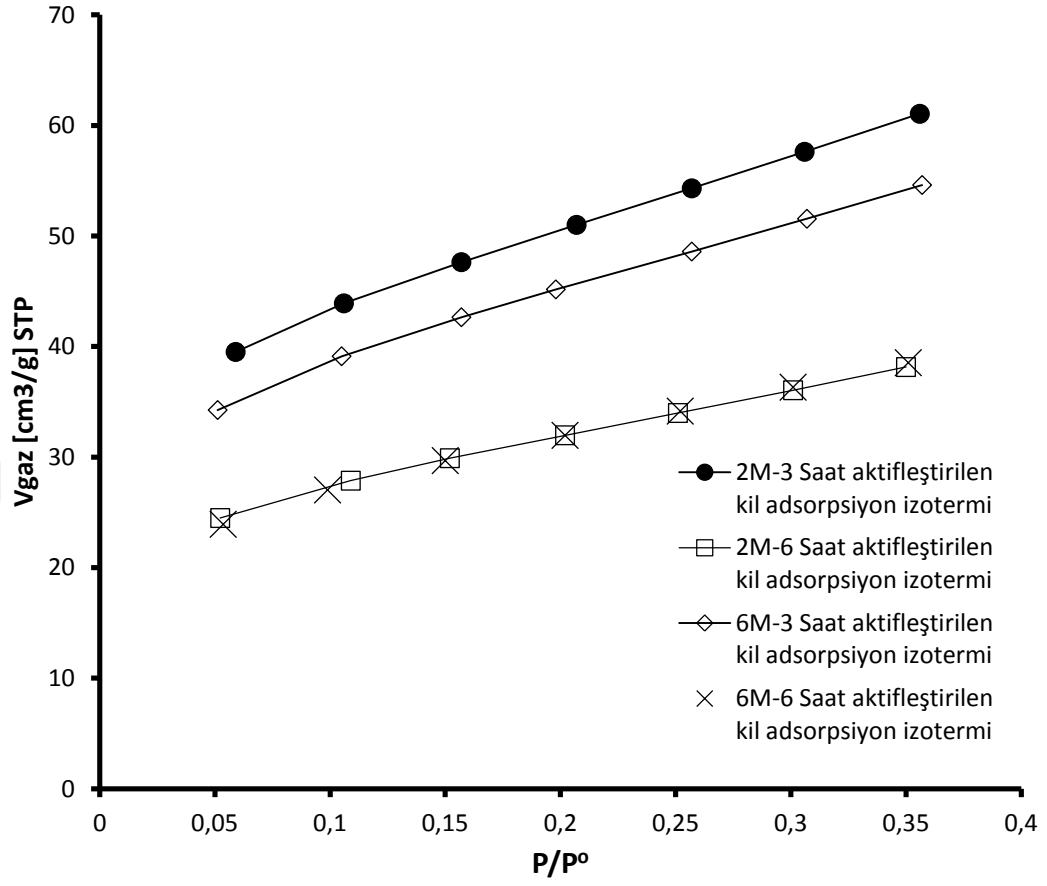
Şekil 4.3. Ham kil, Al tabakalı, Fe tabakalı, Co tabakalı, Mn tabakalı kil ve 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat, 6,0 M 6 saat aktifleştirilen killerin (500 °C kalsine) FTIR grafikleri

4.4. Yüzey Alanı Ölçüm Analizleri (BET)

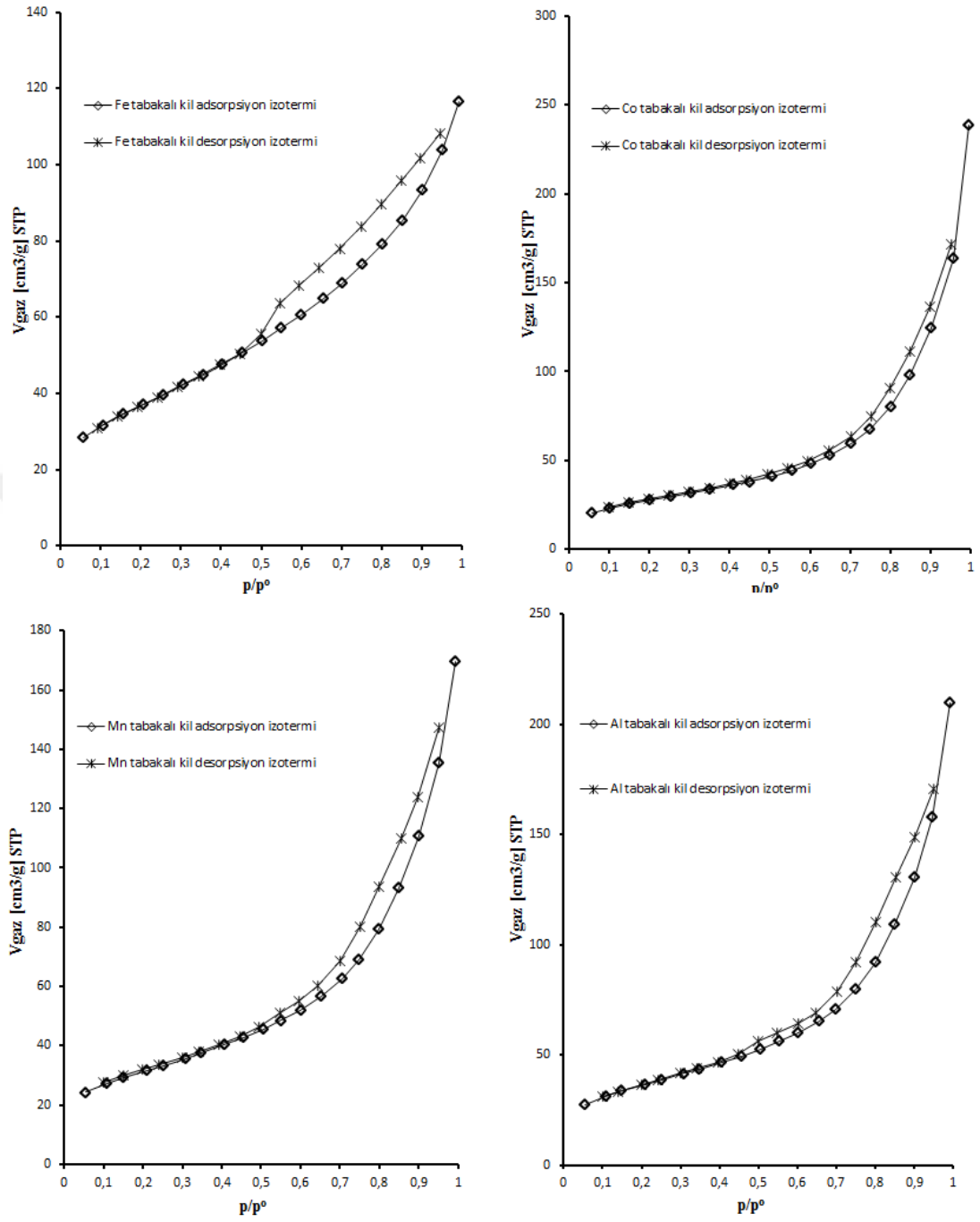
Aktifleştirilen ve tabakalandırılan killerin birer gramında adsorplanmış halde bulunan azotun hacmine (cm^3/g) karşılık bağıl denge basıncı (P/P^0) grafiğe geçirilmiştir. 77 K sıvı azot sıcaklığında ads./des. izotermi belirlenmiştir. Şekil 4.4'te adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Analiz için Quantachrome Corporation, Autosorb-6 kullanılmıştır. BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi ile ilgili hesaplama yöntemleri (EK-3)'te verilmiştir.



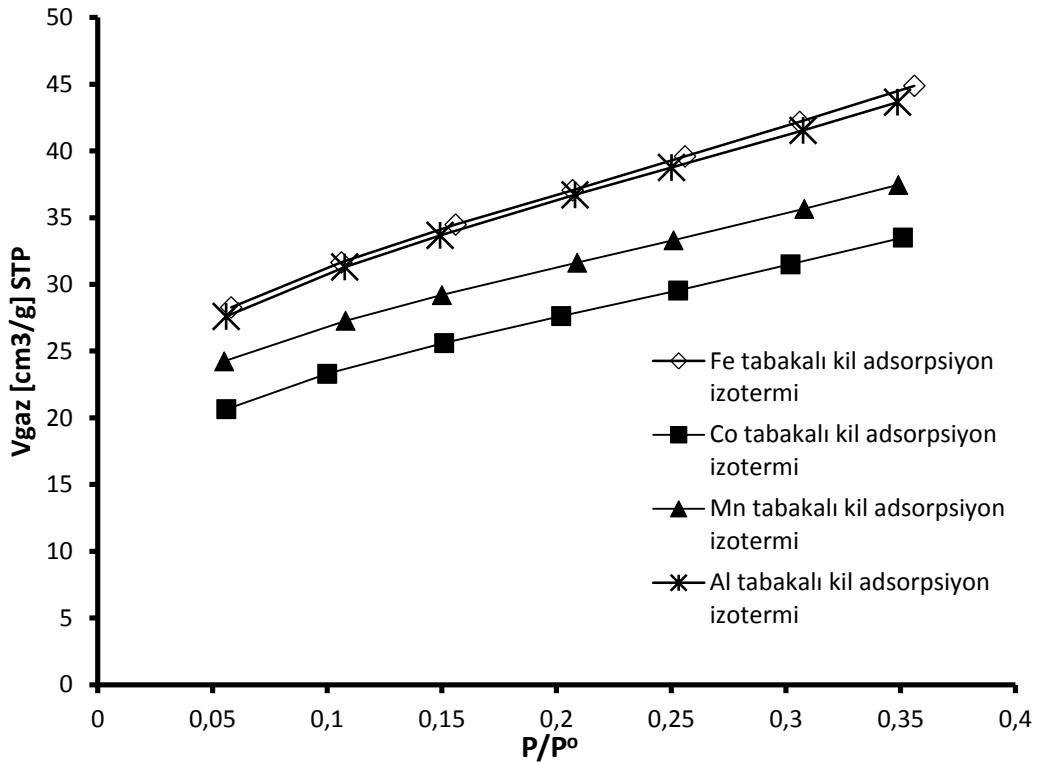
Şekil 4.4. 500 °C'de kalsine edilmiş 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil örneklerinin 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.5. Aktifleştirilen killerin $0,05 < P/P^\circ < 0,35$, 77 K'de azot adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.6. 500 °C’de kalsine Al, Fe, Co ve Mn tabakalı kil örneklerinin 77 K’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.7. Tabakalandırılan killerin $0,05 < P/P^\circ < 0,35$, 77 K de azot adsorpsiyon izotermi

(Bkz. Şekil 4.4)'teki grafiklere bakılarak $0,05 < P/P^\circ < 0,35$ aralığında mezogözeneklerin çok tabakalı olarak dolduğu görülmüştür. Ayrıca $0,05 < P/P^\circ < 0,35$ aralığındaki noktaların bir doğru oluşturması (Bkz. Şekil 4.5 ve Şekil 4.7) adsorpsiyonun BET denkleminde uygunluğunu kanıtlamaktadır (Tosun, 2005). Bağlı denge basıncı $P/P^\circ = 0,35$ olduğunda kılcal yoğunlaşma başlamakta ve $P/P^\circ = 0,96$ değerine kadar bütün mezogözenekler dolmaktadır. $P/P^\circ = 1$ olduğunda ise izoterm eğrisi dikey olarak yükselmektedir. Adsorbent üzerindeki basıncın azaltılmasıyla $0,95 > P/P^\circ > 0,35$ aralığında mezogözenekler de buharlaşma olur. (Bkz. Şekil 4.4 ve Şekil 4.6)'da adsorpsiyon ile desorpsiyon izotermi birlikte bulunan grafiklerden de anlaşılacağı gibi mezogözenekler bölgesinde adsorpsiyonun ve desorpsiyonun farklı olmalarından dolayı aralarında histeresis meydana gelmiştir (Mohino ve ark., 2005).

Yüzey Alanı Değerleri

Çizelge 4.4'e bakıldığında Fe ile tabakalandırılan kil için çok nokta BET yüzey alanı 130 m²/g olarak hesaplanmıştır. Aktive edilen killerde ise yüzey alanlarında düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Bu tabakalandırılan killerin yapılarına eklenen metallerin gözeneklere yerleşmesiyle açıklanabilir. Benzer şekilde yüzey alanı diğerlerine göre daha fazla olan aktive killerde işlem süresi uzadıkça yüzey alanlarında azalma meydana gelmektedir.

Yüzey alanı ölçümlerinde aynı zamanda BJH (Barrett-Joyner-Halenda) adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi de kullanılmaktadır. BJH desorpsiyon değerlerinden elde edilen mezogözenek yüzey alanları çok noktalı BET ile bulunan yüzey alanlarına çok yakın bulunmuştur. Mikrogözenekli yapıların yüzey alan değeri ise DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemi ile bulunmaktadır. DR metodunda bulunan yüzey alanları diğer yöntemlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. En belirgin örnek olarak 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilmiş kil verilebilir. Bu verilerde de tabakalandırma işlemi yapıldıktan sonra yüzey alanlarındaki düşüş gözlenmektedir.

Çizelge 4.4. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş yüzey alan değerleri

YÜZEY ALANI VERİLERİ						
Numuneler	Çok Nokta BET (m ² /g)	BJH (ads.) yüzey alanı (m ² /g)	BJH (des.) yüzey alanı (m ² /g)	DH (ads.) yüzey alanı (m ² /g)	DH (des.) yüzey alanı (m ² /g)	DR mikro gözenek alanı (m ² /g)
2,0 M derişimde 3 saat aktive	177,0	169,6	167,3	173,8	170,2	251,5
2,0 M derişimde 6 saat aktive	111,6	107,5	101,4	110,9	103,3	156,6
6,0 M derişimde 3 saat aktive	158,5	160,7	151,6	164,9	154,0	223,3
6,0 M derişimde 6 saat aktive	113,1	119,7	110,5	121,9	111,7	159,2
Fe Tabakalı	130,1	129,1	127,2	132,4	129,5	183,8
Co Tabakalı	98,15	106,3	105,7	107,7	106,6	138,3
Mn Tabakalı	109,2	107,4	106,4	109,3	107,5	154,2
Al Tabakalı	130,1	130,8	130,7	133,4	132,3	180,9

Gözenek Hacim Değerleri

Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı yöntemlerle ölçülen hacim değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Numunelerin gözenek hacim değerlerinin bulunması için desorplanan azot sıvı hacmine çevrilmiştir. Çizelge 4.5'te de görüleceği üzere bir istisna dışında tabakalı killerin hacim değerleri aktive edilenlerle hemen hemen aynıdır. Co ile tabakalandırılmış kilin hacim değerinin daha yüksek olduğu BJH ve DH metotlarında görülmektedir. Metal yüklemesi ile gözenek hacminin küçüldüğünü ve adsorplanan gazın miktarının da azaldığını söyleyebileceğimiz sadece Fe tabakalı kildir.

DR-metot ile yapılan hesaplamaların $P/P^0 < 0,01$ (mikrogözenek bölgesi) için geçerli olduğu bilinmektedir (Tecimer, 2008). Bu metotla hesaplanan gözenek hacimlerine baktığımızda en yüksek gözenek hacminin 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilmiş kil olduğunu görürüz. Tabakalı killer arasında ise en yüksek mikro gözenek hacminin Fe tabakalı yapıda olduğu görülmektedir. Aynı zamanda HK-metodu (Horvath-Kawazoe) ile SF-metoduyla (Saito-Foley) hesaplanan gözenek hacimleri diğer sonuçlarla paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.5. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş gözenek hacim değerleri

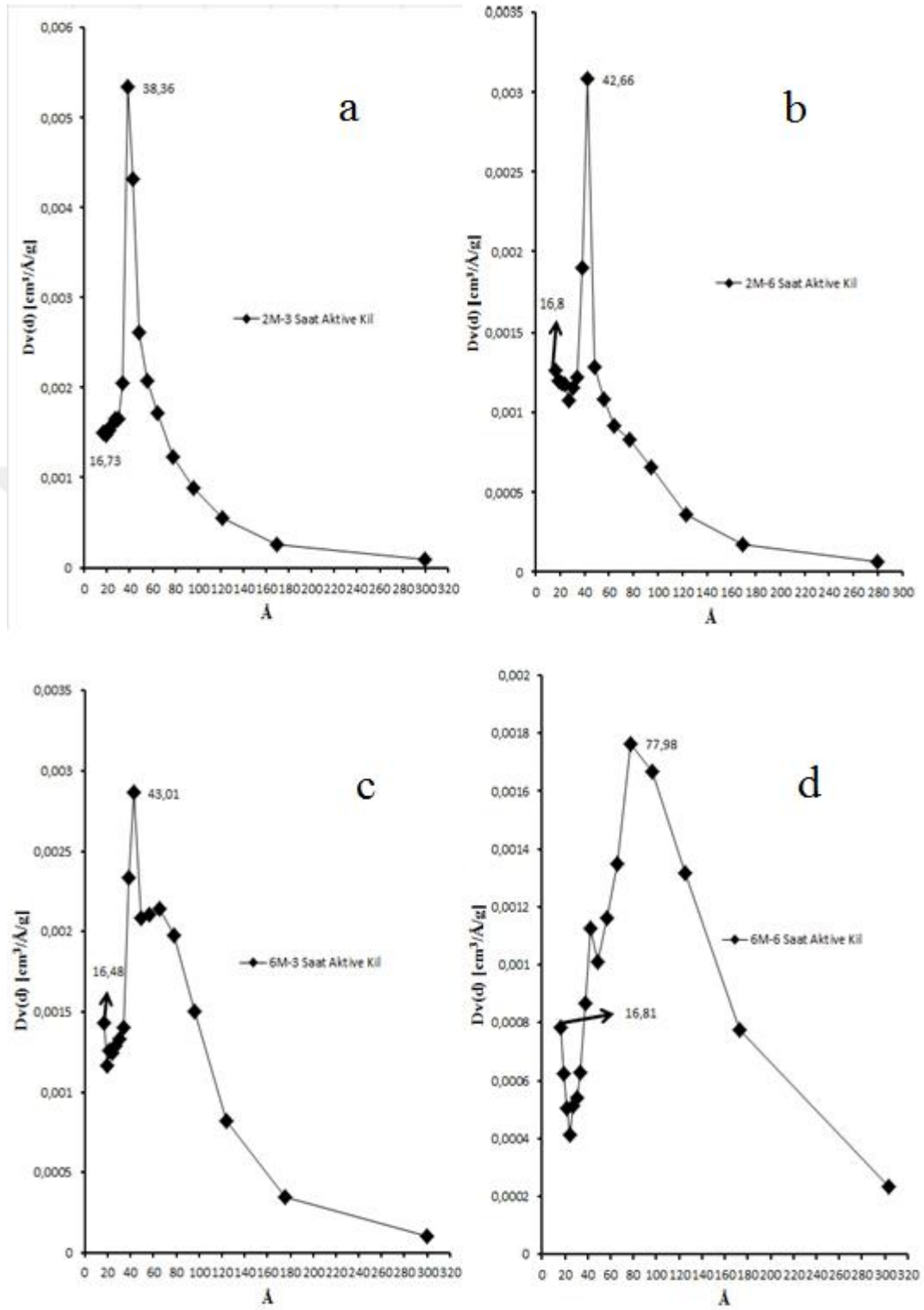
Gözenek Hacim Verileri							
Numuneler	BJH (ads.) gözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH (des.) gözenek hacmi (cm ³ /g)	DH (ads.) gözenek hacmi (cm ³ /g)	DH (des.) gözenek hacmi (cm ³ /g)	DR mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	HK gözenek hacmi (cm ³ /g)	SF gözenek hacmi (cm ³ /g)
2,0 M derişimde 3 saat aktive	0,237	0,235	0,231	0,230	0,089	0,073	0,074
2,0 M derişimde 6 saat aktive	0,145	0,143	0,142	0,139	0,055	0,046	0,047
6,0 M derişimde 3 saat aktive	0,256	0,251	0,250	0,245	0,079	0,065	0,067
6,0 M derişimde 6 saat aktive	0,295	0,291	0,287	0,283	0,056	0,046	0,047
Fe Tabakalı	0,174	0,174	0,170	0,170	0,065	0,053	0,054
Co Tabakalı	0,370	0,369	0,359	0,358	0,049	0,039	0,040
Mn Tabakalı	0,257	0,256	0,250	0,249	0,054	0,045	0,046
Al Tabakalı	0,321	0,321	0,313	0,312	0,064	0,052	0,053

Gözenek Boyut Dağılımı

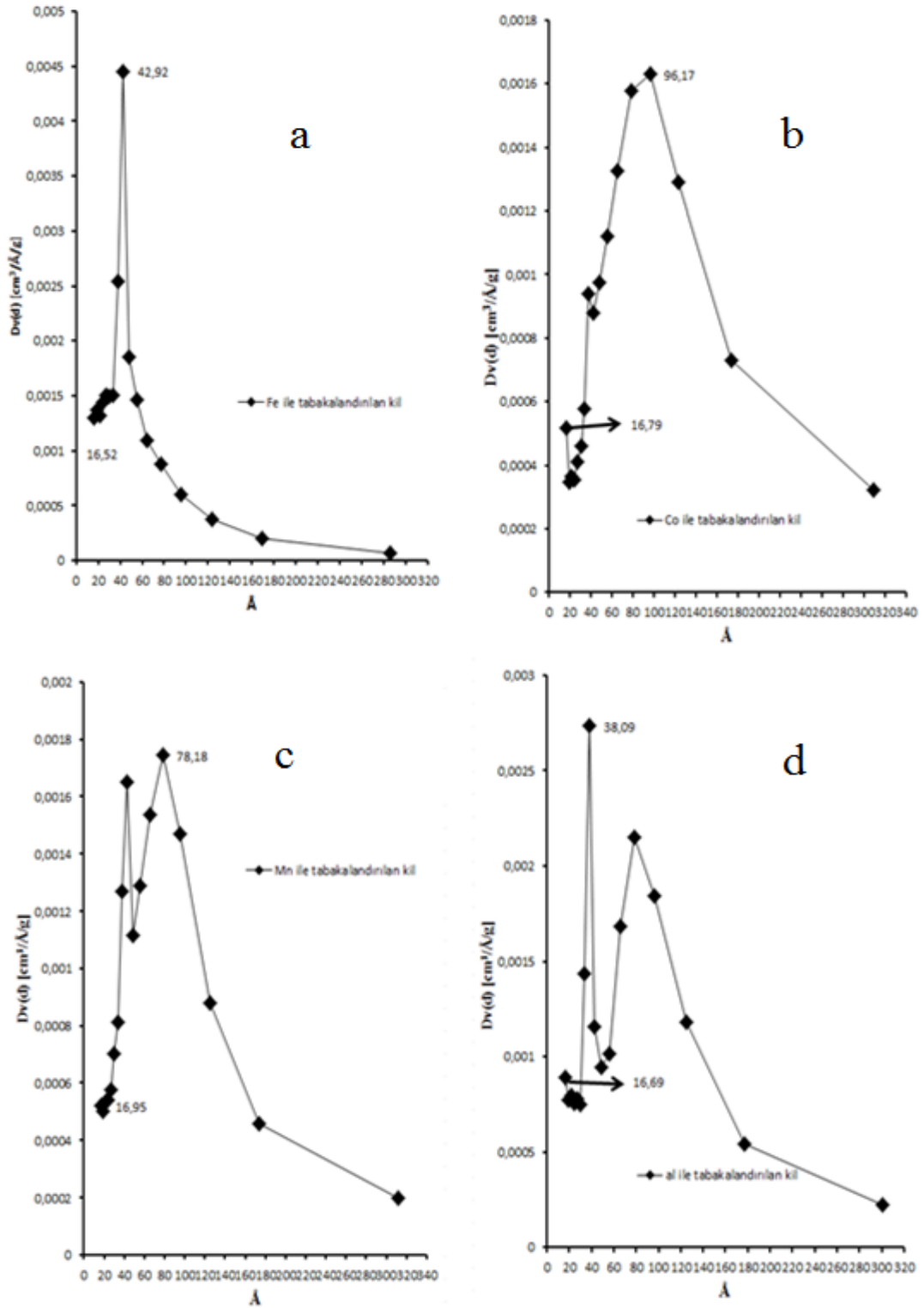
Numunelerin gözenek boyut dağılımları Çizelge 4.6’da gösterilmiştir. Bu dağılımların hesaplanması için BJH ads./des. metodu, DH (Dollimore Heal) ads./des. metodu, DR (Dubinin-Radushkevich) metodu, DA (Dubinin-Astakhov) metodu, HK (Horvath-Kawazoe) metodu ve SF (Saito-Foley) metodu kullanılmıştır. Bu yöntemlerle ilgili bilgiler (EK-3)’te verilmiştir. Numunelere ait ortalama mikrogözenek boyutunu 20 Å’dan küçük bölgenin tepe noktası ile 20 Å’dan büyük bölgedeki tepe noktası belirtmektedir (Tecimer, 2008). Bu yüzden mezogözenek ve mikrogözeneklerin ortalama çapını veren grafikler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gözenek boyutuna karşılık gözenek genişliği (Å - cm³/Å/g) olarak çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde mikrogözenek bölgelerinde bütün numuneler için 16,5-16,9 Å arasında gözenek genişlikleri ölçülmüştür. Gözenek genişliklerinin birbirine yakın olmasına karşılık adsorplanan gaz miktarında değişimler söz konusudur. BJH metoduyla mezogözenekler karşılaştırıldığında tabakalı killerin arasında büyük farklar gözlenirken aktifleştirilen numunelerde boyutun 40 Å civarında kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin farklı metotlarla ölçülmüş gözenek boyut değerleri

GÖZENEK BOYUT VERİLERİ					
Numuneler	DH (ads.) gözenek çapı (Å)	DH (des.) gözenek çapı (Å)	DR mikro gözenek genişliği (Å)	DA gözenek çapı (Å)	SF gözenek çapı (Å)
2,0 M derişimde 3 saat aktive	14,70	38,36	35,23	18,0	4,477
2,0 M derişimde 6 saat aktive	14,55	42,66	33,92	17,8	4,477
6,0 M derişimde 3 saat aktive	14,43	43,01	34,52	18,0	4,477
6,0 M derişimde 6 saat aktive	14,35	77,98	35,94	18,4	4,447
Fe Tabakalı	14,67	42,92	36,02	18,4	4,292
Co Tabakalı	95,83	96,17	36,75	18,6	4,477
Mn Tabakalı	14,63	78,18	34,39	18,0	4,015
Al Tabakalı	14,64	38,09	35,86	18,4	4,477



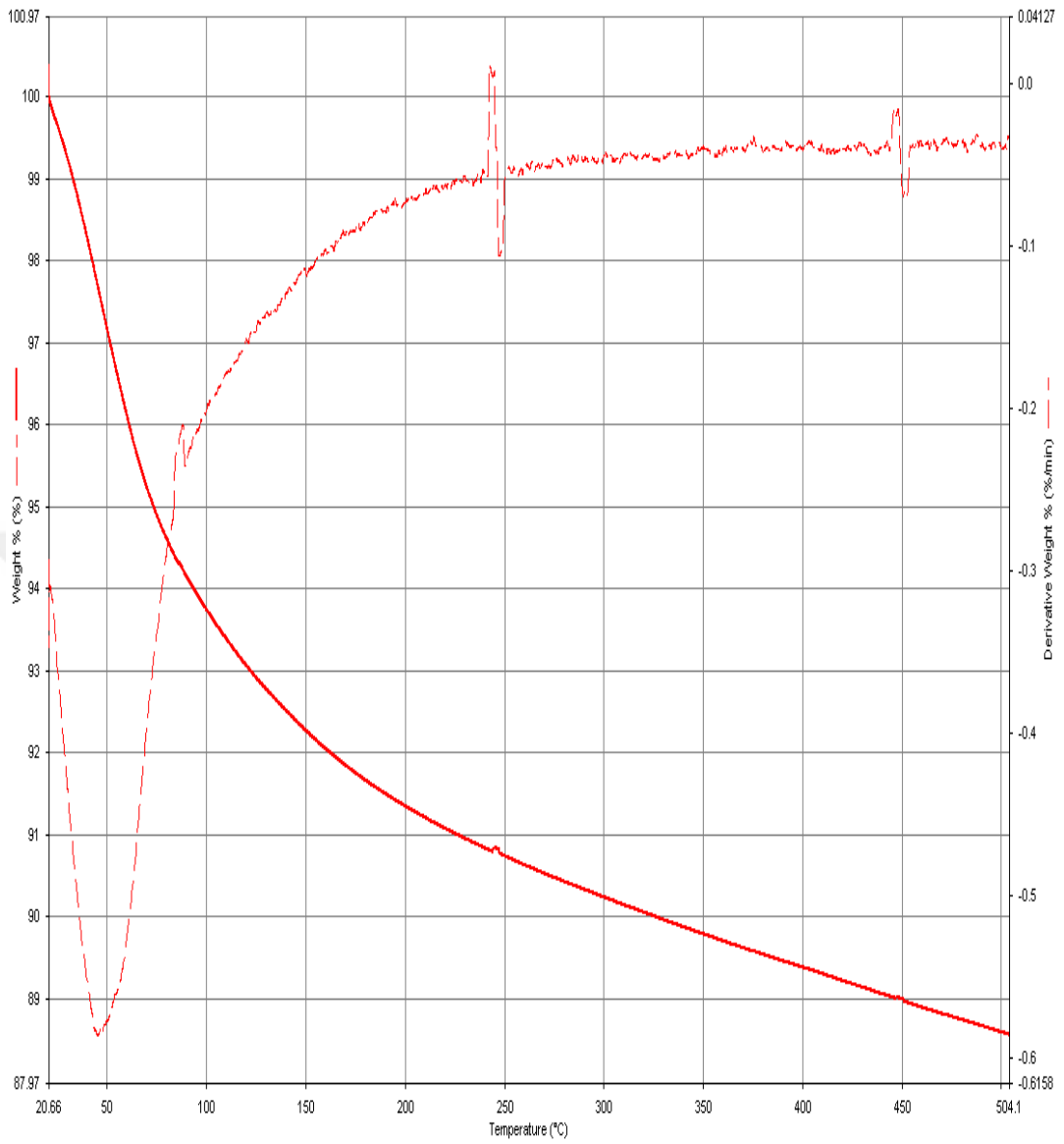
Şekil 4.8. Aktifleştirilen killere ait HK (ads.) ($P/P^0 < 0,3$) ve BJH (des.) ($0,30 < P/P^0 < 0,99$) ile belirlenen boyut dağılımı izotermi (500 °C kalsine edilmiş) (a-2,0 M derişimde 3 saat, b-2,0 M derişimde 6 saat, c-6,0 M derişimde 3 saat, d-6,0 M derişimde 6 saat)



Şekil 4.9. Tabakalandırılan killere ait HK (ads.) ($P/P^0 < 0,3$) ve BJH (des.) ($0,30 < P/P^0 < 0,99$) ile belirlenen boyut dağılımı izotermi (Al-tabakalı hariç 500 °C kalsine edilmiş) (a-Fe tabakalı, b-Co tabakalı, c-Mn tabakalı, d-Al tabakalı)

4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Aktifleştirilen ve tabakalandırılan killer, ağartma işlemi sırasında yüksek sıcaklığa maruz kalacaktır. Bu işlemler gerçekleşirken killerin termal davranışını ve sıcaklık artışıyla kil yapısında meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi için TGA (Termogravimetrik Analiz) analizi yapılmıştır. Bu analiz Perkin Elmer Pyris-1 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı olarak 20-500 °C arası seçilmiştir. Sıcaklık 10 °C/dakika hızında arttırılmıştır. Çalışma atmosferi olarak kuru hava seçilmiştir, diğer bir deyişle ortamda oksijen mevcuttur. Termal davranışlarından dolayı kil minerallerinin yüzey aktif malzemelerle birleşmesinde mineral yüzeyi ve bağlanma biçiminden etkilendiği bilinmektedir (Ma ve ark., 2015). Analiz sonucunda Şekil 4.10'da görülen grafik elde edilmiştir. Analizi yapılan numune Al ile tabakalandırılmış ve kalsine edilmemiş numunedir. Şekil 4.10'da verilen TGA eğrisine bakılarak 50 °C sıcaklığa kadar yapıda bulunan nemin en yüksek buharlaşma hızına ulaştığı görülmektedir. Sıcaklığın 100-250 °C sıcaklığına arttırıldığında yapıdaki kütle kaybı hızının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık 250-500 °C arasında kütle kaybı neredeyse durma noktasına gelerek 0,025 (%/dakika) hızında sonlanmışır. Bu sonuç yapının 500 °C sıcaklıkların üzerinde kullanılabileceğini göstermektedir. Al tabakalı kil örneğinin kütlece kaybı %11,818 olarak belirlenmiştir. Ağartma işleminde kullanılacak kilin uygun çalışma sıcaklığı 250-500 °C olarak belirlenmiştir. Bu aralığın uygun bulunmasının sebebi 250 °C sıcaklığa ulaşana kadar kil numunesinin yaklaşık 9,2'si gibi yüksek bir miktarını kaybetmesidir. Ağartma işlemi reaktörde vakum altında 120 °C'ye kadar çıkılarak yapılmaktadır. Süzme işlemi maksimum 8 bar'a kadar çıkmaktadır. Bu esnada kaybolacak uçucu bileşenler yağın içerisinde kalacak ve deodorize ünitesinde sorunlara neden olacaktır. Burada karşılaşılabilecek sorun yağın renginin bulanık olması ile neticelenecektir. Bulanıklılığın giderilmesi için tekrar ağartma yapılması gerekecektir. Bu ek uygulamalar hem zaman hem maliyet kaybıdır. Termal gravimetrik analiz ile ilgili bilgiler (EK-5)'te verilmiştir.



Şekil 4.10. Al ile tabakalandırılmış ve kalsine edilmemiş numunenin TGA ve DTG grafikleri

4.6. Asitlik Renk ve Klorofil Analizleri

Tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin yağlar üzerindeki etkisini görebilmek için aynı yağ numunesiyle laboratuvar ortamında ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağartma sonucunda renk, klorofil ve β -karoten değerlerini Lovibond PFXi 195 tintometresinde (420-710nm, 5^{1/4} inç küvet, 60 °C) ölçümler alınıp, farklı adsorbentlerle işlenmiş yağlar karşılaştırılmıştır. Yağların ağartma yapıldığı toprak numunelerinin asidi arttırıldığından bu asitlik değeri yağa etki etmektedir. Yağa karışan bu asitler, uçucu yağ asitleri ile birlikte deodorize ünitesinde alınmaktadır. Deodorizeye giren yağların asit değerlerinin düşük olması iş yükünü azaltacağı gibi deodorize işlemini de hızlandıracaktır. Asitlik ve sabun analizi için yemeklik bitkisel yağlar muayene metotları TS 894 kullanılmıştır. Ayarlı çözeltilerin hazırlanması için ise TS 545 metotları kullanılmıştır. Asit ve sabun analizi için gerekli bilgiler (EK-6)'da verilmiştir. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 aynı 2,0 M derişimle aktifleştirilen killer ile ağartılan yağlardır. Ağartma işleminde belirgin rol oynayan renk parametresi kırmızıdır. Kil miktarına karşılık kırmızı renk değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında kil miktarının artmasıyla kırmızı renk değeri 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kille daha da azalmıştır. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de sabun değerleri, sarı renk değerleri, β -karoten ve klorofil miktarları da verilmiştir. Aktifleştirilen iki kilde ham yağın sabun değerleri sıfırlanmış, benzer şekilde 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil hem sarı renk değerini hem de klorofil ve β -karoten miktarlarını daha fazla düşürmüştür. Bu olay endüstride genellikle rastlanan bir durum değildir. Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da 6,0 M derişim ile aktifleştirilen killerin analiz sonuçları yer almaktadır. Bu killer arasında 6,0 M derişim 3 saat aktifleştirilen kilin sarı renge etki etmediğini ama klorofil ve β -karoten değerlerini daha fazla düşürdüğü bulunmuştur. Kırmızı renk değerleri ve FFA miktarları sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.7. 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g kil, 3 saat, 70 °C) (50 g nötr kanola, 90 °C vakum altında)

2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil					
	%1 Kil + ‰1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	70,00	70,00	70,00	70,00	57,00
Klorofil	12,52	7,25	4,51	3,06	2,44
β Karoten	133,79	105,11	69,00	39,12	29,98

Çizelge 4.8. 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g kil, 6 saat, 70 °C) (50 g nötr kanola, 90 °C vakum altında)

2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil					
	%1 Kil + ‰1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	31,00	70,00	70,00	29,00	30,00
Klorofil	2,76	2,82	2,99	1,30	2,10
β Karoten	28,29	141,39	55,46	26,52	25,07

Çizelge 4.9. 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 3 saat, 70 °C) (50g nötr kanola, 90 °C vakum altında)

6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil					
	%1 Kil + ‰1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	70,00	70,00	70,00	70,00	57,00
Klorofil	11,03	4,56	3,77	1,40	0,83
β Karoten	112,69	105,84	54,38	35,79	26,53

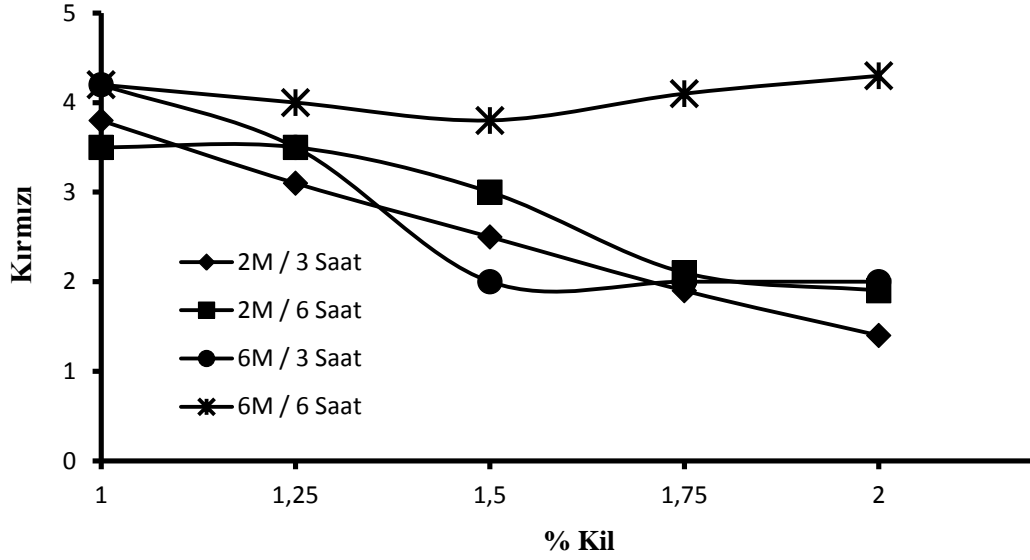
Çizelge 4.10. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 6 saat, 70 °C) (50 g nötr kanola, 90 °C vakum altında)

6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil					
	%1 Kil + %0 1 Aktif Karbon	%1,25Kil + %01,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + %01,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + %0 1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + %0 2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	70,40	70,50	70,00	70,10	70,00
Klorofil	15,09	19,18	11,68	13,77	13,78
β Karoten	Inf**	116,86	113,45	114,85	128,45

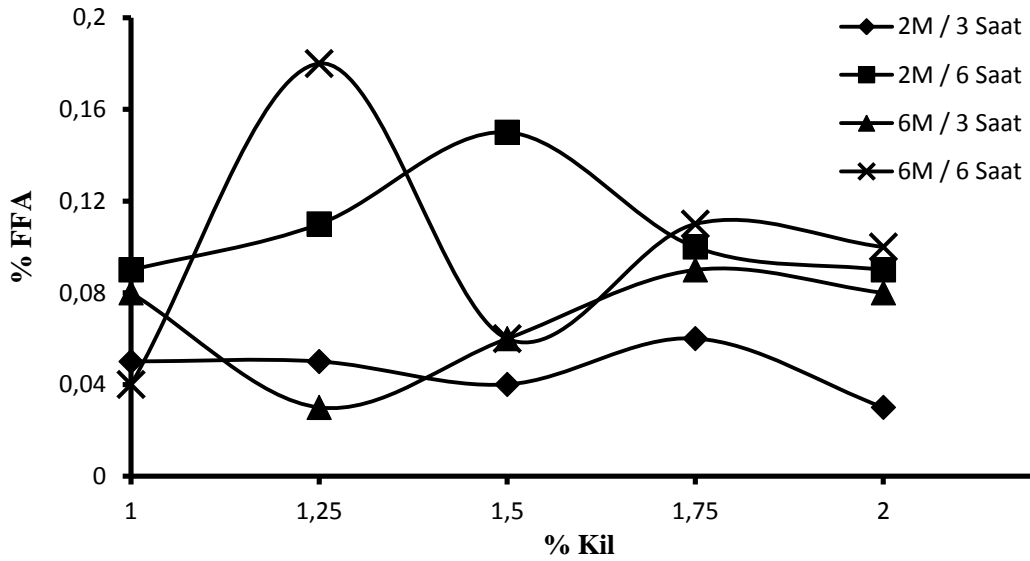
** : Tintometre cihazının okuma aralığı dışında

Belirlenen dört farklı parametreye bağlı olarak yapılan analizler dört başlık altında toplandı. Bunlar; 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat gibi aktifleştirme sürelerine ve çözeltilerine bağlı analizlerdir. Bu analizler neticesinde görölen sonuçlar gayet olumlu ve tutarlıdır. Yapılan analizlerdeki asitliğe etkiler incelendiğinde 2,0 M derişimde 6 saat olarak hazırlanan çözeltiler haricindekiler neredeyse oleik asit değerini etkilememiştir (Şekil 4.12). Çalışılan numuneler aralarında kil yüzdesi değişimleri ile FFA değerini tutarlı bir şekilde düşüren yalnızca 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kildir. Aktifleştirilen killerin analiz sonuçları tablolar halinde verilmiştir. Numunelerin aralarındaki değişimi daha iyi karşılaştırabilmek için asitlik ve renk değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.11’de verilen aktifleştirilen kil miktarına karşılıklı renk grafiğinden de göröleceği üzere en ideal davranışı 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil göstermiştir. Aktifleştirilen kil miktarı arttıka renk değerinde dengeli bir değişim söz konusudur. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil neredeyse renk değerine hiç etki etmemiştir. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil %1,5 kil kullanıldığında dört numune arasında en düşük değerini göstermiş devamında ise sonuçlar tekrar yükselmiştir. Bu grafikten elde edilen veriler neticesinde kil miktarını az tutup renk değerinin en düşük olduğu sonuç 6,0 M derişimde 3 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 4.12’de bulunan asitlik değerlerinin karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Kil miktarının artmasına karşılıklı 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kille ağartılan yağın asitlik değerini standart bir çizgide ilerlemiştir. %1 kile karşılıklı en düşük asitlik değerini 6,0 M derişimde 6 saat, %1,25 kile karşılıklı en düşük asitlik

değerini 6,0 M derişimde 3 saat uygulaması göstermiştir. Asitlik değeri hiç düşmeyen 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil olarak gözlenmiştir. Çalışılan bütün killerin sağladığı FFA değerleri kabul edilebilir değerlerin altındadır.



Şekil 4.11. Aktifleştirilmiş kil miktarlarına karşılık lovibond renk (kırmızı) değerleri (50 mL nötr yağ, vakum altında 120 °C, 4 bar süzme, 22-24 devir/dakika karıştırma hızı)



Şekil 4.12. Aktifleştirilmiş kil miktarlarına karşılık asit değerleri (oleik asit cinsinden) (10 mL ağartılmış yağ, 20 mL 1:1 alkol-eter karışımı, %1 fenolftalein ind.)

Çizelge 4.11. 2,0 M derişimde 3 saat aktive edilip Fe çözteliyle tabakalandırılan kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 3 saat, 70 °C) (OH/Fe=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcı.=60 °C, 18 saat, iyon değişimi 4 saat, 25 °C, ön doyurma 18 saat) (50 g nötr kanola, 90 °C)

2,0 M derişimde 3 saat aktive - Fe tabakalı					
	%1 Kil + ‰ 1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰ 1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰ 2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	28,00	70,00	70,00	62,00	23,00
Klorofil	5,72	4,75	4,30	3,75	4,45
β Karoten	47,51	17,70	198,83	18,54	43,11

Çizelge 4.12. 2,0 M derişimde 6 saat aktive edilip Mn çözteliyle tabakalandırılan kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 6 saat, 70 °C) OH/Mn=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcı.=60 °C, 18 saat, iyon değişimi 4 saat, 25 °C, ön doyurma 18 saat) (50 g nötr kanola, 90 °C)

2,0 M derişimde 6 saat aktive - Mn tabakalı					
	%1 Kil + ‰ 1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰ 1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰ 2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	70,00	70,00	70,00	62,00	31,00
Klorofil	17,10	13,20	11,75	0,03	0,09
β Karoten	19,39	39,30	57,60	38,50	10,30

Çizelge 4.13. 6,0 M derişimde 3 saat aktive edilip Al çözteliyle tabakalandırılmış kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 3 saat, 70 °C) (OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcı.=60 °C, 18 saat, iyon değişimi 4 saat, 25 °C, ön doyurma 18 saat) (50 g nötr kanola, 90 °C)

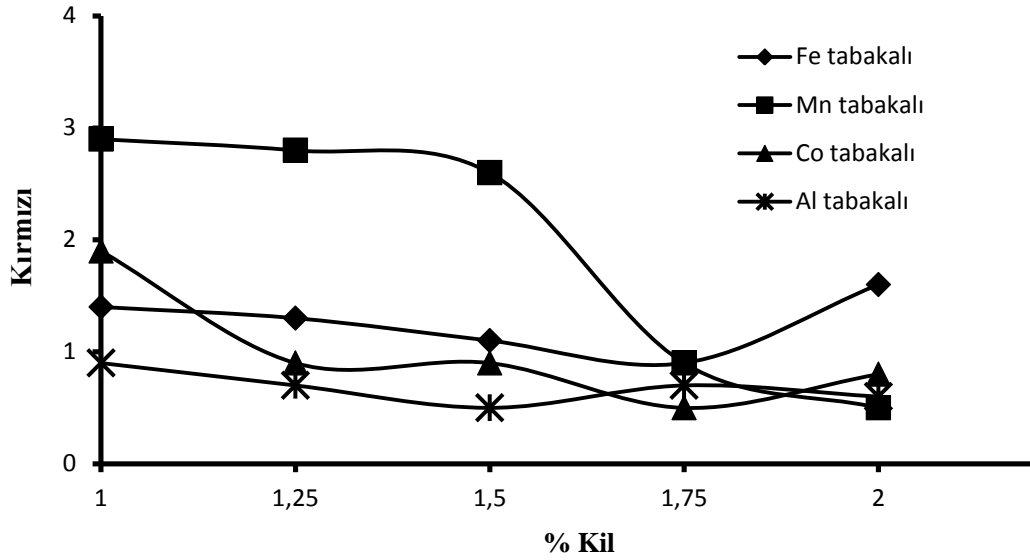
6,0 M derişimde 3 saat aktive - Al tabakalı					
	%1 Kil + ‰ 1 Aktif Karbon	%1,25Kil + ‰1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + ‰1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + ‰ 1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + ‰ 2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	3,40	0,70	0,50	0,70	0,30
Klorofil	0,02	0,00	0,00	0,26	0,00
β Karoten	11,88	2,72	1,62	2,95	1,16

Çizelge 4.14. 6,0 M derişimde 6 saat aktive edilip Co çözeltisiyle tabakalandırılmış kilin ağartma parametrelerine etkisi (250 mL HCl, 50 g, 6 saat, 70 °C) (OH/Co=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıc.=60 °C, 18 saat, iyon değişimi 4 saat, 25 °C, ön doyurma 18 saat) (50 g nötr kanola, 90 °C)

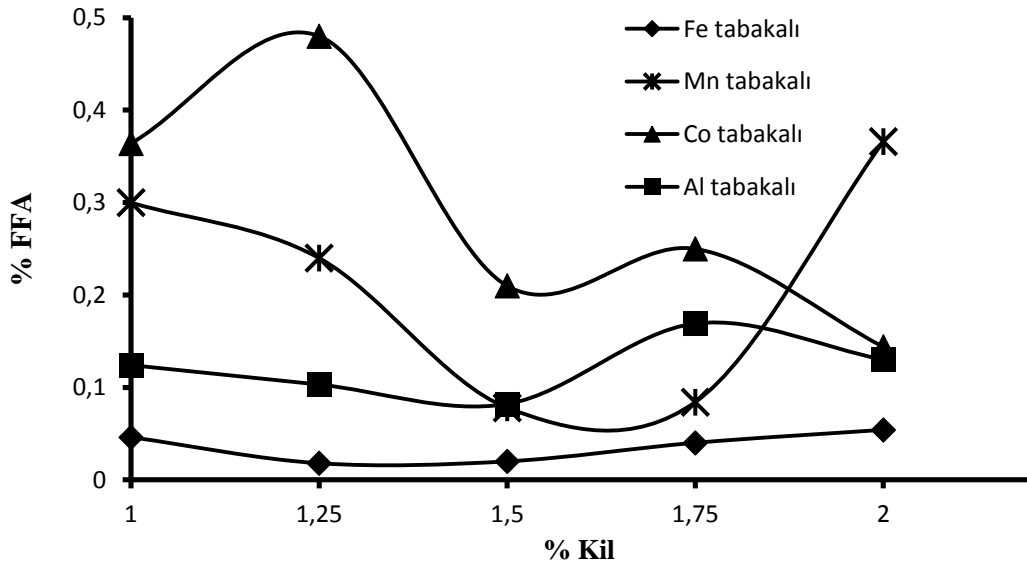
6,0 M derişimde 6 saat - Co tabakalı					
	%1 Kil + %0 1 Aktif Karbon	%1,25Kil + %0 1,25 Aktif Karbon	%1,5Kil + %0 1,5 Aktif Karbon	% 1,75 Kil + %0 1,75 Aktif Karbon	% 2 Kil + %0 2 Aktif Karbon
% Sabun	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Renk (Sarı)	34,00	4,20	3,60	2,20	3,20
Klorofil	3,05	1,02	0,76	0,03	0,67
β Karoten	53,18	14,60	13,02	7,88	11,22

Aktifleştirilen killere uygulanan analizler tabakalandırma işlemi için de yapılmıştır. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görülen grafiklere ilk bakışta fark edilen durum FFA ve renk değerlerinin farklı davranışdır. Şöyle ki: tabakalandırılan killere elde edilen FFA yağ değerleri aktifleştirilenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu davranıştan farklı olarak renk değerleri aynı numunelerde belirgin olarak düşmüştür. Şekil 4.13'e baktığımızda Al tabakalı kilin %1'lik kullanım değerinden itibaren etkili olduğu görülmektedir. Benzer tarzda, %1 Mn tabakalı kil kullanımında kırmızı renk değeri 3 iken, kil miktarı arttırıldıkça renk değeri hızla düşmüştür. Ancak Al tabakalı killerde kırmızı renk değeri minimum kil kullanımı ile dahi sağlanmıştır. Dolayısı ile Al tabakalı kil kırmızı rengin giderilmesinde daha verimlidir. Şekil 4.14'te verilen grafikte FFA değerleri en düşük olarak Fe tabakalı kil olarak belirlenmiştir. Ancak (Bkz. Çizelge 3.1) verilen ham yağ değerlerine baktığımızda asitlik değeri %0,04 olarak ölçülmüştür. Buradan anlaşılacağı üzere Fe hariç, tabakalandırılan killere yağdaki asitlik değerini çok yükseğe çekmektedir. Örneğin; Mn tabakalı kil ile ağartma yapılan yağın asitliği parabolik eğri şeklinde çıkmıştır. Burada asitlik değerini düşük tutmak deodorize ünitesini rahatlatacağından değerin %0,2'ye kadar indirilmesi gerekir. Yapılan diğer analizlere bakarsak sabun değerleri bütün tabakalandırılan killerde sıfırlanmıştır. Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi sarı renk değeri en aza indirilmiştir. β-karoten değerleri Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de yüksek değerlerdeyken Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te oldukça düştüğü görülmektedir. Klorofil değerleri de β-karoten değerleriyle paralel bir düşüş

göstermektedir. Ancak bütün analiz sonuçları incelendiğinde Al-tabakalı kilin ağartma işleminde daha etkili olduğu görülmektedir.



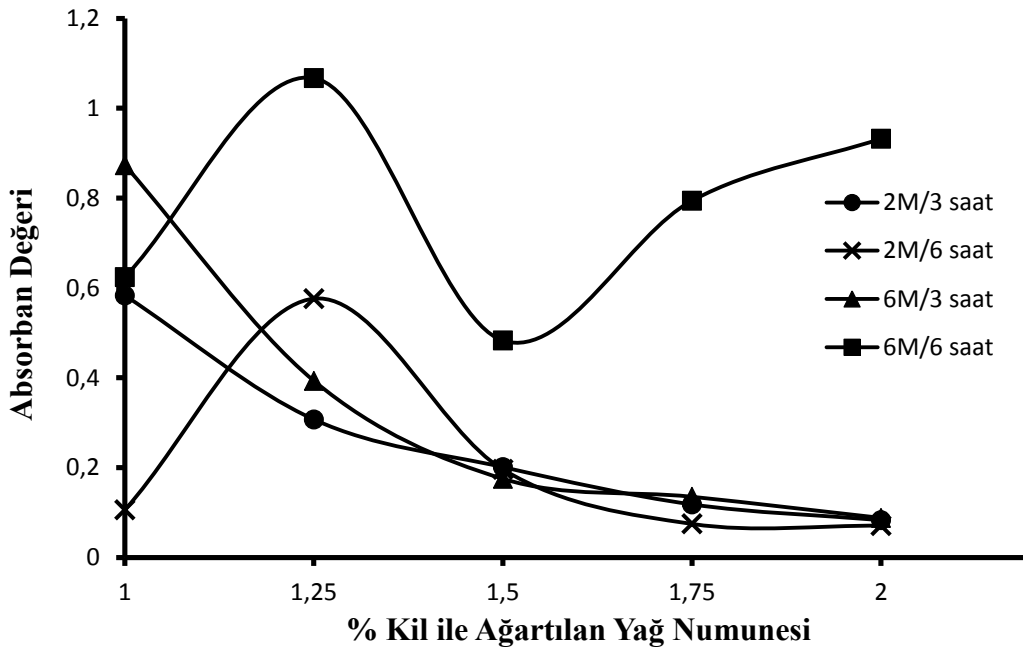
Şekil 4.13. Tabakalandırılmış kil miktarlarına karşılık lovibond renk (kırmızı) değerleri (50 mL nötr yağ, Vakum altında 120 °C, 22-24 devir/dakika karıştırma hızı)



Şekil 4.14. Tabakalandırılmış kil miktarlarına karşılık asit değerleri (oleik asit cinsinden) (10 mL ağartılmış yağ, 20 mL 1:1 alkol-eter karışımı, %1 fenolftalein ind.)

4.7. UV Analizi

Aktifleştirilen killer ile ağartılan yağ numunelerinin absorbans değerleri ölçülmüştür. UV analizi için Thermo genesys 10S UV-Vis spektrofotometre (Ksenon lamba, 190-1100 nm dalga boyu aralığı, 3600 nm/dakika tarama hızı) cihazı kullanılmıştır. UV ile ilgili bilgiler (EK-7)'de verilmiştir. Analiz sonunda elde edilen grafik Şekil 4.15'te verilmiştir. Ham yağın absorbans değeri 1,696 olarak bulunmuştur. Şekil 4.15'teki grafiğe baktığımızda yağ içerisinde renk olarak adlandırdığımız maddelerin ağartma işlemiyle ortamdaki uzaklaştırıldıkları absorbans değerinin düşmesinden anlaşılmaktadır. Absorbans değeri en düşük bulunan numune 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil ile ağartılan yağdır. Bu kilin diğer bir avantajı en az kil sarfiyatı ile ağartma yapılmış olmasıdır. Buna ek olarak Şekil 4.15 ile Bkz. Şekil 4.11 grafikleri karşılaştırıldıklarında benzer yönelişlere sahip olduğu ve örtüştükleri görülmektedir. Aynı zamanda aktifleştirilen killerin klorofil (Çizelge 4.11-14) değerleri ile UV değerleri karşılaştırıldığında yine birbirine yakın sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu sayede aktifleştirilen killerle ağartma işleminin başarılı olduğu bir kez daha anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. Aktifleştirilmiş killer ile ağartılan yağların absorbans değerleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada nötrale ünitesinden geçirilmiş kazak kanola yağının yerli killer ile ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kil numunelerinin ağartma işlemini daha iyi gerçekleştirebilmesi için killere aktifleştirme ve tabakalandırma işlemleri uygulanmıştır. Kil Ünye Madencilik firmasından temin edilmiştir. Aktifleştirme işlemi için farklı molaritelerde HCl çözeltileri kullanılmıştır. Tabakalandırma işlemi için ise Al, Mn, Co ve Fe metal tuzlarından faydalanılmıştır.

Yapılan analizler neticesinde aktifleştirilen ve tabakalandırılan killerin karakterizasyonu farklı yöntemlerle yapılmıştır. Bu maksatla XRD, BET, SEM, TGA, UV ve FTIR analizleri uygulanmıştır. Ham kil ve aktifleştirilen killerin X-ışını desenleri karşılaştırıldığında 2,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killerin bazı bölgelerindeki pik şiddetlerinde azalmalar görülmüştür. Aynı zamanda molaritenin artmasıyla kristal yapıda değişimlerin gerçekleştiği piklerin davranışlarından anlaşılmaktadır. Tabakalandırılan killerde de kristal yapı farklılaşmaları aktifleştirilen killere benzerdir. Fe ve Co ile tabakalandırılan killerin pik şiddetlerinde azalmalar olmasına rağmen Al ve Mn tabakalı killerin pik şiddetlerinde düşüş olmamıştır. Burada dikkat çeken bir diğer husus 2,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen killerin XRD analizleri Al ve Mn tabakalı killer ile benzer sonuç vermesidir. Bu sayede 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirildikten sonra Al ile tabakalandırılan kilin XRD analizlerinin benzer olduğu ve tabakalandırma işlemi aktifleştirilen yapıyı fazla zorlamadığı görülmektedir.

Bu killerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine bakıldığında mikrogözenek ve mezogözenek boyutlarına sahip oldukları görülmektedir. Killerin $0,05 < P/P^0 < 0,35$ aralığında verdikleri grafiklerin doğrusal olduğu görülmektedir. Bu doğrusallık adsorpsiyon değerlerinin BET denkleminde uygunluğunu kanıtlamaktadır. Grafikler incelendiğinde kısmi basınçların yüksek olduğu bölgelerde histerezis meydana gelmektedir. Aktifleştirilen ve tabakalandırılan killerin çok nokta BET, BJH adsorpsiyon, spesifik yüzey alanı ve mikrogözenek boyutlarında azalma görülmüştür. Tabakalandırma işleminde yapıya yerleştirilen metal iyonlarının bu azalmalara neden

olduğu düşünölmektedir. Gözenek hacim boyutunda Co tabakalı kil haricinde diğer tabakalı killerde spesifik bir değişim gözlenmemiştir. Gözenek boyut verilerine bakıldığında yine Co tabakalı kilin gözenekleri arasındaki uzaklığın diğer killere göre daha fazla farklılaştığı görölmüştür.

SEM görüntülerine göre ham kilin aktifleştirilmesi ve tabakalandırılmasıyla mikro yapı şekil ve yapısındaki değişimler incelenmiştir. Elde edilen görüntüleri göre kil tanecik boyutlarının homojenlik göstermediği bir kısmı büyük parçacıklar halinde iken küçük parçacıklar halinde olan kısımlarda görölmektedir. Bu durum adsorbentin aniden doğunluğa erişmesine mani olacaktır. Farklı büyütme değerlerindeki görüntüler (EK-4)'te verilmiştir.

TGA-DTG analizi yalnızca Al tabakalı kile yapılmıştır. 50 °C'ye kadar yapıda bulunan suyun hızla uzaklaştığı DTG grafiğinde görölmüştür. Kullanılacak olan kil ağartma reaktöründe 120 °C sıcaklıkta görev yapacaktır. Bu sıcaklıkta kil bünyesinde bulunan suyun büyük kısmını yağa aktaracağından vintelize basamağında vaksların tutulması zorlaşacaktır. Aynı zamanda deodorize ünitesinden çıkacak yemeklik yağın parlak ve sabun miktarının sıfır olması gerekirken tamamıyla kullanıma elverişsiz bir ürün elde edilecektir. Bu da işletme maliyetini arttıracığından dikkat edilmesi gereken hususlardan bir tanesidir.

FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiğlere baktığımızda aktifleştirilen killere ham kil pikleriyle hemen hemen aynı pik değerlerine sahiptir. Yalnızca 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil numunesinin yapıyı değişime zorladığı görölmektedir. Aktifleştirilen killere göre genel itibariyle yapısal bir değişim olmamıştır. Tabakalandırılan killere göre piklerinden anlaşılacağı üzere katmanlar arası boşluklara giren metal iyonları kristal kafes yapısını zorlamaktadır. Bu durum 2359 cm⁻¹ ve 2341 cm⁻¹ dalga boyu değerlerinde açıkça görölmektedir. Si-O bandı 1041 cm⁻¹ dalga boyu noktasında olması gerekirken Mn tabakalı kil haricinde diğer killere göre Si-O bandı 1090 cm⁻¹ civarında bulunmuştur. Bu kaymaların kilin karakteristik yapısının, metal iyonlarının yüklenmesi esnasında verebileceği tepkiler olduğu düşünölmüştür.

Ultraviyole analiziyle birlikte ağartılan yağların absorbans değerleri ölçülmüştür. Analiz sonucundan elde edilen bilgiler sonucunda renk (özellikle kırmızı) maddeleri ortamdaki aktifleştirilen killer vasıtasıyla uzaklaştırılmıştır. Ham kilin absorbans değeri olarak 1,696 bulunmuştur. Renk giderimi çalışmalarında en düşük kırmızı renk değerini 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil sağlamıştır. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil ile çalışılan yağın absorbans değeri en fazla 1 değerinde olmasına rağmen diğer numunelere göre açık farkla yüksektir. Yaklaşık olarak %1,5 kil kullanımından sonra 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kilin haricinde olanların adsorbans değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Yapılan analizle birlikte en düşük absorbans sonuçları, %1,5 kil kullanımıyla 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat veya 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen killer ile elde edilmiştir.

XRD, SEM, TGA, FTIR, UV ve BET analizlerine ek olarak, ağartma yapılan yağ numunelerinin asitlik, sabun, renk, klorofil ve β -karoten değerlerini ölçmek için analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda;

- Ağartma işleminin temel noktası olan renk değerini en az kil sarfiyatı ile azaltan numune Al tabakalı kil olarak bulunmuştur.
- Diğer killer ile yapılan çalışmalar sonucunda tatmin edici değerlere 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilmiş kilin %2 oranında kullanılmasıyla ulaşmıştır.
- 6,0 M derişimde aktifleştirilen killer 2,0 M derişimde aktifleştirilen killere göre daha düşük performans sergilemişlerdir. Düşük pH değerinde işlenen killerin aktivitelerini yitirmeleri bu performans kaybının sebebidir.
- Aktifleştirilen killerin düşük asitli nötr kazak kanola yağının ağartma işleminde kullanılabileceği, ancak asitlik değeri yüksek yağlarda tabakalı killerin daha etkili olacağı görülmüştür.
- Kazak kanola yağının spesifik özelliklerinden kaynaklı koyu renginin ağartılması makul sürelerde mümkün olmamaktadır. Bu çalışmada yerli killeri aktifleştirilmesi ve tabakalandırılması ile bu zorluğun aşılacağı gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, A., 1996. Bentonit. MTA Yayınları, Ankara, 78-79.
- Altunlu, M., Yapar, S., 2007. Effect of OH-/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306, 88-94.
- Alvarez, A., Moreno, S., Molina, R., Ivanova, S., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., 2012. Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: effect of the clay aggregate size. *Applied Clay Science*, 69, 22-29.
- Anonim, 1993. Mineral Commodity Summaries. United State Department of the Interior Bureau of Mines, USA, 10.
- Anonim, 2001a. Refrakter Killer ve Şiferton-Manyezit-Dolomit-Olivin-Zirkon Disten, Sillimanit, Ansaluzit Çalışma Grubu Raporu. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Ankara, 5 s.
- Anonim, 2001b. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 10 s.
- Anonim, 2001c. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 4 s.
- Anonim, 2001d. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 19 s.
- Anonim, 2010. Madencilik Sektöründeki Sorunların Araştırılarak Alınması Gereken Önlemlerin Belirlenmesi Amacıyla Kurulan Meclis Araştırması Komisyonu Raporu. TBMM, Ankara, 138.
- Anonim, 2014. 2014 Yılı Ayçiçeği Raporu. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü. Ankara, 5 s.
- Anonim, 2015. Bentonitin tarihçesi, <http://bentonit.com.tr/bentonit-genel/bentonitin-tarihçesi/>-(10.10.2015).
- Anonim, 2016a. Montmorillonite, <https://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>-(28.04.2016).
- Anonim, 2016b. Maden yatakları, http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_yataklari-(15.04.2016).
- Anonim, 2016c. Bentonit nedir, http://www.karakaya.com.tr/?page_id=96-(20.04.16).

- Anonim, 2016d. Bentonit, [https://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit-\(16.04.2016\)](https://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit-(16.04.2016)).
- Anonim, 2016e. Karotenoid, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Karotenoid-\(09.04.2016\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Karotenoid-(09.04.2016)).
- Anonim, 2016f. Ftir fonksiyonel grup tablosu, [http://www.chromatographytechniques.com/sites/chromatographytechniques.com/files/legacyimages/Table_2.jpg-\(15.04.2016\)](http://www.chromatographytechniques.com/sites/chromatographytechniques.com/files/legacyimages/Table_2.jpg-(15.04.2016)).
- Baksh, M.S.A., Yang, R.T., 1991. Chromatographic seperations by pillared clay. *Seperation Science and Technology*, 26(10-11), 1377-1399.
- Başoğlu F., 2004. Katalizör ve Katalizör Desteği Olarak Kullanılmak Üzere Al-Sütunlandırılmış Kil Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bieseki, L., Treichel, H., Araujo, A.S., Pergher, S.B.C., 2013. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. *Applied Clay Science*, 85, 46-52.
- Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Frost, R.L., 2015. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 118, 239-247.
- Çağlar, B., Afşin, B., Çubuk, O., Tabak, A., Ercan, E., Porikli, S., 2010. Asit aktiflendirilmiş bentonit (Ünye) numunelerindeki asidik merkezlerin teşhisi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 73-89.
- Çağlayan, M.O., Güler, H., Çelebi, S.S., 2015. Anadolu bentoniti kullanılarak aktif kil üretimi koşullarının belirlenmesi. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül, Eskişehir, 9.
- Çağlayan, M.O., Kafa, S., Yiğit, N., 2005. Al-pillared clay for cottonseed oil bleaching: an optimization study. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 82, 599-602.
- Çinku, K., Boylu, F., Duman, F., Çelik, M.S., 2010. Bentonitlerin zenginleştirme ve soda ile aktivasyonunda sudaki iyon varlığı ve miktarının ürün özellikleri üzerindeki etkisi. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1, 9-18.
- Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K., 1995. Bentonit ve diğer killerin absorbant olarak kullanımı. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan, İzmir, 21-31.
- Ding, M., Zuo, S., Qi, C., 2015. Preparation and chaaracterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption. *Applied Clay Science*, 115, 9-16.

- Emreol, M., 2007. Adsorption Properties of Al-Pillared Bentonites Synthesized by Microwave Method. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erturk, H., 1999. Yerli killerin bitkisel yağların rafinasyonunda ağartma toprağı olarak kullanılması. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 14-15 Ekim, İzmir, 67-72.
- Falaras, P., Lezau, F., Pomonis, P., Ladavos, A., 2000. Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 486, 156-165.
- Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A., 2011. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. Applied Clay Science, 53, 97-105.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption surface area and porosity 2nd edition. Academic Pres, Londra, 312 s.
- Hajjaji, M., El Arfaoui, H., 2009. Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. Applied Clay Science, 46, 418-421.
- Humelnicu, D., Ignat, M., Sucheai, M., 2015. Evaluation of adsorption capacity of montmorillonit and aluminum-pillared clay for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} . Acta Chimica Slovenica. 2015, 62, 947-957.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A., 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim, İzmir, 51-69.
- Jalil, M.E.R., Baschini, M., Rodriguez-Castellon, E., Infantes-Molina, A., Sapag, K., 2014. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. Applied Clay Science, 87, 245-253.
- Kayır, Y.Z., 2007. Bentonit nedir. Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu, 4 Mayıs, Sakarya, 1-18.
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., 1995. Evalutain of porosity and surface acidity in montmorillonit clay on acid activation. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34, 1440-1448.
- Lezehari, M., Basly, J.P., Baudu, M., Bouras, O., 2010. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (Pentachlorophenol) and a cationic dye (Safranin) from aqueous solutions. Colloids and Surface, 366, 88-94.
- Lin, S., Teng, M., Juang, R., 2009. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl- activated clays in fixed beds. Desalination, 249, 116-122.

- Ma, L., Zhu, J., He, H., Xi, Y., Zhu, R., Tao, Q., Liu, D., 2015. Thermal analysis evidence for the location of zwitterionic surfactant on clay minerals. *Applied Clay Science*, 112-113, 62-67.
- Mohino, F., Martin, A.B., Solerno, P., Bahamondo, A., Mendionez, S., 2005. High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes. *Applied Clay Science*, 29, 125-136.
- Moreno, S., Kou, S., Molina, R., Poncelet, G., 1999. Al-, AlZr- and Zr-pillared montmorillonites and saponites: preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion. *Journal of Catalysis*, 182, 174-185.
- Nguetnkam, J.P., Kamga, R., Villieras, F., Ekodeck, G.E., Yuan, J., 2008. Assessing the bleaching capacity of some cameroonian clays on vegetable oil. *Applied Clay Science*, 39, 113-121.
- Itadani, A., Tanaka, M., Abe, T., Taguchi, H., Nagao, M., 2007. Al-pillared montmorillonite clay minerals: Low-pressure CO adsorption at room temperature. *Journal of Colloid Interface Science*, 313, 747-750.
- Özgür, İ., 2014. Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin İnfrared, Ultraviyole ve NMR Spektroskopileri Yardımı ile Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Palinko, I., Kirisci, I., Tasi, Gy., And Varga, K., 1993. Thermal behaviour of montmorillonite pillared with different metal oxides. *Journal Of Thermal Analysis*, 39, 197-205.
- Perelomov, L., Sarkar, B., Rahman, M.M., Goryacheva, A., Naidu, R., 2016. Uptake of lead by Na-exchanged and Al-pillared bentonite in the presence of organic acids with different functional groups. *Applied Clay Science*, 119, 417-423.
- Rathnayake, S.I., Xi, Y., Frost, L., Ayoko, G.A., 2015. Structural and thermal properties of inorganic-organic montmorillonite: implications for their potential environmental applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 17-28.
- Rodriguez, B.G., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., 2015. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Applied Clay Science*, 118, 124-130.
- Serezli R., Tabak A., 2013. Ünye bentoniti ile sulu ortamdan amonyum (NH_4^+) adsorpsiyonu. *Ekoloji* 22, 87, 35-42.

- Silva, S.M., Sampaio, K.A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., Greyt, W., Meirelles, A.J.A., 2013. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*, 118, 341-349.
- Sychev, M., de Beer, V.H.J., Kodentsov, A., van Oers, E.M., van Sontent, R.A., 1997. Chromia- and chromium sulfide-pillared clays: preparation, characterization of pillared clay membrane. *Journal of Membrane Science*, 119, 161-168.
- Tecimer, A., 2008. Vanadyum-Alüminyum Sütunlu Kil Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Topallar, H., 1998. Adsorption isotherms of the bleaching of sunflower-seed oil. *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 143-148.
- Toprakezer, F., 2009. Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na-Bentonit Kilinin Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tomul, F.A., 2000. Alüminyum-Kromalüminyum Tabakalı Kil Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tosun, N., 2005. Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Türkoğlu, S., 2010. Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılarla Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ye, W., Zhao, B., Gao, H., Huang, J., Zteng, X., 2016. Preparation of highly efficient and stable Fe, Zn, Al-pillared montmorillonite as heterogeneous catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of orange II. *Journal Porous Matter*, 23, 301-310.
- Zhao, D., Yang, Y., Guo, X., 1995. Synthesis and characterization of Hydroxy-CrAl Pillared Clays. *Chinese Academy of Science*, 15, 58-66.
- Zhao, D., Wang, G., Yang, Y., Guo, X., Wang, Q., Ren, J., 1993. Preparation and characterization of hydroxy -FeAl pillared clays. *Clays and Clay Minerals*, 41(3), 317-327.

EKLER

EK-1. Gerekli çözeltilerin hazırlanması

Aktifleştirme için kullanılan HCl çözeltisi

2M HCL hazırlanışı;

$$\text{➤ } M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \times V \quad n = 2 \times 0,25L \Rightarrow n = 0,50 \text{ mol} \dots \dots \dots (1.1)$$

$$\text{➤ } m = n \times M_A \Rightarrow m = 0,50 \times 36,5 = 18,25\text{g saf HCl} \dots \dots \dots (1.2)$$

$$\text{➤ } \text{g derişik çözelti} = \frac{100}{\% \text{ derişim}} \times m \Rightarrow \frac{100}{36,5} \times 18,25 = 50\text{g} \dots \dots \dots (1.3)$$

$$\text{➤ } \text{mL derişik çözelti} = \frac{\text{g derişik çözelti}}{d} = \frac{50}{1,18} = 42,37 \text{ mL alınır} \dots \dots \dots (1.4)$$

ve 250 mL ye tamamlanır. Aynı işlem 6M HCl içinde yapıldı ve gereken miktar 127,12g olarak bulundu.

Tabakalandırma işlemi için (Başoğlu, 2004) tarafından uygulanan reçeteden yararlanılmıştır. Tabakalandırma işlemi öncesi ön doyurma yapılmıştır.

Ön doyurma işlemi

1 molar CaCl₂ çözeltisi kullanılmıştır. Kil numuneleri, kil/çözelti (gram kil/mL çözelti)=1/11 oranında tutularak 18 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ca⁺² katyonlarına doyurulan killer santrifüj yardımıyla çözeltilerden ayrılmış ve gümüş nitrat ile testi yapılmıştır.

10 g kil için 110 mL 1 molar CaCl₂ çözeltisi kullanılmaktadır.

1 M CaCl₂ çözeltisi;

$$M \times V = n \Rightarrow 1 \text{ M} \times 0,110 \text{ L} = 0,110 \text{ mol CaCl}_2 \dots \dots \dots (1.5)$$

$$M_A \text{ CaCl}_2 = 110,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad 0,110 \text{ mol} = \frac{m}{110,98} \Rightarrow m_{\text{CaCl}_2} = 12,21 \text{ g} \dots \dots \dots (1.6)$$

$$12,21 \text{ g CaCl}_2 \text{ 110 mL deiyonize suda çözümlenerek çözelti elde edilir} \dots \dots \dots (1.7)$$

Tabakalı kil çözeltisi hazırlama

125 mL 0,4 molar AlCl₃.6H₂O çözeltisi hazırlanması;

M_A AlCl₃.6H₂O = 241,43 g/mol

$$0,125L \times 0,4 \frac{\text{mol}}{L} = 0,05 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots (1.8)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \Rightarrow m_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 12,07\text{g} \dots \dots \dots (1.9)$$

EK-1. (Devam) Aktifleştirme ve Tabakalandırma işlemi için gerekli çözeltilerin hazırlanması

12,07 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 125 mL saf su içerisinde çözülerek elde edilmiştir. Diğer metal tuzları için de aynı hesaplamalar yapılmıştır.

Gümüş nitrat testi

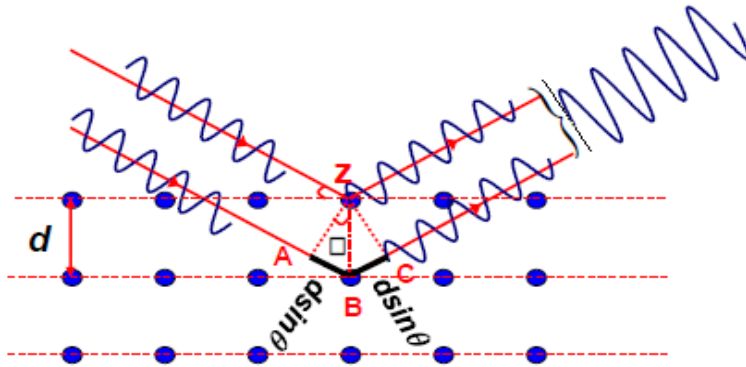
Çözeltinin içerisinde klor olup olmadığını anlamak için gümüş nitrat testine gerek duyulmuştur. 10 mL kil çözeltisinin üzerine birkaç damla 0,1 M AgNO_3 çözeltisi damlatılır. Çözeltinin rengi kırmızıya dönmediyse klorlarından uzaklaştırılmış olduğu anlaşılır (Başoğlu, 2004).

EK-2. X-ışını kırınım desenleri ve d_{001} mesafeleri hesaplanması

X-ışınları 1895 yılında Alman fizik profesörü Wilhelm Konrad Röntgen tarafından bulunmuş ve isimlendirilmiştir. X-ışınlarının Bragg Eşitliği diye bilinen bu eşitlik, gelen X-ışınının kırılma açısı ve uzunluğunun, kristal yapısını oluşturan atom katmanları arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişmesi mantığıyla oluşmuştur. Bu kırılan ışınların detektörde kaydedilmesi ile hedef kristalin yapısı anlaşılabilir.

Temel prensipler

Bragg Yasası: W. L. Bragg tarafından geliştirilen teori, X-ışınları kırınım teorileri içinde en yaygın olarak kullanılmaktadır. Aralarında 'd' kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerinden saçılan ' λ ' dalga boylu X-ışınları, θ açısını oluştururlar. Deneysel parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır. Birbirine paralel bütün kristal düzlemler arasındaki mesafe d kadardır.



Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli atom gruplarından oluşan kristal bir yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok eder. Ancak belli açılarda bu dalgalar bir faz içinde biri diğeriyle birleşmek suretiyle dalga yoğunluğunu artırır.

EK-2. (Devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{001} mesafeleri hesaplanması

Bu oluşum X-ışınlarının kırınımı olarak bilinir. Kırınımın şiddeti ise kristalin bazı yapısal özellikleri tarafından belirlenir.

$n \times \lambda = 2 \times d_{001} \times \sin \theta$ ifadesi Bragg eşitliğidir. (2.1)

λ = kullanılan X ışını dalga boyu (Å)

d_{001} = katmanlar arası uzaklık ve tek katman kalınlığı

θ = yansıma açısı

n = katman sayısı



EK-3. Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu

Çok tabakalı adsorpsiyon için, Langmuir denkleminden geliştirilerek elde edilen bu denklem daha çok fiziksel adsorpsiyonlarda kullanılmaktadır. BET denklemi (3.1) aşağıda verilmiştir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P^\circ - P) \left[1 + (c - 1) \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right]} \dots \dots \dots (3.1)$$

P: Denge basıncı

P°: Adsorplanan maddenin denge buhar basıncı

P/P° : Bağıl basınç

V: Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi

V_m: Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi

c: Adsorpsiyon ısı ile ilgili bir sabit

Denklem, gözenekli katılarda yüzey alanlarının hesaplanmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon işleminde tek tabaka kapasitesinin, 0,1-0,35 bağıl basınç aralığında olduğunu göstermektedir. Bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamaktadır, fakat yüzey alanı hesabında ise tek tabakalı adsorpsiyon göz önüne alınmaktadır (Gregg ve Sing, 1982).

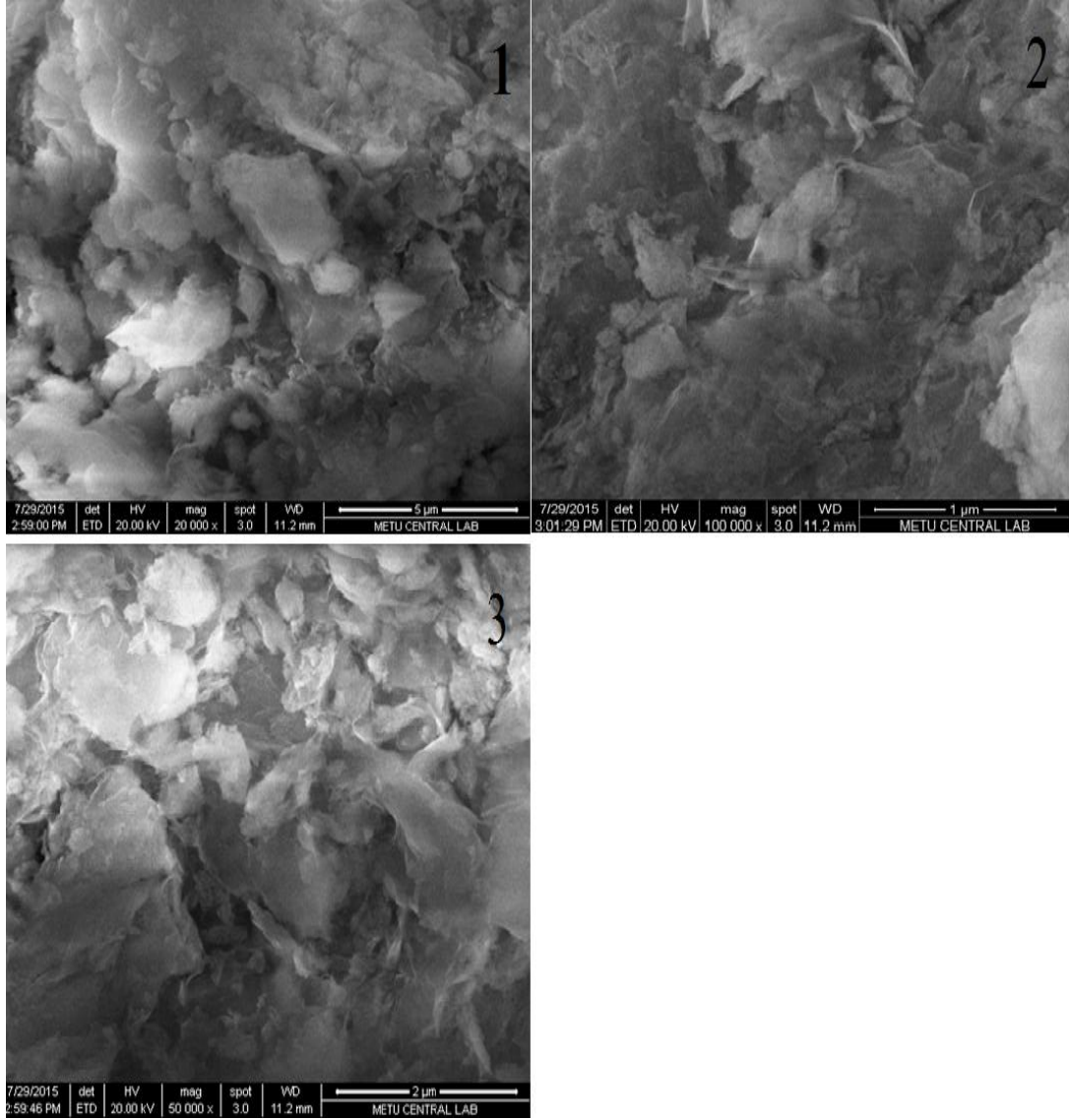
3.1 denklemi lineer forma dönüştürüldüğünde;

$$\frac{1}{cV_m} + \frac{c - 1}{cV_m} \frac{P}{P^\circ} = \frac{P}{V(P^\circ - P)} \dots \dots \dots (3.2)$$

3.2 denklemi elde edilmektedir. Burada $\frac{P}{P^\circ}$ 'ın $\frac{P}{V(1 - \frac{P}{P^\circ})}$ 'a karşı grafiğe

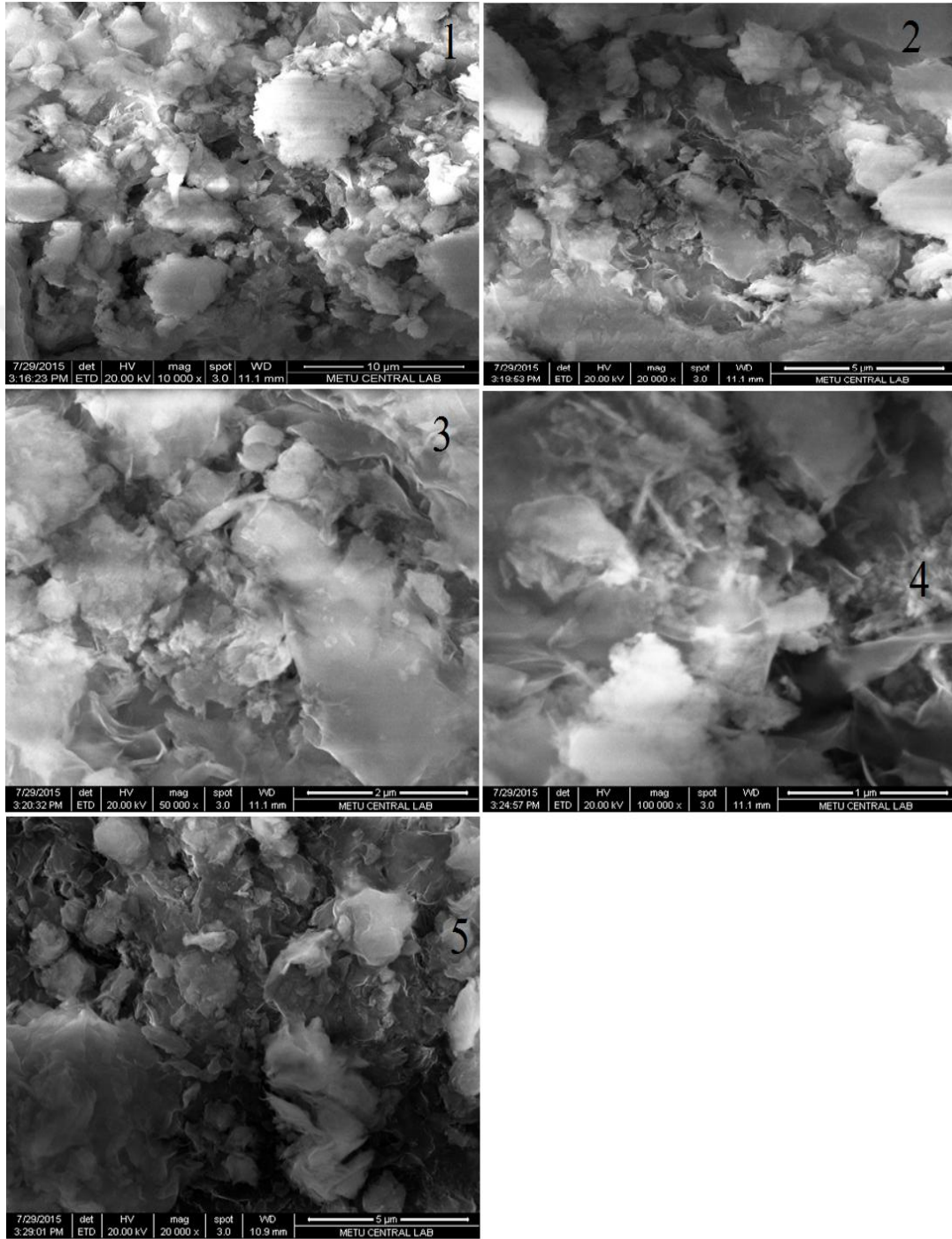
geçirilmesiyle belirlenen tek tabaka hacmi, adsorbentin yüzey alanının bulunmasında kullanılır (Türkoğlu, 2010).

EK-4. SEM görüntüleri



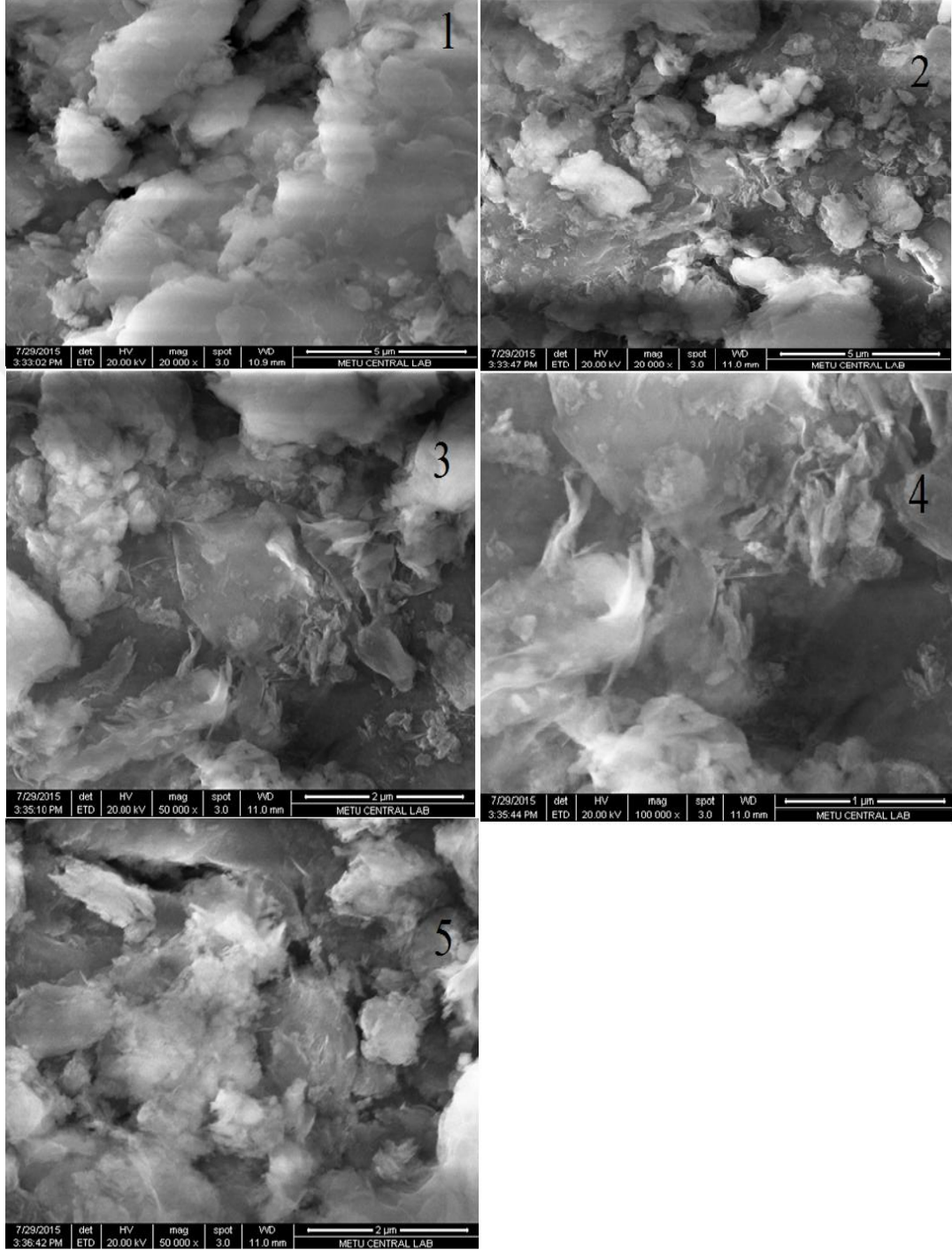
Resim 3.1. 2,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



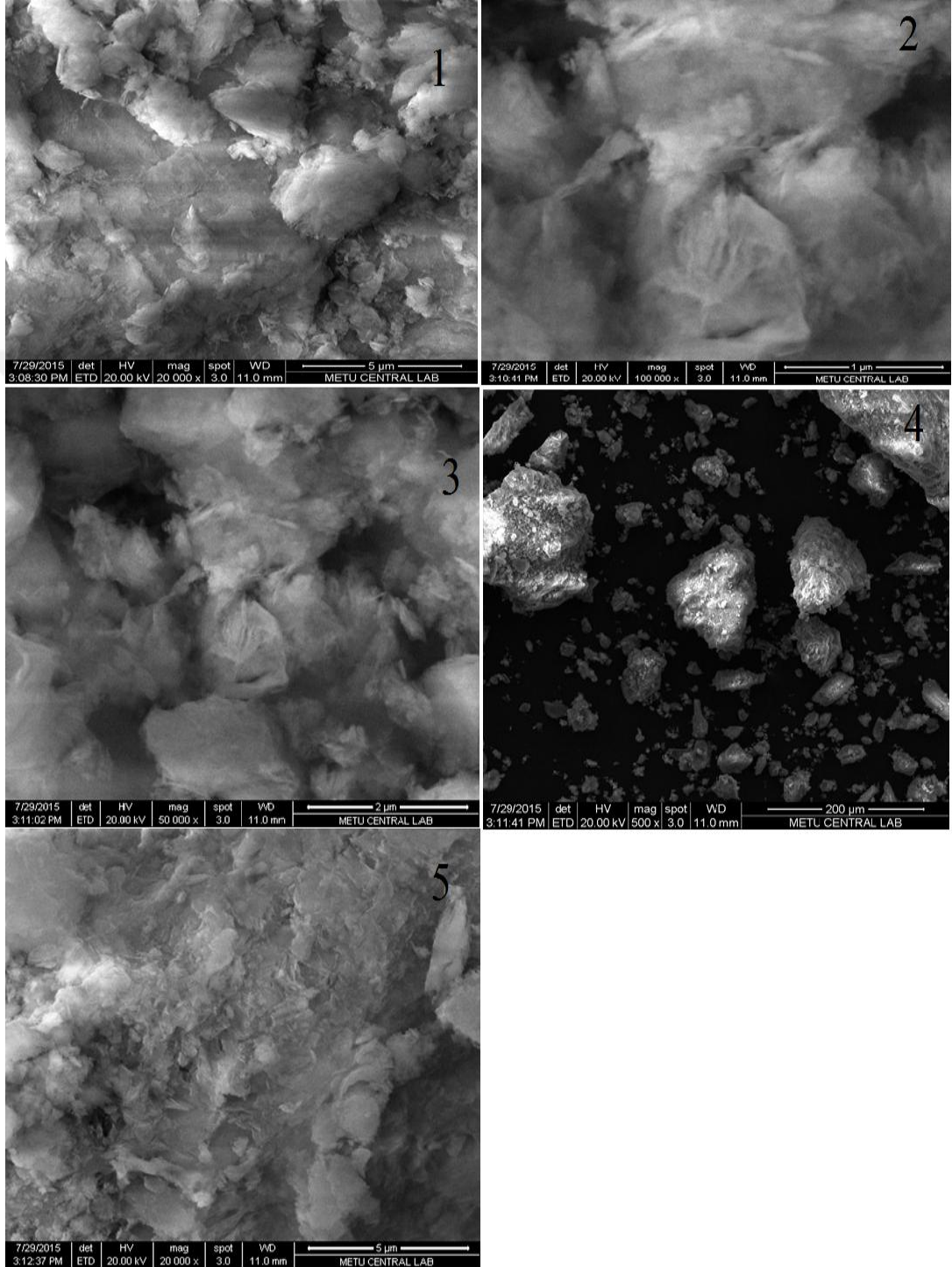
Resim 3.2. 2,0 M derişimde 6 saat aktive kil SEM görüntüsü

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



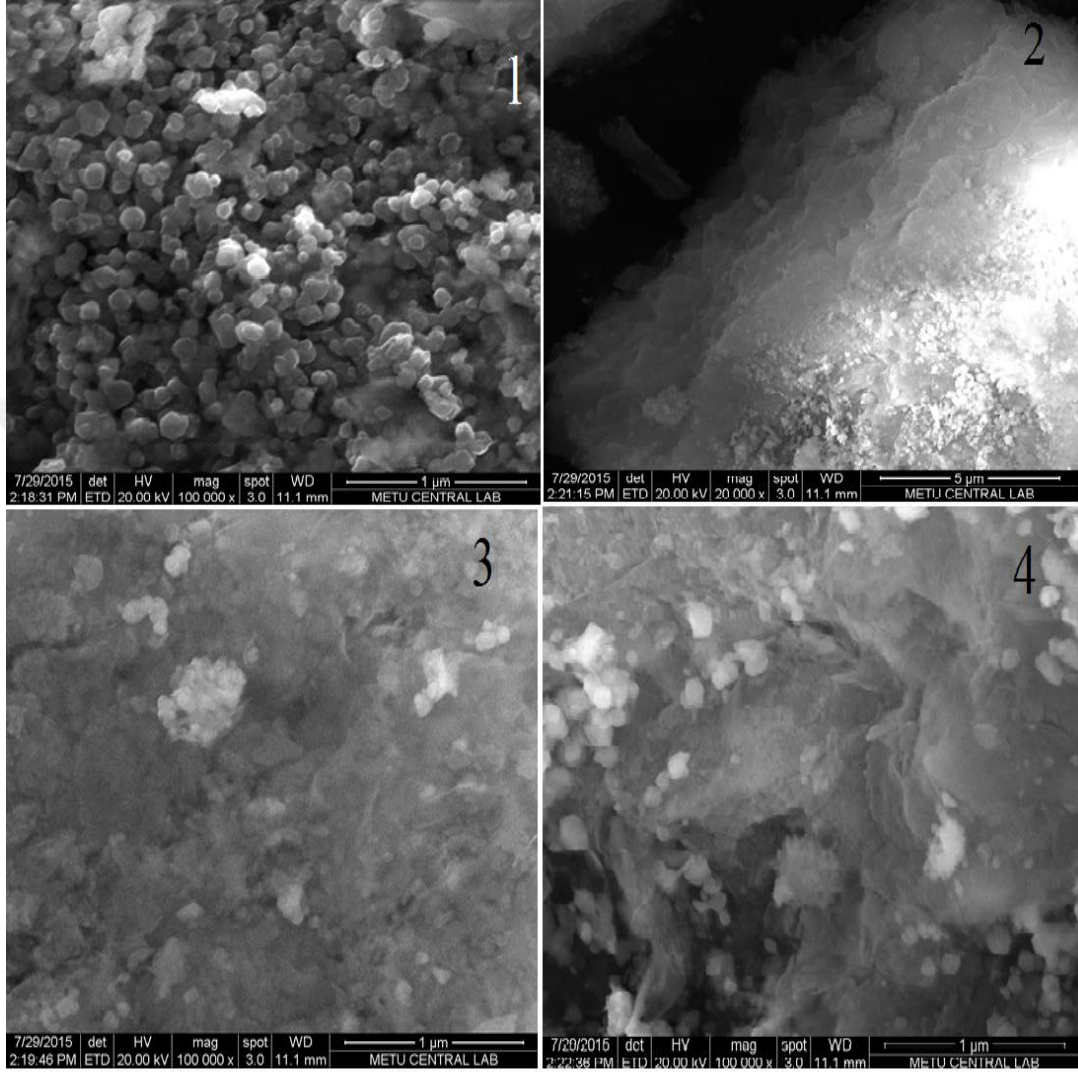
Resim 3.3. 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



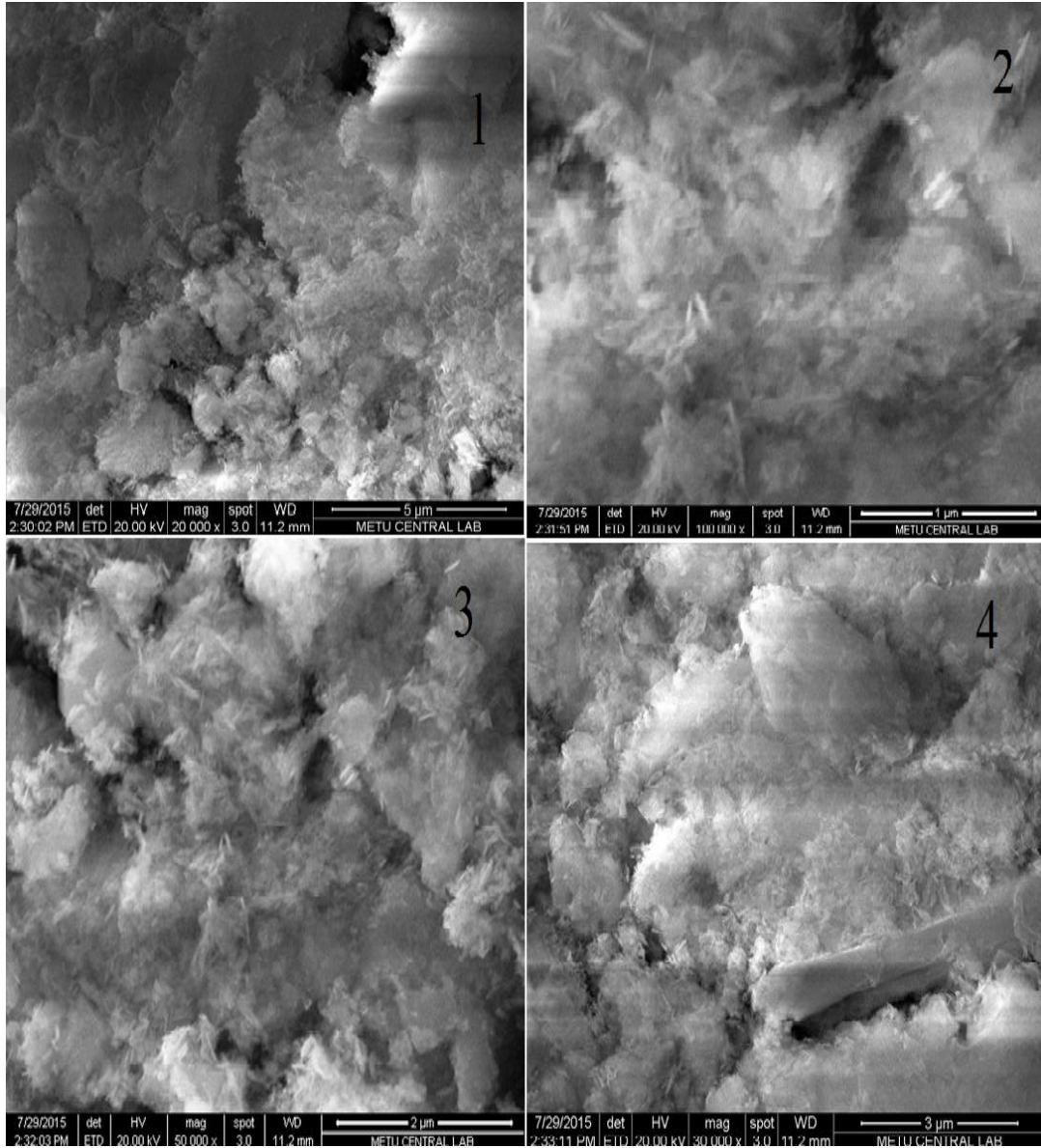
Resim 3.4. 6,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



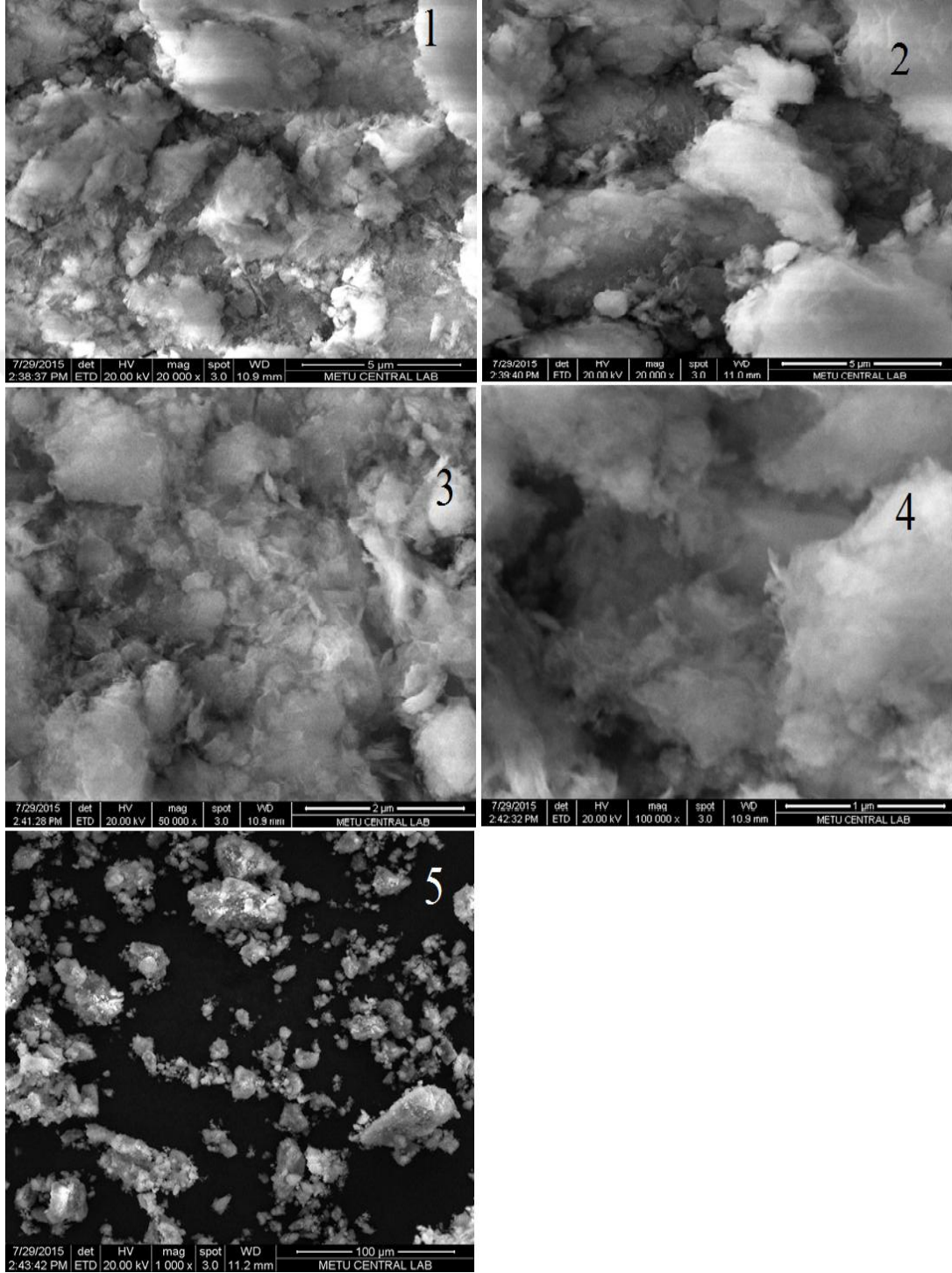
Resim 3.5. Fe-tabakalı kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



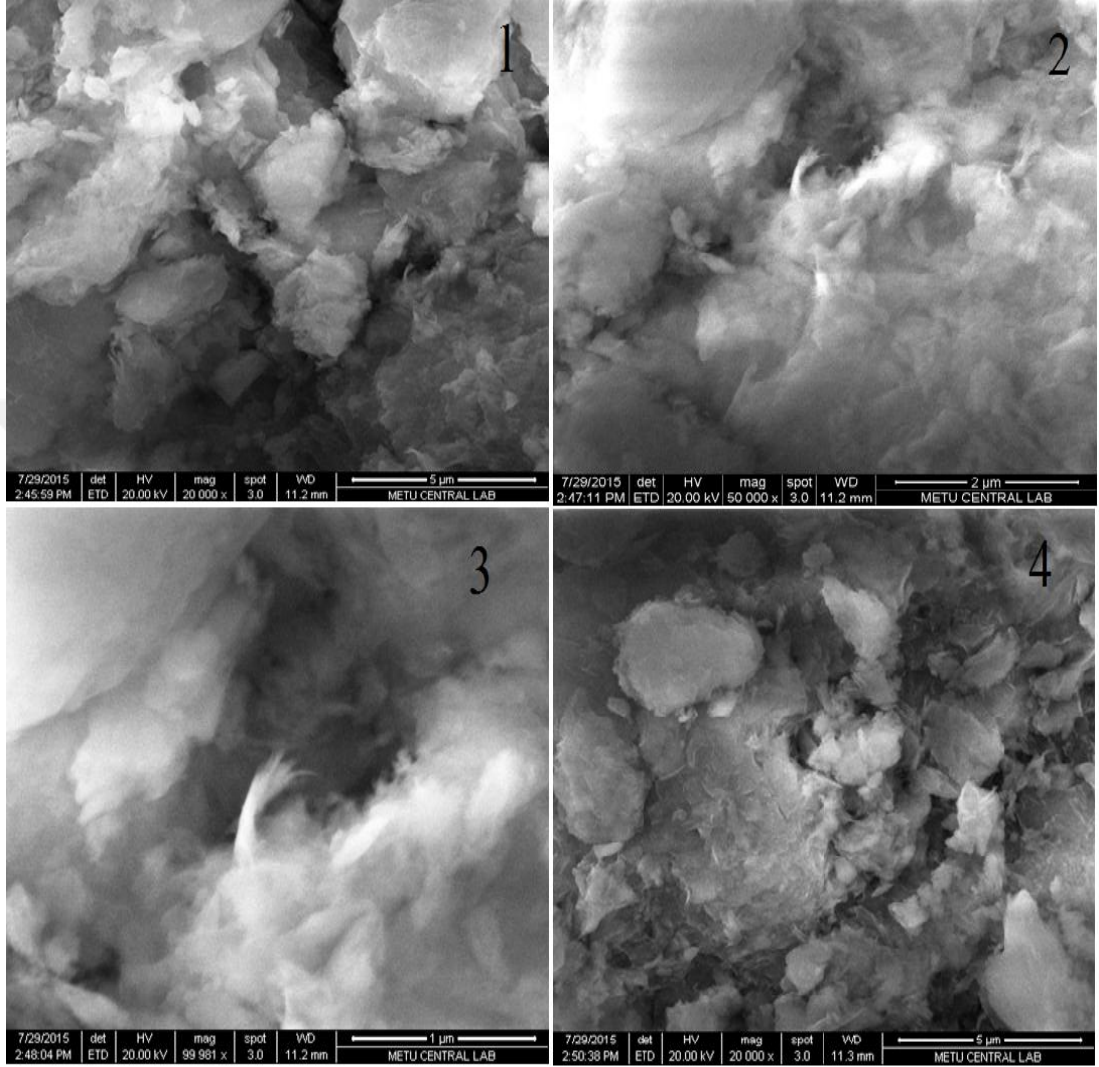
Resim 3.6. Co-tabakalı kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



Resim 3.7. Mn-tabakalı kil görüntüleri

EK-4. (Devam) SEM görüntüleri



Resim 3.8. Al-tabakalı kil görüntüleri

EK-5. TGA/DTG ile kütle kaybı miktarı

Kütle kaybı yüzde olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

Al tabakalı kil numunesinin ilk kütlesi 5,3 mg ve 500°C’de uzaklaşan kütle 0,6264 mg

$$= \left[100 \times \frac{(\text{uzaklaşan kütle (mg)})}{(\text{numune kütlesi(mg)})} \right] \times (-1) \dots \dots \dots (5.1)$$

$$= \left[100 \times \frac{(-0,6264)(\text{mg})}{(5,3)(\text{mg})} \right] \times (-1)$$

= %11,818 kütle kaybı

EK-6. Yağlarda asit ve sabun miktarı tayini

Yağlarda asit tayini

FFA, yağın yapısındaki trigliserit yapıya bağlı olmayan ve serbest halde bulunan yağ asitlerini ifade etmektedir. FFA, yağ için çok önemli bir kalite indeksi ve raf ömrü takibi için kullanılmaktadır. Çünkü FFA'nın artması demek oksidasyona karşı olan etkinliğinin düşmesi demektir. Bu da yağın tadında acılaşıma meydana geleceğinin önemli göstergelerinden biridir. FFA, trigliserit yapıdan yağın çeşitli etkenlerle hidrolize olmasından kaynaklanır.

Kullanılan kimyasallar;

- 0,1 N etanollü NaOH çöz.
- %1'lik fenolftalein
- (1:1) etanol-dietil eter karışımı, (V/V)

İşlem basamakları;

- İlk olarak analiz edilecek numuneden 250 mL'lik erlene 5 g örnek alınır.
- Numunenin üzerine etanol-dietil eter karışımından 50 mL eklenir. Karıştırılır.
- 3 damla fenolftalein eklenir.
- 0,1 N NaOH ile renk dönüşümüne kadar titre edilir.
- Sarfiyat kaydedilir.

Hesaplama;

$$\% \text{ Serbest yağ asidi} = \left(\frac{V}{m} \times 0,028 \times 100 \right) (\% \text{ Oleik asit olarak}) \dots \dots \dots (6.1)$$

V: titrasyonda harcanan sarfiyat, mL

m: alınan numunenin ağırlığı, g

0,028: harcanan her 1 mL 0,1 N NaOH, 0,028 g oleik aside eş değerdir.

EK-6. (Devam) Yağlarda asit ve sabun miktarı tayini

Bitkisel yağlarda sabun miktarın belirlenmesi için çözünen sabunun, yağ asidine dönüştürülerek titrasyon ile tayini yapılır.

Kullanılan kimyasallar;

- İndikatörlü aseton çöz.; 98 mL asetona 2 mL deiyonize su ve 0,5 mL bromfenol blue çözeltisi eklenir. Renk sarı hale gelinceye kadar 0,01 N HCL çözeltisi ile titre edilmelidir.
- %1'lik ($\frac{m}{v}$) bromfenol blue; %95'lik ($\frac{V}{v}$) alkolle hazırlanır.
- 0,01 N HCL çöz.
- 0,01 N NaOH çöz.

Bu analiz 40 g numune 0,001 g hassasiyetle, önceden indikatörlü aseton çözeltisiyle yıkanan ve kurutulan erleninde tartılır. 1 mL su eklenip su banyosunda ısıtılıp hızlıca çalkalanır. 50 mL indikatörlü aseton çözeltisi eklenir, su banyosunda ısıtılıp hızlıca çalkalanır. Faz ayrılmasının görünmesi beklenir Üstte oluşan faza bakılır. Örnekte sabun varsa üst faz yeşil ya da mavi renk gözlenir. Bu durumda sarı renk oluşuncaya kadar 0,01 N HCl eklenir. Isıtma çalkalama işlemine üst fazın sarı rengi devamlı olana dek devam edilir. Sarfiyat kaydedilir. Şahit numuneyle arasındaki fark iki sonucun ortalamasının % 0,5'inden büyük olmamalıdır.

Hesaplama;

$$\% \text{Sabun miktarı (sodyum oleat olarak, kütlece)} = \frac{N \times f \times V \times 0,304}{m} \times 100. (6.2)$$

N: HCL çözelti normalitesi

f: HCL çözelti faktörü

V: harcanan 0,01 N HCL çözelti, mL

m: numune ağırlığı, g

0,304: sodyum oleatın mili eşdeğer gramı

(TS 5038 / Ocak 1987)- (Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metotları - TS 894)

EK-7. Ultraviyole/görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi

Absorpsiyon spektrofotometresi, ışığın madde tarafından absorplanmasını incelemekte kullanılan düzendir. Spektrofotometreler dedektör, dalga boyu seçici, ışık kaynağı gibi birimlerden oluşur. Optik sinyalin, elektrik sinyaline çevrilerek kaydedilmesi dedektörde gerçekleşir. Spektrofotometrelerde ana bileşenlerin yanı sıra aynalar, mercekler, ışık bölücüleri, giriş çıkış aralıkları gibi bileşenler de bulunmaktadır. Işık yoluna yerleştirilen numuneler ölçüm yapılacak dalga boyu aralığında ışığı absorblamadan geçiren numune kaplarına konulur (Özgür, 2014).

Ultraviyole ve görünür absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtiviteler $0-10^5$ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ϵ değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır. ϵ ve bu parametreler arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} PA \dots \dots \dots (7.1)$$

P geçiş olasılığını, A kesit hedef alanını (cm^2 olarak) gösterir. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile yaklaşık olarak bulunabilir; değeri 10^{-15} cm^2 dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0,1-1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bantları elde edilir. Molar absorbtiviteleri 10^3 'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0.01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı: ABAK, Onur

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 09.11.1991 - Tekirdağ

Medeni hali: Bekâr

Telefon: 0 (545) 427 1470

e-mail: abakonur@yandex.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2013
Lise	Değirmenköy Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2016	Tiryaki Agro Gıda A.Ş	İşletme Müdür Yrd.

Yabancı Dil

İngilizce