

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA FABRİKASYON ATIKLARINDAN AKTİF
KARBON ÜRETİMİ VE SOYA YAĞINI AĞARTMA
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Yasemin DERMANLI**

Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2006

**GIDA FABRİKASYON ATIKLARINDAN AKTİF KARBON
ÜRETİMİ VE SOYA YAĞINI AĞARTMA
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Yasemin DERMANLI
(506011283)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Özgül EVRANUZ
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Dilek BOYACIOĞLU (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Özgül ÖZCAN-TAŞPINAR (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Aktif karbon, gıda sanayisinde; saflaştırma işlemlerinde, gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde; karbon katkısı, savunma sanayisinde; koruyucu giysi yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Bu çalışmada gıda fabrikasyon atığı olan fındık, Antep fıstığı ve ceviz kabuklarından aktif karbon üretimine çalışılmış ve böylelikle hem katı atık değerlendirilmiş hem de başta yemeklik yağların ağartılması olmak üzere pek çok uygulama alanı için aktif karbon üretimine gidilmiştir.

Tez çalışmasının tüm aşamalarında desteği ve katkısını esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her an bana zaman ayıran hocam Sn. Prof. Dr. Özgül EVRANUZ'a teşekkür ederim.

Fosfolipid tayini için gerekli cihaz temininde ve tez çalışmam süresince değerli fikirleriyle katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Özgül ÖZCAN'a, ham soya yağının teminini sağlayan Marsa Kraft Food Sabancı Gıda San. Tic. A.Ş. firmasına ve üretim şefi Kuthan KAYNAK'a, renk analizlerinin yapılması için gerekli cihaz kullanımında yardımcı olan Kırılancık Gıda Mad. San. Tic. A.Ş. firmasına ve arge-kalite kontrol şefi Aysun STENVİK'e, alet-ekipman kullanımı konusunda yardımcı olan Gıda Yük. Müh. Nalan DEMİR'e teşekkürü borç bilirim.

Tezimin ve eğitim hayatımın tüm aşamalarında maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan canım aileme şükranlarımı sunarım.

HAZİRAN, 2006

Yasemin DERMANLI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Aktif Karbon	5
2.1.1. Fiziksel özellikler	5
2.1.1.1. Yüzey alanı	5
2.1.1.2. Gözeneklilik	6
2.1.2. Kimyasal özellikler	8
2.1.3. Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri	8
2.1.4. Aktif karbon üretimi	9
2.1.4.1. Hammaddeler	10
2.1.4.2. Fiziksel aktivasyon	11
2.1.4.3. Kimyasal aktivasyon	11
2.1.5. Aktif karbonun sınıflandırılması	12
2.2. Yağ Rafinasyonu	13
2.2.1. Degumming	13
2.2.2. Nötralizasyon	14
2.2.3. Ağartma	14
2.2.3.1. Adsorbantlarla renk maddelerinin alınması	15
2.2.3.2. Ağartma prosesinde kullanılan adsorbant tipleri	15
2.2.4. Vinterizasyon	16
2.2.5. Deodorizasyon	16
2.3. Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	16
3. MALZEME VE YÖNTEM	21
3.1. Malzemeler	21
3.1.1. Hammaddeler	21
3.1.2. Ham soya yağı	21
3.2. Yöntemler	21
3.2.1. Hammaddelerin nem, kül ve kütle yoğunluğu analizleri	21

3.2.2 Aktif karbonun üretimi	21
3.2.3. Aktif karbonda iyot sayısı tayini	23
3.2.4. Yüzey fonksiyonel grupların kimyasal yöntemle belirlenmesi	23
3.2.5. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon analizi	24
3.2.6. Ağartma	24
3.2.7. İstatistiksel analiz yöntemleri	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Hammadde Analizleri	27
4.2. Aktif Karbonların İyot Sayısı	27
4.3. Yüzey Fonksiyonel Grupların Titrasyon Sonuçları	29
4.4. Aktif Karbonların Fenol Adsorpsiyonu	30
4.4.1. Fenol adsorpsiyon izotermi	33
4.5. Aktif Karbonların Ağartma Prosesindeki Etkinliği	36
4.5.1. Serbest yağ asitleri tayini sonuçları	36
4.5.2. Peroksit sayısı tayini sonuçları	39
4.5.3. Fosfolipid tayini sonuçları	40
4.5.4. Aktif karbonların ham soya yağını ağartabilme performansları	42
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	45
EKLER	49
ÖZGEÇMİŞ	52

KISALTMALAR

CO₂	: Karbon dioksit
N₂	: Azot
H₃PO₄	: Fosforik asit
BET	: Brunauer Emmet Teller
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
SO₂	: Kükürt dioksit
Hg (II)	: Civa iyonu
Cd (II)	: Kadmiyum iyonu
KOH	: Potasyum hidroksit
ZnCl₂	: Çinko klorür
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
Cu⁺²	: Bakır iyonu
Pb (II)	: Kurşun iyonu
ASTM	: American Society for Testing and Materials
NaHCO₃	: Sodyum bikarbonat
AOCS	: The American Oil Chemists' Society

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 : Türkiye’de üretilen ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarının üretim miktarları.....	2
Tablo 1.2 : Farklı hammaddelerden farklı koşullarda üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.1 : Aktivasyon kimyasalları.....	12
Tablo 3.1 : Aktif karbon eldesi için uygulanan işlemler ve örneklere verilen kodlar.....	23
Tablo 4.1 : Hammadde olarak kullanılan ceviz, Antep fıstığı, fındık kabuklarının % nem, % kül ve kütle yoğunluğu değerleri.....	27
Tablo 4.2 : Ceviz, Antep fıstığı, fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonların iyot sayısı değerleri ve yüzey fonksiyonel grupların titrasyon sonuçları	30
Tablo 4.3 : Aktif karbonların fenol adsorpsiyon sonuçları.....	31
Tablo 4.4 : Farklı doğal hammaddelerden üretilen aktif karbonların Freundlich, Langmuir katsayıları.....	36
Tablo 4.5 : Aktif karbonların ağartma prosesindeki etkinliğine ait analiz sonuçları.....	39
Tablo A.1 : Üretilen aktif karbonların iyot sayısı sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	49
Tablo A.2 : Üretilen aktif karbonların yüzeylerinin toplam asitliğinin varyans analiz tablosu	49
Tablo A.3 : Üretilen aktif karbonların fenol sayısı sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	49
Tablo A.4 : Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların serbest yağ asitleri sonuçlarının varyans analiz tablosu	50
Tablo A.5 : Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların serbest yağ asitleri sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	50
Tablo A.6 : Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların peroksit sonuçlarının varyans analiz tablosu	50
Tablo A.7 : Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların peroksit sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	50
Tablo A.8 : Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların fosfolipid sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	51
Tablo A.9 : Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların fosfolipid sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	51
Tablo A.10 : Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların renk sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	51
Tablo A.11 : Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların renk sonuçlarının varyans analiz tablosu.....	51

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Aktif karbonun gözenek yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Aktif karbonun gözenek sistemi.....	7
Şekil 2.3 : Başlıca fonksiyonel gruplar.....	8
Şekil 2.4 : Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.1 : Aktif karbon üretimine ait akım şeması.....	22
Şekil 4.1 : Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi.....	32
Şekil 4.2 : Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi.....	32
Şekil 4.3 : Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi.....	32
Şekil 4.4 : Aktif karbonların fenol adsorplama kapasiteleri.....	33
Şekil 4.5 : Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması.....	34
Şekil 4.6 : Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması.....	34
Şekil 4.7 : Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması.....	34
Şekil 4.8 : Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması.....	35
Şekil 4.9 : Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması.....	35
Şekil 4.10 : Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması.....	35

GIDA FABRİKASYON ATIKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE SOYA YAĞINI AĞARTMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, gıda fabrikasyon atığı olarak değerlendirilen ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarından, H_3PO_4 ile kül fırınında, hava atmosferi ortamında, farklı aktivasyon koşullarında ve sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların, adsorpsiyon özellikleri ve ham soya yağının ağartılma prosesindeki etkinlikleri incelenmiştir.

Ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabukları öğütülmüş, kurutulmuş ve sonra H_3PO_4 (%85'lik) ile 1:3 (kabuk ağırlığı:asit hacmi) oranında karıştırılmış oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra ve bekletilmeden kül fırınında 300^0 , 400^0 , 500^0C 'de 2 saat aktive edilmiş, yıkama suyu $pH>6$ olana dek yıkanmıştır. Bu şekilde elde edilen aktif karbonlarda iyot sayısı, yüzey fonksiyonel grupların titrasyonu ve fenol adsorpsiyonu analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu aktif karbonlar, soya yağının ağartılma prosesinde kullanılarak yağdaki minor komponentleri (renk, peroksit, serbest yağ asitleri, fosfolipid) adsorplama performansları incelenmiş ve referans örnek olarak seçilen Tonsil FF 210 ile kıyaslanmıştır.

Aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon numunelerinin iyot sayısı değerleri artmıştır. En yüksek iyot sayısı, ceviz kabuğundan 500^0C 'de 2 saat aktivasyon ile elde edilen aktif karbonda bulunmuştur. Aktivasyon sıcaklığının artışı ile aktif karbonların yüzey asitliğinin azaldığı ve fenol adsorpsiyonunun arttığı saptanmıştır. Fenol adsorplama kapasiteleri fındık>ceviz>Antep fıstığı şeklinde bulunmuştur. Ham soya yağının ağartılmasında en yüksek performansı ceviz kabuğundan 500^0C 'de 2 saat aktivasyon ile elde edilen aktif karbon göstermiştir. Aktif karbonların renk açma oranları %64,6-%8,7 arasında değişmektedir. Tonsil FF 210'un renk açma oranı %53,5 olarak saptanmıştır. Bütün aktif karbonlar, serbest yağ asitleri ve peroksit adsorpsiyonunda Tonsil FF 210'dan daha yüksek performans göstermişlerdir. Fosfolipid adsorpsiyonunda, Antep fıstığı kabuklarından 300^0 ve 400^0C 'de üretilen aktif karbonlar hariç bütün aktif karbonların Tonsil FF 210'dan daha başarılı olduğu bulunmuştur.

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM FOOD FABRICATION WASTE AND INVESTIGATION OF BLEACHING PERFORMANCE IN SOYBEAN OIL

SUMMARY

In this study, activated carbons were produced from walnut, pistachio and hazelnut shells by chemical activation using H_3PO_4 , in air atmosphere in a muffle furnace, at different activation conditions and temperatures and the adsorption properties and performance in bleaching crude soybean oil of activated carbons were investigated.

Dried, ground walnut, pistachio and hazelnut shells was mixed with H_3PO_4 (85 %) in ratio of 1:3 (wt of shell:volume of H_3PO_4) and the mixture was activated at 300° , 400° , 500°C for 2 hours in a muffle furnace either directly or after 24-hour-soaking-time at room temperature. The mixture was then washed with distilled water until the pH of the wash liquid was higher than 6. Iodine number, titratable surface functional groups and phenol adsorption values of activated carbons produced were determined and their ability to adsorb minor components (color, peroxide value, free fatty acid, phospholipid content) from crude soybean oil was tested and compared to those of Tonsil FF 210.

An increase in activation temperature increased the iodine number of activated carbons. Walnut shells activated at 500°C for 2 hours exhibited the highest iodine number. It was observed that increasing the activation temperature decreased the surface acidic groups and increased the phenol adsorption of activated carbons. The sequence of phenol adsorption capacity of activated carbons obtained in this study was: hazelnut>walnut>pistachio. Activated carbon produced from walnut shell at 500°C for 2 hours gave the highest bleaching performance. Bleachability values of activated carbons were between 64,6%-8,7% whereas bleachability value of Tonsil FF 210 was 53,5%. All activated carbons exhibited higher free fatty acids and peroxide adsorption than Tonsil FF 210. Phospholipids adsorption of the activated carbons except for those obtained from pistachio shells at 300° and 400°C were higher than that of Tonsil FF 210.

1. GİRİŞ

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar (Üçer Özaşık, 2002). Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özetle günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullanılan aktif karbon vazgeçilmez bir maddedir. Stratejik önem kazanan aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi kaçınılmazdır (Küçükgül, 2004). Karbon içeren hemen hemen her madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Prosesin ekonomik olabilmesi için kolaylıkla elde edilebilen bir hammadde tercih edilmelidir. Bunlar arasında en çok kullanılan hammaddeler odun, Hindistan cevizi, fındık, ceviz kabuğu, meyve çekirdekleri gibi botanik orijinli maddeler (biomass) ve kömürleşmiş veya bozunabilen (yer kömürü, linyit, kömürün bütün türleri) fosil esaslı maddelerdir (Aygün, 2002).

Tablo 1.1.'de Türkiye'de 2004 yılına ait ceviz, Antep fıstığı ve fındık üretim miktarları gösterilmektedir (Anon, 2004a; Anon, 2004b; Anon, 2004c). Bu ürünlerde kabuk oranının % 45-55 olduğu kabul edilirse atık olarak bulunan kabuk miktarlarının da çok büyük olduğu görülmektedir. Ülkemizin, adı geçen ürünlerin üretici ülke sıralamasında ilk 4 arasında bulunduğu göz önüne alınırsa, kabuk açısından da önemli bir potansiyeli olduğu görülmektedir.

Tablo 1.1: Türkiye’de üretilen ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarının üretim miktarları (2004 istatistik rakamları) (Anon, 2004a; Anon, 2004b; Anon, 2004c)

Hammadde	Kabuklu, ton	Kabuk, ton	Dünyadaki Sıralaması
Ceviz	125000	63750	4
Antep fıstığı	85000	42500	2
Fındık	625000	281250	1

Aktif karbon üretiminde iki genel yöntem vardır; bunlar fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Fiziksel aktivasyonda, aktif karbon hammaddesi 800⁰C altında belli süre içinde kömürleştirilir (karbonizasyon) ve daha sonra bu kömürün 800⁰-1200⁰C arasında oksidan bir ortamda (su buharı, CO₂) ısıtılması ile gözenek hacminin ve yüzey alanının artması sağlanmaktadır (aktivasyon). Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ise, hammaddenin çinko klorür, fosforik asit gibi bir kimyasal madde ile havasız bir ortamda (N₂ gazı varlığı) 500⁰-900⁰C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Hammaddeye uygulanan işlem koşulları değiştirilerek farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip olan aktif karbon elde etmek mümkündür (Cox ve diğ., 1999). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal aktivasyon yönteminde oksidan ortam olarak hava atmosferinin kullanılmasıyla standart kimyasal aktivasyona (N₂) göre çok daha yüksek yüzey alanlı ve adsorpsiyon özellikli aktif karbonlar elde edildiği saptanmıştır (Toles ve diğ., 1998). Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktivatör, aktivatör derişimi, aktivatör oranı, aktivatörde bekletme süresi aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir (Çiçek, 1998). Tablo 1.2.’de kaynaklardan elde edilen farklı hammaddelerden farklı koşullarda üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri verilmektedir. Tabloda da gösterildiği üzere aktivasyon sıcaklığının, fosforik asit derişiminin ve oranının artışı aynı hammaddeden elde edilen aktif karbonun yüzey alanını arttırmaktadır. Ayrıca kullanılan aktivatör derişiminin ve oranının kaynaklarda farklılık gösterdiği, bu koşulların belirlenmesinde belli bir standardın olmadığı gözlenmektedir.

Tablo 1.2: Farklı hammaddelerden farklı koşullarda üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Hammadde	Aktivatör / aktivasyon ortamı	Aktivatörde bekletme sıcaklığı, °C / süresi, saat	Aktivatör derişimi, wt%	Hammadde:aktivatör oranı	Aktivasyon sıcaklığı, °C	Aktivasyon süresi, saat	Yüzey Alanı m ² /g	Kaynak
Antep fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 24	50	1:1	500	2	1190	Attia ve diğ., 2003
Antep fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 72	50	1:1	500	2	1436	Attia ve diğ., 2003
Şeker pancarı küspesi	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 24	30	1:4	500	5	635,7	Çam, 1999
Yer fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	-	41	1:1	500	3	278	Girgis ve diğ., 2002
Yer fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	-	85	1:2	500	3	240	Girgis ve diğ., 2002
Yer fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	-	85	3:4	500	3	466	Girgis ve diğ., 2002
Yer fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	-	85	1:1	500	3	1177	Girgis ve diğ., 2002
Yer fıstığı kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	-	85	1:1,6	500	3	544	Girgis ve diğ., 2002
Bitümlü kömür	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	100 / 24	85	1:1	400-600	2-3	300-450	Teng ve diğ., 1998
Bitümlü kömür	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	100 / 24	85	1:2	400-600	2-3	600-750	Teng ve diğ., 1998
Bitümlü kömür	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	100 / 24	85	1:4,25	400-600	2-3	750-850	Teng ve diğ., 1998
Kayısı çekirdeği	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 72	25	-	400-600	-	431-576	Youssef ve diğ., 2005
Kayısı çekirdeği	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 72	50	-	400-600	-	594-759	Youssef ve diğ., 2005
Kayısı çekirdeği	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 72	75	-	400-600	-	700-1008	Youssef ve diğ., 2005
Ceviz kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 24	50	1:1	500	2	1150	Toles ve diğ., 1998
Badem kabuğu	H ₃ PO ₄ / N ₂ gazı	Oda sıcaklığı / 24	50	1:1	500	2	1170	Toles ve diğ., 1998

Bu çalışmanın amacı, gıda fabrikasyon atığı olan ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarını, H_3PO_4 kullanarak, kaynaklarda genelde kullanılan N_2 atmosferi yerine, hava atmosferi ortamında aktive etmektir. Bu amaçla öğütülmüş, kurutulmuş hammadde H_3PO_4 (%85'lik) ile 1:3 (kabuk ağırlığı:asit hacmi) oranında karıştırılmış oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra ve bekletilmeden kül fırınında 300^0C , 400^0C , 500^0C 'de 2 saat aktive edilmiş, yıkama işleminden sonra üretilen aktif karbonlarda iyot sayısı, yüzey fonksiyonel grupların titrasyonu ve fenol adsorpsiyonu analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu aktif karbonlar, soya yağının ağartılma prosesinde kullanılarak yağdaki minor komponentleri (renk, peroksit, serbest yağ asitleri, fosfolipid) adsorplama performansları incelenmiş ve referans örnek olarak seçilen Tonsil FF 210 ile kıyaslanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18. yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. Aynı yüzyılda Rus akademisyen Lovits'in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü kullandığı bilinmektedir. Sanayi uygulaması 1794 yılında İngiltere'de şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır (Küçükgül, 2004). İlk toz aktif karbon, Avrupa'da 1909 yılında üretilmiştir. Amerikalılar 1913 yılında ürettikleri ilk aktif karbonu şeker endüstrisinde kullanmışlardır. 1. dünya savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1915 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve şebeke suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur (Aygün, 2002). Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (İlgar, 2001).

2.1.1. Fiziksel Özellikler

2.1.1.1. Yüzey alanı

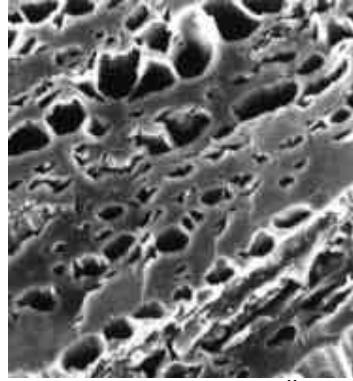
Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle N₂ gazı kullanılır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş monotabaka prensibini baz alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı

miktarlarından sonuca gidilir. BET cihazından numunenin gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (Müler ve Mehnert, 1997).

Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Üçer Özaşık, 2002). Tipik ticari ürünler 500-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Bununla beraber 3500-5000 m²/g yüzey alanlı ve sentetik orijinli aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır (Aygün, 2002).

2.1.1.2. Gözeneklilik

Aktif karbonun diğer önemli bir özelliği de gözenek yapısı ve bu gözeneklerin büyüklüğüdür (Aygün, 2002). Aktivasyon prosesi boyunca elementel kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonil gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır (Figueiredo ve Moulijn, 1986). Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve taramalı elektron mikroskobu ile çekilen fotoğraf Şekil 2.1’de verilmiştir.

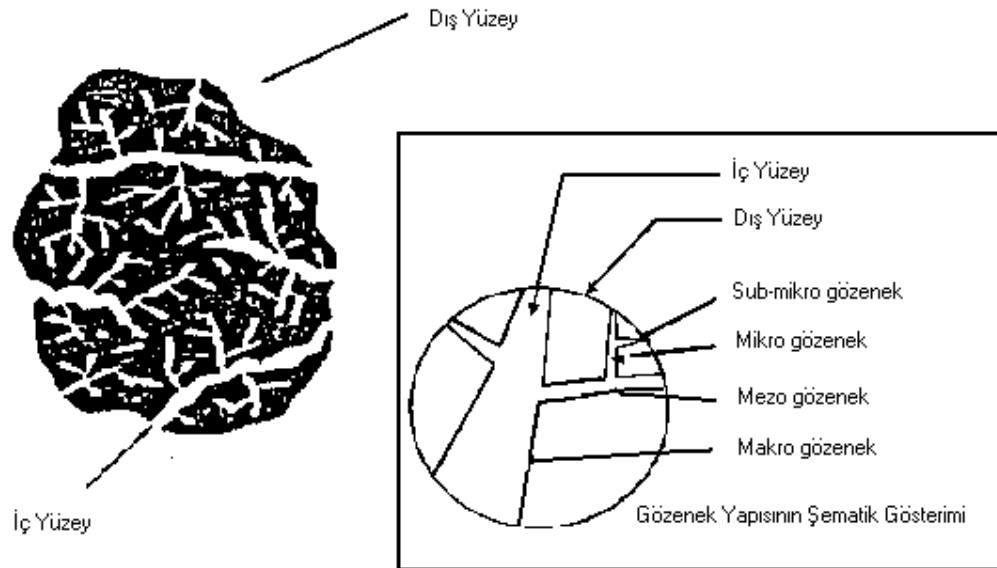


Şekil 2.1: Aktif karbonun gözenek yapısı (Üçer Özaşık, 2002)

Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan maddelerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür (Üçer Özaşık, 2002). Aktif karbon, efektif yarıçapları belirli değerler arasında olan birkaç çeşit gözeneğe sahiptir. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır; bunlar:

1. Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4 \text{ nm}$)'dir (Üçer Özaşık, 2002).

Mikroporların yarıçapı 10 Å 'den daha küçüktür. Aktif karbondaki mikropor hacmi 1 g adsorban için $0,15-0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve genellikle yüzey alanının %95'idir. Mezoporların yarıçapı $10-250 \text{ Å}$ arasındadır. Aktif karbondaki mezopor hacmi 1 g adsorban için $0,02-0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dır ve yüzey alanı toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Yarıçapı 250 Å 'den daha büyük olan gözeneklere ise makropor denilmektedir. Genelde aktif karbondaki makroporların yarıçapı $5000-20000 \text{ Å}$ arasındadır. 1 g adsorban için makropor hacmi $0,2-0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dır (Figueiredo ve Moulijn, 1986). Aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Aktif karbonun gözenek sistemi (Üçer Özaşık, 2002)

Aktif karbondaki bu gözeneklerin adsorpsiyon işleminde farklı görevleri vardır. Aktif karbona adsorplama kapasitesi kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo

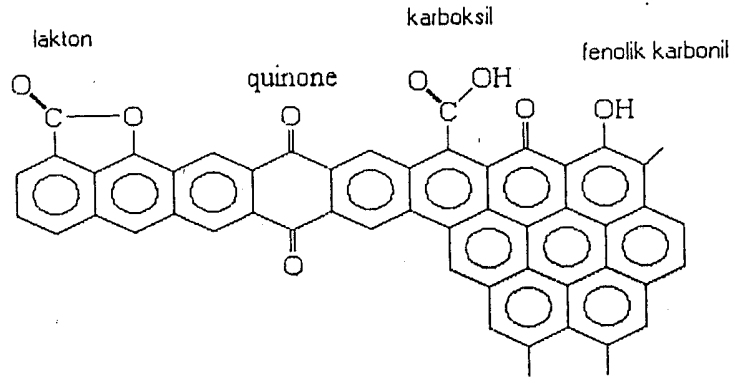
gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar (Küçükgül, 2004; Figueiredo ve Moulijn, 1986).

2.1.2. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun en önemli kimyasal özellikleri; su içeriği, kül içeriği, ekstrakte edilebilir katyonlar, ekstrakte edilebilir anyonlar, pH ve nötralizasyon, kükürt içeriği, tutuşma sıcaklığı ve yüzey gruplarının karakteri ve bunların miktarıdır (Figueiredo ve Moulijn, 1986).

Aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları (Şekil 2.3.) şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- Quinone tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- Fluoresceintype laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler



Şekil 2.3: Başlıca fonksiyonel gruplar (Orbak, 2002)

2.1.3. Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özellikleri

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasının iki önemli amacı vardır. Bunlardan ilki, spesifik uygulamalar için uygunluğunun saptanması diğeri ise

gözenek büyüklüğü dağılımının ve etkin yüzey alanının belirlenmesidir (Figueiredo ve Moulijn, 1986).

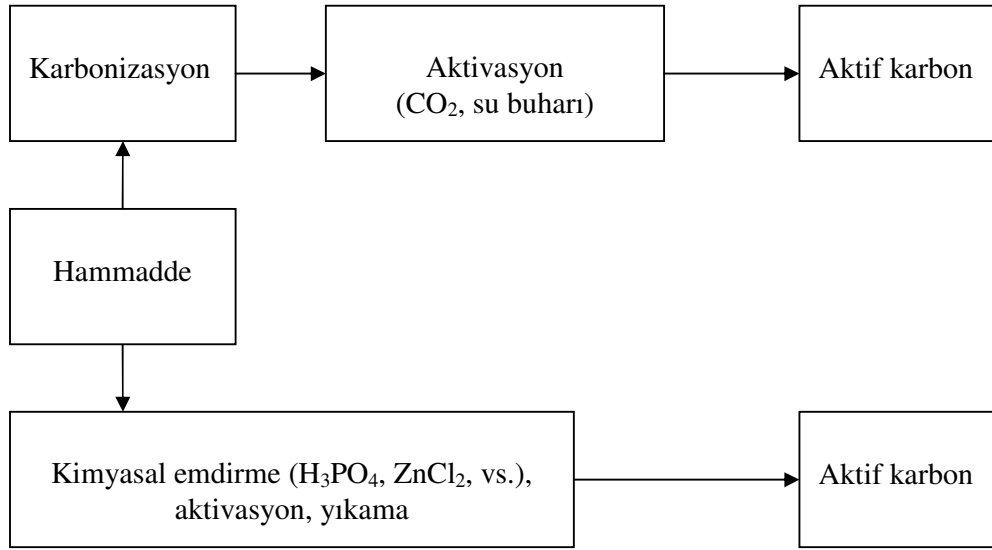
Adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanması kapsamında uygulanan testler:

- Melas'dan renk giderimi, şeker ve glikoz endüstrisinde doğrudan kullanılan bir testtir.
- Metilen mavisi adsorpsiyonu, aktif karbonun büyük molekülleri adsorplama kapasitesini ve medikal alanda kullanım için uygunluğunu gösteren bir testtir.
- İyot adsorpsiyonu, aktif karbonun yüzey alanı hakkında fikir veren bir testtir.
- Fenol adsorpsiyonu, aktif karbonun içme suyu uygulamalarında kullanılabilirliğini gösteren bir testtir.
- Bütan ve karbontetraklorür adsorpsiyonu, çözücülerin geri kazanımı, gaz fazdan koku giderme ve diğer gaz faz uygulamaları için kullanılabilirliğini gösteren bir testtir (Figueiredo ve Moulijn, 1986; Marsh ve diğ., 1997).

2.1.4. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretim prosesi fiziksel (gaz) ve kimyasal olmak aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.4.'de fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri şematik olarak gösterilmiştir (Marsh ve diğ., 1997). Genel olarak aktivasyon prosesi aşağıdaki adımları içermektedir.

- Bünyedeki suyun uzaklaştırılması (Dehidrasyon).
- Organik maddelerin elemental karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (Karbonizasyon).
- Katranın yanması ve por genişlemesi (Aktivasyon) (Aygün, 2002).



Şekil 2.4: Aktivasyon yöntemlerinin şematik gösterimi (Marsh ve diğ., 1997).

2.1.4.1. Hammaddeler

Karbon içeren hemen hemen her madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Başlangıç hammaddesi;

- Aktif karbon veriminin iyi olması
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Kolay elde edilebilir ve düşük maliyete sahip olması
- Depolama sürecinde bozulmaması
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerine göre seçilmektedir (Marsh ve diğ., 1997).

Teknik uygulamalarda odun, odun talaşı, turba, linyit kullanılmaktadır. Meyve ve yemiş kabukları (Hindistan cevizi, fındık, ceviz, vs.), meyve çekirdekleri aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır.

Kullanılan hammaddeye göre, aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik göstermektedir. Odun, talaş, turba, ve selüloz içeren diğer hammaddelerden genellikle kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde edilir. Gaz aktivasyonu için en uygun maddeler odun kömürü, fındık kabuğu kömürü ve turba veya linyit kömüründen elde edilen koktur (Aygün, 2002).

2.1.4.2. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç malzemesinin karbonizasyonu, daha sonra 800⁰C üzerinde kömürleşmiş malzemenin aktivasyonu olmak üzere iki basamaktan oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementlerin başlangıç maddesinden uzaklaştırılmasıyla gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır (Aygün, 2002; Kinoshita, 1988). Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktivasyon ajanlarıdır (Orbak, 2002).

2.1.4.3. Kimyasal aktivasyon

Başlangıç maddesi ile kimyasal maddenin havasız bir ortamda (N₂ gazı varlığı) 500⁰-900⁰C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Fiziksel aktivasyonun tersine kimyasal aktivasyon tek adımda gerçekleşmektedir. Ayrıca daha basit bir yöntem olması, daha düşük sıcaklıklara gerek duyulması, daha yüksek verimli ürün eldesi, daha gelişmiş gözenek yapısı eldesi ve çoğu kullanılan kimyasalın geri kazanılması kimyasal aktivasyonun avantajları olarak sayılmaktadır. Endüstride kimyasal madde olarak çoğunlukla çinko klorür ve fosforik asit kullanılmaktadır (Aygün, 2002; Kinoshita, 1988). Kullanılan kimyasallar Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Aktivasyon kimyasalları (Çiçek, 1998)

Alüminyum klorür	Mangan klorür
Amonyum klorür	Mangan sülfat
Borik asit	Nitrik asit
Çinko klorür	Potasyum hidroksit
Fosforik asit	Potasyum karbonat
Hidrojen klorür	Potasyum permanganat
Kalsiyum fosfat	Potasyum sülfür
Kalsiyum hidroksit	Sodyum fosfat
Kalsiyum klorür	Sodyum hidroksit
Klor	Sodyum sülfat
Kükürtdioksit	Sülfürik asit
Mangan dioksit	Sodyum klorür

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar kimyasal aktivasyon yönteminde oksidan ortam olarak hava atmosferinin kullanılmasıyla standart kimyasal aktivasyona (N_2) göre çok daha yüksek yüzey alanlı ve adsorpsiyon özellikli aktif karbonlar elde edildiğini saptamıştır (Toles ve diğ., 1997; Toles ve diğ., 1998; Toles ve diğ., 1999; Omar ve diğ., 2003).

2.1.5. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Spesifik uygulamalardaki ihtiyaçlar doğrultusunda toz, granül, pelet veya lif şeklinde aktif karbonlar üretilmektedir (Küçükgül, 2004). Toz aktif karbon 100 μm 'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Adsorpsiyon hızı çok yüksektir (İlgar, 2001). Bu gruba giren aktif karbonlar, sıvı faz adsorpsiyon işlemlerinde sıvıyı saflaştırma amacıyla kullanılır (Küçükgül, 2004).

Granüler aktif karbon toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir (İlgar, 2001). Tanecik boyutu 0.2-5 mm aralığında düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Pellet aktif karbon basınçla sıkıştırılmış ve 0.8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

Aktif karbon fiberler, fenolik reçine (Kynol R), poliakrilik reçine (PAN) ve viskoz rayon gibi sentetik fiberlerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıklarda karbonize edilip ardından kontrollü aktive edilmesiyle üretilmektedir. Aktif karbon fiberlerin çoğu 10-20 μm çapındadır, dolayısıyla toz aktif karbondan daha küçüktür (Marsh, ve Rodriguez-Reinoso, 2000).

İçme suyu arıtma tesislerinde genellikle granül aktif karbon kullanılırsa da toz aktif karbon da kullanılabilir. (Gray, 1994; De Zuane, 1997; Clark ve Clark, 1995; Drinan ve Whiting, 2001) .

2.2. Yağ Rafinasyonu

Presleme ya da çözgen ekstraksiyonu ile elde edilen ham yağlar, değişik miktarlarda yağ dışı safsızlıklar içerirler. Bu maddeler; fosfolipidler, reçineler, renk maddeleri, serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler, uçucu aldehit ve ketonlar, hidrokarbonlar, tat ve koku maddeleridir (Hamm ve Hamilton, 1999).

Rafinasyon işlemi, yağ dışı safsızlıkların yağın trigliserid yapısına ve tokoferrollere mümkün olduğunca en az zarar verecek şekilde yağdan uzaklaştırılarak yağa tüketilebilir özellikler kazandırmak amacı ile uygulanmaktadır (Hamm ve Hamilton, 1999).

Yağlarda rafinasyon işlemi; fosfolipidlerin giderilmesi (degumming), asitlik giderme (nötralizasyon), ağartma, vinterizasyon ve koku giderme (deodorizasyon) kademelerini içermektedir (Hamm ve Hamilton, 1999).

2.2.1. Degumming

Degumming aşamasının amacı, soya yağıyla ekstrakte olan fosfolipidleri ayırmaktır. Suda çözünen (hidrate olabilen) ve suda çözünmeyen (hidrate olamayan) yapıdaki bu maddelerin yağdaki miktarları % 1,5-3.0 arasında değişmektedir. Fosfolipidlerin yağdan uzaklaştırılma nedenleri üç grup altında incelenebilir (Yazıcı ve diğ., 2000).

1. Emulgatör karakterdeki fosfolipidler özellikle nötralizasyon kademesinde yağ kaybının artmasına neden olurlar (Hamm ve Hamilton, 1999).
2. Fosfolipidler, özellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deodorizasyon işlemi sırasında koyu renkli maddeler oluşturarak yağın renginin kararmasına neden olurlar (Gunstone, 2004).
3. Fosfolipidler arasında yer alan iz metaller prooksidatif yapıda oldukları için oksidatif reaksiyonları hızlandırır (Gunstone, 2004).

Fosfolipidlerin yapısal özelliklerine bağlı olarak degumming işlemi; hidratasyon yöntemi ile ya da düşük pH'li çözeltiler (fosforik asit, asetik anhidrit, nitrik asit vb.)

kullanılarak yapılmaktadır. Hidratasyon yöntemi ile yağdaki fosfolipidlerin yaklaşık %90'ı alınmaktadır. Çeşitli nedenlerden dolayı (asıl olarak tarla veya depolama şartları) bazı soya fasulyeleri hidrate olamayan fosfolipidleri içerirler ve bunlar yıkama aşamalarıyla ayrılmaz. Fosfolipidlerin hidrate olmamalarının nedeni; bunların kalsiyum ve magnezyum tuzları olması ve suyla çözünmeye oranla yağla daha iyi çözünme özelliğine sahip olmalarıdır. Bu fosfolipidlerin uzaklaştırılmasına yardımcı bir faktör, su ilave edilmeden önce fosforik asitle yağın asitlendirilmesidir (Yazıcı ve diğ., 2000; Gunstone, 2002).

2.2.2. Nötralizasyon

Yağlı hammaddelerin gerek olgunlaşma evrelerinde gerek depolama, ham yağ ve rafine yağ üretim aşamalarında çeşitli etkenlere bağlı olarak serbest asit içerikleri yükselmektedir. Serbest yağ asitleri yağlarda problemdir. Çünkü köpürmeyi teşvik ederler ve ısıtılmış yağların dumanlanma noktasını da düşürürler. Bu nedenle ham yağların yemeklik yağ olarak tüketebilmeleri için serbest yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Yazıcı ve diğ., 2000).

Asitlik giderme işleminde yaygın olarak kullanılan yöntem; serbest yağ asitlerinin sodyum hidroksit, sodyum karbonat gibi alkali çözeltilerle sabunlaştırılarak, oluşan sabunun yağdan santrifüj yoluyla uzaklaştırma aşamalarını kapsar (Lawson, 1995; Nas ve diğ., 1992).

2.2.3. Ağartma

Ağartma yağlardan renk veren maddelerin arınmasını sağlayan işlemdir (Hamm ve Hamilton, 1999). Doğal renk maddelerinden bitkisel kaynaklı yağlarda en yaygın olarak bulunanları alfa ve beta karoten, ksantofil, klorofildir (Hamm ve Hamilton, 1999; Yazıcı ve diğ., 2000). Ancak uygun koşullarda depolanmayan düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında, oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşenleri de içermektedir. Bozuk renkler arzu edilmeyen tad ve koku ile sıkı sıkıya alakalı olduklarından, ağartma işlemi ürünün tad ve kokusunu da geliştirir (Nas ve diğ., 1992).

Yağdaki bu renk maddelerinin bir kısmı, asitlerle yapılan fosfolipidlerin giderilmesi işlemi sırasında yağdan alınmaktadır. Alkalilerle yapılan asitlik giderme işlemi sırasında da fenolik maddeler (tokoferollar, gossipol, sesamol, okside hidrosilik yağ

asitleri) sabun ile beraber yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ancak nötr yağda da renk açma işlemi ile yağdan alınması gereken önemli miktarda renk maddeleri bulunmaktadır (Hoffmann, 1989).

Genellikle ağartma işlemi yağ nötralize edildikten sonra yapılır (Nas ve diğ., 1992). Ağartmada temel amaç, rengi uzaklaştırmaktır, ancak bunun yanında aroma bileşikleri, fosfolipidler, alkali rafinasyondan az miktarda kalan sabunlar ve hidroperoksitler gibi diğer yabancı unsurlar da uzaklaştırılır (Yazıcı ve diğ., 2000). Ağartma işlemi çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Bunlar; kimyasal yöntem, hidrojenasyon ve adsorpsiyondur. Sanayide en önemli renk alma (ağartma) yöntemi adsorpsiyonla yapılan ağartmadır (Nas ve diğ., 1992).

2.2.3.1. Adsorbantlarla renk maddelerinin alınması

Günümüzde yağların renklerinin açılmasında uygulanan en yaygın yöntem, yağdaki renk maddelerinin, kalan fosfolipidlerin, oksidasyon ürünlerinin, iz metallerin sabun kalıntılarının adsorbantlarla tutulup, daha sonra adsorbantların filtrasyonu ile yağdan uzaklaştırılmasıdır (Hoffmann, 1989).

2.2.3.2. Ağartma prosesinde kullanılan adsorbant tipleri

Renk açma işleminde kullanılan adsorbantlar; doğal ve asitle aktifleşmiş ağartma toprakları ve aktif karbon olmak üzere üç tiptir. Doğal ağartma toprakları; magnezyum, kalsiyum, sodyum ve demir içeren alüminyum silikat yapısındaki bentonitlerdir. Montmorillonit ve attapulgit minarelerini içeren doğal yapıdaki killer buharla ısıtılıp kurutuldukları zaman tabakalar halindeki moleküler kafes açılarak, su, yağ, fosfatidler, sabun, renk maddeleri gibi bileşenleri kolayca adsorplayabilen aktif noktaların yer aldığı makroporlar oluşmaktadır. Doğal yapıdaki bu adsorbantların aktif noktalarının önemli kısmı metallerle işgal edilmiş durumda olduğu için renk açma yetenekleri zayıftır. Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının üretiminde sülfirik veya hidroklorik, fosforik asit kullanılmaktadır. Doğal yapıdaki killerin asidik çözeltilerle yüksek sıcaklıklarda muamele edilmesi, metaller tarafından işgal edilen aktif noktaların serbest hale geçmesine neden olmaktadır. Asitle muamele edilen kil daha sonra fazla asidin giderilebilmesi için su ile yıkanarak kurutulmaktadır. Bu şekilde hazırlanan asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları yağdaki iz metallerinin alınmasında da etkili olmaktadır. Aktifleştirilmiş ağartma

toprağı kullanarak daha açık renkli yağ üretimi mümkün olmaktadır (Hamm ve Hamilton, 1999; Edward, 1979; Erickson ve diğ., 1980).

2.2.4. Vinterizasyon

Soğukta kristalleşerek sıvı yağlarda bulanık bir görüntü oluşturan yüksek erime noktalı doymuş trigliseridlerin uzaklaştırılması amacı ile uygulanmaktadır (Nas ve diğ., 1992).

2.2.5. Deodorizasyon

Son olarak deodorizasyon (koku alma) aşaması ise, yağa istenmeyen tat ve koku veren maddelerin yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında, su buharının da sürükleyici etkisi ile yağdan uzaklaştırılması amacıyla uygulanır.

Deodorizasyon işleminin amaçları şu şekilde sıralanabilir;

- Uçucu tat ve koku maddelerinin uzaklaştırılması,
- Yağda kalan serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması,
- Özellikle palm yağındaki karotenoidlerin yüksek sıcaklıkta okside olarak renksiz bileşenlere dönüştürülüp, yağın renginin açılmasının sağlanması,
- Yağda kimyasal değişiklikler oluşturarak daha stabil ürün elde edilmesi.

Deodorizasyon işlemi sırasında yağdan uzaklaştırılan maddeler; sabunlaşan maddeler (serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler, metilik esterler, mumsu maddeler), sabunlaşmayan maddeler (parafinik hidrokarbonlar, olefinik ve poliolefinik maddeler, steroller, triterpenik, alkoller) ve oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ürünler (aldehitler, ketonlar, peroksitler) olmak üzere üç grup altında incelenmektedir (Yazıcı ve diğ., 2000; Nas ve diğ., 1992).

2.3. Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Proctor ve Haris (1996), soya kabuklarını 400⁰C karbonizasyon sıcaklığına ısıtarak aktif karbon elde etmişler ve elde edilen aktif karbon adsorbantının değişik miktarlarının ham soya yağındaki minor komponentleri (serbest yağ asitleri, peroksit, lutein, fosfolipid) adsorplama performansını incelemişler, %1 aktif karbon dozunun

peroksit ve fosfolipidlerin (%66-60) çoğunu adsorpladığı, % 3 dozun da serbest yağ asitlerinin kaldırılmasında önemli olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapılan başka bir çalışmada, Proctor ve Gnanasambandam (1997), soya kabuğundan 400⁰C’de değişik karbonizasyon sürelerinde aktif karbonlar elde etmişler ve aktif karbonların soya yağındaki minor komponentleri adsorplama performanslarını incelemişler. Karbonizasyon süresi arttıkça aktif karbonların serbest yağ asitlerini adsorplama performansının arttığını, adsorbsiyon süresi 30 dak. için serbest yağ asitlerinin % 70’nin adsorplandığını tesbit etmişlerdir. Peroksit ve fosfolipid adsorpsiyonlarında ise karbonizasyon süresi 1 dakikanın etkili olduğu, karbonizasyon süresinin artışının bu komponentlerin adsorpsiyonunu geliştirmediğini saptamışlardır.

Gnanasambandam ve diğ. (1998), karbonizasyon sıcaklığının, aktif karbonun soya yağındaki minor komponentleri adsorplama performansına etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığının artışı, aktif karbon adsorbantlarının serbest yağ asitlerini ve peroksitleri adsorplama kabiliyetini arttırdığını tespit etmişlerdir. 400⁰C’de elde edilen aktif karbonun fosfolipidin önemli miktarını adsorpladığını ancak daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların, fosfolipid adsorpsiyonunda önemli bir gelişmeye neden olmadığını saptamışlardır.

Omar ve diğ. (2003), çeşitli tohumların kabuklarından karbonizasyon, asit aktivasyon ve buhar aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon elde etmişler ve bu karbonların referans örnek olarak seçilen iki ağartma kiline karşı, ham soya yağının ağartılma prosesindeki etkinliğini incelemişlerdir. Sonuç olarak asitle aktive edilen kabukların ham yağdaki minor komponentleri adsorplama kapasitelerinin referans örnekler kadar iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Hong ve diğ. (2000)’de asitle muamelenin soya kabuğundan elde edilen aktif karbonun fiziksel yapısına, yüzey kimyasına ve adsorpsiyon performansına etkisini incelemişlerdir. Bunun için derişik hidroklorik ve fosforik asit kullanmışlardır. Sonuç olarak asit muamelesi, karbon yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmiş; yüzeydeki fonksiyonel grupları arttırmış ve yüzeyi daha polar yapmıştır. Bu değişiklikler, karbonun adsorpsiyon özelliklerini değiştirmiştir. Asitlendirilen karbonların fosfolipid komponenti için etkili bir adsorbant olduğunu saptamışlardır.

Gnanasambandam ve Proctor (1997), aktif karbon eldesinde daha basit yöntemler denemişler, bu amaçla soya kabuklarını öğütmişler, kaynatmışlar ve belli bir sıcaklığa ısıtarak karbonize etmişlerdir. Elde ettikleri bu 3 tip adsorbantın ham soya yağındaki minor komponentleri adsorplama kapasitesini incelemişler ve ham soya yağının peroksit değerini azaltmadaki kabiliyetlerini soya kabuğu karbonu (C) = kaynatılmış soya kabuğu (B) > öğütülmüş soya kabuğu (G), toplam fosfolipid miktarını azaltmadaki kabiliyetlerini $C=G>B$, serbest yağ asitlerinin miktarını azaltmadaki etki sıralamasını da $C>G=B$ şeklinde tespit etmişlerdir.

Cox ve diğ. (1999), keten saplarından sülfürik asit dehidratasyonu ile değişik sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu ve asit miktarlarında aktif karbon elde etmişler ve bu aktif karbonun performansını değerlendirmek amacı ile sudan Hg (II) ve Cd (II) sorpsiyonu incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen Hg (II) ve Cd (II) sorpsiyon değerleri, diğer yöntemlerle kıyaslandığında bu yöntemin diğer yöntemlere alternatif olabileceği bilgisi edinilmiştir.

Hu ve Vansant (1995), ceviz kabuğundan aktivasyon kimyasalı olarak KOH'i kullanarak değişik sıcaklık, süre ve aktivatör oranlarında aktif karbonlar elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklık (900°C), uzun aktivasyon süresinde (300 dak.) ve yüksek aktivatör oranında (KOH/kabuk = 3/1) yüksek miktarda adsorplama özelliği ve geniş gözenek boyutuna sahip aktif karbon elde edildiği tespit edilmiştir. Aktivasyon koşullarının değişmesiyle ürünün adsorplama kapasitesinin ve gözenek boyutlarının kontrolünün mümkün olduğu görülmüştür.

Bevlă ve diğ. (1984), badem kabuğundan değişik aktivatörler (ZnCl_2 , H_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbonlar elde etmişler, iyot sayısı, fenol sayısı, mineral madde içeriği ve spesifik yüzey alan ölçümlerini inceleyerek badem kabukları için en iyi aktivasyon maddesinin ZnCl_2 olduğunu saptamışlardır. Ayrıca badem kabuklarının partikül büyüklüğünün, aktivasyon süresinin ve aktivatör oranının sonuçlara etkisini de incelemişler ve aktivatör oranının kritik parametre olduğunu tespit etmişlerdir.

Toles ve diğ. (1997), badem ve *pecan* kabuklarından (2mm-0.84 mm) fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbonlar elde etmişlerdir. Kimyasal aktivasyonda, kabukları %50'lik H_3PO_4 ile karıştırıp oda sıcaklığında 2 saat bekletmişler daha sonra piroliz fırınında (N_2 akış hızı: $0.1 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) 450°C 'de 1-2 saat

süre ile karbonize etmişlerdir. Fiziksel aktivasyonda ise hammaddeler 700⁰C’de azot atmosferi altında 1 saat karbonize edildikten sonra, %13 CO₂ içeren azot atmosferinde 700⁰C ve 800⁰C’de 5-8 saat süre ile işlem görmüşlerdir. Sonuç olarak kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların, daha yüksek yüzey alanlı ve daha iyi metal (Cu⁺²) adsorblama kapasitesine (~ %90’lık) sahip olduğu saptanmıştır.

Toles ve diğ. (1998), diğer bir çalışmada badem, *pecan*, *macadamia*, siyah ceviz, ve İngiliz cevizi kabuklarından beş farklı aktivasyon yöntemi uygulayarak aktif karbonlar elde etmişlerdir. Bu yöntemlerin hepsinde numuneler %50’lik H₃PO₄ ile karıştırıp oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş, 170⁰C’de 0.5 saat okside edildikten sonra 450⁰C’de 1 saat işlem görmüştür. Hava, ani soğutma ve modifiye ani soğutma aktivasyonu yöntemlerinde hava, diğer yöntemlerde ise azot kullanılmıştır. Havanın aktivasyon ortamı olarak kullanıldığı yöntemlerde daha yüksek yüzey alanlı ve daha iyi metal (Cu⁺²) adsorblama kapasitesine sahip aktif karbonlar elde edildiği saptanmıştır.

Toles ve diğ. (1999), diğer bir çalışmada badem, *pecan*, *macadamia*, siyah ceviz, ve İngiliz cevizi kabuklarından beş farklı aktivasyon yöntemi (yalnız aktivasyon standart, sürekli, hava aktivasyonu ve ani soğutma) uygulayarak aktif karbonlar elde etmişlerdir. Bu yöntemlerin hepsinde numuneler 170⁰C’de 0.5 saat okside edildikten sonra 450⁰C’de 1 saat işlem görmüştür. Hava oksidasyonu ve ani soğutma yöntemlerinde hava, diğer yöntemlerde ise azot kullanılmıştır. Sonuç olarak hava aktivasyonlu yöntemlerin diğer yöntemlere göre daha fazla sayıda yüzey fonksiyonel grupların gelişimine olanak sağladığı görülmüştür.

Kim ve diğ. (2001), ceviz kabuklarından kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktivatör olarak ZnCl₂ kullanarak çeşitli sıcaklık, süre, aktivatör konsantrasyonu ve oranlarında aktif karbonlar elde etmişlerdir. Sıcaklık ve aktivatör oranının artmasıyla iyot sayısının arttığını, sıcaklık parametresi için 400⁰C’den sonra termal bozunma olduğu ve iyot sayısının azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca aktivatör konsantrasyonunun 3 M’a kadar, aktif karbonun iyot sayısını arttırdığı, daha yüksek konsantrasyonlarda iyot sayısını azalttığı saptanmıştır.

Hayashi ve diğ. (2002), badem, ceviz, Antep fıstığı, hurma ve Hindistan cevizi kabuklarından aktivatör olarak K₂CO₃ kullanarak değişik sıcaklıklarda (500⁰-900⁰C) kimyasal aktivasyonla aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışı (800⁰C’ye kadar)

ile yüzey alan değerlerinin arttığını saptamışlardır. Ancak 800⁰C'den daha yüksek sıcaklıklarda yüzey alanın azaldığını belirtmişlerdir. Aynı sıcaklıkta farklı kabuklardan elde edilen aktif karbonların, yüzey alan farklılıklarının kabuğun yapısından ileri geldiğini tespit etmişlerdir.

Kirubakaran ve diğ. (1991), Hindistan cevizi kabuklarından aktivatör olarak ZnCl₂ ve H₃PO₄ kimyasalları kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile akışkan ve sabit yatak kullanılarak aktif karbonlar elde etmişlerdir. Aktif karbonların fenol adsorpsiyonu ve iyot sayısı testlerini yaparak, en verimli üretim koşullarının ZnCl₂ ile aktive edildikten sonra akışkan yatakta 2 saat karbonize edilen ürünlerde olduğu saptanmıştır.

Attia ve diğ. (2003), Antep fıstığı kabuklarını (1-3 mm partikül büyüklüğünde) %50'lik H₃PO₄ ile 1:2 oranında (kabuk miktarı (g):asit miktarı (ml)) karıştırarak oda sıcaklığında 24 (C1 karbonu) ve 72 (C2 karbonu) saat beklettikten sonra 500⁰C'de 2 saat karbonizasyonla aktif karbonlar elde etmişler, bu aktif karbonların yüzey alanlarını ve fenol (P), p-nitro fenol (PNP), metilen mavisi (MB) ve romadin B (RB) adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. C2 karbonunun daha yüksek yüzey alana sahip olduğunu, iki karbonunda bileşikler üzerinde benzer adsorpsiyon özelliği gösterdiği ve bileşikler arasındaki adsorplanma sırasının PNP>MB>RB>P şeklinde olduğu saptanmıştır. Fenol bileşiğinin düşük adsorpsiyonunun aktif karbon yüzeyindeki yüksek miktarda oksijenli bileşiklerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çam (1999), şeker pancarı küspesini %30'lik H₃PO₄ ile 1:4 oranında (kabuk miktarı (g):asit miktarı (ml)) karıştırarak oda sıcaklığında 24 saat beklettikten sonra değişik sıcaklıklarda (300⁰C, 400⁰C ve 500⁰C) 90-300 dak. süre ile sabit azot akımında karbonize ederek aktif karbonlar elde etmiş, yüzey alanın aktivasyon sıcaklığı ve süresinin arttırılmasıyla arttığını saptamıştır. Ayrıca değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin Pb (II) iyonlarını uzaklaştırma veriminin, aktivasyon sıcaklığı ve süresinin arttırılmasıyla arttığını belirlemiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Hammaddeler

Bu çalışmada aktif karbon eldesinde hammadde olarak ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabukları kullanılmıştır. Fındık ve ceviz kabukları piyasadan satın alınarak tedarik edilmiştir. Antep fıstığı kabukları Gaziantep ilinde bulunan Yılmaz Gıda San. Tic. A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir.

3.1.2. Ham Soya Yağı

Ham soya yağı Adana ilinde bulunan Marsa Kraft Food Sabancı Gıda San. Tic. A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir. Rafine edilmiş soya yağında serbest yağ asitleri, peroksitler ve fosfolipidler az miktarda bulunmaktadır. Bundan dolayı ağartma prosesinde kullanılan aktif karbonların performanslarının daha iyi belirlenebilmesi için rafine edilmiş soya yağı yerine ham soya yağı kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Hammaddelerin Nem, Kül ve Kütle Yoğunluğu Analizleri

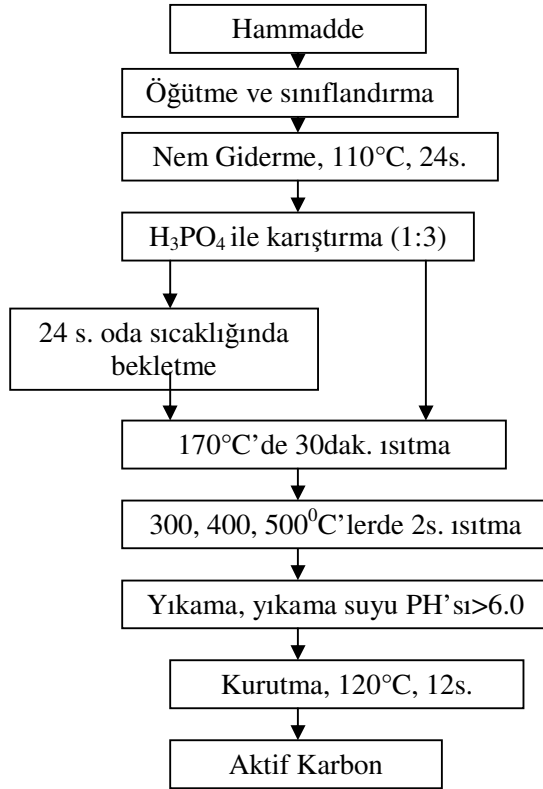
Hammaddelerin nem analizi TS 3074 (2001) ve kül analizi TS 6879 (1989) standardına göre yapılmıştır.

Kütle yoğunluğu analizi için, Toles ve diğ., (1998) bahsedilen yöntem modifiye edilerek, 0,85-0,425 mm iriliğindeki hammaddelerin 10 ml'lik hacminin ağırlığı ve örneklerin, mezürü sert bir zemine vurmak suretiyle sıkıştırıldıktan sonraki hacmi, ölçülerek mezür içindeki toz hammaddenin sıkıştırılmamış ve sıkıştırılmış kütle yoğunlukları, g/cm³ olarak hesaplanmıştır.

3.2.2. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbonların üretiminde Toles ve diğ.'nin (1998) uyguladığı yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır. Hammadde olarak kullanılan ceviz, Antep fıstığı, fındık

kabukları, havanda kabaca parçalandıktan sonra laboratuvar tipi öğütücüde (NSF blender D018287, Waring Products Div. New Hartford Conn., USA) öğütülmüş ve elenerek 0,85-0,425 mm boyut aralığındaki malzemeler deneylerde kullanılmıştır. Toz haline gelen hammaddeler 110⁰C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Öğütülmüş, kurutulmuş hammaddelerden 30 g tartılmış, % 85’lik H₃PO₄ ile kabuk ağırlığı/ H₃PO₄ oranı 1:3 olacak şekilde karıştırılmıştır. Çalışmada, hammadde-asit karışımı 24 saat bekletilerek veya hiç bekletmeden doğrudan üç farklı sıcaklıkta (300⁰C, 400⁰C, 500⁰C) aktive edilmek suretiyle, her kabuk için 6 ayrı aktif karbon örneği elde edilmiştir. Aktivasyon işlemi için örnekler önce 170⁰C’de 30 dak. ısıtılmış, daha sonra sıcaklık istenen aktivasyon sıcaklığına (300⁰C, 400⁰C, 500⁰C) yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta da 2 saat ısıtılmıştır. Oda sıcaklığında soğutulan örnekler yıkama suyunun pH>6 oluncaya kadar destile su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar 120⁰C’de 12s kurutulmuş ve daha sonra kullanılmak üzere ağzı kapalı şişelerde saklanmıştır (Cox ve diğ., 1999). Aktif karbon üretilmesi amacıyla gerçekleştirilen tüm işlemler Şekil 3.1.’deki akım şemasında gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Aktif karbon üretimine ait akım şeması

Elde edilen tüm aktif karbonlar Tablo 3.1.'de gösterildiği gibi kodlanmıştır.

Tablo 3.1: Aktif karbon eldesi için uygulanan işlemler ve örneklere verilen kodlar

Kabuk Tipi	Aktif karbon kodu	Uygulanan İşlemler		
		Asitte bekletme / Süre, s	Aktivasyon sıcaklığı, °C / Süre, s	Aktivasyon sıcaklığı, °C / Süre, s
Ceviz	C1	Yok	170 / 0.5	300 / 2
Ceviz	C2	Yok	170 / 0.5	400 / 2
Ceviz	C3	Yok	170 / 0.5	500 / 2
Ceviz	CA1	Var (24 s)	170 / 0.5	300 / 2
Ceviz	CA2	Var (24 s)	170 / 0.5	400 / 2
Ceviz	CA3	Var (24 s)	170 / 0.5	500 / 2
Antep Fıstığı	A1	Yok	170 / 0.5	300 / 2
Antep Fıstığı	A2	Yok	170 / 0.5	400 / 2
Antep Fıstığı	A3	Yok	170 / 0.5	500 / 2
Antep Fıstığı	AA1	Var (24 s)	170 / 0.5	300 / 2
Antep Fıstığı	AA2	Var (24 s)	170 / 0.5	400 / 2
Antep Fıstığı	AA3	Var (24 s)	170 / 0.5	500 / 2
Fındık	F1	Yok	170 / 0.5	300 / 2
Fındık	F2	Yok	170 / 0.5	400 / 2
Fındık	F3	Yok	170 / 0.5	500 / 2
Fındık	FA1	Var (24 s)	170 / 0.5	300 / 2
Fındık	FA2	Var (24 s)	170 / 0.5	400 / 2
Fındık	FA3	Var (24 s)	170 / 0.5	500 / 2

3.2.3. Aktif Karbonda İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı 1 g karbon tarafından adsorplanan miligram iyot miktarı olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbonların adsorbant olarak etkinliğini gösteren bir parametredir. İyot sayısı tayini ASTM D 4607-86 (1990) standardına göre yapılmıştır.

3.2.4. Yüzey Fonsiyonel Grupların Kimyasal Yöntemle Belirlenmesi

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerdir (Orbak, 2002). Hong ve diğ. (2000), bu asidik grupları farklı bazlarla nötrale ederek tespit etmiştir. NaHCO₃ karboksilik grupları, NaOH ise karboksilik, laktan ve fenol gruplarını nötrale etmektedir. Bu çalışmada, Hong ve diğ.'nin (2000) aktif

karbonun yüzey asidik gruplarını belirlemek amacıyla uyguladığı yöntem kullanılarak, karboksilik grup ve toplam asitlik mmol H⁺/g karbon olarak hesaplanmıştır.

3.2.5. Aktif Karbonun Fenol Adsorpsiyon Analizi

Fenol sayısı, 1 g kuru aktif karbon başına adsorblanan mg fenol miktarıdır. Bevlâ ve diğ.'nin (1984) aktif karbonda fenol adsorpsiyon testi için uyguladığı yöntem modifiye edilerek kullanılmış, bu amaçla fenol kalibrasyon eğrisi için 200 mg/l stok çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiden 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 50, 100 mg/l'lik çözeltiler hazırlanarak 270 nm'de Shimadzu UV-1700 Pharmaspec model UV/Vis spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha sonra herbir aktif karbondan yaklaşık olarak 0.1 g tartılmış ve 0.2 g /l 'lik fenol çözeltisinden 25 ml eklenmiş, 24 saat boyunca 25⁰C'de karıştırılmış ve filtre edilmiştir. Süzüntülerin UV/Vis spektrofotometresinde 270 nm'de absorbans değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisinden denge konsantrasyonları bulunmuştur (Bevlâ ve diğ., 1984). Aşağıda verilen formül kullanılarak aktif karbonların fenol adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Attia ve diğ., 2003).

$$\text{Adsorplama kapasitesi (mg/g)} = (C_b - C_d) \times 0,025 / M \quad (3.1)$$

C_b = Başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C_d = Denge konsantrasyonu (mg/l)

M = Aktif karbon ağırlığı (g)

3.2.6. Ağartma

Ham soya yağı, tane büyüklüğü 55-106 µm aralığına getirilmiş aktif karbon numuneleri ile %2 oranında (100 g ham soya yağı + 2 g aktif karbon karışımı) karıştırılmış ve rotary evaporatörde (Bibby Rotary Evaporator RE 100 B) 95⁰C'de vakum altında 30 dak. ısıtılmıştır. Daha sonra süzülerek analizlerde kullanılmak üzere 4⁰C'de saklanmıştır (Omar ve diğ., 2003).

Farklı hammaddelerden farklı aktivasyon koşulları ve aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların ham soya yağının ağartılma prosesindeki etkinliğini ölçmek için referans örnek olarak ticari ağartma kili Tonsil FF 210 seçilmiştir. Ham soya yağı proses koşulları aynı tutularak Tonsil FF 210 ile ağartılmıştır. Aktif karbon

numuneleri ve referans örnek ile ağartılan ham soya yağı örneklerinde serbest yağ asitleri, peroksit, fosfolipid ve renk analizleri yapılmıştır. Serbest yağ asitleri tayini AOCS Ca 5a-40 (1989), peroksit sayısı tayini AOCS Cd 8-53 (2003), fosfolipid tayini AOCS Ca 19-86 (1990) ve renk tayini AOCS Cc 13e-92 (2002) standardına göre Lovibond Tintometre Model F'de yapılmıştır. Aktif karbonların ve referans örnek Tonsil FF 210'un, % adsorplanan serbest yağ asitleri, % adsorplanan peroksit sayısı, % adsorplanan fosfolipid ve % ağartabilme değerleri saptanmıştır.

$$\% \text{ Adsorplanan Serbest Yağ asitleri} = (SYA_0 - SYA_1) / (SYA_0) \times 100 \quad (3.2)$$

SYA_0 = Ham soyanın serbest yağ asitleri %

SYA_1 = Ağartılmış soya yağının serbest yağ asitleri %

$$\% \text{ Adsorplanan Peroksit Sayısı} = (PV_0 - PV_1) / (PV_0) \times 100 \quad (3.3)$$

PV_0 = Ham soya yağının peroksit sayısı (meq/kg)

PV_1 = Ağartılmış soya yağının peroksit sayısı (meq/kg)

$$\% \text{ Adsorplanan Fosfolipid} = (F_0 - F_1) / (F_0) \times 100 \quad (3.4)$$

F_0 = Ham soya yağının fosfolipid miktarı (ppm)

F_1 = Ağartılmış soya yağının fosfolipid miktarı (ppm)

$$\% \text{ Ağartabilme} = (R_0 - R_1) / (R_0) \times 100 \quad (3.5)$$

R_0 = Ham soya yağının rengi

R_1 = Ağartılmış soya yağının rengi

3.2.7. İstatistiksel Analiz Yöntemleri

Analizler için "Minitab® Release R.14.11" ile, aktif karbonların fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özelliklerine kabuk tipi, asitte bekletme ve aktivasyon sıcaklığı etkileri genel lineer model ile incelenmiştir. Tukey ikili karşılaştırma testiyle %95 güven düzeyinde ortalamalar karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, aktif karbonların, referans örnek olarak seçilen Tonsil FF 210 ile ağartma prosesi sonrası etkinliklerini karşılaştırmak amacıyla, serbest yağ asitleri, peroksit, fosfolipid, renk tayinleri ile elde edilen veriler üzerine adsorbant etkisi tek yönlü

ANOVA ile incelenmiştir. Farklılıklar 0.05 önem düzeyinde belirlenmiştir. Bütün analizlere ait varyans analiz tabloları Ek A'da verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Analizleri

Tablo 4.1.'de bu çalışmada hammadde olarak kullanılan kabukların % nem, % kül ve kütle yoğunluğu değerleri gösterilmektedir. Kaynaklarda ceviz için kül miktarı %0.44-1.0 (Aygün, 2002; Toles ve diğ., 1998), Antep fıstığı için %0,99 (Yang ve Lua, 2004) ve fındık için %0,50 (Aygün, 2002) olarak verilmektedir. Kaynak verileri ile karşılaştırıldığında Gaziantep'den gelen Antep fıstığı kabuklarının kül miktarı, kaynaklarda belirtilen ve nereden alındığı ve çeşit özelliği verilmeyen fıstıklara kıyasla çok yüksektir. Bunun çeşit, iklim ve toprak farkından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.1: Hammadde olarak kullanılan ceviz, Antep fıstığı, fındık kabuklarının % nem, % kül ve kütle yoğunluğu değerleri

Hammadde	% Nem	% Kül	Kütle Yoğunluğu, g/cm ³	
			Sıkıştırılmamış	Sıkıştırılmış
Ceviz	7,85±0,29	0,87±0,01	0,63	0,81
Antep fıstığı	7,72±0,51	4,21±0,15	0,52	0,66
Fındık	8,74±0,55	1,20±0,22	0,65	0,82

4.2. Aktif Karbonların İyot Sayısı

Üretilen aktif karbonların iyot sayısı analiz sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Asitle muamele edilip bekletmeden yakılan ve 24 saat asitte bekletildikten sonra yakılan örneklerde, aktivasyon sıcaklığının artışı ile iyot sayısı değerlerinde artış gözlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla yanma sonucu (uçucuların ortamı terk etmesi) aktif karbonun yüzeyi açılmaya başlamıştır. Bu da yüzey alanının bir göstergesi olan iyot sayısının artışı ile sonuçlanmaktadır (Aygün, 2002). En yüksek iyot sayısı değeri, ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabukları için 24 saat asitte bekletildikten sonra veya doğrudan 500⁰C'de 2 saat ısıtılan numunelerde (CA3, C3, AA3, A3, FA3, F3)

bulunmuştur. İstatistiksel olarak iyot sayısı üzerinde hammadde (kabuk tipi) ve aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Asitte bekletmenin iyot sayısı üzerinde etkisinin önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki ve asitte bekletme süresi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Analiz sonuçları incelendiğinde, aktif karbonların iyot sayısı değerleri kabuk tipine göre fındık>ceviz>Antep fıstığı sıralamasını göstermektedir.

İyot adsorpsiyonu, aktif karbonun yüzey alanı hakkında fikir veren bir testtir (Marsh ve diğ., 1997). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda kimyasal aktivasyon prosesinde oksidan ortam olarak hava atmosferinin kullanılmasıyla, N_2 atmosferine göre daha yüksek yüzey alanlı ve adsorpsiyon özellikli aktif karbonlar elde edildiğini saptanmıştır. Toles ve diğ. (1998), ceviz kabuklarından H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonunda hava atmosferinin kullanılmasıyla, N_2 atmosferine göre daha yüksek yüzey alanlı ve adsorpsiyon özelliği daha iyi olan aktif karbonlar elde edildiğini bildirmişlerdir. Adı geçen çalışmada BET yüzey alanı, hava atmosferi altında aktive edilen örneklerde, N_2 atmosferinde elde edilen örneklerle kıyasla yaklaşık %20 daha fazla bulunmuştur.

Kim ve diğ. (2001), ceviz kabuklarından (1410-250 μm) kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktivatör olarak değişik derişimlerde (1, 3, 5 ve 7M) $ZnCl_2$ kullanarak çeşitli aktivasyon sıcaklıklarında, aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışının iyot sayısını arttırdığını, sıcaklık parametresi için 400⁰C'den sonra termal bozunma olduğu ve iyot sayısının azaldığını belirtmişlerdir. Aygün (2002), fındık ve ceviz kabuklarından $ZnCl_2$ ile değişik $ZnCl_2$ 'de bekletme sürelerinde (6, 10, 18, 24 saat) ve aktivasyon sıcaklıklarında (750⁰-850⁰C) elde ettiği aktif karbonların iyot sayılarının $ZnCl_2$ 'de bekletme süresi arttıkça azaldığını saptamıştır. Bunu da $ZnCl_2$ 'de bekletme süresinin artmasıyla kabuğun termoplastik özellik göstererek, iskelet kaybı (rijitlik kaybı) meydana gelmesiyle ilişkilendirmiştir. Bu çalışmada ceviz kabuğundan doğrudan 500⁰C'de 2 saat aktive edilerek elde edilen aktif karbonunun (C3), 24 saat asitte bekletildikten sonra elde edilen aktif karbona (CA3) göre daha yüksek iyot sayısına sahip olması bu durum ile açıklanabilmektedir. Aygün (2002), ayrıca fındık ve ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığının artışı ile kararlı (aktivasyon sıcaklığına az bağımlı) bir yapı gösterdiğini vurgulamıştır. Benzer sonuçlar Çiçek'in (1998), yaptığı

çalışmada, ceviz kabuklarından H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonda gözlenmektedir. Hayashi ve diğ. (2002), badem, ceviz, Antep fıstığı, hurma ve Hindistan cevizi kabuklarından aktivatör olarak K_2CO_3 kullanarak değişik sıcaklıklarda (500^0-900^0C) kimyasal aktivasyonla aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışı (800^0C 'ye kadar) ile yüzey alan değerlerinin arttığını saptamışlardır. Ancak 800^0C 'den daha yüksek sıcaklıklarda yüzey alanının azaldığını belirtmişlerdir. Aynı sıcaklıkta farklı kabuklardan elde edilen aktif karbonların, yüzey alan farklılıklarının kabuğun yapısından ileri geldiğini bildirmişlerdir. Çam (1999), şeker pancarı küspesini %30'lık H_3PO_4 ile 1:4 oranında (kabuk miktarı (g):asit miktarı (ml)) karıştırarak oda sıcaklığında 24 saat beklettikten sonra değişik sıcaklıklarda (300^0 , 400^0 ve 500^0C) 90-300 dak. süre ile sabit azot akımında karbonize ederek aktif karbonlar elde etmiş, yüzey alanının aktivasyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasıyla arttığını saptamıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermekte, aktivasyon sıcaklığının artışıyla aktif karbonların iyot sayısı değeri artmaktadır. Ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarından aynı proses koşullarında elde edilen aktif karbonların farklı iyot sayısı değerine sahip olduğu saptanmıştır.

4.3. Yüzey Fonksiyonel Grupların Titrasyon Sonuçları

Bu çalışmada elde edilen bütün aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının titrasyon sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Veriler incelendiğinde aktivasyon sıcaklığının artışı ile aktif karbonların yüzey toplam asitliği ve karboksilik grup miktarının azaldığı görülmektedir. Hammaddelerin aktif karbonun toplam yüzey asitliğine etkisi incelendiğinde, fındık ve ceviz kabukları arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz ($p>0,05$), bu kabuklarla Antep fıstığı arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Aktivasyon sıcaklığının etkisinde ise, 300^0 ve 400^0C 'lerde elde edilen aktif karbonların toplam yüzey asitliği arasındaki fark önemsiz ($p>0,05$), bu sıcaklıklarla aktivasyon sıcaklığı 500^0C arasındaki farkın önemli olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Asitte bekletme etkisinin aktif karbon yüzeyinin toplam asitliği üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

Tablo 4.2: Ceviz, Antep fıstığı, fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonların iyot sayısı değerleri ve yüzey fonksiyonel grupların karakterizasyonu

Aktif Karbon	İyot Sayısı (mg/g)	Karboksilik (H ⁺ mmol/g)	Fenol ve laktan (H ⁺ mmol/g)	Toplam asitlik (H ⁺ mmol/g)
C1	609±6,56a	3,11±0,24	0,21±0,024	3,32±0,01a
C2	761±8,74b	2,74±0,13	0,43±0,03	3,16±0,10a
C3	1155±13,01c	2,21±0,06	0,06±0,05	2,27±0,01b
CA1	653±7,09a	2,99±0,04	0,18±0,20	3,18±0,24a
CA2	779±6,03b	2,57±0,18	0,17±0,21	2,74±0,03a
CA3	865±6,51c	1,99±0,07	0,15±0,09	2,14±0,25b
A1	470±4,51d	3,16±0,02	0,03±0,04	3,19±0,01c
A2	477±1,73e	3,03±0,10	0,12±0,06	3,15±0,04c
A3	773±9,71f	2,81±0,16	0,03±0,01	2,84±0,15d
AA1	411±6,51d	3,13±0,05	0,17±0,12	3,29±0,07c
AA2	508±6,56e	3,01±0,03	0,06±0,01	3,07±0,04c
AA3	616±8,00f	2,81±0,56	0,15±0,19	2,96±0,36d
F1	768±3,00g	2,69±0,03	0,19±0,07	2,88±0,10a
F2	891±4,16h	2,47±0,04	0,31±0,35	2,77±0,39a
F3	939±5,51ı	2,47±0,04	0,21±0,15	2,67±0,11b
FA1	811±6,11g	2,83±0,06	0,15±0,09	2,99±0,04a
FA2	918±6,56h	2,66±0,08	0,02±0,02	2,68±0,07a
FA3	956±5,51ı	2,35±0,13	0,14±0,17	2,49±0,04b

4.4. Aktif Karbonların Fenol Adsorpsiyonu

Fenol adsorpsiyonu, aktif karbonun içme suyu uygulamalarında etkili olup olamayacağını gösteren bir testtir (Marsh ve diğ., 1997). Su kirliliği özellikle gelişmiş ülkelerde önemli bir problemdir. Sudaki bu organik bileşikler, çeşitli endüstriyel proseslerden atık olarak sulara karışmaktadır ve kanserojen, toksik özellikleri nedeniyle sulardan giderilmesi gerekmektedir (Attia ve diğ., 2003). Bu sebeple bu çalışmada elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Aktif karbonların fenol adsorpsiyonuna ait sonuçlar Tablo 4.3.'de verilmiştir. Hammaddelerin fenol adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, fındık kabuğu ile ceviz kabuğu arasındaki farkın önemsiz ($p>0,05$), bu kabuklarla Antep fıstığı kabuğu arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir

($p<0,05$). Aktif karbonların fenol adsorpsiyonuna aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli ($p<0,05$), asitte bekletme etkisinin ise önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile asitte bekletme süresi, asitte bekletme süresi ile aktivasyon sıcaklığı ve kabuk tipi, asitte bekletme süresi ve aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

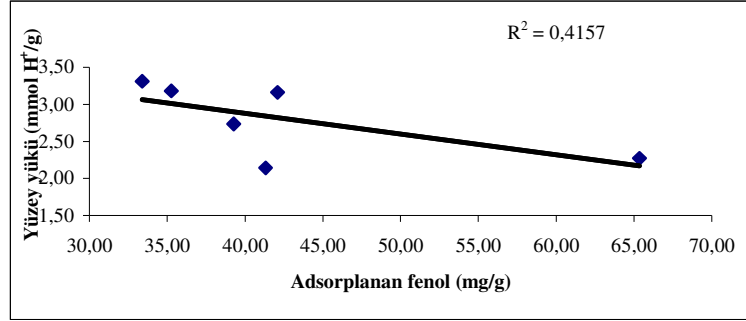
Aktivasyon sıcaklığının artışı ile aktif karbonların fenol adsorpsiyonu artmaktadır. İyot testi sonuçları ile kıyaslama yapıldığında genel olarak aktif karbonların iyot sayısının artışı ile fenol adsorpsiyonunun arttığı gözlenmektedir. Aygün'de (2002) fındık ve ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonların fenol adsorplama kapasiteleri ile iyot sayıları arasında uyum olduğunu, genel olarak iyot sayısı artışı ile fenol adsorpsiyonunun arttığını saptamıştır. Attia ve diğ. (2003), Antep fıstığı kabuklarından H_3PO_4 ile farklı asitte bekletme sürelerini kullanarak (24 ve 72 saat) havasız ortamda (N_2) 500^0C 'de aktif karbon elde etmiş ve fenol adsorpsiyonunu incelemişler, asitte bekletme süresinin artışı ile yüzey alanın ve fenol adsorpsiyonunun arttığını belirtmişlerdir. Ancak elde ettikleri izoterm katsayılarına göre aktif karbonların yüksek yüzey alanına sahip olmalarına rağmen, düşük fenol adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasını, aktivasyon sonucu aktif karbon yüzeyinde oluşan asidik gruplardan kaynaklanabileceği ile açıklamışlardır.

Tablo 4.3: Aktif karbonların fenol adsorpsiyon sonuçları

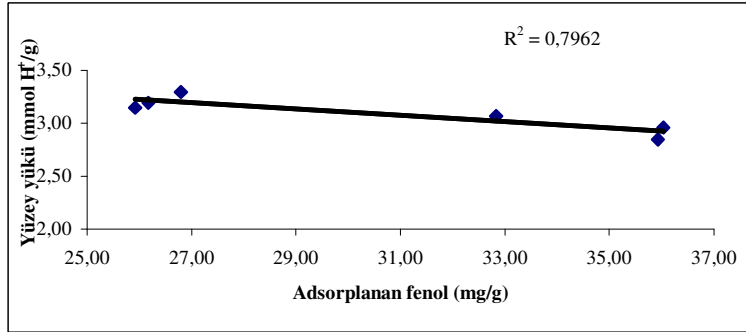
Aktif Karbon	Fenol Sayısı (mg/g)	Aktif Karbon	Fenol Sayısı (mg/g)	Aktif Karbon	Fenol Sayısı (mg/g)
C1	33,40±0,06a	A1	26,17±1,52d	F1	26,41±2,08a
C2	42,10±1,14b	A2	25,92±1,18e	F2	41,91±1,13b
C3	65,35±1,13c	A3	35,93±1,29f	F3	41,52±3,09c
CA1	35,26±0,64a	AA1	26,80±1,37d	FA1	37,44±1,27a
CA2	39,27±0,72b	AA2	32,84±1,82e	FA2	37,19±1,04b
CA3	41,32 ±1,18c	AA3	36,04±1,27f	FA3	47,48±1,33c

Bevlä ve diğ. (1984), badem kabuğundan değişik aktivatörler ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbonlar elde etmişler, H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun; diğer aktivatörlerle elde edilen aktif karbonlara göre daha düşük fenol adsorplama kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Literatürdeki çalışmalar aktif karbon yüzey asitliğinin fenol

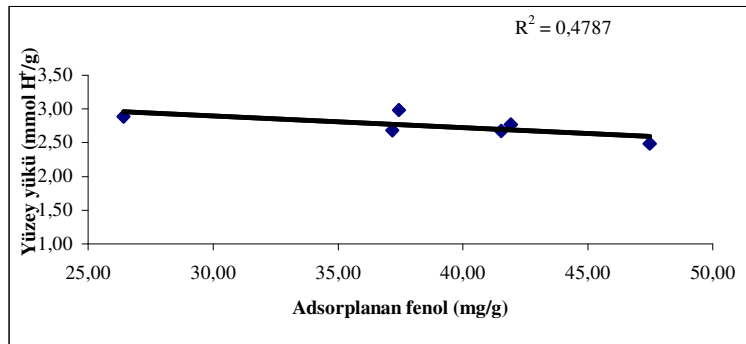
adsorpsiyonunu düşürdüğünü vurgulamaktadır. Bu çalışmada aktif karbonların toplam yüzey asitliği ile fenol adsorpsiyonları ilişkilendirildiğinde, aktif karbon yüzeyinin toplam asitliğinin artmasıyla fenol adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Karbonların yüzey yükü ile fenol adsorpsiyonunun değişimi Şekil 4.1.-4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi (N=3)



Şekil 4.2: Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi (N=3)

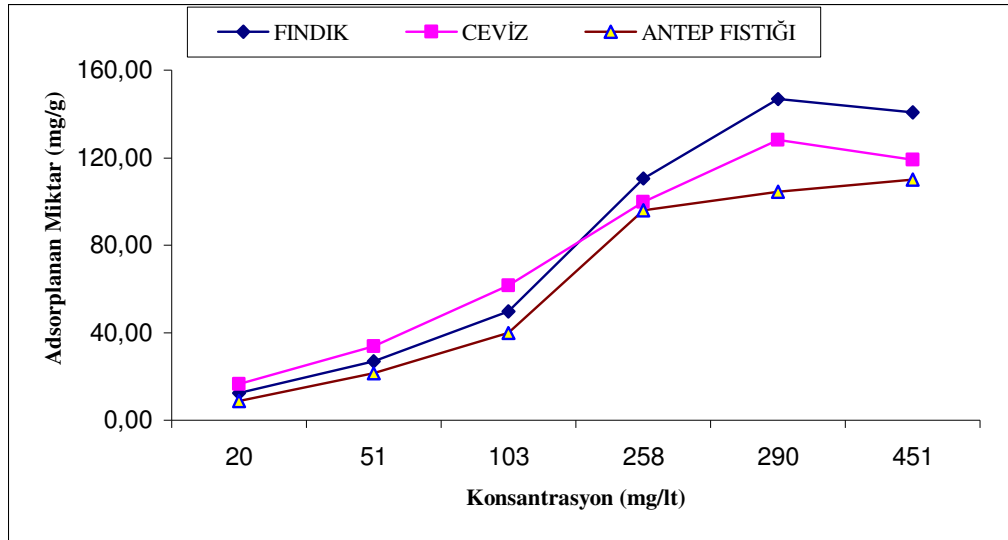


Şekil 4.3: Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonun, aktif karbonun yüzey yüküne göre değişimi (N=3)

Bu çalışmada; aktif karbonların fenol adsorplama kapasitelerinin, iyot sayısı ile birlikte aktif karbonun üretildiği hammaddeye ve aktif karbonun yüzey asidik gruplarının miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir.

4.4.1. Fenol Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Bu amaçla her hammaddeden maksimum iyot sayısına sahip aktif karbonlar seçilmiş (C3, A3, F3 aktif karbonları); Attia ve diğ.'nin (2003) uyguladığı yöntem modifiye edilerek 50, 100, 200, 400, 500, 800 mg/L'lik konsantrasyonlarda hazırlanmış fenol çözeltileri kullanılarak bu aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir (Attia ve diğ., 2003). Aktif karbonların fenol adsorplama kapasiteleri Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Aktif karbonların fenol adsorplama kapasiteleri (N=2)

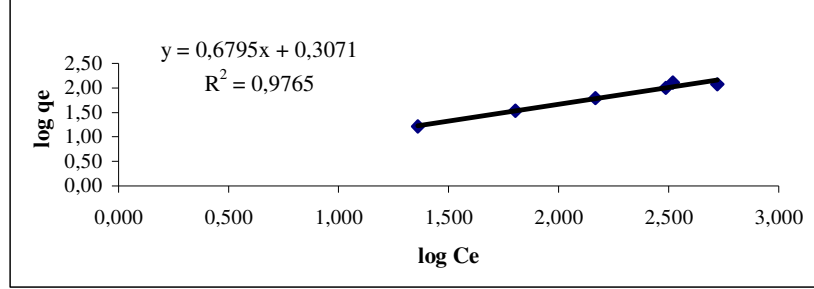
Şekil 4.4.'de verilen grafikteki değerler kullanılarak Freundlich, Langmuir izotermine ait katsayılar hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi aşağıdaki bağıntılara göre hesaplanmıştır;

$$\text{Freundlich İzotermi: } q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4.1)$$

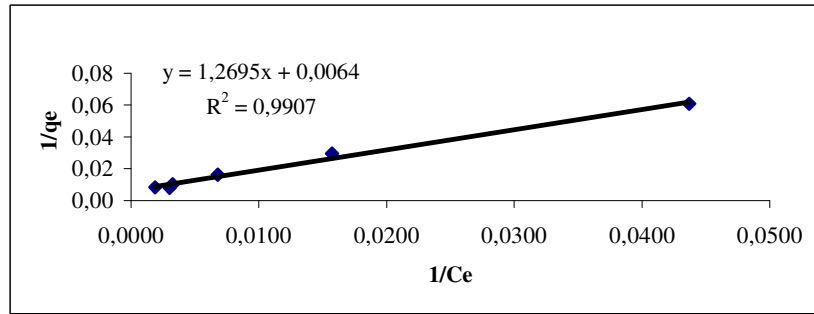
$$\text{Langmuir İzotermi: } q_e = (Q_0 b C_e) / (1 + b C_e) \quad (4.2)$$

q_e adsorplanan madde miktarını; k_f , n , Q_0 ve b deneysel sabitleri, C_e ise denge konsantrasyonunu tanımlamaktadır (Aygün, 2002).

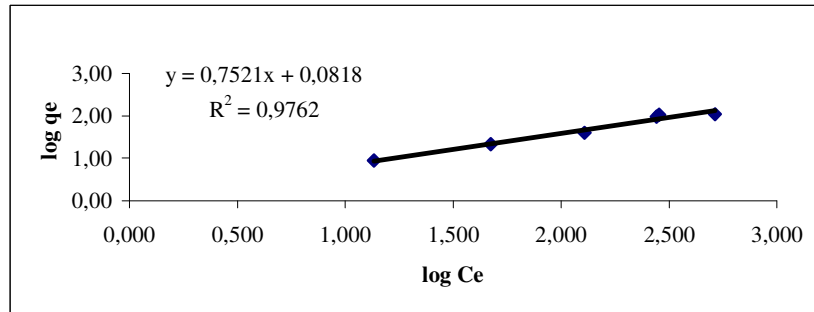
Farklı doğal hammaddelerden üretilen aktif karbonların fenol adsorplama kapasitelerinin Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu Şekil 4.5.-4.10.'da verilmiştir.



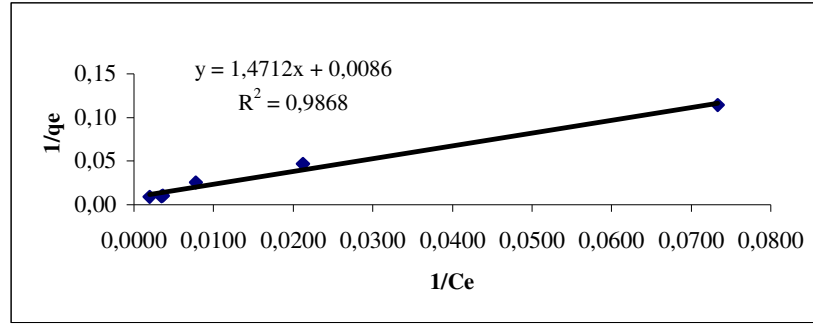
Şekil 4.5: Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması (N=2)



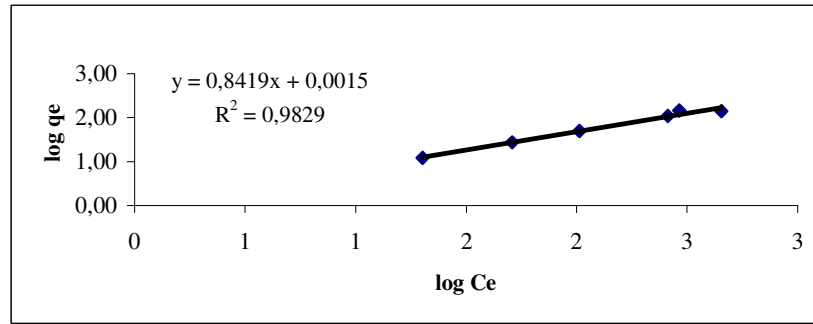
Şekil 4.6: Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması (N=2)



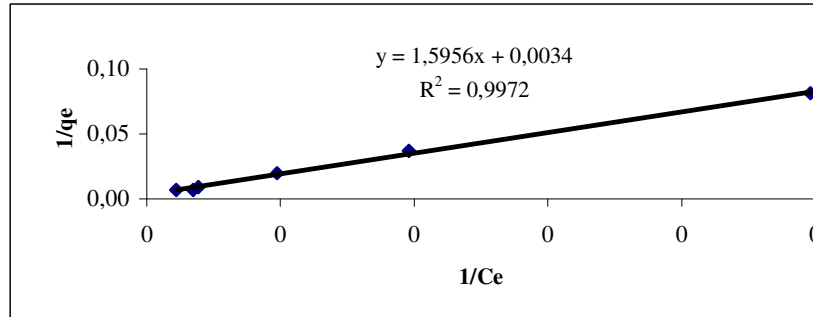
Şekil 4.7: Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması (N=2)



Şekil 4.8: Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması (N=2)



Şekil 4.9: Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Freundlich'e uyarlanması (N=2)



Şekil 4.10: Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun fenol adsorpsiyon deneyi sonuçlarının Langmuir'e uyarlanması (N=2)

Tüm bu grafiklerden elde edilen değerlerden hesaplanan Freundlich, Langmuir izoterm katsayıları ve R^2 değerleri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların Freundlich, Langmuir katsayıları

Adsorbant	Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		
	k_f	N	R^2	Q_0 (mg/g)	b (1/mg)	R^2
Ceviz Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon	2,03	1,47	0,977	156,25	$5,0 \times 10^{-3}$	0,991
A. Fıstığı Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon	1,21	1,33	0,976	116,28	$5,8 \times 10^{-3}$	0,987
Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon	1,00	1,19	0,983	294,12	$2,1 \times 10^{-3}$	0,997

R^2 değerlerine bakıldığında sonuçların Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. İzoterm sonuçları incelendiğinde fındık>ceviz>Antep fıstığı sıralamasına göre adsorplama kapasitesi gözlenmiştir.

4.5. Aktif Karbonların Ağartma Prosesindeki Etkinliği

4.5.1. Serbest Yağ Asitleri Tayini Sonuçları

Serbest yağ asitleri tayini sonuçları Tablo 4.5.'de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyonu Fındık kabuğundan 24s asitte bekletildikten sonra ve bekletilmeden 500^0C 'de 2 saat ısıtılarak elde edilen aktif karbon numuneleri (FA3, F3) sağlamıştır. Ham soya yağındaki serbest yağ asitlerinin yaklaşık % 56,20-56,37'sını adsorplamıştır. En düşük adsorpsiyonu ceviz ve Antep fıstığı kabuklarından asitte bekletilerek ve bekletilmeden doğrudan 300^0C 'de 2 saat ısıtılmak suretiyle elde edilen aktif karbon numuneleri (CA1, C1, AA1, A1) göstermiştir. Elde edilen tüm aktif karbonlar, serbest yağ asitleri adsorpsiyonunda, referans örnek Tonsil FF 210'dan istatistiksel olarak daha yüksek performans göstermişlerdir ($p<0,05$). Hammaddelerin serbest yağ asitleri adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların ham soya yağından serbest yağ asitleri adsorpsiyonu ile diğer kabuklarından elde edilen aktif karbonların serbest yağ asitleri adsorpsiyonu arasındaki fark istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$), ceviz ve Antep fıstığı kabuklarından elde edilenlerin serbest yağ asitleri adsorpsiyonu arasındaki fark ise önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$). Serbest yağ asitleri adsorpsiyonuna aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli ($p<0,05$), asitte bekletme etkisinin önemsiz olduğu

saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). İstatistiksel sonuçlar ve aktif karbonların serbest yağ asitleri adsorpsiyon değerleri incelendiğinde kabuk tipine göre fındık>ceviz=Antep fıstığı sıralaması gözlenmektedir.

Gnanasambandam ve diğ. (1998), karbonizasyon sıcaklığının soya kabuklarından elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerine etkilerini incelemişler ve karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbonların serbest yağ asitlerini adsorplama kabileyetinin arttığını belirtmişler, buna neden olarak sıcaklığın artmasıyla adsorbantların alkalinitesinin artmasını göstermişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklar, üretilen karbonun element kompozisyonunda değişikliğe sebep olmuş, sıcaklığın yükselmesiyle organik maddelerin parçalanmasından dolayı karbon örneklerinin bakır, mangan, kalsiyum, magnezyum ve potasyum içeriği, artmıştır. Bu elementlerin oksit ve hidroksitleri güçlü bir baz gibi davranarak serbest yağ asitleri adsorpsiyonunu arttırmıştır. Proctor ve diğ.'de (1997) karbonizasyon süresinin soya kabuğundan elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerine etkisini incelemişler, karbonizasyon süresinin artmasıyla serbest yağ asitlerinin adsorpsiyonunun arttığını saptamışlardır. Bunun da sebebinin aktif karbonun alkalinitesinin artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Hong ve diğ.'nin (2000), yaptığı çalışmada ise asitle muamelenin soya kabuğundan elde edilen aktif karbonun fiziksel yapısına, yüzey kimyasına ve adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiş, bu amaçla soya kabuğu karbonize edildikten sonra elde edilen aktif karbon hidroklorik ve fosforik asitle karıştırılmış yıkama işlemi uygulanarak kullanılmıştır. Asit muamelesi, karbon yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmiş; yüzeydeki fonksiyonel grupları arttırmış ve yüzeyi daha polar yapmıştır. Bu değişiklikler, karbonun adsorpsiyon özelliklerini değiştirmiştir. Asitle muamele, karbon yüzey pH'sını azaltmış ve karbon yüzeyinde karboksilik asit gruplarını üretmiştir. Sonuç olarak asitle muamele edilmiş soya kabuğu karbonları muamele edilmemiş göre serbest yağ asitleri adsorpsiyonunu azaltmıştır.

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının titrasyon sonuçları incelendiğinde aktivasyon sıcaklığının artışı ile aktif karbon yüzeyindeki karboksilik grup ve toplam asitlik miktarı azalmaktadır. Sıcaklığın artışı ile serbest yağ asitlerinin adsorpsiyonun artışı, kaynaklarda belirtildiği gibi yüzey asitliğinin azalması ile açıklanabilir.

Omar ve diğ. (2003) çeşitli tohumların kabuklarından karbonizasyon, asit aktivasyon ve buhar aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon elde etmişler ve bu karbonların referans örnek olarak seçilen iki ağartma kiline karşı, ham soya yağının ağartılma prosesindeki etkinliğini incelemişlerdir. Asitle aktive edilen kabukların ham yağdaki serbest yağ asitlerini adsorplama kapasitelerinin diğer yöntemlerle elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Asitle aktive edilen kabuklar diğer yöntemlere göre daha yüksek yüzey alana sahiptir.

Sonuç olarak, literatürdeki çalışmalar aktivasyon sıcaklığının artışının aktif karbonların yüzey alanını arttırdığını ve aktif karbon yüzeyinin toplam asitliğini azalttığını belirtmektedir. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş, aktivasyon sıcaklığı artışı ile aktif karbonların yüzey alanının bir göstergesi olan iyot sayısı değerleri artmış ve aktif karbonların yüzeylerindeki toplam asitlik azalmıştır. Buna paralel olarak herbir kabukdan elde edilen aktif karbonların, ham soya yağından serbest yağ asitleri adsorpsiyonu artmıştır.

Tablo 4.5: Ceviz, Antep fıstığı, fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonların ham soya yağının ağartma prosesindeki etkinliği

Adsorbant Tipi	Ağartma özelliği			
	% Adsorplanan serbest yağ asitleri	% Adsorplanan peroksit	% Adsorplanan fosfolipid	% Ağartabilme
Tonsil FF 210	24,55±0,01a	68,57±0,04a	99,15±0,01a	53,50±0,86a
C1	31,44±0,21b	92,93±0,08b	99,69±0,01b	43,60±0,74b
C2	37,91±0,78c	87,87±0,13c	99,76±0,01c	55,70±0,43a
C3	43,68±0,11d	83,96±0,05d	99,84±0,01d	64,60±1,13c
CA1	31,28±0,49b	91,27±0,09b	99,59±0,01b	46,50±1,96b
CA2	37,45±0,45c	88,80±0,05c	99,83±0,01c	56,70±0,43a
CA3	50,37±0,61d	83,95±0,05d	99,83±0,00d	62,60±0,43c
A1	31,18±0,44b	85,05±0,05e	98,05±0,01e	24,30±3,40d
A2	37,17±0,11c	82,80±0,06f	98,75±0,01f	33,40±0,43e
A3	43,48±0,01d	78,17±0,13g	99,54±0,01g	62,60±0,43f
AA1	30,94±0,17b	84,42±0,19e	97,90±0,01e	8,70±1,49d
AA2	37,53±0,32c	82,78±0,03f	98,71±0,01f	35,10±1,13e
AA3	43,83±0,41d	79,01±0,11g	99,49±0,01g	47,80±0,43f
F1	37,25±0,10e	94,23±0,05e	99,71±0,01b	48,00±0,74b
F2	50,44±0,54f	74,92±0,11f	99,73±0,00c	52,70±1,13a
F3	56,20±0,03g	70,74±0,04g	99,84±0,01d	62,10±0,74c
FA1	37,25±0,05e	91,33±0,07e	99,73±0,00b	49,30±1,13b
FA2	49,73±0,23f	75,99±0,10f	99,71±0,01c	59,40±0,43a
FA3	56,37±0,37g	73,54±0,02g	99,82±0,00d	63,40±0,43c

* Ham Soya Yağının Serbest Yağ Asitleri % = % 0,79

* Ham Soya Yağının Peroksit Sayısı = 6,82 meq/kg

* Ham Soya Yağının Fosfolipid Miktarı = 323,80 ppm

* Ham Soya Yağının Rengi = 13,40

4.5.2. Peroksit Sayısı Tayini Sonuçları

Peroksit sayısı tayini sonuçları Tablo 4.5.'de verilmiştir. En yüksek peroksit adsorpsiyonunu gösteren numune, fındık kabuğundan 300⁰C'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbondur (F1). En düşük adsorpsiyonu ise fındık kabuğundan 500⁰C'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbon (F3) göstermiştir. Genel olarak fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonlar ceviz ve Antep fıstığından elde edilenlere göre daha düşük peroksit adsorpsiyonuna sahiptir.

Tüm aktif karbonlar, ham soya yağından peroksit adsorpsiyonunda, referans örnek Tonsil FF 210'dan istatistiksel olarak daha yüksek performans göstermişlerdir ($p<0,05$). Hammaddelerin peroksit adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların ham soya yağından peroksit adsorpsiyonu ile fındık ve Antep fıstığı kabuklarından elde edilen aktif karbonların peroksit adsorpsiyonu arasındaki fark istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$), fındık ve Antep fıstığı kabuklarından elde edilenlerin peroksit adsorpsiyonu arasındaki fark ise önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$). Peroksit adsorpsiyonuna aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli ($p<0,05$), asitte bekletme etkisinin önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

Aktif karbonların ham soya yağından peroksit adsorpsiyonu aktivasyon sıcaklığının artışı ile kademeli olarak azalmıştır. Gnanasambandam ve diğ. (1998), soya kabuklarından değişik karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbonlar elde etmişler, karbonizasyon sıcaklığının artışı ile aktif karbonun peroksit komponentini adsorplama kabiliyetinin arttığını belirtmişlerdir. Ancak Boki ve diğ. (1991), 23 adet ticari aktif karbon seçerek bu aktif karbonların peroksit adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aktif karbonların yüzey alanları ve yüzeyindeki asidik grupların peroksit adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini değerlendirmişler, sonuç olarak asitliğin peroksit adsorpsiyonunda daha etkili olduğunu, yüzey asitliği fazla olan aktif karbonların daha fazla peroksit adsorpladığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Boki ve diğ.'nin (1991) sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Aktivasyon sıcaklığının artışı ile yüzey asitliği azalmakta ve peroksit adsorpsiyonu düşmektedir.

4.5.3. Fosfolipid Tayini Sonuçları

Fosfolipid tayini sonuçları Tablo 4.5.'de verilmiştir. En yüksek fosfolipid adsorpsiyonunu ceviz ve fındık kabuklarından asitte bekletilerek ve bekletilmeden doğrudan 500°C 'de 2 saat yakılarak elde edilen aktif karbonlar (CA3, C3, FA3, F3) göstermiştir. Ceviz ve fındık kabuğundan elde edilen tüm aktif karbonlar ile Antep fıstığı kabuğundan asitte bekletilerek ve bekletilmeden 500°C 'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar (AA3, A3) fosfolipid adsorpsiyonunda, referans örnek Tonsil FF 210'dan istatistiksel olarak daha yüksek performans göstermişlerdir

($p<0,05$). Antep fıstığı kabuğundan asitte bekletilerek ve bekletilmeden 300°C ve 400°C 'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar (AA1, A1, AA2, A2) ise referans örnekden istatistiksel olarak daha düşük fosfolipid adsorpsiyonu göstermişlerdir. Antep fıstığı kabuklarından elde edilen aktif karbonların ham soya yağından fosfolipid adsorpsiyonu ile diğer kabuklardan elde edilen aktif karbonların fosfolipid adsorpsiyonu arasındaki fark istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$), ceviz ve fındık kabuğundan elde edilenlerin fosfolipid adsorpsiyonu arasındaki fark ise önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$). Aktif karbonların ham soya yağından fosfolipid adsorplama kapasitesine aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli ($p<0,05$), asitte bekletme süresinin önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0,05$). Kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). İstatistiksel sonuçlar ve aktif karbonların fosfolipid adsorpsiyon değerleri incelendiğinde kabuk tipine göre fındık=ceviz>Antep fıstığı sıralaması belirlenmektedir.

Gnanasambandam ve diğ. (1998), soya kabuklarından değişik karbonizasyon sıcaklıklarında (300°C , 400°C , 500°C , 700°C) elde edilen aktif karbonları ham soya yağının ağartılma prosesinde kullanmışlar, 400°C 'de elde edilen aktif karbonun ham soya yağında bulunan fosfolipidin önemli miktarını adsorpladığını ancak daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların, fosfolipid adsorpsiyonunda önemli bir gelişmeye neden olmadığını saptamışlardır. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. 300°C 'de elde edilen bütün aktif karbonlar fosfolipidin büyük miktarını (% 99) adsorplamıştır. Antep fıstığından elde edilen aktif karbonlar diğer kabuklardan elde edilen aktif karbonlara göre daha düşük iyot sayısına sahip olmalarına rağmen fosfolipid adsorpsiyonunda yüksek performans göstermişlerdir. Bunun sebebi de aktif karbonun yüzey kimyasıyla açıklanabilmektedir. Omar ve diğ. (2003), çeşitli tohumların kabuklarından karbonizasyon, asit aktivasyon ve buhar aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon elde etmişler ve bunların ham soya yağındaki fosfolipid komponentini adsorplama kapasitesini incelemişlerdir. Asitle aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların diğer yöntemlere göre daha yüksek fosfolipid adsorpsiyonu gösterdiğini ve bunun sebebini de aktif karbonun yüzeyinde oluşan asidik gruplardan kaynaklandığını bildirmişlerdir. Ayrıca asitle aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların, yüzey alanları ile fosfolipid adsorpsiyonu arasında bir ilişki kurulamamış, düşük yüzey alanına sahip aktif karbonun yüksek

yüzey alanlı aktif karbon kadar fosfolipid komponenti adsorpladığını saptamışlardır. Hong ve diğ.'de (2000) asitle muamelenin soya kabuğundan elde edilen aktif karbonun fiziksel yapısına, yüzey kimyasına ve adsorpsiyon performansına etkisini incelemişler ve asitlendirilen karbonların fosfolipid komponenti için etkili bir adsorbant olduğunu saptamışlardır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar belirtilen kaynak çalışmalardaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

4.5.4. Aktif Karbonların Ham Soya Yağını Ağartabilme Performansları

Elde edilen aktif karbonlarla ve referans örnek Tonsil FF 210 ile aynı koşullarda ağartılan ham soya yağı örneklerinin renk tayini sonuçları Tablo 4.5.'de verilmiştir. Ağartabilme %'si, ham soya yağının ağartılması sırasında kullanılan karbon örneklerinin etkinliğini gösteren bir kriterdir (Omar ve diğ., 2003). Ham soya yağının ağartılmasında en yüksek performans gösteren aktif karbonun ceviz kabuğundan 500⁰C'de 2 saat aktivasyonla elde edilen örnek (C3) olduğu saptanmıştır. Renk maddelerinin yaklaşık olarak % 65'ini adsorplamıştır. İyot sayısı analiz sonuçlarına bakıldığında, aynı aktif karbon en yüksek iyot sayısı değerine sahiptir. Referans örnek Tonsil FF 210'un % ağartabilme değeri ise yaklaşık olarak % 54 bulunmuştur. Ceviz kabuğundan asitte bekletilerek ve bekletilmeden 400⁰C'de 2 saat aktivasyonla ve fındık kabuğundan doğrudan 400⁰C'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar (CA2, C2, F2) hariç, diğer tüm aktif karbonlar ham soya yağının ağartılma prosesindeki performansı referans örnek Tonsil FF 210'dan istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Ceviz ve fındık kabuklarından asitte bekletilerek ve bekletilmeden 500⁰C'de 2 saat aktivasyonla, ve Antep fıstığı kabuğundan asitte bekletilmeden 500⁰C'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar (CA3, C3, FA3, F3, A3), ham soya yağının ağartılmasında istatistiksel olarak referans örnek Tonsil FF 210'dan daha yüksek performans göstermişlerdir.

Hammaddelerin etkisi incelendiğinde, Antep fıstığı kabuklarından elde edilen aktif karbonların ham soya yağının ağartma performansları ile diğer kabuklardan elde edilen aktif karbonların ağartma performansları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$), ceviz ve fındık kabuğundan elde edilenlerin ağartma performansları arasındaki fark ise önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$).

Aktif karbonların ham soya yağının ağartabilme performansına aktivasyon sıcaklığı etkisinin önemli ($p<0,05$), Asitte bekletme etkisinin önemsiz olduğu saptanmıştır

($p>0,05$). Kabuk tipi ile asitte bekletme süresi ve kabuk tipi ile aktivasyon sıcaklığı arasındaki etkileşimin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

Omar ve diğ. (2003), çeşitli tarımsal kaynaklı atıklardan (pamuk çekirdeği, yarfısığı kabuğu, soya fasulyesi kabuğu, ayçekirdeği kabuğu, fasulye çekirdeği, bakla kabuğu) karbonizasyon, N_2 gazı ortamında fiziksel (buhar) aktivasyon ve kimyasal (asit) aktivasyon yöntemleriyle aktif karbonlar elde etmişlerdir. Asit aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların daha geniş yüzey alanlı, yüksek gözenek hacmine sahip olduğunu ve bu özelliklerin aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini arttırdığını saptamışlardır. Asitle aktive edilerek elde edilen karbonların ham soya yağının ağartılmasında daha yüksek performans gösterdiğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, asitte bekletilmeden 500^0C 'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbon hariç Antep fıstığı kabuklarından elde edilen bütün aktif karbonlar ham soya yağını ağartmada Tonsil FF 210'dan daha düşük performans göstermişlerdir. Bu aktif karbonların ağartmadaki düşük performansın düşük iyot sayısına sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Antep fıstığı kabuğundan 500^0C 'de 2 saat aktivasyonla elde edilen aktif karbonunun (A3) ağartmadaki performansı yaklaşık olarak % 63'dür. İyot sayısı değerleri incelendiğinde, ham soya yağını ağartmada daha yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon numunelerinden daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Bu da aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin sadece yüzey alanına bağlı olmadığını, gözenek yapısının da etkili olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon için, aktif karbonun yüzey alan değeri kadar gözenek yapısı da önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan maddelerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür (Üçer Özaşık, 2002).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, gıda fabrikasyon atığı olarak değerlendirilen ceviz, Antep fıstığı ve fındık kabuklarından; H_3PO_4 ile hava atmosferi ortamında farklı aktivasyon koşullarında ve sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların, adsorpsiyon özellikleri ve ham soya yağının ağartılma prosesindeki etkinlikleri incelenmiştir.

Ceviz kabuğundan 500^0C 'de 2 saat aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun (C3) en yüksek iyot sayısına, fenol adsorpsiyon değerine ve ham soya yağının ağartabilme kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonların da yüksek iyot sayısına ve ham soya yağının ağartma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Antep fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların iyot sayısı değerleri ve fenol adsorpsiyon sonuçları ile ham soya yağının ağartma sonuçları incelendiğinde diğer kabuklardan elde edilen aktif karbonlara göre düşük kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Hava atmosferinde kimyasal aktivasyon uygulamasının aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği aksine geliştirdiği saptanmıştır. Böylelikle düşük sıcaklıklarda ve basit proses koşullarında iyot sayısı yüksek ve yüksek adsorpsiyon özellikli aktif karbonlar elde edilebileceği saptanmıştır.

Çalışmada elde edilen aktif karbonların boya maddelerini, metal iyonlarını vb. adsorplama özelliklerinin saptanması, incelenen kabuklar için fosforik asit konsantrasyonu, katı: asit oranı, asitte bekletme süresi ve sıcaklığı değiştirilerek amaca uygun aktif karbon üretim koşullarının belirlenmesi, asit aktivasyonu işleminin fizibilitesinin hesaplanması, yöntemin diğer tarımsal atıklara da uygulanarak, sebze, meyve, hububat ve diğer yağlı tohumların işleme artıklarından aktif karbon kaynağı olarak yararlanma olanağının araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Anon**, 2004a. World Pistachio Situation&Outlook,
<http://www.fas.usda.gov/http/horticulture/nuts.html>
- Anon**, 2004b. World Walnut Situation&Outlook
<http://www.fas.usda.gov/http/horticulture/nuts.html>
- Anon**, 2004c. World Hazelnut Situation&Outlook,
<http://www.fas.usda.gov/http/horticulture/nuts.html>
- AOCS**. 1989. Official Method, Ca 5a-40, Free fatty acids, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, Illinois U.S.A.
- AOCS**. 1990. Official Method, Ca 19-86, Phospholipids in vegetable oils nephelometric method, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, Illinois U.S.A.
- AOCS** 2002. Official Method, Cc 13e-92, Color lovibond method using color glasses calibrated in accordance with the lovibond tintometer color scale, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, Illinois U.S.A.
- AOCS** 2003. Official Method, Cd 8-53, Peroxide value acetic acid-chloroform method, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, Illinois U.S.A.
- ASTM** 1990. Standard Test Methods, D 4607-86, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon,
<http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/index.shtml?E+mystore>
- Attia, A.A., Girgis, B.S. ve Khedr, S.A.**, 2003. Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H₃PO₄ in the removal dyes and phenolics, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 611-619.
- Aygün, A.**, 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bevlă, F.R., Rico, D.P. ve Gomis, A.F.M.**, 1984. Activated carbon from almond shells. Chemical Activation. 1. Activating reagent selection and variables influence, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 266-269.
- Boki, K., Wada, T. ve Ohno, S.**, 1991. Effects of filtration through activated carbons on peroxide, thiobarbituric acid and carbonyl values of autoxidized soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, No. 8, 561-565.
- Clark, R.M. ve Clark, D.A.** 1995. Drinking Water Quality Management, TPC, Inc., U.S.A.

- Cox, M., El-Shafey, El., Pichugin, A.A. ve Appleton, Q.,** 1999. Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1019-1029.
- Çam, G.,** 1999. Fosforik asitle aktifleştirilen şeker pancarı küspesinden aktif karbon elde edilmesi, karakterizasyonu ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Çiçek, İ.,** 1998. Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- De Zuane, J.,** 1997. Handbook of Drinking Water Quality, John Wiley&Sons, INC., Canada.
- Drinan, J.E. ve Whiting, N.E.,** 2001. Water&Wastewater Treatment, CRC Press, U.S.A
- Edward, B.A.,** 1979. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 2, John Wiley&Sons, Inc, Canada.
- Erickson, D.R., Pryde, E.H., Brekke, O.L., Mounts, T.L. ve Falb, R.A.,** 1980. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, AOCS Press, Champaign, Illinois.
- Figueiredo, J.L. ve Moulijn, J.A.,** 1986. Carbon and Coal Gasification Science and Technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers.
- Girgis, B.S., Yunis, S.S. ve Soliman, A.M.,** 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, 57, 164-172.
- Gnanasambandam, R. ve Proctor, A.,** 1997. Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, No. 6, 685-692.
- Gnanasambandam, R., Mathias, M. ve Proctor, A.,** 1998. Structure and performance of soy hull carbon adsorbents as affected by pyrolysis temperature, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, No. 5, 615-621.
- Gray, N.F.,** 1994. Drinking Water Quality Problems and Solutions, John Wiley&Sons, England.
- Gunstone, F.D.,** 2002. Vegetable Oils in Food Technology, CRC Press, U.S.A.
- Gunstone, F.D.,** 2004. The Chemistry of Oils and Fats Sources, Composition, Properties and Uses, CRC Press, U.S.A.
- Hamm, W. ve Hamilton, R.J.,** 1999. Edible Oil Processing, CRC Pres U.S.A.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. ve Muroyama, F.N.A.,** 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , *Carbon*, 40, 2381-2386.
- Hoffmann, G.,** 1989. The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products, Academic Pres, London.

- Hong, Y., Proctor, A. ve Shultz, J.,** 2000. Acid-treated soy hull carbon structure and adsorption performance, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, No. 7, 785-790.
- Hu, Z. ve Vansant, E.F.,** 1995. Synthesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, *Microporous Materials*, 3, 603-612.
- Ilgar, G.,** 2001. Kömür esaslı aktif karbon üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim, J., Sohn, M., Kim, D., Sohn, S. ve Kwon, Y.,** 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion, *Journal of Hazardous Materials*, 85, 301-315.
- Kinoshita, K.,** 1988. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley&Sons, Inc., U.S.A.
- Kirubakaran, C., Kroshnaiah, K. ve Seshadri, S.K.,** 1991. Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in a fluidized bed reaktor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2411-2416.
- Küçükgül, E.Y.,** 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, Sayı: 3, 41-56.
- Lawson, H.,** 1995. Food Oils and Fats Technology, Utilization and Nutrition, ITP Inc., U.S.A.
- Marsh, H, Heintz, E.A. ve Rodriguez-Reinoso, F.,** 1997. Introduction to Carbon Technologies, Universidad de Alicante, Scretariado de Publicaciones.
- Marsh, H. ve Rodriguez-Reinoso, F.,** 2000. Sciences of Carbon Materials, Universidad de Alicante, Scretariado de Publicaciones.
- Müler, R.H. ve Mehnert, W.,** 1997. Particle and Surface Characterization Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M.,** 1992. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- Omar, S., Gırgıs, B. ve Taha, F.,** 2003. Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils, *Food Research International*, 36, 11-17.
- Orbak, İ.,** 2002. Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Proctor, A. ve Gnanasambandam, R.,** 1997. Soy hull carbon as adsorbents of crude soy oil components:effect of carbonization time, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, No. 12, 1549-1552.
- Proctor, A. ve Harris, C.D.,** 1996. Soy hull carbon as an adsorbent of minor crude soy oil components, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, No. 4, 527-529.
- Teng, H., Yeh, T. ve Hsu, L.,** 1998. Preparation of activated carbon from bituminous with phosphoric acid activation, *Carbon*, 36, 1387-1395.

- Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M.**, 1997. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds, *Carbon*, 35, 1407-1414.
- Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M.**, 1998. Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation:process optimization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 255-263.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H. ve Mc Aloon, A.**, 1999. Surface functional groups on acid activated nutshell carbons, *Carbon*, 37, 1207-1214.
- TS-3074**, 2001. Kabuklu fındık, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- TS-6879**, 1989. Aktif kömür-toplam kül tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- Üçer Özaşık, A.**, 2002. Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanık asitin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yang, T. ve Lua, A.C.**, 2004. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nutshell, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 594-601.
- Yazıcı, F., Hurşit, A.K., Dervişoğlu, M., ve Temiz, H.**, 2000. Soya Gıda Olarak Kullanımı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Samsun.
- Youssef, A.M., Radwan, N.R.E., Abdel-Gawad, I. ve Singer, G.A.A.**, 2005. Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 252, 143-151.

EKLER

EK A

Tablo A.1: Üretilen aktif karbonların iyot sayısı sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi (A)	1130563	2	565281	103,79	0,000
Asitte bekletme (B)	17749	1	17749	3,26	0,077
A. sıcaklığı (C)	637700	2	318850	58,54	0,000
A*B	28978	2	14489	2,66	
A*C	10045	4	25112	4,61	
B*C	77788	2	38894	7,14	
A*B*C	52484	4	13121	2,41	
Hata	261430	48	5446		
Toplam	2047442	53			

Tablo A.2: Üretilen aktif karbonlarının yüzeylerinin toplam asitliğinin varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	0,79	2	0,39	8,63	0,001
Asitte bekletme	0,05	1	0,05	1,17	0,287
A. sıcaklığı	2,05	2	1,03	22,33	0,000
A*B	0,12	2	0,06	1,26	
A*C	0,73	4	0,18	3,98	
B*C	0,08	2	0,04	0,87	
A*B*C	0,05	4	0,01	0,27	
Hata	1,38	30	0,05		
Toplam	4,28	35			

Tablo A.3: Üretilen aktif karbonların fenol sayısı sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	1378,68	2	689,34	22,39	0,000
Asitte bekletme	4,31	1	4,31	0,14	0,710
A. sıcaklığı	1705,64	2	852,82	27,70	0,000
A*B	412,50	2	206,25	6,70	
A*C	183,43	4	45,86	1,49	
B*C	248,21	2	124,11	4,03	
A*B*C	559,39	4	139,85	4,54	
Hata	1477,69	48	30,79		
Toplam	4566,31	53			

Tablo A.4: Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların serbest yağ asitleri sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	1180,74	2	590,37	158,36	0,000
Asitte bekletme	6,00	1	6,00	1,61	0,211
A. sıcaklığı	2242,88	2	1121,44	300,82	0,000
A*B	12,42	2	6,21	1,66	
A*C	110,70	4	27,68	7,42	
B*C	20,19	2	10,09	2,71	
A*B*C	30,19	4	7,55	2,02	
Hata	178,94	48	3,73		
Toplam	3608,57	53			

Tablo A.5: Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların serbest yağ asitleri sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Adsorbant	4401,30	18	244,52	1883,98	0,000
Hata	4,93	38	0,13		
Toplam	4406,24	56			

Tablo A.6: Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların peroksit sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	629,04	2	314,52	26,78	0,000
Asitte bekletme	0,03	1	0,03	0,00	0,961
A. sıcaklığı	1261,10	2	630,55	53,69	0,000
A*B	0,86	2	0,43	0,04	
A*C	530,40	4	132,60	11,29	
B*C	22,06	2	11,03	0,94	
A*B*C	10,19	4	2,55	0,22	
Hata	563,76	48	11,75		
Toplam	2453,94	53			

Tablo A.7: Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların peroksit sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Adsorbant	3080,94	18	171,16	21772,58	0,000
Hata	0,29	38	0,01		
Toplam	3081,23	56			

Tablo A.8: Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların fosfolipid sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	12,39	2	6,19	75,41	0,000
Asitte bekletme	0,01	1	0,01	0,17	0,685
A. sıcaklığı	3,39	2	1,69	20,67	0,000
A*B	0,03	2	0,01	0,17	
A*C	3,90	4	0,97	11,85	
B*C	0,01	2	0,01	0,07	
A*B*C	0,01	4	0,00	0,03	
Hata	3,95	48	0,08		
Toplam	19,75	53			

Tablo A.9: Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların fosfolipid sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Adsorbant	19,95	18	1,11	17074,94	0,000
Hata	0,003	38	0,0001		
Toplam	19,95	56			

Tablo A.10: Üretilen aktif karbonlarla ağartılan yağların renk sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Kabuk tipi	4840,40	2	2420,20	62,82	0,000
Asitte bekletme	51,50	1	51,50	1,34	0,253
A. sıcaklığı	5100,00	2	2550,00	66,18	0,000
A*B	404,69	2	202,35	5,26	
A*C	1056,89	4	264,22	6,86	
B*C	179,28	2	89,64	2,33	
A*B*C	156,82	4	39,21	1,02	
Hata	1849,40	48	38,50		
Toplam	11841,30	53			

Tablo A.11: Üretilen aktif karbonlarla ve Tonsil FF 210 ile ağartılan yağların renk sonuçlarının varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama	F değeri	P değeri
Adsorbant	11854,17	18	658,56	469,38	0,000
Hata	53,32	38	1,40		
Toplam	11907,48	56			

ÖZGEÇMİŞ

Yasemin Dermanlı 1978 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini İcadiye İlkokulu, Orta ve Lise öğrenimini Üsküdar Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında girdiği İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimyagerlik bölümünden 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği programında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2003-2005 yılları arasında Güney 2M Dağıtım Paz. Tic. A.Ş. firmasında Satış Temsilcisi ve İkbal Gıda A.Ş. firmasında Satınalma Sorumlusu olarak görev yaptı.