

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

**MAGNEZYUM SİLİKA AEROJEL ÜRETİMİ,  
KARAKTERİZASYONU VE BERRAK ÜZÜM SUYU ÜRETİMİNDE  
DURULTMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**İlkay TURHAN KARA**

**DOKTORA TEZİ**

**Biyomühendislik Anabilim Dalı**

**Biyomühendislik Programı**

**Danışman**

**Prof. Dr. Sevil YÜCEL**

**Eş Danışman**

**Prof. Dr. Muhammet ARICI**

**Ağustos, 2020**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM SİLİKA AEROJEL ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE  
BERRAK ÜZÜM SUYU ÜRETİMİNDE DURULTMA PERFORMANSININ  
İNCELENMESİ**

İlkay TURHAN KARA tarafından hazırlanan tez çalışması 12.08.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevil YÜCEL  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

Prof. Dr. Muhammet ARICI  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Sevil YÜCEL, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALTUN, Üye

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Prof. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emrah Şefik ABAMOR, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Murat TOPUZOĞULLARI, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Sevil YÜCEL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Magnezyum Silika Aerojel Üretimi, Karakterizasyonu ve Berrak Üzüm Suyu Üretiminde Durultma Performansının İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İlkay TURHAN KARA

İmza



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2017-3139 numaralı projesi ile desteklenmiştir.





*Aileme  
ve  
dostlarıma*

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgisi, deneyimi ve hoşgörüsü ile bana yol gösteren, her türlü sorunu ilgi ve sabırla dinleyip çözümlerini esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Sevil YÜCEL'e sevgi ve saygı ile sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimi ile beni yönlendiren, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim eş danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Muhammet ARICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında katkı ve yardımlarını asla esirgemeyen tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN'e, Prof. Dr. Mehmet ALTUN'a ve zamansız aramızdan ayrılan Dr. Öğr. Üye. Zeynep AKDESTE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgisi, deneyimi ve güler yüzüyle desteğini hiç esirgemeyen Doç Dr. Yeşim Müge ŞAHİN'e sevgi ve saygı ile teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamızın hammaddesi olan üzüm suyunun temin edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Mehmet GÜLCÜ'ye ve Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite lisans eğitimimden bu yana bilgisi, ilgisi ve emeği ile bana yol göstererek güç veren, değerli hocalarım Prof. Dr. Zübeyde ÖNER'e, Prof. Dr. Aynur Gül KARAHAN ÇAKMAKÇI'ya ve Prof. Dr. Lütfü ÇAKMAKÇI'ya sevgi ve saygı ile teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca her türlü desteğini esirgemeyen İstanbul Arel Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan dostlarıma, Biyomühendislik Bölümü'nde bulunan arkadaşlarım Ecem Tiryaki'ye, Gökay Vardar'a, Burcu Karakuzu İkizler'e, Ali Can Özarslan'a, Deniz İsmik'e, Tülay Merve Temel'e, Cem Özel'e, Ceren Keçeciler'e, Batuhan Çevlik'e ve başta Yeliz Başaran Elalmış olmak üzere değerli hocalarıma, adları anılmamış olan ve emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında aldığım her kararda tükenmek bilmeyen hoşgörü, sabır ve sevgileri ile sonsuz desteklerini esirgemeyen hayatımın huzur ve mutluluk kaynağı sevgili babam Mehmet Ali TURHAN'a, sevgili annem Fatma TURHAN'a, canım abim Mustafa TURHAN'a ve sevgili eşim Yusuf KARA'ya sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

İlkay Turhan Kara

# İÇİNDEKİLER

|                                                        |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| <b>SİMGE LİSTESİ</b>                                   | <b>ix</b>    |
| <b>KISALTMA LİSTESİ</b>                                | <b>xi</b>    |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                   | <b>xi</b>    |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                   | <b>xiii</b>  |
| <b>ÖZET</b>                                            | <b>xvi</b>   |
| <b>ABSTRACT</b>                                        | <b>xviii</b> |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                         | <b>1</b>     |
| 1.1 Literatür Özeti.....                               | 1            |
| 1.2 Tezin Amacı.....                                   | 3            |
| 1.3 Hipotez.....                                       | 3            |
| <b>2 GÖZENEKLİ MALZEMELER</b>                          | <b>4</b>     |
| 2.1 Magnezyum Silikatlar .....                         | 4            |
| 2.2 Aerojel.....                                       | 8            |
| 2.2.1 Silika Aerojeller .....                          | 10           |
| 2.2.2 Silika Aerojellerin Fonksiyonelleştirilmesi..... | 16           |
| <b>3 ÜZÜM SUYU VE DURULTMA</b>                         | <b>22</b>    |
| 3.1 Üzüm Suyu ve Bileşimi.....                         | 23           |
| 3.2 Üzüm Suyunda Bulunan Bulanıklık Etmenleri.....     | 26           |
| 3.2.1 Pektik maddeler.....                             | 27           |
| 3.2.2 Proteinler .....                                 | 28           |
| 3.2.3 Polifenoller .....                               | 28           |
| 3.2.4 Protein-Polifenol kompleksi .....                | 29           |
| 3.2.5 Potasyum bitartarat (şarap taşı) .....           | 31           |

|                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.6 Ağır metaller.....                                                                                                                                                                                                              | 31        |
| 3.3 Durultma Uygulaması ve Durultma Yardımcı Maddeleri.....                                                                                                                                                                           | 31        |
| <b>4 KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ</b>                                                                                                                                                                                         | <b>39</b> |
| 4.1 Aerojel Optimizasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                                                                            | 39        |
| 4.2 Alternatif Durultma Ajanları ile Durultma ve Optimizasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                                       | 40        |
| <b>5 DENEYSEL ÇALIŞMA</b>                                                                                                                                                                                                             | <b>44</b> |
| 5.1 Hammadde.....                                                                                                                                                                                                                     | 44        |
| 5.2 Kimyasal Maddeler .....                                                                                                                                                                                                           | 45        |
| 5.3 Kullanılan Cihazlar .....                                                                                                                                                                                                         | 46        |
| 5.4 Metot.....                                                                                                                                                                                                                        | 48        |
| 5.4.1 Sodyum Silikat Çözeltisi Kullanılarak Magnezyum Silika Aerojel Üretimi .....                                                                                                                                                    | 49        |
| 5.4.2 Magnezyum Silika Aerojeli Üretim Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu .....                                                                                                                                       | 52        |
| 5.4.3 Mg Silika Aerojelin 3-(aminopropil)trioksisilan (APTES) ile Yüzey Modifikasyonu (Fonksiyonelleştirilmesi).....                                                                                                                  | 55        |
| 5.4.4 Sentezlenen ve Fonksiyonelleştirilen Mg Silika Aerojel Örneklerinin Karakterizasyonu.....                                                                                                                                       | 56        |
| 5.4.5 Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerojel ile Üzüm Suyunun Durultulması, Durultma Koşullarının Box-Behnken metodu ile Optimizasyonu ve Ticari Durultma Ajanlarıyla (Bentonit ve Jelatin) ile Performanslarının Kıyaslanması..... | 59        |
| 5.4.6 Berraklaştırılan Üzüm Sularının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....                                                                                                                                           | 62        |
| <b>6 SONUÇ VE ÖNERİLER</b>                                                                                                                                                                                                            | <b>67</b> |
| 6.1 Mg Silika Aerojel Üretiminin Box-Behnken Yöntemi ile Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                                                                                                                             | 67        |

|                                                                                                                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1.1 Ön Üretim Sonuçları (Mg Silika Aerojel Üretiminin Box-Behnken Optimizasyon Deneme Deseninin Oluşturulmasında Eleme Denemeleri ile Bağımsız Değişkenlerin (Faktörlerin) ve Seviyelerinin Belirlenmesi)..... | 67         |
| 6.1.2 Deneysel Tasarım ile Mg Silika Aerojel Üretiminin Optimizasyon Sonuçları .....                                                                                                                             | 71         |
| 6.1.3 Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojelin yüzey alanı özellikleri.....                                                                                                                                    | 85         |
| 6.1.4 N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....                                                                                                                                                       | 86         |
| 6.1.5 Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR) Spektrumları.....                                                                                                                                         | 88         |
| 6.1.6 Yoğunluk ve Gözeneklilik değerleri.....                                                                                                                                                                    | 91         |
| 6.1.7 SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....                                                                                                                                                              | 92         |
| 6.1.8 ICP-OES ölçümü sonuçları .....                                                                                                                                                                             | 99         |
| 6.1.9 Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojellerin amin grubu miktarı (asit-baz geri titrasyon analizi sonuçları) .....                                                                                         | 99         |
| 6.1.10 Zeta potansiyel ölçümü sonuçları.....                                                                                                                                                                     | 100        |
| 6.2 APTES ile Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerojel ile Üzüm Suyu Durultulmasının Box-Behnken Yöntemi ile Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                                                    | 101        |
| 6.2.1 APTES ile Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerojellerin Üzüm Suyunda Durultma Ön Denemeleri.....                                                                                                           | 101        |
| 6.2.2 Deneysel Tasarım ile Üzüm Suyu Durultulmasının İncelenmesi .....                                                                                                                                           | 104        |
| <b>KAYNAKÇA</b>                                                                                                                                                                                                  | <b>153</b> |
| <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>                                                                                                                                                                                 | <b>169</b> |

## SİMGE LİSTESİ

---

|              |                             |
|--------------|-----------------------------|
| Da           | Dalton                      |
| rpm          | Devir/Dakika                |
| $\rho$ s     | Gerçek Yoğunluk             |
| g            | Gram                        |
| V            | Hacim                       |
| hL           | Hektolitre                  |
| kDa          | Kilodalton                  |
| L            | Litre                       |
| m            | Metre                       |
| $\mu$ g      | Mikrogram                   |
| $\mu$ l      | Mikrolitre                  |
| mg           | Miligram                    |
| ml           | Mililitre                   |
| mM           | Milimolar                   |
| mV           | Milivolt                    |
| ppm          | Milyonda Bir                |
| $\epsilon$   | Molar absorpsiyon katsayısı |
| mW           | Moleküler ağırlık           |
| nm           | Nanometre                   |
| $^{\circ}$ C | Santigrat Derece            |
| cm           | Santimetre                  |
| $\rho$       | Sıkıştırılmış Yoğunluk      |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|         |                                                             |
|---------|-------------------------------------------------------------|
| ANOVA   | Varyans analizi (Analysis Of Variance)                      |
| APTES   | 3-aminopropil)trietoksisilan                                |
| BET     | Brunauer-Emmett-Teller                                      |
| BJH     | Barrett-Joiner-Halenda                                      |
| EDS     | Enerji Dağılım Spektroskopisi                               |
| EFSA    | Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi                             |
| FTIR    | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infrared)   |
| HCl     | Hidroklorik asit                                            |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi       |
| JECFA   | Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi                         |
| Mg      | Magnezyum                                                   |
| NaOH    | Sodyum hidroksit                                            |
| NTU     | Nefelometre Birimi                                          |
| RSM     | Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Method)          |
| SEM     | Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) |
| TEOS    | Tetraetil ortosilikat                                       |
| TMOS    | Tetrametilortosilikat                                       |
| UV      | Ultraviyole                                                 |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                                                                                                                                 |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | Magnezyum silikat yüzey yapısı [5] .....                                                                                                                                                                        | 6  |
| Şekil 2.2  | Aerajellerin kompozisyonlarına göre sınıflandırılması [28].....                                                                                                                                                 | 10 |
| Şekil 5.1  | Araştırmada materyal olarak kullanılan pastörize üzüm suyu.....                                                                                                                                                 | 45 |
| Şekil 5.2  | Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Mg silika aerajellerin görüntüleri.....                                                                                                                                         | 50 |
| Şekil 5.3  | Mg silika aerajellerin APTES ile modifikasyonu.....                                                                                                                                                             | 56 |
| Şekil 5.4  | Çalkalamalı inkübatörde durultma sırasında ve durultmadan sonra üzüm suyunun görüntüleri .....                                                                                                                  | 60 |
| Şekil 5.5  | Gallik Asit Kalibrasyon Grafiği .....                                                                                                                                                                           | 64 |
| Şekil 6.1  | Si/Mg Oranının BET yüzey alanı üzerine etkisi (Yaşlandırma sıcaklığı, 50 °C; Yaşlandırma Süresi 18 saat) .....                                                                                                  | 68 |
| Şekil 6.2  | Yaşlandırma sıcaklığının (°C) BET yüzey alanı üzerindeki etkisi (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Süresi 18 saat) .....                                                                                        | 69 |
| Şekil 6.3  | Yaşlandırma süresinin (saat) BET yüzey alanı üzerindeki etkisi (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Sıcaklığı 50 °C).....                                                                                         | 70 |
| Şekil 6.4  | Mg silika aerajellere ait a: BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g), b: BJH gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) ve c: BJH gözenek çapı (nm) deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması.....                    | 74 |
| Şekil 6.5  | Mg silika aerajel BET yüzey alanına (m <sup>2</sup> /g) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi ..... | 81 |
| Şekil 6.6  | Mg silika aerajel BJH por hacmine (cm <sup>3</sup> /g) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi .....  | 82 |
| Şekil 6.7  | Mg silika aerajel BJH por çapına (nm) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi .....                   | 83 |
| Şekil 6.8  | Değişkenlerin pertürbasyon grafikleri (a) BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) (b) BJH por hacmi (cm <sup>3</sup> /g) (c) BJH por çapı (nm).....                                                                 | 84 |
| Şekil 6.9  | Mg silika aerajellerin N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....                                                                                                                                     | 86 |
| Şekil 6.10 | Box Behnken deneme deseninde yer alan Mg silika aerajellerin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                            | 88 |
| Şekil 6.11 | Sadece toluen içerisinde reaksiyona sokulan ve farklı yüzdelerde APTES ile fonksiyonelleştirilen Mg silika aerajellerin FT-IR spektrumları.....                                                                 | 90 |
| Şekil 6.12 | Box-Behnken deneme deseninde üretilen magnezyum silika aerajel örneklerinin SEM görüntüleri .....                                                                                                               | 93 |
| Şekil 6.13 | Optimum magnezyum silika aerajel örneğinin (doğrulama örneği) SEM görüntüleri.....                                                                                                                              | 96 |
| Şekil 6.14 | Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerajel örneğinin SEM görüntüleri.....                                                                                                                                  | 97 |
| Şekil 6.15 | Optimum magnezyum silika aerajel örneğinin (doğrulama örneği) EDS analiz sonuçları.....                                                                                                                         | 98 |
| Şekil 6.16 | Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerajel örneğinin EDS analiz sonuçları .....                                                                                                                            | 99 |



|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 6.17</b> | Farklı Si/Mg Mol Oranı ile üretilen aerogellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi .....                                                                                                                                                                              | 102 |
| <b>Şekil 6.18</b> | Farklı yaşlandırma sıcaklığı (°C) ile üretilen aerogellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi .....                                                                                                                                                                   | 103 |
| <b>Şekil 6.19</b> | Farklı yaşlandırma süresi (sa) ile üretilen aerogellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi .....                                                                                                                                                                      | 103 |
| <b>Şekil 6.20</b> | Aerogel ile üzüm suyu berraklaştırılması sonrası elde edilen deneysel ve model yanıtlarının karşılaştırılması; a: Bulanıklık, b: pH, c: Asitlik (g/L), d: TMA (mg/L), e: TFBM (mg/L), f: Renk Yoğunluğu (Abs), g: Polimerik renk (Abs), h: Polimerik Renk Oranı L* değeri, i: a* değeri, j: b* değeri ..... | 113 |
| <b>Şekil 6.21</b> | Üzüm suyu bulanıklık düzeyine (NTU) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                | 129 |
| <b>Şekil 6.22</b> | Üzüm suyu pH 'sına parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                                 | 131 |
| <b>Şekil 6.23</b> | Üzüm suyu asitlik düzeyine (g/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                   | 131 |
| <b>Şekil 6.24</b> | Üzüm suyu TMA (mg/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                               | 132 |
| <b>Şekil 6.25</b> | Üzüm suyu TFBM (mg/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                              | 135 |
| <b>Şekil 6.26</b> | Üzüm suyu renk yoğunluğu (Abs) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                     | 137 |
| <b>Şekil 6.27</b> | Üzüm suyu polimerik renk (Abs) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                     | 138 |
| <b>Şekil 6.28</b> | Üzüm suyu polimerik renk oranı (%) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                 | 139 |
| <b>Şekil 6.29</b> | Üzüm suyu L* değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                                | 141 |
| <b>Şekil 6.30</b> | Üzüm suyu a* değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                                | 141 |
| <b>Şekil 6.31</b> | Üzüm suyu b* değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                                | 142 |
| <b>Şekil 6.32</b> | Üzüm suyu yanıtlarını etkileyen tüm değişkenlerin pertürbasyon grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                             | 142 |

## TABLO LİSTESİ

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b>  | Başlatıcı olarak sodyum silikat kullanılan silika aerojel sentezinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....                                                                                                                                                | 12 |
| <b>Tablo 2.2</b>  | APTES bağlı hibrit molekülün oluşum basamakları.....                                                                                                                                                                                                            | 19 |
| <b>Tablo 3.1</b>  | Üzüm Suyunun Genel Bileşimi [79].....                                                                                                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Tablo 3.2</b>  | Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri [7], [95], [103] .....                                                                                                                                                                                     | 33 |
| <b>Tablo 5.1</b>  | Araştırmada materyal olarak kullanılan üzüm çeşidinin bazı özellikleri [140].....                                                                                                                                                                               | 44 |
| <b>Tablo 5.2</b>  | Magnezyum silika aerojel üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler ve markaları .....                                                                                                                                                                           | 45 |
| <b>Tablo 5.3</b>  | Üzüm suyu durultma deneylerinde kullanılan kimyasal malzemeler ve markaları .....                                                                                                                                                                               | 46 |
| <b>Tablo 5.4</b>  | Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....                                                                                                                                                                                                                    | 46 |
| <b>Tablo 5.5</b>  | Deneysel Akış Şeması .....                                                                                                                                                                                                                                      | 48 |
| <b>Tablo 5.6</b>  | Mg silika aerojel üretiminde Box-Behnken tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için kodlanan seviyeler .....                                                                                                                            | 53 |
| <b>Tablo 5.7</b>  | Mg silika aerojel üretiminde Box-Behnken deney tasarımında belirlenen deney tasarım noktaları .....                                                                                                                                                             | 54 |
| <b>Tablo 5.8</b>  | Silika yüzeyinin amin modifikasyonunda kullanılan silika aerojel:APTES ve yüzde APTES değerleri.....                                                                                                                                                            | 56 |
| <b>Tablo 5.9</b>  | Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile üzüm suyunun berraklaştırılması amacıyla Box-Behnken tasarımında kullanılan faktörler ve seviyeleri .....                                                                                                          | 61 |
| <b>Tablo 5.10</b> | Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktaları .....                                                                                                               | 62 |
| <b>Tablo 6.1</b>  | Mg silika aerojel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanlarının, BJH gözenek boyutlarının ve BJH gözenek hacimlerinin, Si/Mg mol oranına göre değişimleri (Yaşlandırma sıcaklığı, 50 °C; Yaşlandırma Süresi 18 saat) ..... | 67 |
| <b>Tablo 6.2</b>  | Mg silika aerojel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanlarının, BJH gözenek boyutlarının ve BJH gözenek hacimlerinin, yaşlandırma sıcaklığına göre değişimleri (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Süresi 18 saat) .....   | 69 |
| <b>Tablo 6.3</b>  | Mg silika aerojel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanlarının, gözenek boyutlarının ve gözenek hacimlerinin, yaşlandırma süresine göre değişimleri (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Sıcaklığı 50 °C).....              | 70 |
| <b>Tablo 6.4</b>  | Mg silika aerojel numunelerine ait BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi, BJH gözenek çapı deneysel verilerinin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi .....                                     | 72 |
| <b>Tablo 6.5</b>  | Mg silika aerjellerin BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri.....                                                                                                                       | 73 |

|                   |                                                                                                                                                                      |     |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 6.6</b>  | Mg silika aerogelin BET yüzey alanı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                            | 77  |
| <b>Tablo 6.7</b>  | Mg silika aerogelin BJH por hacmi değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                              | 78  |
| <b>Tablo 6.8</b>  | Mg silika aerogelin BJH por çapı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                               | 79  |
| <b>Tablo 6.9</b>  | Tahmin edilen yanıt değerleri.....                                                                                                                                   | 85  |
| <b>Tablo 6.10</b> | Tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin yanıt değerleri .....                                                                                                         | 85  |
| <b>Tablo 6.11</b> | Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogelin BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g), BJH por hacmi (cm <sup>3</sup> /g), BJH por çapı (nm) değerleri .....                | 86  |
| <b>Tablo 6.12</b> | Mg silika aerogellerin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                       | 89  |
| <b>Tablo 6.13</b> | Sadece Toluen ve APTES-Toluen ile fonksiyonelleştirilen Mg Silika aerogellerin FT-IR spektrumları.....                                                               | 91  |
| <b>Tablo 6.14</b> | Magnezyum silika aerogel örneklerinin sıkıştırılmış yoğunluk, gerçek yoğunluk ve gözeneklilik sonuçları .....                                                        | 92  |
| <b>Tablo 6.15</b> | Magnezyum silika aerogel örneklerinin SEM-EDS sonuçları .....                                                                                                        | 98  |
| <b>Tablo 6.16</b> | Optimum magnezyum silika aerogel örneğinin (doğrulama örneği) elementel ve oksit içeriği.....                                                                        | 99  |
| <b>Tablo 6.17</b> | Farklı konsantrasyonlarda APTES ile modifiye silika aerogellerin yüzeylerindeki amin grubu miktarları.....                                                           | 100 |
| <b>Tablo 6.18</b> | APTES ile fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogellerin pH 3,4'deki zeta potansiyelleri.....                                                                         | 101 |
| <b>Tablo 6.19</b> | Farklı koşullarda üretilen ve farklı yüzey alanlarına sahip Mg silika aerogeller ile durultulmuş üzüm sularının bulanıklık düzeyleri.....                            | 102 |
| <b>Tablo 6.20</b> | Durultma sürelerinin ve enzim uygulamasının bulanıklık düzeyleri üzerine etkisi .....                                                                                | 104 |
| <b>Tablo 6.21</b> | Mg silika aerogel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımı belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları.....           | 106 |
| <b>Tablo 6.22</b> | Mg silika aerogel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımı belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı) ..... | 107 |
| <b>Tablo 6.23</b> | Mg silika aerogel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımı belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı) ..... | 108 |
| <b>Tablo 6.24</b> | Mg silika aerogel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımı belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı) ..... | 109 |
| <b>Tablo 6.25</b> | Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel ile berraklaştırılan üzüm suları analiz yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri .....                       | 111 |
| <b>Tablo 6.26</b> | Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel ile berraklaştırılan üzüm suları analiz yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri .....                       | 112 |
| <b>Tablo 6.27</b> | Aerogel ile durultulan üzüm suyunun bulanıklık değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                 | 118 |
| <b>Tablo 6.28</b> | Aerogel ile durultulan üzüm suyunun pH değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                         | 119 |
| <b>Tablo 6.29</b> | Aerogel ile durultulan üzüm suyunun asitlik değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                                    | 120 |

|                   |                                                                                                                                                 |     |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 6.30</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları .....                         | 121 |
| <b>Tablo 6.31</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun toplam fenolik bileşen miktarı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları .....                       | 122 |
| <b>Tablo 6.32</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun renk yoğunluğu değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                        | 123 |
| <b>Tablo 6.33</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun polimerik renk değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                        | 124 |
| <b>Tablo 6.34</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun polimerik renk oranı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları .....                                 | 125 |
| <b>Tablo 6.35</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun L* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                    | 126 |
| <b>Tablo 6.36</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun a* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                    | 127 |
| <b>Tablo 6.37</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun b* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....                                                    | 128 |
| <b>Tablo 6.38</b> | Aerojel ile durultulan üzüm suyunun tahmin edilen yanıt değerleri.....                                                                          | 144 |
| <b>Tablo 6.39</b> | Model tarafından tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin analiz (yanıt) değerleri ile bentonit+jelatin durultması analiz değerleri .....         | 145 |
| <b>Tablo 6.40</b> | Model tarafından tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin analiz (yanıt) değerleri ile bentonit+jelatin durultması analiz değerleri (devamı)..... | 145 |

## **Magnezyum Silika Aerojel Üretimi, Karakterizasyonu ve Berrak Üzüm Suyu Üretiminde Durultma Performansının İncelenmesi**

İlkay TURHAN KARA

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Eş Danışman: Prof. Dr. Muhammet ARICI

Silika aerogeller gözenek yapısı ve yüzey özellikleri sayesinde mükemmel adsorpsiyon özelliklerine sahip ve geleneksel olarak sol-jel yöntemiyle üretilen nano yapıdaki malzemelerdir. Silika bazlı nanopartiküllerin adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla organosilanlarla fonksiyonelleştirilebilmektedirler. Berrak içecek endüstrisinde berraklık, stabilite, renk gibi kriterler besin değeri kadar önem taşımaktadır. Bu nedenle adsorbanların kullanıldığı durultma prosesinin en optimum düzeyde yapılması gerekmektedir.

Tez çalışması kapsamında sodyum silikat çözeltisi ve magnezyum tuzları kullanılarak magnezyum (Mg) silika aerogeller üretilmiştir. Üretilen malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla Box-Benhken yöntemi ile üretim parametreleri optimize edilmiştir. Optimize edilen aerogel, adsorpsiyon özelliğinin iyileştirilmesi amacı ile amin fonksiyonel (APTES) grubuyla modifiye edilmiştir.

Aerogellerin üzüm suyundan bulanıklık unsurlarını adsorplama performansları Box-Benhken yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve endüstride kombine olarak kullanılan durultma ajanları (bentonit-jelatin) ile kıyaslanmıştır. Üretim koşullarının aerogellerin yüzey alanı, gözenek boyutu, elektrostatik yük dağılımı, yapısal özellikleri, elementel bileşimi, morfolojisi, yüzey elementleri ve yoğunluğu üzerine etkisi sırasıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joiner-Halenda (BJH), Zeta Potansiyel Analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını Enerji Dağılım spektroskopisi (EDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), tap density metodu ve helyum piknometre ile belirlenerek sonuçlar tartışılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında durultulan üzüm sularının bulanıklık, toplam asitlik, pH, toplam fenolik madde miktarı, toplam antosiyanin miktarı, polimerik renk, polimerik renk oranı, L, a, b renk değerleri gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemiştir.

Çalışma sonucunda yüksek yüzey alanı ( $734 \text{ m}^2/\text{g}$ ), yüksek gözenek hacmi ( $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), mezopor gözenek boyutu ( $4,91 \text{ nm}$ ), yüksek gözeneklilik (% 95) ve düşük yoğunluk ( $0,12 \text{ g/cm}^3$ ) özelliklerine sahip magnezyum silika aerogeller üretilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel kullanılarak Box-Benhken yöntemiyle durultma işleminin optimum şartları  $0,16 \text{ g/L}$  aerogel dozajı,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 60 dk olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak üzüm suyunun berraklaştırılmasında fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel bulanıklık unsurlarını oldukça iyi adsorplama performansı göstermiştir (aerogel: 3,61 NTU ve bentoni-jelatin: 5,45 NTU). Bununla birlikte aerogelin endüstriyel bentonit/jelatin kombinasyonuna alternatif bir durultma ajanı olabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Magnezyum silika aerogel, fonksiyonelleştirme, durultma, üzüm suyu, Box-Benhken

# **Magnesium Silica Aerogel Production, Characterization and Investigation of Clarification Performance in Clear Grape Juice Production**

İlkay TURHAN KARA

Department of Bioengineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Co-Advisor: Prof. Dr. Muhammet ARICI

Silica aerogels are nano-structured materials that have excellent adsorption properties due to their extraordinary pore structure and surface properties and are traditionally produced by the sol-gel method. Silica-based nanoparticles can be functionalized to increase their adsorption properties by organosilanes. Stability, clarity, color of beverages are important as much as nutritional value in the clear beverage industry. Hence clarification by adsorbent have to be done at the optimum level.

Within the scope of the current thesis, Magnesium (Mg) silica aerogels were produced by using sodium silicate solution and magnesium salts. The production parameters were optimized using Box-Benhken approach, in order to improve the surface properties of the material. The optimized aerogel were modified by the amine functional group (APTES), to improve its adsorption property. Adsorption performance of the aerogels on grape juice turbidity components were optimized

using Box-Benhken approach, and were compared to industrial fining agents (bentonite-gelatine). The effect of production conditions on the surface area, pore size, electrostatic charge distributions, structural properties, elemental composition, morphology, surface elements and density of aerogels were determined and discussed by means of various techniques including Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joiner-Halenda (BJH), Zeta Potential Analysis, FTIR spectroscopy, ICP-OES, SEM, EDS, tap density method and helium pycnometer, respectively. In the second part, various physical and chemical properties of grape juices were analyzed such as turbidity, total acidity, pH, total phenolic content, total anthocyanin content, polymeric colour, polymeric colour percent and colour ( $L^*a^*b^*$  values).

As a result of the experimental study, magnesium silica aerogels with the properties high surface area ( $734 \text{ m}^2/\text{g}$ ), high pore volume ( $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), mesopore pore size ( $4.91 \text{ nm}$ ), high porosity (95%) and low density ( $0.12 \text{ g/cm}^3$ ) were produced. Optimum conditions of clarification process with aerogel were determined as  $0.18 \text{ g/L}$  aerogel dosage,  $20^\circ\text{C}$  and  $60 \text{ min}$  by using Box-Benhken method.

As a result, functionalized Mg silica aerogel has shown a very good adsorption performance of haze elements in the clarification of grape juice (aerogel:  $3.61 \text{ NTU}$  and bentonite-gelatin:  $5.45 \text{ NTU}$ ), and the aerogel could be an alternative clarifying agent to the bentonite-gelatin combination.

**Keywords:** Magnesium silica aerogel, functionalization, fining, grape juice, Box-Benhken



### 1.1 Literatür Özeti

Magnezyum silikatlar kristal ya da amorf yapıya sahip olan doğal ve sentetik formları bulunan kil mineralleridir [1]. Doğal magnezyum silikatların erişiminin zorluğu ve teknolojik dezavantajları nedeniyle sentetik silikatlar endüstrinin çeşitli dallarında giderek daha fazla önem kazanmıştır [2]. İnce toz halinde, amorf yapıda, büyük yüzey alanına sahip sentetik magnezyum silikatlar yüzeyindeki reaktif hidrofilik silanol gruplarının sulu çözeltilerden çeşitli organik ve toksik bileşenleri mükemmel adsorplama performansları sayesinde [3] gıda endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde sentetik magnezyum silikatların adsorpsiyon özelliklerinin uygulama alanına uygun hale getirilmesi amacıyla yüzey alanını arttıran ve gözenek yapısını kontrol etmeyi sağlayan fonksiyonelleştirilmiş nano yapıda kompozit magnezyum silikatların başta sol-jel metodu olmak üzere farklı yöntemler kullanılarak geliştirilmesi üzerine çalışmalara yoğunlaşmıştır.

Silika aerogeller, silika partiküllerinin çok sayıda çapraz bağlı zincirlerinden oluşan olağanüstü özelliklere sahip nano yapıdaki gözenekli malzemelerdir. Geleneksel olarak sol-jel yöntemiyle üretilen silika aerogeller, 500-1200 m<sup>2</sup>/g arasında değişen yüksek yüzey alanı, toplam kütle hacminin yaklaşık % 80-99,8' ini içeren yüksek gözeneklilik, yaklaşık olarak 0,003-0,5 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen düşük yoğunluk gibi özellikleri sayesinde mükemmel adsorpsiyon performansı göstererek başta kimya endüstrisi olmak üzere günümüzde gıda sanayiinin de artan ilgisini çekmektedir [4]. Silika aerogel sentezinde yaşlandırma koşullarının silika aerogelin yapısı ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Yaşlandırma sırasında yeni monomerlerin eklenmesi, uzayan yaşlandırma zamanı ve artan yaşlandırma sıcaklığı ağ yapılarını yeniden yapılandırarak silika jel iskelet yapısını kuvvetlendirmektedir [5].

Silika bazlı nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri çok çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmeye elverişli olmalarıdır. Silika bazlı yüzeylerin çeşitli organosilanlarla modifiye edilmesi, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla silika adsorbanın seçiciliğini, etkisini ve kapasitesini arttırmaktadır. Bu amaçla en sık kullanılan organosilan ajanlarından biri 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) dır [6].

İçecek endüstrisinde amaç duyuşal özellikler ve bileşim yönünden yüksek kalitede ürün üretmektir. Meyve suyu, şarap, bira, çay ve benzer içerikli formüle edilmiş ürünler durultularak (berrak) ve ya durultulmadan (bulanık, puslu) üretilmektedir. Tüketim alışkanlığına göre vişne, üzüm, elma gibi çeşitli meyveler berrak meyve suyuna işlenirken şeftali, kayısı gibi meyveler bulanık meyve suyuna işlenmektedir. Berrak içeceklerin raf ömrü boyunca berraklığını ve stabilitesini muhafaza etmesi beklenirken, bulanık ürünler kusurlu ve hatta bazen potansiyel olarak tehlikeli kabul edilmektedir. Tüketiciler genellikle berrak görünümde ve besin değeri yüksek meyve suyu tercih etmektedirler. Üreticilerin ekonomik kayıplar yaşamaması için berrak meyve suyu üretiminde durultma ve filtrasyon işlemlerinin en iyi şekilde gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Üzüm suyunda nişasta, polifenol, protein, pektin, şarap taşı, bakır, demir ve benzeri metal iyonları gibi çok sayıdaki organik ve inorganik kimyasal bulanıklık unsuru bulunmaktadır. Pektinden sonra en fazla bulanıklığa neden olan ve üzerinde çalışılan kimyasal bulanıklık unsuru protein-polifenol kompleksi kaynaklı bulanıklıktır [7]. Berrak meyve suyu üretiminde en çok tercih edilen özelliklerle protein ve polifenol bulanıklıklarının uzaklaştırılmasında en etkili yöntem adsorplayıcı ajan uygulaması ile durultmanın gerçekleştirilmesidir. Üzüm sularının endüstriyel olarak durutulmasında genel olarak bentonit ve jelatin kombinasyonu kullanılmaktadır. Ancak jelatinin hayvansal kökenli bir adsorban olması ve bentonitin bulanıklık oluşturan protein unsurlarına spesifiklik göstermeden tüm proteinleri adsorplaması gibi dezavantajları endüstriyel olarak kullanılabilecek alternatif adsorban ihtiyacını oluşturmaktadır.

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu tez çalışmasının amacı, ucuz bir silika kaynağı olan sodyum silikat çözeltisi ile proses koşulları optimize edilmiş ve fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerjel sentezlenmesi, elde edilen aerjeller ile berrak üzüm suyu üretiminin uygun durultma prosesi koşullarının belirlenmesi ve endüstriyel durultma ajanları ile kıyaslanmasıdır.

## **1.3 Hipotez**

Tez çalışmasının hipotezi, ucuz bir başlangıç hammaddesi olan sodyum silikat çözeltisi kullanılarak yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip magnezyum (Mg) silika aerjel üretilerek elde edilen aerjellerin optimizasyon çalışması ile uygun üretim parametrelerinin belirlenmesine; Optimize edilmiş Mg silika aerjellerin 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile fonksiyonelleştirilmesi sonrası yüzeyinin durultma prosesi için pozitif yüklü hale getirilmesine; Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerjellerin üzüm suyunda bulanıklık yapan negatif yüklü polifenollerin adsorplanmasına ve endüstride kullanılan bentonit-jelatin kombinasyona göre daha iyi adsorpsiyon performansı göstermesine dayanmaktadır. Bu sayede özellikle jelatin gibi ithal ve hayvansal kökenli adsorbanların alternatifi ve yerli bir durultma ajanının endüstriye kazandırılması sağlanacaktır.

## GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli malzemeler %20-95 aralığında açık ve ya kapalı boşluklara sahip olan ve malzemenin performansını geliştirmek amacıyla adsorpsiyon, kataliz, iyon değişimi, nanoteknoloji gibi farklı alanların ihtiyacı doğrultusunda gözeneklerin yapısı dizayn edilebilen malzemelerdir. Gözeneksiz malzemelerde bulunmayan yüksek yüzey alanı, yüksek geçirgenlik ve yüksek yüzey reaktivitesi gibi üstün özelliklere sahiptirler [8], [9]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gözenekli malzemeleri gözenek boyutlarına göre, mikrogözenekli malzemeler (gözenek çapı  $< 2$  nm), mezogözenekli malzemeler ( $2 \text{ nm} < \text{gözenek çapı} < 50 \text{ nm}$ ) ve makrogözenekli malzemeler (gözenek çapı  $> 50 \text{ nm}$ ) olarak üç grup olarak sınıflandırmıştır. Malzemelerin gözenek boyutu, gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımı, bileşimi ve yüzey özellikleri gibi çeşitli özelliklerine bağlı olarak potansiyel uygulama alanları belirlenmektedir. Gözenekli malzemeler ayrıca inorganik malzemeler (doğal ve sentetik zeolitler, mikrogözenekli alüminyum fosfatlar, mezogözenekli malzemeler vb.) karbon bazlı malzemeler, inorganik-organik hibrit malzemeler, metal-organik kafes yapıları (MOF), organik polimerler gibi yapısal ve kimyasal bileşimlerine göre gruplara ayrılırlar [9].

İnorganik silika malzemeler içinde aktif karbon, aktif alümina, silika jel, silika aerojel ve zeolitler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte karbon-mineral kompozitler, metal oksitler ve kil gibi malzemeler de çok yaygın olmamakla birlikte kullanılmaktadır [9].

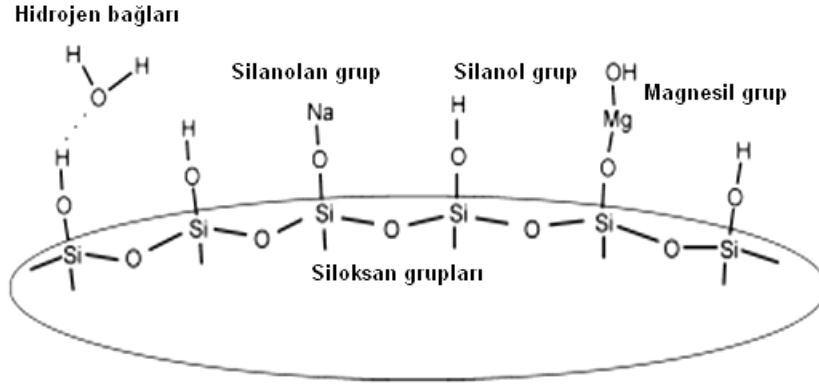
### 2.1 Magnezyum Silikatlar

Magnezyum silikatlar kristal ya da amorf yapıya sahip olan doğal ve sentetik formları bulunan kil mineralleridir [1]. Doğada bulunan minerallerden elde edilen magnezyum bazlı silikatlardan bazıları, hidrat yapıda olan ve kozmetik, ilaç sanayinde kullanılan saf talk ve talktan elde edilen diğer magnezyum silikatlardır [10], [11]. Silikatlar benzer kimyasal özellikler gösterebilir de uygulama alanlarına göre farklı fiziksel özelliklere sahiptirler [2]. Kimyasal proseslerde oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan doğal magnezyum silikatların kaynaklarına erişimin

güç olması ve teknolojik olarak işlenmesi sırasında çeşitli problemler oluşması nedeniyle son yıllarda, sentetik silikatlar endüstrinin çeşitli dallarında giderek daha fazla önem kazanmıştır [12], [2].

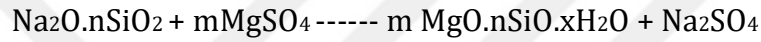
Sentetik magnezyum silikatlar beyaz, ince toz halinde, akışkanlığı iyi, amorf yapıda ve büyük yüzey alanına sahip suda çözünmeyen malzemelerdir [2]. Sentetik magnezyum silikatlar temelde sodyum silikat gibi suda çözünen bir silika kaynağı ile magnezyum klorür, magnezyum nitrat ya da magnezyum sülfat gibi magnezyum tuzlarının çöktürülmesi reaksiyonu ile sentezlenirler [13]. Endüstride üretilen sentetik magnezyum silikatın genel tanımı  $MgO.nSiO_2.xH_2O$  şeklindedir. Hidrat magnezyum silikat ( $MgO.nSiO_2.xH_2O$ ) çeşitli ticari isimler altında piyasada bulunmaktadır [10], [11].

Magnezyum silikat yüzeyi kısmen hidrofilik ve kısmen hidrofobik özellikler göstermektedir. Hidrofobik kısım siloksan ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ) grubunu içerirken hidrofilik kısım magnesil grubu ( $-Mg-OH$ ), silanol grubu ( $\equiv Si-OH$ ) ve komşu silikon atomlarına bağlı hidroksil gruplarının çevresinde oluşan hidrojen bağlarından oluşmaktadır [10], [14]. Hidrofilik silanol grupları magnezyum silikat yüzeyindeki en reaktif özellikli grup olup, organik maddelerin fiziksel adsorpsiyonunda etkili rol oynamaktadırlar [5]. Silikat yüzeyin hidrofobikliğini arttırmak ve bu sayede çeşitli bileşiklerin bağlanmasını sağlamak amacıyla yüzey modifikasyonu yapılmaktadır. Modifikasyon yeni organofonksiyonel grupların silika yüzeyine sokulmasıyla gerçekleşmektedir [15], [17], [2]. Bu amaçla örneğin silan gibi kaplama ajanları kullanılmakta ve yüzeye eklenen yeni fonksiyonel gruplar sayesinde magnezyum silikatın çeşitli bileşenleri adsorplama etkinliği önemli ölçüde etkilenmektedir [13]. Sekil 2.1’de magnezyum silikatın yüzey yapısı – hidrofilik ve hidrofobik kısımları görülmektedir [3].



**Şekil 2.1** Magnezyum silikat yüzey yapısı [5]

Magnezyum silikat üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre sodyum silikat çözeltisine bir magnezyum tuzu ilavesi ile gerçekleştirilmektedir [3].



Oldukça geniş aktif yüzeye sahip olması sayesinde sentetik magnezyum silikatlar endüstride çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır: saflaştırıcı adsorban (polioller, hayvansal ve bitkisel yağlar); dolgu maddesi (kauçuk, seramik, kağıt, cam, refrakterler); topaklanması önleyiciler (tuz); katalizör; adsorban (ham petrol atıkları); filtre ortamı [13]. Silikatların tipik bir örneği olarak, hızlı adsorpsiyon oranı ve süper adsorpsiyon kapasitesine sahip magnezyum silikatın yüksek verimli bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [18].

Magnezyum silikatlar sulu ortamlardaki toksik bileşenleri çok iyi adsorplaması nedeniyle gıda endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde kızartma yağları ve biyodizel endüstrisinde, 600 m<sup>2</sup>/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip olan magnezyum silikatlar adsorban olarak kullanılmaktadır [19, 11]. 2008/69 numaralı Türk Gıda Kodeksi “Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliği” kapsamında gıda sanayinde, E553a (i) Magnezyum silikat, E553b (ii) Magnezyum trisilikat (asbestsiz), Talk (asbestsiz) gibi doğal ve sentetik magnezyum silikat katkı maddelerinin kullanımına izin verilirken, solunum yolu ile akciğerde birikmeye bağlı olarak kanser riski taşıyan asbestin (doğal magnezyum silikat içeren madde) gıda endüstrisinde kullanımına izin verilmemektedir [20]. Bununla birlikte özellikle doğal magnezyum silikatın (talk) kanserojen etkisi nedeniyle

kullanımına izin verilmeyen asbestli formlarının yanında asbestsiz formlarının da kanserojen etkisinin olduğunu gösteren sınırlı sayıda kohort çalışmaları mevcuttur [21].

Gıda endüstrisinde kullanımına izin verilen sentetik magnezyum silikat için ise Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) tarafından 2004 tarihinde yayımlanmış olan rapora göre herhangi bir kanserojen etkiden bahsedilmemektedir. Magnesol gibi çeşitli sentetik magnezyum silikatların topaklanmayı önleyici ve hızlı yemek sektöründe kızartmalık yağların arıtılmasında filtrasyon yardımcısı fonksiyonları Kodeks Alimentarius ve JECFA tarafından kabul edilmiş olup, ülkemizde ithalatına izin verilmektedir.

Günümüzde sentetik magnezyum silikatların adsorpsiyon özelliklerinin uygulama alanına uygun hale getirilmesi amacıyla yüzey alanı ve gözenek yapısını geliştiren fonksiyonelleştirilmiş nano yapıda kompozit magnezyum silikatların başta sol-jel metodu olmak üzere farklı yöntemler kullanılarak geliştirilmesi üzerine çalışmalara yoğunlaşmıştır. Yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesine sahip adsorbanlar elde etmek için, spesifik yüzey alanını arttırmak ve gözenekli yapıyı kontrol etmek iki kritik faktördür. Bugüne kadar ağır metal ve boya gibi safsızlıkları gidermek amacıyla mükemmel adsorpsiyon performanslarına sahip nano yapıda magnezyum silikatlar (nanotüp, core-shell, yolk-shell gibi) farklı yöntemlerle başarılı bir şekilde sentezlenmişlerdir [22].

Bilgin, ayçiçek yağlarındaki oleik asitin adsorplanması amacıyla pirinç kabuğu külünden elde ettiği sodyum silikat çözeltisi ile magnezyum sülfat tuzunu çöktürerek ürettiği magnezyum silikatın yüzey alanına ve tanecik boyutuna karıştırma hızı, karıştırma süresi, reaktan konsantrasyonu ve reaksiyon ortamına eklenen yüzey aktif maddeler gibi proses parametrelerinin etkilerini incelemiştir. Karıştırma hızının ve reaktan konsantrasyonunun artması ile tane boyutunun azaldığı ve yüzey alanının arttığını, karıştırma süresinin ise tane boyutu ve yüzey alanını etkilemediğini belirlemiştir. Bununla birlikte reaksiyon ortamında yüzey aktif maddenin bulunmasının, üretilen magnezyum silikatın yüzeyini çok önemli derecede etkilediğini ve yüzey alanını artırdığını saptamıştır. Çalışmada non-iyonik yüzey aktif madde kullanılarak en yüksek yüzey alanına sahip (710 m<sup>2</sup>/g)

magnezum silikat üretilmiş ve tüm magnezyum silikatların oleik asiti fiziksel olarak adsorpladığı, yüzey aktif madde varlığında ise ayrıca kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleştiği belirlenmiştir [11].

Ciesielczyk vd. magnezyum silikatın çöktürme parametrelerinin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla farklı çöktürme sıcaklıklarında (20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C), magnezyum sülfat ile sodyum silikatı sırayla (silikat çözeltisi üzerine magnezyum sülfat ilavesi) ve aynı anda besleme reaksiyon ortamlarının yoğunluk ve adsorpsiyon (su, dibütilfitalat ve parafin yağı) üzerine etkisini incelemişlerdir. Bununla birlikte aynı anda besleme reaksiyon ortamının ayrıca farklı oranlarda (ağırlıkça % 0,5; 1; 3; 5 ve 10) Rokanol K7 or Rokafenol N9 ile modifiye edilmesinin etkisi de incelenmiştir. Aynı anda beslemenin yapıldığı ikinci reaksiyon ortamının 20 °C' de en düşük yoğunluk (205 g/dm<sup>3</sup>) ve en yüksek su (300 cm<sup>3</sup>/100 g), dibütilfitalat (400 cm<sup>3</sup>/100 g) ve parafin yağı (625 cm<sup>3</sup>/100 g) adsorplama kapasitesini diğer bir deyişle en iyi fizikokimyasal özellikleri sağladığı belirlenmiştir [2].

## 2.2 Aerojel

Aerojeller yüksek yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, açık gözenek yapısı, düşük yoğunluk, iyi termal yalıtım değeri, çok düşük dielektrik sabiti ve düşük kırılma indisi, yüzeylerinin değiştirilebilir olması gibi üstün özellikleri sayesinde bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında araştırmacıların günümüzde geliştirmeye ve yeni potansiyellerini keşfetmeye devam ettikleri şeffaf, 3 boyutlu ağ yapısına sahip katı malzemelerdir [23].

Aerojel terimi ilk olarak katı jel ağı içindeki sıvının jel ağı çökmeden gaz ile yer değiştirilmesi sonucu oluşan yapıyı tanımlamak üzere Kistler tarafından 1931 yılında kullanılmıştır. Kistler'in süperkritik kurutma tekniği ile kurutma uygulamasına kadar ıslak jeller evaporasyon ile kurutulmaktaydı. Kistler birçok farklı başlangıç hammaddeleriyle çalışarak farklı özelliklere sahip aerojeller (silika, alümina, tungstik, ferrik, kalay oksit, nikel tartarat ya da organik aerojeller olarak selüloz, hemiselüloz, jelatin, agar, yumurta albümini gibi) üretmiş ve ayrıca aerojellerin monolitik yapısını korumak amacıyla süperkritik kurutma metodunda



farklı sıvılarla (etanol, etil eter, propan, sıvı CO<sub>2</sub> gibi) çalışmıştır. Çalışmaları sonucunda aerojellerin katalizörler, kıvam arttırıcılar, yalıtım malzemeleri gibi farklı potansiyel endüstriyel uygulamalarını belirlemiştir. Kistler'in patentlerinden biri olan Santocel® ismiyle ticarileşen silika aerojel, Monsanto Kimya firması tarafından piyasaya çıkarılmıştır. Birçok patent sahibi olan Kistler aerojellerin günümüzde geliştirildiği yönlerinin çoğunu başlatmıştır [24, 25]. 1980'li yıllarda aerojellerin mikroyapıları ve fiziksel özellikleri üzerine çalışmalar artmış ve yeni sentezleme metotları geliştirilmeye başlanmıştır [26].

Aerogel, IUPAC tarafından "içinde dağılmış fazın bir gaz olduğu mikro gözenekli bir katıdan oluşan jel" olarak tanımlanmaktadır [27], [28]. Literatürde aerogel genellikle sol-jel yöntemi kullanılarak ıslak jelden süpekritik kurutma teknikleriyle ve ya jel gözeneklerindeki sıvısının havayla yer değiştirilmesi ile üretilen malzemeler şeklinde tanımlanmaktadır [29]. Fakat aslında aerogel teriminin tek tip bir tanımı yoktur ve bu terim hala gelişmektedir. Günümüzde malzemenin aerogel olarak tanımlanması için sol-jel ve süperkritik kurutma gibi yöntemlerle üretilmesi zorunluluğu bulunmadığı hatta üretiminin ilk basamağında jel oluşumunun zorunlu olmadığı, çapraz bağlı ağ yapısına sahip jel benzeri bir yapının yeterli olacağı belirlenmiştir. Çeşitli çalışmalarda başlangıçta zerojel veya kriyojel olarak tanımlanan aerogel benzeri gözenekli malzemeler, günümüzde yavaş yavaş aerogel olarak adlandırılmaktadır. Yüksek vakum ortamında bile malzemenin hala aerogel olarak tanımlanabileceği bildirilmiştir [28].

Aerogeller görünüşleri (monolit, toz ve ya film), hazırlama yöntemi (zerojel, kriyojel vd.) ve gözenek boyutları (mikrogözenek, mezogözenek ve karışık gözenek) olmak üzere çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadırlar. Bununla birlikte, aerogelleri sınıflandırmak için en kabul edilebilir bakış açısı, onları kompozisyonlarına göre ayırt etmektir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, aerogel tek bileşenli aerogeller ve aerogel kompozitler olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir: Tek bileşenli aerogeller oksit aerogel (silika ve silika olmayan), organik aerogel (reçine bazlı ve selüloz bazlı), karbon aerogel (karbonize plastik, CNT ve grafen), kalkojenid aerogel ve diğer aerogel türlerini (tek element, karbür, vb.) içermektedir.

Aerojel kompozitleri ise multi-kompozisyonlu aerojel, gradyan aerojel ve mikro-/nano-aerojel kompozitlerini içermektedir.



**Şekil 2.2** Aerojellerin kompozisyonlarına göre sınıflandırılması [28]

Organik aerojeller resorsinol ile formaldehitin katalizör valığında sol-jel polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmektedir. İnorganik aerojeller ise metal alkoksitlerin polikondenzasyonu ile sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojelardan üretilen aerojeller ve sodyum silikatın silisik asit vermek üzere su ile reaksiyona girmesinden sonra silisik asidin polimerize olmasıyla elde edilen aerojeller olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenmektedir [25]. Silika aerojeller, en yaygın kullanılan ve araştırmalara en fazla konu olmuş inorganik aerojellerdir.

### 2.2.1 Silika Aerojeller

Silika aerojeller, silika partiküllerinin çok sayıda çapraz bağlı zincirlerinden oluşan nano yapıdaki gözenekli malzemelerdir. Silika aerojeller, 500-1200 m<sup>2</sup>/g arasında değişen yüksek yüzey alanı, toplam kütle hacminin yaklaşık % 80-99,8' ini içeren yüksek gözeneklilik, yaklaşık olarak 0,003-0,5 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen düşük yoğunluk, gözeneklerinin hava ile dolu olmasından dolayı 0,005-0,1 W/(mK) gibi oldukça düşük termal iletkenlik, düşük dielektrik sabiti (k=1,0-2,0) ve düşük kırılma indisi gibi oldukça mükemmel özelliklere sahip bilinen en hafif katı maddelerdir [30], [31], [4].

Silika aerogeller olağanüstü özellikleri sayesinde pek çok farklı alanda kullanıma sahip nano gözenekli malzemelerdir. Bunların başlıcaları; kimya sektöründe zehirli organik bileşikler ve suların arıtımı için adsorban, nem sensörü, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı, termal ve ses yalıtım malzemesi, vernik ve boyalar için dolgu malzemesi, eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme, akustik bariyer, süperkapasitör, elektronikte izolator, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, çerenkov detektörü, gerilim ayarlayıcılar, yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları şeklindedir [32], [33]. Ayrıca farklı üretim metotları kullanılarak farklı özelliklere sahip aerogeller, biyouyumluluk özelliklerinden dolayı özellikle son yıllarda biyomedikal sektöründe implant malzemesi olarak, doku mühendisliği, hastalıkların teşhisi, antibakteriyel malzeme üretimi, ilaç salım sistemleri, biyosensör üretimi gibi biyoteknoloji alanlarında da oldukça ilgi çekmektedir [34].

Silika aerogeller geleneksel olarak 3 aşamadan oluşan (jel oluşumu, çözücü değişimi ve kurutma) sol-jel reaksiyonu ile sentezlenirler [35]. Silika aerogelin üretildiği polimerizasyon reaksiyonu sonucu, sıvı reaksiyon ortamında başlatıcı ajanların içerdiği Si atomları arasında çapraz bağlanmalar sonucu siloksan köprüleri ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) oluşarak üç boyutlu nano gözenekli katı yapı oluşmaktadır [36].

### **1. basamak: Jel oluşumu**

Jel oluşumu hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere eş zamanlı yürüyen iki farklı reaksiyondan oluşmaktadır. İlk aşamada farklı silika kaynaklarının (başlatıcılarının) su, çözücüler ve katalizörler içerisinde homojen olarak dağıtılması ile kolloidal birincil monomerlerin hidroliz reaksiyonu başlar ve sol olarak adlandırılan nano ölçekli partiküller oluşmaya başlar. Genel olarak  $\text{Si}(\text{OR})_4$  yapısındaki alkoksitlerin (başlatıcıların) hidrolizi sonucu alkil (R) ve alkoksit (OR) grupları, hidroksil (-OH) grupları ile yer değiştirerek silanol grupları (Si-OH) oluşur. Hidroliz reaksiyonunun devamında ortamdaki katalizörlerin (su, alkol) etkisiyle silanol grupları ve oligomerlerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu siloksan grupları (Si-O-Si) oluşarak jelleşme gerçekleşir (Tablo 2.1) [37]. Jeller dağıtıcı ortamına göre hidrojel ya da aquajel (su), alkojel (alkol) ve aerogel (hava) olarak adlandırılmaktadır [38]. Aerogel son ürününün fiziksel formu (monolit,

granül, toz) ve mikroyapısı üretimin ilk basamağı olan jelleşme sırasında oluşmaktadır [35].

**Tablo 2.1** Başlatıcı olarak sodyum silikat kullanılan silika aerogel sentezinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları [37]

| Jel oluşum reaksiyonları | Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Hidroliz</b>          | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{NaCl}$ .                                                                                                                                                              |
| <b>Kondenzasyon</b>      | $n[\text{Si}(\text{OH})_4 + (\text{OH})_4\text{Si}] \rightarrow$ $n \left[ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right] + 2n\text{H}_2\text{O}.$ |

Silika aerogeller tetraetilortosilikat (TEOS), tetrametilortosilikat (TMOS), polietoksidisiloksan (PEDS), metiltrietoksisilan (MTES) gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. TEOS gibi su ile kolay karışmayan maddeler kullanıldığında karışımı homojenize etmek için alkol, aseton, dioksan gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametrelerle çalışarak farklı özelliklerde silika aerogeller elde edildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte sol-jel üretiminde kullanılan çeşitli alkoksitlerin pahalı ve tehlikeli maddeler olması, örneğin TMOS'un körlüğe neden olması gibi nedenlerle ticari anlamda kullanılmaları tehlikelidir [38]. Bu nedenle günümüzde alkoksit başlangıç maddelerinin alternatifi olarak oldukça düşük maliyetli, zararsız ve kısa sürede kolayca kolloidal silika formunu oluşturan sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) yaygın şekilde kullanılmaktadır [39]. Silika aerogel sentezinde TMOS, TEOS ve sodyum silikat olmak üzere farklı başlangıç maddelerin kullanıldığı bir çalışmada sodyum silikat başlangıç maddesi kullanılarak üretilen silika aerogelin, en yüksek sertlik ve por boyutuna sahip olması nedeniyle monolitinin en yüksek değerinde olduğu belirlenmiştir [40].

## 2. basamak: Yaşlandırma

Yaşlandırma basamağında jelleşmede oluşan birincil monomerlere kimyasal çapraz bağlayıcıların eklenmesi ve ya fiziksel koşulların değiştirilmesi (pH, sıcaklık gibi) ile yeni monomerler eklenerek üç boyutlu ağ yapısı oluşur [23]. Yaşlandırma jelin ağ yapısındaki siloksan çapraz bağlanmaları güçlendirerek sertlik ve mukavemeti artırır ve böylece kurutma sırasında ağ yapısının çökmesi nedeniyle aerjelde meydana gelebilecek büzülmelerin önüne geçilmiş olur [38]. Yaşlandırma prosesinde ağ yapısının mekanik gelişimi için temelde “Ostwald olgunlaşması” ve “irileşme” olmak üzere 2 fenomen ön plana çıkmaktadır. Düşük enerjili olan agregatlardan moleküller çözünerek ağ yapısındaki yüksek enerjili bölgeler üzerinde kümeleşerek o bölgenin irileşmesini ve mekanik kuvvetinin artmasını sağlarlar. Sıcaklık, süre, pH gibi çeşitli parametreler yaşlandırma kinetiğini ve ayrıca sentezlenen jellerin gözenek boyutu, gözenekliliği ve yüzey alanı gibi çeşitli tekstürel özelliklerini değiştirir [23].

Yaşlandırma koşullarının silika aerjelin yapısı ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Yaşlandırma sırasında birincil partiküllerin ve porların boyutu artar ve homojen hale gelir [41]. Ana çözeltide yaşlandırma, yeni monomerlerin eklenmesi, uzayan yaşlandırma zamanı ve artan yaşlandırma sıcaklığı ağ yapılarını yeniden yapılandırarak silika jel iskelet yapısını kuvvetlendirmektedir [5]. Bununla birlikte silika aerjel için optimum yaşlandırma koşulları belirlenirken parametrelerin tek başına olan etkileri dikkate alınıp birbiriyle olan etkileşimleri göz ardı edilmemelidir. Örneğin yaşlandırma koşullarının çalışıldığı birçok araştırmada artan yaşlandırma sıcaklığının yaşlandırma süresini kısaltabileceği bildirilmiştir [41], [5], [42]. Süperkritik kurutma yöntemlerinin pahalı olması nedeniyle birçok araştırmacı ortam basıncında kurutma gibi düşük maliyetli alternatif kurutma yöntemleri ile çalışmaktadır. Fakat ortam basıncında kurutma gibi yöntemlerde yüksek gözenekli aerjel elde edilebilmesi için kurutma sırasında oluşan kapiler gerilimin ve aerjel büzülmesinin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için ortam basıncında kurutma gibi süperkritik kurutmadan farklı bir yöntemle kurutularak sentezlenecek aerjellerin yaşlandırma basamağında yüzey

modifikasyonu ve çözücü değişimi işlemlerinin uygulanması gereklidir. Bu amaçla uygun bir silan solüsyonu (TEOS, TMOS gibi) içerisinde yaşlandırma ve en son olarak da düşük yüzey gerilimine sahip bir çözücü ile gözeneklerdeki sıvının yer değiştirilmesi gereklidir [43]. Yapılan birçok çalışma silan solüsyonunda yaşlandırma ile gözenek boyutunda önemli derecede bir azalma olmadan jelin sertlik ve dayanıklılığının arttığını göstermiştir. Yaşlandırma basamağında etanol, heptan, hekzan gibi kolay buharlaşabilen solventler kullanılmaktadır. Bu solventler ve kullanım oranları silikanın yüzey alanını ve polaritesini etkilemektedir [44]. Nayak & Bera silikanın çözünüp ağ yapısı üzerine tekrar çökeldiği etanol ile yıkamanın jelin sertlik ve dayanıklılığını arttırdığını fakat aynı zamanda kurutma sırasında jelin büzülmesinin önüne geçmek için etanol ile yıkamanın yeterli olmadığını arkasından mutlaka TEOS/etanol çözeltisinde yaşlandırma yapılması gerektiğini bildirmişlerdir [43]. Temel vd. yaşlandırma sırasında ortama eklenen TEOS silan kaynağının jelin ağ yapısını güçlendirerek en yüksek gözeneklilik, en yüksek yüzey alanı ve en düşük iskelet yoğunluğunu (tap density) sağladığını bildirmişlerdir [45]. Nayak ve Bera ortam basıncında kurutma sırasında oluşacak kapiler gerilmeler nedeniyle ağ yapısında yığılmaların ve aerojelin büzülmesinin önlenmesi amacıyla yüzey modifikasyonundan sonra TEOS/alkol solüsyonunu yüzey gerilimi düşük n-heptan ile yer değiştirmişlerdir [43]. Venkateswara vd. farklı başlangıç maddeleri kullanarak sentezledikleri aerojellerin kurutma sırasındaki kapiler gerilimini azaltmak amacıyla toluen, n-heptan ve n-hekzan çözücülerini kıyasladıkları çalışmada, n-heptan ya da n-hekzan kullanılarak üretilen aerojellerin en düşük yoğunluğa ve en iyi transparanlığa sahip olduklarını bildirmişlerdir [40].

### **3. basamak: Kurutma**

Aerojel üretimin en kritik ve son basamağı kurutma işlemi olup, kurutma sırasında jellerin büzülmesi kapiler basınca bağlıdır. Kapiler basınç (100-200 MPa) porlarda mekanik hasarlara neden olabilmektedir. Kurutma işleminde çözücü uzaklaştırılırken dikkat edilmesi gereken kritik unsurlar; jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülmeyi en aza indirmektedir. Aerojellerin kurutma basamağında uygulanan sıcaklıklar aerojellerin fiziksel

(hidrofobiklik) ve tekstürel (gözenek hacmi, gözenek yarıçapı, yüzey alanı) özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle farklı kurutma yöntemleri üzerinde çalışılmaktadır. Geleneksel olarak süper kritik kurutma, ortam basıncında kurutma, dondurarak kurutma (freeze drying) olmak üzere 3 farklı yöntem uygulanmaktadır. Süperkritik kurutma yönteminde (SCD) gözeneklerdeki sıvı kritik sıcaklık ve basınç koşullarında uzaklaştırıldığı için sıvı-buhar yüzeyi ve dolayısıyla kapiler basınç problemi de bulunmamaktadır [38]. Yüksek sıcaklıkta (HTSCD) ve düşük sıcaklıkta (LTSCD) olmak üzere iki farklı metodu bulunmaktadır. Yüksek maliyetli olması yöntemin en büyük dezavantajıdır. Dondurarak kurutma ise sıvı ve buhar fazı oluşmaması nedeniyle kapiler basınç problemi olmaması açısından avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemle kurutulan jeller kriyojel olarak adlandırılmaktadır. Fakat kristalizasyonun çapraz bağlara zarar vermesi gibi ciddi dezavantajları bulunmaktadır. Ortam basıncında kurutma yöntemi maliyeti düşük olması nedeniyle çalışmalara en fazla konu olmuş bir yöntemdir. Sıvı-buharı arasındaki yüzey gerilimi kaçınılmaz olsa da, yüzey gerilimini azaltan çözücülerin yüzey modifikasyonu ile bu problem çözülebilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar çözücü değişimi/yüzey modifikasyonu metodu ile ortam basıncında kurutularak üretilen aerojellerin düşük maliyetli ve üstün özelliklere sahip olacağı üzerinde durmaktadır [4]. Temel vd. farklı kurutma koşullarında (havalı kurutma, dondurarak kurutma, etüvde kurutma ve vakum kurutma), farklı asit çeşitlerinin (asetik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, oksalik asit ve sülfirik asit) ve TEOS ile yaşlandırmanın, pirinç kabuğundan üretilen sodyum silikat çözeltisi ile sentezledikleri aerojellerin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu araştırma ile vakum kurutmanın aerojel özellikleri üzerine etkisi ilk defa çalışılmıştır. Vakum ( $285,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve havalı ( $287,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kurutma şartlarında dondurarak ( $213,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve etüvde ( $234,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kurutmaya oranla daha yüksek ve benzer yüzey alanı sağlanmıştır. Tüm aerojel örneklerinin nanopor yapıda ( $\sim 5\text{--}12 \text{ nm}$ ) olduğu belirlenmiştir [45].

Silika aerojeller sentezlenme koşullarına bağlı olarak hidrofobik veya hidrofilik özellik gösterirler. Aerojel yapısındaki silanol (Si-OH) polar grubu suyu adsorplanmaya neden olduğundan hidrofiliklik kaynağıdır. Genel olarak  $\text{CO}_2$  ile

düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik, yüksek sıcaklıklarda süper kritik kurutma yapıldığında hidrofobik özellikte aerojeller elde edilir. Bu farklılık kurutma prosesi esnasında farklı yüzey gruplarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ortam basıncında yapılan kurutma sırasında veya jelleşme esnasında ajan eklemek, kurutma işleminden sonra malzemeye yüzey modifikasyonu işlemi uygulamak gibi çeşitli işlemlerle aerojelin hidrofobikliği arttırılabilir [46].

### 2.2.2 Silika Aerojellerin Fonksiyonelleştirilmesi

Organik inorganik nanokompozit katı ve jel malzemeler hem inorganik hem de organik bileşenin özelliklerini taşıması açısından kimya, mekanik, biyoloji, elektronik, optik ve birçok bilim dalında yeni uygulama alanları vaat etmektedir. İnorganik malzemelerin yüzeyleri ya kimyasal ya da fiziksel polimer zincirleri ile fonksiyonelleştirilebilir. Fiziksel fonksiyonelleştirmede organik ve inorganik yüzeyler hidrojen, Van der Waals ya da iyonik bağlar gibi bağlarla bağlanırlar. Sağlam bir yapı oluşmadığı için tercih edilen bir yöntem değildir. Kimyasal fonksiyonelleştirmede ise kuvvetli kovalent bağlarla bağlanan bileşenlerin oluşturduğu yapı oldukça dayanıklı ve stabildir [47]. Organik inorganik hibrit sol-jel malzemelerin hazırlanmasına en uygun çıkış maddeleri organoalkoksisilanlardır.

Organoalkoksisilanlar yapılarına organik moleküllerin bağlanmasıyla modifiye edilmiş silisyum bileşikler olup genel formülleri  $R'_nSiX_{4-n}$  ( $R'_nSi(OR)_{4-n}$ ) şeklinde gösterilebilir. X metoksi ya da etoksi gibi alkoksi grubu olup, hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek (yer değiştirerek) metanol ya da etanol açığa çıkarır. X grubu inorganik substratlarla, pigmentlerle ya da dolgu malzemeleriyle bağlanmayı sağlar ve kaplamanın sağlamlığından ve yapışmasından sorumludur [48]. Burada  $R'$  bir organik grup olup fonksiyonel veya nonfonksiyonel olabilir.  $R'$  nonfonksiyonel bir grup olduğunda metil, etil, propil gibi bir alkil grubudur. Bu durumda organik grup ağı modifiye edici olarak görev yapar.  $R'$  grubu Si atomuna Si-C bağı ile bağlıdır ve hidroliz olmaz.  $R'$  grubunda aynı zamanda vinil, metakril, epoksi, glisidioksi, amino gibi fonksiyonel gruplarda bulunuyorsa bunlar ağ oluşturuçu olarak davranırlar. Bu tip çıkış maddeleri daha çok organofonksiyonel



alkoksisilanlar olarak ifade edilirler ve genel olarak  $F-(CH_2)_n-Si(OR)_3$  şeklinde gösterilirler. Ormosil (organically modified silanes) olarak bilinen bu çıkış maddelerinin kullanılmasıyla hem inorganik bir ağ oluşur hem de polimerleşen organik yapılar yardımıyla organik bir ağ elde edilir [50]-[54], [49].

Silika bazlı nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri çok çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmeye elverişli olmalarıdır. Silika bazlı yüzeylerin çeşitli organosilanlarla modifiye edilmesi, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla silika adsorbanın seçiciliğini, etkisini ve kapasitesini arttırmaktadır [6]. Silikatların organik modifikasyonu sayesinde silikanın yüzey özelliklerinin ve gözenek büyüklüğünün kontrol edilebilmesi ve aynı zamanda malzemenin hidrolize karşı kararlı kalması sağlamaktadır. Aerojellerin fonksiyonelleştirilmesi malzemenin adsorbsiyon ve salım gibi özelliklerini etkilemektedir. Silika partiküllerin yüzeylerinin modifiye edilmesi, inorganik yapıdaki silikanın organik çevrede de kararlı halde kalabilmesine olanak sağlamaktadır [55]. Silika yüzeylerinin modifikasyonunda tiyol (merkaptan), amin, fenil gibi çeşitli fonksiyonel gruplar kullanılabilir [6]. Sulu çözelti ortamından hem kation hem de anyonları uzaklaştırabilmeleri bakımından aminler diğer fonksiyonel gruplara göre iki ayrı fonksiyona sahiptirler. Düşük pH değerlerinde pozitif yüklü olan aminler negatif yüklü istenmeyen maddeleri adsorplarken, yüksek pH değerlerinde negatif yüklü olmalarından dolayı ağır metal iyonları gibi pozitif yüklü maddeleri uzaklaştırmaktadırlar. Aminle fonksiyonelleştirilmiş malzemeler özellikle istenmeyen organik bileşiklerin adsorplanması amacıyla oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), amin-fonksiyonelleştirilmiş silika yüzeylerinde en sık kullanılan organosilan ajanlarından biridir [56].

Silika aerojeller “sentezlenme aşamasında fonksiyonelleştirme” ve “sentezlenme sonrasında fonksiyonelleştirme” olmak üzere iki farklı yöntemle fonksiyonelleştirilebilir. Sentezlenme aşamasında fonksiyonelleştirmede aerojel üretiminin kondenzasyon basamağında silan aşıl原因arak aerojel yaşlandırılır. Sentezlenme sonrasında fonksiyonelleştirme ise aerojel üretiminin ardından gaz faz ya da sıvı fazda gerçekleştirilebilir. Gaz faz reaksiyonlarında bağlanan silan

konsantrasyonu zamana bağılı olarak artmaktadır, bu nedenle gaz faz reaksiyonu ekonomik açıdan dezavantajlıdır [57]. Sıvı faz fonksiyonelleştirme sulu faz ve susuz faz olmak üzere ikiye ayrılır. Reaksiyon sıcaklığının sınırlılığı ve reaksiyon süresinin çok uzun olması nedeniyle sulu sıvı faz ortamındaki bağlanma yoğunluğu genellikle düşüktür [58]. Polar çözücülerin hidroksil (-OH) grupları silika yüzeyinde bulunan hidroksil gruplara bağlanarak APTES'in bağlanmasında problem yaratmaktadır [59]. Toluen, hekzan gibi polar olmayan çözücülerin kullanıldığı susuz sıvı faz reaksiyonunda, modifikasyon sırasında hidrolizden kaçınılması tek tabakalı aşılama oluşumuna yardımcı olur [58]. Bununla birlikte APTES uygun bir çözücü ile silika yüzeyinde bir tabaka oluşturur ancak etkili bağlanmaların oluşturulabilmesi için reaksiyonun belli miktarda sıcaklık verilerek gerçekleştirilmesi gerekmektedir [59].

Howarter ve Youngblood [59] APTES ile fonksiyonelleştirmede reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonunun optimum koşulları belirlemede önemli parametreler olduğunu bildirmiştir. Silanlama reaksiyonu süresi arttıkça, yüzeyde oluşan APTES film tabakası kalınlığı da artmaktadır. APTES konsantrasyonun artmasının yüzeyde oluşan tabaka kalınlığı ve pürüzlülüğü artırıcı etkisi olmamaktadır. Pürüzlülük 60 °C' nin üzerinde meydana gelmemektedir.

Fonksiyonelleştirmenin başlangıcında APTES in etoksi (alkoksi) grupları su moleküllerinin katölizörlüğünde hidrolize uğrar ve silanollerin (Si-OH) oluşumu başlar. Daha sonra silika aerogelin yüzey silanolleri ile APTES silanolleri kondenzasyon polimerleşmesi ile siloksan bağları (Si-O-Si) oluşturur [6]. Baz katalizörü varlığında kendi aralarında kondenzasyon reaksiyonu vererek oligomer yapıları oluşturma eğilimi göstermektedir. Bu yapılar, silika yüzeyindeki Si-OH gruplarına bağlanarak kalın tabakaların oluşumuna neden olabilmektedir. APTES' in suda çözünmesi ve nötral pH' larda kendi aralarında kondenzasyona uğraması yapının kararlılığını azaltır ve çözünmeyen jellerin oluşumuna neden olarak silika yüzeyi ile APTES arasındaki etkileşimleri kısıtlar. Silika modifikasyonu, susuz organik çözücüler veya polar alkolik çözücülerde APTES

molekülündeki amin gruplarının kendiliğinden katalizör etkisi göstermesiyle gerçekleştirilebilmektedir [55].

APTES in bağlanması fiziksel adsorpsiyon, hidrojen bağı oluşumu, protonlanma ve kovalent bağlanma şeklinde gerçekleşebilir. İlk üç bağlanma şeklinde bağların dayanıklılığı zayıftır, desorpsiyon sonucu yapı bozulabilir. Kovalent bağlanma da yüzey silanolleri ve komşu silan molekülleri arasında gerçekleşir. Silika yüzeyi ile APTES arasında; tekli, ikili, üçlü ya da çapraz bağlar olmak üzere dört farklı şekilde kimyasal bağlanma oluşmaktadır. Aşağıdaki sıvı ortam prosesinde ilk olarak APTES hidrolize olmaktadır (1). Hidrolize APTES silika yüzeyi ile tekli (2), ikili (3) üçlü (4) bağ yaparak hibrit molekül yapısını oluşturmaktadır [58].

**Tablo 2.2** APTES bağlı hibrit molekülün oluşum basamakları

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| $\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OR} \\   \\ \text{OR} \\ (\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} + 3\text{ROH}$                                                                                                                                                          | (1) |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c}   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{HO}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ | (2) |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c}   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ | (3) |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c}   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$ | (4) |

Silika yüzeyinin modifikasyonu sırasında APTES miktarı arttıkça  $-\text{NH}_2$  gruplarının konsantrasyonunun artması nedeniyle elde edilen partiküllerin boyutları da artmaktadır. Bununla birlikte kullanılan çözücünün cinsi de partikül boyutunu

etkilemektedir. Çözücünün vizkozitesinin arttırılması, partiküller arasındaki çarpışmaların azalması ve buna bağlı olarak reaksiyon hızının düşmesine bağlı olarak partikül boyutlarının küçülmesine neden olur [60].

Silika yüzeyindeki amin gruplarının varlığı asidik pH' larda (pH 5) yüzeyin pozitif zeta potansiyele (+ 33 mV) sahip olmasına neden olurken, pH 8,8 gibi bazik koşullarda yüzeyde kalan Si-OH grupları negatif zeta potansiyel (-32 mV) vermektedir. Zeta potansiyelin 0 mV olduğu izoelektrik nokta, pH 7 civarında olup amin ile fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerin yığın oluşturma eğilimi göstermesine neden olmaktadır [61], [55].

Rosenholm ve Lindén [62], TEOS kaynaklı mezo gözenekli silika partiküller üreterek, sentez sonrasında silika yüzeyini APTES ile fonksiyonelleştirmişlerdir. Fonksiyonelleştirme öncesinde silika partiküller vakum etüv içerisinde 100°C' de bekletilmiş ve yüzeydeki su moleküllerinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Partiküller azot altında, toluen çözücüsü içerisine konulmuş ve karıştırmaya devam edilirken silika yüzeyinde bulunan silanol gruplarına karşılık gelecek şekilde APTES, bu karışım içerisine eklenmiştir. Silanlama işlemi, 105°C' de, geri soğutucu altında gece boyunca devam etmiştir. Silanlama reaksiyonun ardından örnekler filtre edilmiş, toluen ile yıkanmış ve 80°C' de 3 saat yaşlandırıldıktan sonra 45°C' de vakum altında kurutulmuştur. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonuçlarına göre, APTES ile fonksiyonelleştirme sonrasında yüzey alanı 850 m<sup>2</sup>/g ve por hacmi 1,0 cm<sup>3</sup>/g olan silika partiküllerin yüzey alanları 470 m<sup>2</sup>/g ve por çapları 0,63 cm<sup>3</sup>/g şeklinde azalmış ve gözenek çapları küçülmüştür. Spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmindeki azalma, organik fonksiyonel grupların başarılı bir şekilde yüzeye eklendiğini göstermektedir.

Gıdayla temas eden, ticarileştirilecek olan ürünlerin yetkilendirme süreçlerinde, bu ürünlerin toksisite verilerinin bulunması önem arz etmektedir [63]. Gıda ve içecek endüstrisinde çok çeşitli uygulamalarda gıda ile temas eden malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için uygun organo-silanlar kullanılabilmektedir [64], [65]. 2005 yılı EFSA (European Food Safety Authority) raporuna göre 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) organosilanının polimer kaplama materyali olarak kullanılabileceği yayınlanmış olup migrasyon ve negatif

genotoksisite testlerine göre malzeme yüzeyi kaplama uygulamalarında kullanım limiti 0.05 mg/kg ile sınırlandırılmıştır [66]. Türk Gıda Kodeksi 14.Ocak.2011 tarihli ve 10/2011 sayılı yeni yönetmeliğe göre, polidimetilsiloksan, polioksialkil dimetilpolisiloksan, viniltrioksasilan, viniltrimetiletoksisilan, aminopropiltrioksasilan, methylsilsesquioxane, [3-(metaksikroloks)propil] trimetoksasilan ve noktiltriklorosilan gibi silan bileşikleri ve türevlerinin özel kısıtlamalar ve şartnamelerde belirtilen limitlere uygun olarak gıda ile temas eden plastik malzemelerde kullanılabileceği belirtilmiştir [65]. Son yıllarda gıda ambalajlama malzemesi olarak organosilanlarla modifiye edilmiş nanomalzemelerin kullanımı ile ilgili çalışmalara yoğunlaşılması nedeniyle bu malzemelerin in vitro ve/veya in vivo olarak toksikoloji değerlendirmeleri önem kazanmıştır. Maisanaba vd. [68], organosilan olarak APTES ile modifiye edilmiş 2 farklı montmorillonit malzemenin, gıda ambalajlarında dolgu malzemesi olarak kullanımın uygunluğunu ortaya koymak amacıyla, kolon kanseri hücre hattında (Caco-2) toksikolojik etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda sitotoksik etkinin organosilanla modifiye edilmiş farklı malzemelerde değişkenlik gösterdiğini ve nanokompozit malzemelerden birinin toksik etkisinin bulunmadığını ortaya koymuşlardır. Houtman vd. [69] benzer şekilde 2 farklı organo silanla modifiye edilmiş montmorillonit için, kolon kanseri (Caco-2) ve karaciğer kanseri epitel hücresi (HEPG2) toksikoloji çalışması gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada toksik etkinin malzemenin çeşidi, malzemenin konsantrasyonu ve çalışılan hücre hattının türüne göre değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

## ÜZÜM SUYU VE DURULTMA

Üzüm kültürü M.Ö. 6000-5000 yıllarına kadar dayanan ve botanikte cins adı *Vitis* olan asma bitkisinin meyvesidir. Anavatanı Anadolu'yu içine alan ve Kafkasya'yı da kapsayan Küçük Asya denilen bölgedir [70], [71]. Üzümlerin bileşiminde genel olarak su, şekerler, mineraller, organik asitler, azotlu maddeler, aroma maddeleri, enzimler, vitaminler ve fenolik bileşikler bulunur. Başta üzüm çeşidi olmak üzere olgunluk derecesi, toprak ve iklim koşulları, uygulanan teknik ve kültürel işlemler vb. üzümün bileşimi ve rengi üzerine etkili olan önemli faktörlerdir [7]. Yüksek şeker içeriğinden dolayı yüksek kalori değerine sahip olan üzüm kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir gibi mineraller ve A, C, B1, B2, B5, B6 niasin, inositol ve folik asit gibi çeşitli vitaminler bakımından önemli bir besin kaynağıdır [71]. Bununla birlikte üzüm içeriğindeki antosiyanin, flavanol, flavonol, flavonoid, fenolik asit, kaffeik asit, kateşin, quersetin ve resveratrol gibi biyoaktif bileşikler yönünden zengin olmasından dolayı sağlık açısından önemli bir fonksiyonel gıda özelliği taşımaktadır [72]-[74]. Tüm kıtalarda yetişebilen, klimakterik olmayan üzüm meyvesinin siyah, mavi, sarı, yeşil, turuncu, mor, kırmızı, pembe gibi farklı renklere sahip olmasından antosiyaninler ismi verilen doğal renk pigmentleri sorumludur [75].

En fazla tüketilen meyve çeşitlerinden biri olan üzüm sofralık taze tüketiminin yanında kuru üzüm, şarap, sirke, rakı, kanyak, likör, şarap bazlı kokteyller, düşük alkollü kabarcıklı içkiler, üzüm suyu, üzüm suyu konsantresi, pekmez, köfter, pestil, sucuk, konserve, reçel, jöle, marmelat, hoşaf, komposto, hardaliye, koruk ekşisi, çekirdek yağı, çekirdek ekstratı, tanen, tartarik asit, kırmızı renk maddesi, (antosiyanin-gıda renklendiricisi olarak), salamura asma yaprağı gibi oldukça geniş değerlendirme alternatifine sahip çok nadir olan meyvelerden biridir [76].

Üzüm suyu antioksidan, kardiyoprotektif, kansere karşı koruyucu ve antiinflamatuvar etkileri bulunan çeşitli biyoaktif bileşikler içermesi ve alkol içermemesi nedeniyle, günümüzde en çok tüketilen üzüm bazlı ürün olan şaraptan

daha fazla ilgi görmeye başlamıştır ve sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı bu ürünlerin tüketimi gün geçtikçe artmaktadır [75].

### **3.1 Üzüm Suyu ve Bileşimi**

Meyve suyu teknolojisinin dünyadaki gelişimi 1860' larda Pasteur' un meyve sularını dayandırma çalışmaları ile başlamıştır. Ülkemizde endüstriyel ölçekte meyve suyu üretimi 1960' lı yıllarda başlamış olup, çeşitli duraklama evrelerinin ardından 2000' li yıllar sektördeki büyümenin arttığı dönemdir [7]. Ülkemizin, meyve suyu sanayisinin işlediği başlıca meyvelerin dünya sıralamasına bakıldığında, en üst sıralarda yer aldığı görülmektedir. Türkiye meyve suyu sektöründe işlenen başlıca 6 meyve elma, şeftali, kayısı, vişne, portakal, nardır. Bunları son dönemde, ihracat şansı artan siyah havuç ve üzüm izlemektedir. Sektörde işlenen meyvelerin son 5 yıllık dönemde büyüme rakamlarına bakıldığında üzüm ve nardaki artış dikkat çekmektedir. Ülkemizdeki üzüm üretiminde aynı dönemde kayda değer bir büyüme görülmemesine rağmen, sektörde işlenen üzüm payını arttırmaktadır [77].

Ülkemiz üzüm üretiminde dünyada önemli ülkeler arasında yer almaktadır. 2005 yılından sonra tesis edilen bağ alanları ile birlikte daha kaliteli, yüksek verimli ürün elde edilmeye başlanmıştır. Üzüm üretimimiz ortalama 4 milyon ton seviyelerinde olup 2018 yılında üretilen 3,9 milyon ton üzümün, 1,9 milyon tonu sofralık (% 49), 1,5 milyon tonu kurutmalık (% 39), 464 bin tonu şaraplık-şıralık (% 12) olarak değerlendirilmiştir [78].

#### **Üzüm Suyunun Bileşimi**

Kalitesi yüksek üzüm suyu elde edilebilmesi, yenilebilir özellikteki ve sağlam üzüm tanelerinin kullanılmasıyla mümkün olabilmektedir. Her ne kadar üzüm suyunun besin değeri, kimyasal bileşimi ve duyuşal özellikleri üzüm çeşidi, olgunluk derecesi ve üretim süreci gibi çeşitli faktörlere bağlı olsa da genel olarak üzüm suyunun bileşimi Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1 Üzüm Suyunun Genel Bileşimi [79]**

| <b>Bileşik</b>                            | <b>Miktar (g/L)</b> |
|-------------------------------------------|---------------------|
| Su                                        | 700-850             |
| Karbonhidrat                              | 120-250             |
| Organik Asitler (tartarik asit cinsinden) | 3,6-11,7            |
| Uçar Asitler                              | 0,08-0,25           |
| Fenolik Bileşikler                        | 0,1-1               |
| Azotlu Bileşikler                         | 4-7                 |
| Mineral Maddeler                          | 0,8-3,2             |
| Vitaminler                                | 0,25-0,8            |

Üzüm suyunda sudan sonra en fazla bulunan bileşikler karbonhidratlar olup, glukoz ve fruktoz toplam karbonhidrat içeriğinin %99'unu ve normal olgunluktaki üzüm şıralarının %22-25'ini oluşturmaktadır [80]. Üzümde bulunan polimerik karbonhidratlar selüloz, hemiselüloz ve pektin olup, pektin üzüm suyu üretimi sırasında şıraya geçerek bulanıklık oluşturmaktadır. Üzüm suyunun pH'sı 3,3-3,8 aralığında değişmektedir ve en önemli organik asitleri toplam asitlerin %90'ını oluşturan tartarik ve malik asittir [79]. Üzüm suyunun pH değeri asit miktarından çok ortamdaki tampon madde miktarına bağlıdır [81]. Üzüm suyundaki azotlu bileşiklerin %70'i amino asitler, %25'i inorganik (amonyum tuzları) yapıdaki bileşikler, %3'ü peptidler (< 10 kDa) ve %2'si proteinlerden oluşmaktadır [82, 83, 79]. Üzüm suyunda az miktarda bulunan lipidlerin %65-70'i fosfolipler, %15-20'si nötral lipidler ve %10-15'i glikolipidlerden oluşmaktadır. Üzüm suyunun en önemli vitamini suda çözünen askorbik asittir ve az miktarda yağda çözünen lutein ve B-karoten bulunmaktadır [84], [79].

Şekerler, asitler, anthranilatlar, uçar asitler, alkol ve aldehitlerin birleşimi üzüm suyunun lezzetini oluşturan bileşenler olup [7] asit-şeker oranı lezzet oluşumunda önemlidir. Çoklu doymamış yağ asitleri ve karatenoidler enzim faaliyetleri sonucu parçalanarak üzüm suyunun aromasını geliştirirler. Bununla birlikte üzüm suyundaki en önemli aroma geliştiriciler miktarı 500-1700 µg/L arasında değişen terpenlerdir [79].



Fenolik bileşikler (polifenoller) üzüm suyunda 500-3000 mg/L düzeyinde bulunan üzüm suyunun duyuşsal özelliklerine ve rengine etki eden en önemli bileşiklerdir [79]. Fenolik bileşiklerin miktarı üzüm çeşidine, üzümün olgunluk durumuna, toprak ve iklim koşullarına ve yetiştirme koşullarına (sulama, gübreleme vb.) göre değişmektedir [85]. Bu bileşikler aynı zamanda berrak üzüm suyu üretiminde bulanıklık etmenleri arasında yer almalarından dolayı proses açısından oldukça önemli bileşiklerdir.

Polifenoller (fenolik bileşikler) bitkilerin yapısındaki benzen halkası içeren buruk tat ve renk maddeleridir. Fenolik asitler (fenolik karbonik asitler) ve flavonoidler (flavan türevleri) olarak iki gruba ayrılarak sınıflandırılmaktadırlar [86]. Flavonoidler, bitki fenollerinin en yaygın ve en fazla sayıda bulunan ikincil metabolitlerindendir [87], [88]. Flavonoidlerin karbon iskeletini iki fenil (aromatik) halkasının propan zinciri (üç karbonlu alifatik zincir) ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren difenilpropan (C6-C3-C6) yapısı oluşturur [88]. Flavonoid yapıdaki bileşikler; antosiyanidinler, kateşinler (flavan-3-oller), lökoantosiyanidinler, flavonoller, flavonlar, flavanonlar, prosiyanidinler ve dihidro-kalkonlar olmak üzere sekiz gruba ayrılmaktadır [86]. Üzümde bulunan birçok fenolik bileşik, antioksidan, antiglikozidik, antimutajenik etki gibi ilginç farmakolojik aktiviteleri sebebiyle araştırma altındadırlar. Üzümde bulunan başlıca flavonoidler; antosiyaninler (siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidin), flavonoller (kamferol, quersetin, mirisetin ve izoramnetin), flavanonoller (engeletin ve astilbin) ve flavan-3-oller (kateşin, gallokateşin, epikateşin, epigallokateşin) şeklindedir. Sarı renkli bileşikler olan flavonoller ve flavanonlar beyaz üzümlerin kendine has açık renklerini verirler ve siyah üzüm türlerinde de bulunurlar [79]. Renksiz bileşikler olan flavan-3-oller buruk tadın sorumlusu olmaları nedeniyle ve proantosiyanidinler (tanenler) ise proteinlerle tepkimeye giren önemli bulanıklık unsurları olmaları nedeniyle üzüm suyunda istenmeyen bileşiklerdir. Bunların dışında enzimler vasıtasıyla tat ve lezzet maddelerine dönüştürülen benzoik ve sinnamik asitin tartarat esterleri ve sitilben türevleri olan bileşikler üzüm suyunda bulunan diğer fenolik bileşenlerdir [79].

Antosiyaninler kırmızı üzümde en bol bulunan ve pembeden-maviye bitkiye rengini veren fenolik bileşiklerdir [88], [89]. Kimyasal olarak glikozit yapıda olan antosiyanin glikozidinin aglikon kısmına genel olarak antosiyanidin denilmektedir ve antosiyanidinlere farklı sakkaritlerin glikozidik olarak bağlanması ile farklı antosiyaninler oluşmaktadır [90], [91]. Moleküldeki hidroksil grubu sayısına, hidroksil gruplarının metilasyon derecesine, moleküle bağlanan şeker sayısına ve şekerin bağlanma pozisyonuna, ayrıca moleküldeki şekere bağlanan alifatik ve aromatik asitlerin yapısına ve sayısına bağlı olarak [90] birbirinden farklı 500' den fazla antosiyanin oluşmaktadır [91], [92]. Antosiyanidin molekülündeki hidroksil (-OH) grubu sayısı arttıkça mavi tonu ve metoksil (-OCH<sub>3</sub>) grubu sayısı arttıkça kırmızı tonu güçlenmektedir [93], [7]. Bitkilerde en fazla bulunan antosiyanidinler; pelargodin (Pg), siyanidin (Cy), peonidin (Pn), delfinidin (Dp), petunidin (Pt) ve malvidin (Mv)' dir ve karbon iskeletleri C6-C3-C6 şeklindedir [94]. Toplam antosiyanin içeriği meyve ve sebze çeşidini göre değişiklik göstermekle birlikte, meyve ve sebzelerde en yaygın bulunan antosiyanidin %50 oranı ile Cy'dir [91], [92]. *Vitis* türünün esas bileşeni malvidin glikozit iken *Misket* türü üzümlerde daha yüksek düzeyde diğer antosiyanidinler bulunur [79]. Bununla birlikte genel olarak üzümde elde edilen üzüm suyu ve şarapta bulunan hakim antosiyanin türü ise, "oenin" olarak da isimlendirilen malvidin-3-glikozittir. Bu pigment, durultmada, kullanılan durultma yardımcı maddelerinin çeşit ve konsantrasyonundan etkilenmektedir [95].

### **3.2 Üzüm Suyunda Bulunan Bulanıklık Etmenleri**

Meyve suyu üretiminde presleme işleminden sonra elde edilen bulanık meyve suyunun bulanıklığının derecesi ve tipi meyvenin çeşidi, meyvenin depolama süresi, presleme öncesi uygulanan işlemler ve pres tipine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [7]. Raf ömrü boyunca stabil berraklığa sahip meyve suyu üretiminin ve etkili bir durultmanın gerçekleştirilebilmesi için öncelikle ortamda bulanıklığa sebep olan etmenlerin ve durultma ajanlarının fonksiyonlarının iyi bilinmesi ve durultma uygulaması koşullarının buna göre tasarlanması gerekmektedir.

Bulanıklık, görsel veya instrümental olarak algılanan, çözünmeyen kolloidal ya da büyük boyutlu partiküller tarafından oluşmaktadır. Kolloid sistemlerde bulanıklığa neden olan partiküller 1 nm'den 1000 nm'ye kadar değişen boyutlarda bulunabilirler. Berrak bir aydınlık için nefelometrik bulanıklık değeri 0,21 ile 2,19 NTU arasında değişmektedir [96] Meyve suyunda bulunun bulanıklık unsurları mikroorganizmaların gelişiminden kaynaklanan biyolojik bulanıklık ve meyve suyu içeriğinden ya da sonradan oluşan partiküllerin kimyasal kararsızlığından kaynaklanan kimyasal bulanıklık olarak iki gruba ayrılmaktadır [7]. Üzüm suyunda nişasta, polifenol, protein, pektin, şarap taşı, bakır, demir ve benzeri metal iyonları gibi çok sayıdaki organik ve inorganik unsurun kompleks oluşturması ile kimyasal bulanıklık ortaya çıkmaktadır. Pektinden sonra en fazla bulanıklığa neden olan ve üzerinde çalışılan kimyasal bulanıklık unsuru protein-polifenol kompleksi kaynaklı bulanıklıktır [97].

### **3.2.1 Pektik maddeler**

Pektik maddeler, bitki hücre duvarlarında yer alan pektinik asit, pektin, pektik asit ve bunların tuzlarını içeren bir grup polisakkarite verilen genel isimdir [98], [99]. Meyve suyunda bulunan en önemli bulanıklık etmeni kolloid bileşen pektindir.

Pektin temel yapısı düz bölgede yer alan metillenmiş poli- $\alpha$ -(1.4)-D-galakturonik asit ve dallanmış veya tüylü bölgede bulunan  $\alpha$ -(1.2)-L-ramnoz ünitelerinden oluşan, molekül ağırlığı 30.000-100.000 Da arasında değişen bir polisakkarittir [100]. Pektin molekülünde bulunan metanol ile esterleşmiş galakturonik asit miktarının % 50'nin altında ve üstünde olmasına göre düşük ve yüksek esterleşme dereceli pektin şeklinde değerlendirme yapılmaktadır [101]. Bu esterleşmiş poligalakturonik asitler pektinik asit, tuzları ise pektinat olarak adlandırılmaktadır. Pektinin esterleşme derecesine bağlı olarak daha hidrofobik bir yapı oluşmaktadır [81]. Teknolojik açıdan en önemli polisakkarit olan pektinin metilasyon derecesi, molekül ağırlığı, içeriği ve miktarı meyve ve sebzelerin çeşidine göre değişkenlik göstermektedir. Üzümün pektin içeriği %0,1-0,4 ve metilasyon derecesi (esterleşme oranı) %50-65 arasında değişmektedir [102].

Hücre duvarında protopektin olarak bulunan çözünmez nitelikteki pektin, meyvenin olgunlaşmasıyla çözünür nitelik kazanır [103]. Pektik madde grubunun

suda çözünürlüğü; zincir uzunluğu arttıkça azalmakta, çözeltinin pH değeri düştükçe azalmakta, esterleşme oranı yükseldikçe artmakta ve düşük esterleşme oranında metal iyonu varsa azalmaktadır. Üzümdeki pektinin ne kadarının pres suyuna geçeceği, üzümün olgunlaşma düzeyi, depolanıp depolanmadığı, preslemeden önce mayşe enzimasyonu, maserasyon uygulanıp uygulanmadığı ve pres tipi gibi etkenlere bağlıdır [79], [97], [104].

Pektin meyve suyunda (-) elektrik yüklüdür. Pektin presten alınan meyve suyunda bulunan dispers haldeki diğer parçacıkların etrafını sararak onlara da (-) yük kazandırır ve çökmelerini engelleyerek kolloidal bulanıklık oluşturur [103]. Bu nedenle berrak meyve suyu üretimi için öncelikle çözünmüş halde koruyucu kolloid olarak davranan pektinin durultmanın “enzimatik durultma (depektinizasyon)” aşamasında degradasyonu gereklidir. Bu amaçla pektin esteraz (PE), poligalaktronaz (PG) ve pektintranseliminaz (PTE) gibi başlıca üç pektinaz enziminin yer aldığı ticari pektinaz preparatları kullanılır [97].

### **3.2.2 Proteinler**

Meyvelerde protein miktarı her ne kadar çok düşük olsa da (genellikle %1'in altında) protein kaynaklı önemli bulanma sorunları ile karşılaşmaktadır. Proteinin çözünürlük durumu, amfoter özelliği ve termolabil oluşu durultma açısından önemlidir. Meyve suyu proteinleri negatif yüklü bir kolloid olan pektin kılıfıyla sarılı olup, molekül büyüklüğü nedeniyle tipik kolloid özellik göstermektedir ve meyve suyunun genel pH sınırlarında (pH 3,5-4,0) pozitif yüklüdürler [97]. Proteinlerin uzaklaştırılması, ancak pektin kılıfının, pektinazlar tarafından parçalanmasından sonra gerçekleşir. Üzüm suyunda protein bulanıklığı ile çok fazla karşılaşılması nedeniyle bu proteinler detaylı incelenmiş olup, molekül ağırlıklarının 16.000 – 24.000 Da ve izoelektrik noktalarının 5,2 – 8,0 arasında olduğu belirlenmiştir [95].

### **3.2.3 Polifenoller**

Üzümde bulunan önemli bulanıklık etmeni bileşenlerden biri olan polifenoller (fenolik bileşikler) bitkilerin yapısındaki benzen halkası içeren buruk tat ve renk maddeleridir [86]. Hücre duvarındaki pektik bileşiklere bağlı olan polifenoller mayşe enzimasyonu sırasında serbest kalarak meyve suyu pH ortamında negatif

yüklü (antosiyadinler pozitif yüklüdür) bulanıklık unsurlarını oluşturmaktadırlar. Proteinler ve metal iyonları ile tepkimeye girerek kompleks oluşturan ve oksidasyona eğilimli olan polifenoller zamana bağlı olarak kondenzasyon ve polimerizasyon eğilimi göstermekte ve sonuçta suda çözünmeyen nitelikte bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler meyve suyunun hem rengini hem de çözünmez özellikte oldukları için berraklığını olumsuz yönde etkilemektedir [7], [104], [105], [106]. Proantosiyadinler (tanenler) proteinlerle tepkimeye giren önemli bulanıklık unsurları olmaları nedeniyle üzüm suyunda istenmeyen bileşiklerdir [79]. Koyu renkli üzüm suyu ve şarabın renginden sorumlu olan hakim antosiyanın türü olan malvidin-3-glikozit, her ne kadar metoksilasyonunun yüksek olması nedeniyle diğer antosiyanın çeşitlerine göre kimyasal ve fiziksel faktörlere karşı daha kararlı yapıda olsa da [107], durultmada kullanılan durultma ajanlarının çeşit ve konsantrasyonundan etkilenmektedir [95].

#### **3.2.4 Protein-Polifenol kompleksi**

İçeceklerde bulanıklık oluşum mekanizmasına katılan proteinler ve polifenoller "haze aktif" proteinler ve "haze aktif" polifenoller olarak adlandırılmaktadır [96]. Protein-polifenol kompleks oluşumu 1. lag fazı, 2. gelişme fazı ve 3. terminal fazı olmak üzere 3 fazda gerçekleşmektedir. Lag fazında kompleks oluşumu geri dönüşümlü olabilirken, gelişme fazında oksidasyon veya polimerizasyon ile "haze aktif" duruma geçen polifenoller proteinler ile daha güçlü bağlar oluşturur ve polifenol-protein komplekslerinin büyümesi sonucu bulanıklık ve tortu oluşumu giderek artar [95], [108], [109]. Terminal fazda ise, artık iki bileşik grubunun da başka bileşiklerle bağlanabileceği açık ucu kalmaz ve bulanıklık artık stabildir. Bu aşamalardan sonra, oluşan kompleksler çözünmez durumda oldukları için, içeceğe gelen ışığı yansıtarak, içeceğin puslu bir görünüm kazanmasına neden olurlar. Polifenol-protein kompleks oluşumuna her proteinin veya her polifenolün katılma eğilimi farklıdır [95], [97].

Bulanıklığa neden olan haze aktif proteinlerin yapısında az veya çok miktarda prolin bulunduğu bildirilmektedir. Üzüm çekirdeği prolince (% 9,5 mol) zengin proteinleri içermektedir. Ayrıca haze aktif bir durultma ajanı ve protein olan jelatinin de yapısında prolin bulunmaktadır. Prolinin tek başına polifenollere

bağlanma özelliği bulunmamakta olup, sadece peptit bağıyla bağlanmış olan prolin haza aktif özelliği göstermektedir. Prolin ikincil bir amino grubu içermesi ve bu grubun peptit bağına katılması yönünden diğer amino asitlerden farklıdır. Rotasyonu engelleyen rijit bir halka yapısı olduğundan polipeptid zincirinin katlanmasını zorlaştırır, alfa-helix yapısı oluşturamaz. Bu nedenle prolin içeren proteinler katlanıp kompakt bir yapı oluşturamazlar ve polifenollere kolayca bağlanabilecek açık bir yapıya sahiptirler. Sarkosin amino asidi de prolin gibi ikincil amin grubuna sahip olduğu için halka yapısına sahip olmamasına rağmen polifenollerle bulanıklık oluşturabilmektedir. Bu durum, polifenollerle bağ oluşturmak için halka yapısından çok peptit bağı yapmış ikincil amin grubu bulunmasının önemli olduğunu göstermektedir [96]. Yapılan çalışmalarda, protein-polifenol etkileşiminin hidrojen bağı yardımıyla gerçekleşen bağ yapma kapasitesinin yüksekliği (Binding affinity) ve bu bileşiklerin içerdiği hidrofobik yapıların oranı olmak üzere iki faktöre bağlı olduğu belirtilmektedir. Protein kaynaklı durultma yardımcı maddelerinin “prolyl” ünite oranı arttıkça, yani prolin oranı arttıkça, proteinlerin hidrofobik özelliklerinin de arttığı ve flavan-3-ol'lerin (kateşin, epikateşin) hidrofobik üniteleri ile daha kolay etkileşime girdiği saptanmıştır [110], [111].

Polifenollerin aromatik halkasındaki hidroksil grup sayısı ve konumu proteinler ile etkileşim oluşturmalarında etkilidir. Monofenollerin proteinlerle etkileşimi zordur [95]. Bağlanma enerjisi, m-difenollerde düşük, o-difenollerde orta ve komşu trifenollerde kuvvetlidir. Bağlanma için aromatik halkada birbirine komşu olan iki ya da daha fazla hidroksil grubunun bulunması gerekmektedir ve ancak bu aromatik halka bir fonksiyonel grupla bir bağ oluşturur. İki protein molekülüne çapraz bağlanmak için bir polifenolin iki bağlanma grubuna ihtiyacı vardır. Protein-polifenol komplekslerinin oluşumunun en basit mekanizması, en az iki bağlanma bölgesi (OH grubu) içeren polifenol molekülünün iki proteine bağlanarak köprü oluşturmalarıdır. Bu yapıya yeni polifenol ve protein grupları bağlanarak yapının biraz daha büyümesiyle çözünürlüğü azalır ve kolloidal partiküller oluşur. Yapı daha da büyüdüğünde Brownian hareketi durur ve çökmeye başlar [96].

### **3.2.5 Potasyum bitartarat (şarap taşı)**

Üzüm suyunda şarap taşı, potasyum bitartarat veya potasyum hidrojen tartarat olarak adlandırılan ve bir kısmı potasyum tuzuna bağlı olan tartarik asit genellikle doğal üzüm suyunda doymuş çözelti halinde bulunurken, ortam koşullarının değişmesiyle kristaller halinde çökelti oluşturur. Üzüm suyu üretiminin en önemli sorunlarından biri şarap taşı çökmesi olup, sonradan bulanmanın gerçekleşmemesi için şişelenmeden önce üzüm suyu stabil hale getirilmelidir [7], [97], [112].

### **3.2.6 Ağır metaller**

Meyve suyunun bileşiminde bulunan bulanıklık etmenlerinden birisi de bakır, kurşun, demir, çinko gibi ağır metal iyonlarıdır. Pestisit kalıntıları ve proses sırasındaki kontaminasyonlarla konsantrasyonu artan ağır metal iyonları potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve meyve suyundaki birçok bileşenle tepkimeye girerek berraklığı olumsuz yönde etkilemektedirler. Bu anlamda; organik asit, sakkarit ve polifenol ile oluşan kompleks bileşikler (metal-polifenol, metal-pigment, metal-protein) önem taşımaktadır [7], [104], [113].

## **3.3 Durultma Uygulaması ve Durultma Yardımcı Maddeleri**

Berrak meyve suyu teknolojisinde, en kritik işlem basamağı kuşkusuz durultmadır [7], [114]. Berrak içeceklerin üretiminde soğukta olgunlaştırma, ultrafiltrasyon, enzim ya da adsorblayıcı ajanların uygulanmasıyla bulanıklık geciktirilebilir ya da önlenir. Soğukta depolama potansiyel bulanıklık unsurlarının çözünürlüğünü azaltır ve süspansiyon haline geçen bileşikler, çökeltme ya da filtrasyon ile uzaklaştırılırlar. Soğukta depolamanın ardından genellikle soğuk ince filtrasyon uygulanır. Ayrıca durultma ajanları kullanılarak soğuk olgunlaştırmanın etkisi arttırılabilir [96], [115], [116]. Fakat sadece soğukta depolama ile berraklaştırma oldukça uzun zaman almaktadır. Bu nedenle genellikle tek başına uygulanması tercih edilmez. Ultrafiltrasyon berrak meyve sularının ve şarapların üretiminde makromoleküllerin (proteinler ve polisakkaritler) uzaklaştırılması için sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat köpük oluşturan proteinleri uzaklaştırması nedeniyle köpüklü içeceklere uygulanmamaktadır [96]. Ayrıca tek başına kullanımı filtrelerin

ömrünü kısaltacağı ve maliyeti arttıracığı için mutlaka ön durultma işlemi gerektirir. Berrak meyve suyu üretiminde enzim uygulaması da çok tercih edilen bir yöntemdir. Proteolitik enzimler polifenollerle çapraz bağlı protein zincirlerini kırarak daha küçük çözünebilir partiküllerin oluşmasını sağlarlar ve bulanıklık oluşumunu minimize ederler [96], [117]. Bu enzimler ucuz ve bulanıklık oluşumunda etkilidirler ancak biranın köpük proteinlerine de oldukça zarar verirler. Bu problem propilen glikol aljinat gibi stabilizatörler kullanılarak aşılabilse de bira üreticileri genellikle enzim kullanımı yerine adsorban kullanımını tercih etmektedirler [96]. Üzümsü meyvelerde bulunan pektin gibi bileşenler proteinlerin etrafını sararak stabil bir bulanıklık oluşturmaktadır. Bu kolloidlerin çeşitli pektolitik enzimlerle parçalanmaları gerekmektedir. Ancak tek başına enzim uygulaması da diğer bulanıklık unsurları üzerine etkili olamayacağından durultma ajanlarıyla birlikte, santrifüj, ultrafiltrasyon gibi ek uygulamalar gerektirmektedir. Berrak meyve suyu üretiminde en çok tercih edilen özellikle protein ve polifenol bulanıklıklarının uzaklaştırılmasında en etkili yöntem adsorplayıcı ajan uygulaması ile durultmanın gerçekleştirilmesidir.

Durultma; bir adsorban veya reaktif özellikte etki yaratan maddenin eklenerek, bir veya daha fazla sayıda istenmeyen unsurun azaltılması veya uzaklaştırılması işlemidir. Durultma ajanları berraklığı sağlamak renk, tat-aroma ve fiziksel stabiliteyi düzeltmek için kullanılır [118]-[120]. Üzüm suyu ve şarap için uygulanacak durultma işleminde amaç, protein stabilizasyonunun sağlanması, şaraptaşı stabilizasyonunun (detartarizasyon) sağlanması, canlı ve ölmüş mikroorganizma yükünün azaltılması ve ağır metal kalıntı yükünün azaltılarak minimum çözünmeyen madde içeriğinde berrak ürün elde etmektir. Bunun yanında yapılan pek çok araştırmada durultma yardımcı maddelerinin pestisitlerin, okratoksin A' nın, patulinin, uzaklaştırılmasında etkileri olduğu belirlenmiştir [120].

Endüstriyel meyve suyu durultması tipik olarak pektinin parçalandığı depektinizasyon (enzimatik durultma) ve haze-aktif bileşenlerin çöktürüldüğü berraklaştırma (durultma yardımcı maddeleri kullanılarak floklaşma) proseslerinden oluşur [121]-[123]. Bu prosesleri de filtrasyon ya da santrifüjleme



işlemleri takip eder [122]-[124]. Depektinizasyon aşamasında pektinin parçalanması amacıyla meyve suyuna belli sıcaklıkta pektolitik enzim eklenerek, vizkozitenin düşmesi ve bulanıklık unsurlarının destabilize olması sağlanır. Pektinin parçalanmasıyla, görünüşte bir farklılık gözlemlenmezken, negatif yüklü pektin kılıfından kurtulan pozitif yüklü proteinler, artık flok yapabilme özelliği kazanır. Depektinizasyon uygulamasıyla, kolloidlerin parçalanması ve viskozitenin düşmesine bağlı olarak filtrasyon kolaylaşır [103]. Berraklaştırma aşamasında ise içecek durultma ajanları ile belli süre, sıcaklık koşullarında karıştırılır ve bulanıklık unsurlarıyla floklaşan ajanlar çökelti oluşumu ve ya filtrasyon yoluyla içecekten uzaklaştırılır. Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2** Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri [7], [95], [103]

| <b>Durultma ajanı</b> | <b>Özellikleri ve etki mekanizması</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>Avantajları</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Dezavantajları</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bentonit              | <p>Etki mekanizması öncelikle adsorpsiyona dayalı olup aynı zamanda elektrostatiktir.</p> <p>Hidratı (asidik pH ortamında) negatif yüklü olup pozitif yüklü protein gibi bileşenlere bağlanır.</p> <p>Polifenollerin hidroksil grupları ile proteinlerin peptit bağları ve fonksiyonel grupları (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH) arasında hidrojen bağları oluşur. (polifenol-protein kompleksi)</p> | <p>Çok yönlü etki eder.</p> <p>Birinci etki negatif yük yoğunluğu sayesinde protein bulanıklıklarını çok iyi gidermesidir.</p> <p>İkinci etki adsorpsiyon yolu ile polifenol miktarını azaltmasıdır.</p> <p>Üçüncü etki şaraplarda ve meyve suyunda demir ve bakır gibi metallerin uzaklaştırıldığı “bluefining” işleminde de kullanılmasıdır. Ayrıca pestisit kalıntısı, biyogenik amin ve hatta çeşitli mikotoksinleri azaltmasıdır.</p> | <p>Bentonit hiçbir spesifiklik göstermeden tüm proteinleri uzaklaştırması nedeniyle bira ve şampanya gibi köpüklü içecekler için uygun adsorban değildir.</p> <p>Fazla miktarda kullanıldığında antosiyaninleri ve melanoidinleri uzaklaştırır. Renk kaybına neden olur.</p> <p>Polifenolleri etkilemez.</p> |

**Tablo 3.2** (devamı) Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri [7], [95], [103]

| <b>Durultma ajanı</b> | <b>Özellikleri ve etki mekanizması</b>                                                                                                                                                                                     | <b>Avantajları</b>                                                                                                                                                                               | <b>Dezavantajları</b>                                                                                                    |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Silika hidrojel       | <p>Hidrojen bağları ile «haze active» proteinleri uzaklaştırır.</p> <p>Silika proline bağlanan polipeptitlerle (polifenollerle) aynı bağlanma özelliklerine sahiptir.</p> <p>Meyve suyu pH ortamında negatif yüklüdür.</p> | <p>Sadece «haze active» proteinlere spesifik olup, bira şampanya gibi köpüklü içeceklerde köpük oluşturan proteinleri etkilemez.</p>                                                             | <p>Yüksek kullanım dozu gerektirir.</p> <p>Polifenolce zengin içeceklerde sınırlı bir etkiye sahiptir.</p>               |
| Silika Kserojel       | <p>Hidrojen bağları ile «haze active» proteinleri uzaklaştırır.</p> <p>Silika proline bağlanan polipeptitlerle (polifenollerle) aynı bağlanma özelliklerine sahiptir.</p> <p>Meyve suyu pH ortamında negatif yüklüdür.</p> | <p>Sadece «haze active» proteinlere spesifik olup, bira şampanya gibi köpüklü içeceklerde köpük oluşturan proteinleri etkilemez.</p> <p>Silika hidrojelden daha az kullanım dozu gerektirir.</p> | <p>Zor dispers olur.</p> <p>Polifenolce zengin içeceklerde sınırlı bir etkiye sahiptir.</p>                              |
| Tanen                 | <p>Hidrojen bağları ile «haze active» proteinleri uzaklaştırır.</p>                                                                                                                                                        | <p>Sadece «haze active» proteinlere spesifik olup, bira şampanya gibi köpüklü içeceklerde köpük oluşturan proteinleri etkilemez.</p> <p>Düşük kullanım dozu gerektirir.</p>                      | <p>Fazla miktarda kullanılması halinde son ürün kaybı olur.</p> <p>Fazla miktarda kullanıldığında tadı sertleştirir.</p> |

**Tablo 3.2** (devamı) Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri [7], [95], [103]

| <b>Durultma ajanı</b>                                                    | <b>Özellikleri ve etki mekanizması</b>                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>Avantajları</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>Dezavantajları</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polivinilpoliprolidon (PVPP)                                             | <p>Azotla doyurulmuş halkaları ve amid bağlarını içerir.</p> <p>Çoklu bağlanma mekanizması (hidrojen ve hidrofobik) ile başta flavonoidler olmak üzere polifenollere güçlü hidrojen bağıyla bağlanır. Proteinler üzerine de etki gösterir.</p>                                                                | <p>Haze aktif polifenollere spesifiktir.</p> <p>Küçük molekül ağırlıklı, acılık veren ya da esmerleşmeye neden olabilecek polifenoller (kateşin, proantosiyanidin vb.) uzaklaştırmaları nedeniyle meyve suyu ve şaraplarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.</p> <p>Yenilenebilirdir.</p>                            | <p>Fazla kullanıldığında aroma kaybına neden olur.</p> <p>PVPP'nin polifenollerin bir alt grubu olan antosiyaninleri ve dolayısıyla kırmızı şarabın rengini olumsuz etkilediğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır.</p> <p>Proteince zengin içeceklerde polifenollerin proteinlere bağlı olması nedeniyle polifenollere bağlanamadığı için yeterince etkili değildir.</p> <p>Maliyetlidir.</p> |
| Jelatin, Kazein (10 -20 g/hL), Yumurta albümini (protein türevi ajanlar) | <p>Etki mekanizması elektrostattır. Meyve suyu, şarap gibi asitli içecek pH ortamında pozitif yüklüdürler.</p> <p>Proteinlerin peptit bağları ve fonksiyonel grupları (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH) ile polifenollerin hidroksil grupları arasında hidrojen bağları oluşur. (polifenol-protein kompleksi)</p> | <p>Pozitif yüklü polifenollerden antosiyaninler gibi renk maddelerini etkilemezler.</p> <p>Sadece tanenleri ve melonoidinleri uzaklaştırırlar.</p> <p>Az miktarda polifenol uzaklaştırmaları nedeniyle, fazla tanen içeren şarap gibi içeceklerin kırmızı şarapların sertliğini giderir. Yumuşak içim kazandırır.</p> | <p>Protein kökenli olduğu için fazla miktarda kullanıldıklarında kendisi bulanıklık oluşturur.</p> <p>Fazla miktarda kullanıldığında (özellikle tanen miktarı az olan içeceklerde) renk ve aroma kaybına neden olurlar.</p>                                                                                                                                                                    |

**Tablo 3.2** (devamı) Durultmada kullanılan çeşitli ajanlar ve özellikleri [7], [95], [103]

| <b>Durultma ajanı</b> | <b>Özellikleri ve etki mekanizması</b>   | <b>Avantajları</b>                       | <b>Dezavantajları</b>                                                                                                                                                 |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aktif karbon          | Polifenollere hidrojen bağıyla bağlanır. | Benzonoid bileşikleri çok iyi adsorblar. | Hiçbir spesifikklik göstermeden tüm polifenoller adsorplar.<br><br>Fazla miktarda kullanıldığında renk, aroma ve tat kaybına neden olur.<br><br>Fazla tercih edilmez. |

Özellikle üzüm suyu, nar suyu gibi koyu renkli meyve sularında şişeleme sonrası pazarlama sürecine kadar devam eden depolama sırasında oluşan bulanıklık tüketici tercihlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bulanıklığın yanında yüksek tanen içeriği nedeniyle oluşan buruk acı tadın giderilmesi açısından da berraklaştırma prosesi önemlidir. Geleneksel berraklaştırma prosesi durultma ajanlarının içeceğe eklenerek ve bu ajanların bulanıklık unsurlarıyla kompleks oluşturarak çöktürülmesi esasına göre yapılmaktadır. Bu amaçla en fazla kullanılan durultma ajanlarını jelatin ve bentonittir [125].

Koyu kırmızı içeceklerde özellikle hidrolize taninlerin uzaklaştırılmasında jelatin yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat jelatin bu meyve sularının renginden sorumlu antosiyanlerin de büyük oranda kaybedilmesine neden olmaktadır. Erkan-Koç vd. protein (jelatin, kazein ve albumin) ve polisakkarit (kitosan ve ksantan gum) kökenli durultma ajanlarının nar sularının renk ve antioksidan özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada hidrolize tanin içeriğinin bulanıklıkla korelasyonunun ( $r=0,995$ ), antosiyanin ( $r=0,717$ ) ve fenolik bileşen ( $r=0,654$ ) içeriğine göre oldukça önemli olduğu bulunmuştur. Protein kökenli jelatin ve kazeinin fenolik bileşenleri (sırasıyla 1649 ve 739 mg/L) ve hidrolize taninleri (sırasıyla 932 ve 905 mg/L) uzaklaştırmada en etkili ajanlar olduğu belirlenmiştir. Hidrolize taninleri en fazla uzaklaştıran kazeinin aynı zamanda antosiyaninleri de en fazla azaltan ajan olduğu ve bunun taninle oluşturduğu

büyük flokların antosiyaninleri sürüklemesi etkisinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Çalışmada genel olarak polisakkarit kökenli ajanların antosiyanin miktarını azaltmada önemli bir etkisi bulunmazken protein kökenli ajanların antosiyaninleri uzaklaştırmada önemli bir etkisinin bulunduğunu bildirmiştir. Bu durumun fenolik bileşenlerle protein ajanların arasında oluşan büyük flokların oluşmasının sürükleyici etkisinden ve bununla birlikte antosiyaninlerin oksidatif yıkımından kaynakladığı düşünülmüştür [126].

Koyu-kırmızı içeceklerde negatif yüklü polifenollerden kaynaklanan bulanıklık daha fazla etkili olduğu için en önemli durultma ajanı pozitif yüke sahip olan jelatindir. Fakat jelatin protein kökenli bir durultma ajanı olduğu için kendisi de bulanıklık oluşturmaktadır ve bu nedenle bentonit gibi negatif yüklü bir durultma ajanıyla birlikte kombine olarak kullanılmaktadır [127]. Jelatin içeriğinde bulunan asidik ve bazik amino asit fonksiyonel grupları nedeniyle amfoterik bir özelliğe sahiptir. Farklı üretim metotları kullanılarak farklı özelliklere sahip jelatin üretimi, jelatinin kullanım alanını genişletmektedir. Asidik koşullarda pH 9 gibi yüksek izoelektrik noktaya sahip Tip A jelatin üretilirken, bazik koşullarda pH 5 izoelektrik noktasına sahip Tip B jelatin üretilmektedir. Jelatinin ilave edildiği çözelti koşulları jelatinin izoelektrik noktasından düşük olduğunda peptidler pozitif yüklü olmaktadır [128]. Berrak meyve suyu üretiminde de jelatinin meyve suyu pH ortamında pozitif yüklü olup, bulanıklığın büyük bir çoğunluğunu oluşturan negatif yüklü polifenollerle kompleks yaparak çökme özelliğinden faydalanılmaktadır. Sığır kemikleri, hayvan derileri, domuz derisi ve balık jelatini birincil ticari kaynaklarıdır. Jelatinin bitkisel kaynakları bulunmamaktadır. En popüler ve yaygın olarak kullanılan domuz ya da sığır gibi büyükbaş memeli hayvanlardan elde edilen memeli jelatinleri, kültürel ve sağlık riskleri taşımaları nedeniyle tüketiciler tarafından şüpheyile yaklaşılan ürünlerdir [127]. Deli dana hastalığı olarak bilinen Bovine Spongiform Encephalopathy (BSE) hastalığı hayvansal kaynaklı jelatinin bilinen en önemli sağlık riskidir. Bununla beraber birçok üretici tarafından yenilebilir ve ilaç yapımı için kullanılan jelatinin, toksik ve zararlı maddelerle işlenmiş ve krom içeriklerinin standart sınırların 16 kat üzerinde olan atık derilerden üretildiği bildirilmiştir. Müslümanların ve Yahudilerin, helal ve kosher gıda tüketimi geleneklerine göre domuz eti

tüketimlerinin yasak olması özellikle domuz kaynaklı jelatinin tüketilmesini kısıtlayan ve ayrıca vejetaryenların hayvansal kaynaklı ürünleri tüketmemesi bu kişiler için jelatinin tüketimini kısıtlayan en önemli kültürel risklerdir [129]. Kimi riskleri ortadan kaldırmak amacıyla balık ve böcek gibi alternatif hayvansal kaynaklardan üretilmesi söz konusu olan jelatinin verimi ve kalitesi, ekstrakte edildiği tür, doku, ön-muamele ve ekstraksiyon sırasındaki pH, sıcaklık ve zamana bağlı olarak ekstraksiyon işlemi ile etkilenmektedir. Bu durum standart yapı ve içerikte jelatin üretiminin kontrolünü güçleştirmektedir [127]. Günümüzde bu durultma ajanlarına alternatif olarak kitosanın durultma ajanı olarak kullanımı çalışmaları yoğunlaşmıştır. Kitosan, kitinin belli derecede deasetillenerek (%60 ve üzeri) asetil grubunun uzaklaştırılması ile elde edilen glukozamin ve N-asetil glukozamin kopolimerini içeren, yenilebilir, modifiye ve doğal bir karbonhidrat polimeridir. Deasetilasyon derecesine (DD) bağlı olarak %5-8 arasında değişen azot içeriğine sahip olan kitosan negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle etkileşime giren pozitif yüklü hidrofilik bir polimerdir. Asidik ortamda  $-NH_2$  fonksiyonu  $-NH_3^+$  şeklinde protonlanan kitosan, polielektrolite dönüşmektedir ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Kitosanın en önemli avantajlarından bir tanesi antimikrobiyal etkiye sahip olmasıdır [103].

## KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ

### 4.1 Aerojel Optimizasyon Çalışmaları

Yapıcı [130], pirinç kabuğu külünden alkali ekstraksiyon metodu ile sodyum silikat çözeltisi üreterek magnezyum ve alüminyum-potasyum tuzlarıyla katkılı silika aerojeller üretmiş ve topaklanmayı önleyici gıda katkı maddesi olarak kullanım olanağını araştırmıştır. Katkılı aerojellerin üretiminde katkı mol oranı, besleme süresi ve yaşlanma sıcaklığı parametrelerinin etkilerini Tepki Yüzey Metodu (RSM) ile optimize ederek, yüksek gözenekli (%83-97) ve spesifik yüzey alanlı (124-587 m<sup>2</sup>/g), düşük yoğunluklu (0,09-0,40 g/cm<sup>3</sup>), güçlü su tutma kapasitesine (% 11-26) sahip katkılı silika aerojeller elde etmişlerdir. Yapılan toz akış davranışı ve su tutma kapasiteleri değerlendirildiğinde bu tez çalışmasında üretilen silika aerojellerin nem tutucu, topaklanmayı önleyici gıda katkı maddesi olarak piyasadaki muadili ürünler yerine kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

Song vd. [131], pirinç kabuğu külünden (RHA) yüksek yüzey alanına sahip biyogenik silika nanopartikül üretiminin Taguchi metodunu kullanarak optimizasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu amaçla RHA miktarı (300-900 mg), pH (4-9) ve yaşlandırma süresi (1-7 gün) deneme deseninde kullanılacak faktörler olarak belirlenmiştir. Model tarafından tahmin edilen yüzey alanı 655,37 m<sup>2</sup>/g bulunmuşken doğrulama denemesi sonucu bulunan yüzey alanı 740,77 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Model tarafından tahmin edilen ve doğrulanan yüzey alanı sonuçlarındaki farklılığın yaşlandırma süresi, titrasyon sırasındaki pH ve pirinç kabuğu miktarına bağlı yapısal değişiklikler gibi parametre koşullarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Terzioğlu [132], buğday kabuğu silikası kullanarak nanogözenekli silika malzemeler (zeolit NA ve silika aerjel) üretmiş ve sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorpsiyonla gideriminde kullanmıştır. Gözenek boyutları ve yüzey alanları sırasıyla 3,26-45,75 nm ve 0,48-328,88 m<sup>2</sup>/g aralığında değişen nanogözenekli silika malzemelerin kurşun giderimi için Pb(II) başlangıç konsantrasyonu (150-350 mg/L), sıcaklık (25-65 °C) ve zaman (40-120 dk)

faktörlerinin etkisi 17 deneyli deneme desenine sahip Box Behnken yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Silika aerogel ile Pb(II) gideriminin optimum koşulları pH 5,5, adsorban miktarı 0,1 g, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L ve temas süresi 1 saat olarak belirlenmiş ve optimum adsorpsiyon % 99 giderim gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, zeolit NaA ve silika aerogelin etkili adsorbanlar olarak Pb(II) gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Tüm adsorbanlar ile Pb(II) gideriminde sıcaklık, zaman ve konsantrasyon arttıkça giderim kapasitesinin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili parametrenin konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.

Radha [133], yüzey alanı 446 m<sup>2</sup>/g olan karbon aerogel ile atık sulardan kobalt (Co) iyonunun adsorpsiyonunu araştırmıştır. Yanıt yüzey metodu ile adsorpsiyon sürecine önemli etkisi olan; pH (6-10), adsorban dozajı (0,050-0,200 g) ve sıcaklık (30-70 °C) bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Co(II) için maksimum adsorpsiyon yüzdesi 94,63 olarak bulunduğu durumda, adsorban konsantrasyonu, pH ve sıcaklık değerlerinin sırasıyla 0,16 g adsorban/50mL çözelti, 9,92, ve 68,1°C olduğu belirlenmiştir. Ticari ve üretilen karbon aerogel ile optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarına göre adsorpsiyon yüzdesi sırasıyla 91,58 ve 65,77 bulunmuştur. Ayrıca desorpsiyon yüzdesinin çok düşük olduğu (% 7,09–0,9) belirlenmiştir. Bu sonuçlar da Co (II) iyonunun karbon aerogel üzerinde adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucunu desteklemiştir.

## **4.2 Alternatif Durultma Ajanları ile Durultma ve Optimizasyon Çalışmaları**

Jelatinin hayvansal kaynaklı olmasından kaynaklanan problemler koyu renkli meyve sularındaki bulanıklık unsurlarının çoğunluğunu oluşturan negatif yüklü polifenollerin uzaklaştırılması için jelatin gibi meyve suyu pH ortamında elektrostatik olarak pozitif yüklü fonksiyona sahip alternatif durultma ajanları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Literatürde yer alan çalışmaların çoğu alternatif durultma kaynağı olarak kitosan ve ya enzimle immobilize edilmiş nanopartiküllerin kullanım olanaklarının araştırılması şeklindedir. Literatürde silika aerogellerin yağlarda ve sularda çeşitli safsızlıkları adsorplama performanslarının değerlendirildiği çalışmalar mevcut olup, koyu renkli



içeceklerin berraklaştırılması uygulamalarında kullanıma ilişkin herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Taştan [103], berrak elma ve nar suyu üretiminde durultma ajanı olarak kitosanın optimum şartlarını Yanıt Yüzey Yöntemi ile belirlemiştir. Optimizasyon faktörleri kitosan miktarı (10-250 mg/100ml), uygulama sıcaklığı (20-40 C) ve işlem süresi (30-150 dk) şeklinde belirlenmiştir. Optimizasyon alışması elma sularında yalnızca kitosan uygulaması (optimum koşullar; 191,58 mg/100 mL kitosan miktarı, 20 C ve 30 dakika) ve depektinizasyon+kitosan uygulaması (optimum koşullar; 10 mg/100 mL kitosan miktarı, 20 C ve 55 dakika) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilerek kitosanın tek başına etki performansı değerlendirilmiştir. Çalışmada depektinizasyon+kitosan uygulanan örneklerin bulanıklık değerlerinin (28,4 NTU) direkt kitosan uygulaması yapılan rneklerle (9,36 NTU) göre daha yüksek bulunmasının nedeni depektinizasyonda kullanılan enzimnin kitosanın etkinliğini azaltması olarak düşünülmüştür. Ayrıca aynı şartlarda geleneksel yöntemle (bentonit+jelatin) durultma sonucunda elma suyunun bulanıklık düzeyi 24 NTU olarak belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca kitosanın meyve sularının asitliğini azaltmada etkili olduğu belirlemiştir. Aynı çalışmada nar sularının durultulması için kitosan konsantrasyonu (10-120 mg/100 ml), proses sıcaklığı (10-20 C) ve proses süresi (30-90 dk) olmak üzere 3 faktörlü deneme deseni oluşturmuşlardır. İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability) fonksiyonunu kullanarak optimum proses koşullarını 68,93 mg/100ml kitosan, 10 C ve 30 dk olarak belirlemişlerdir. Bu şartlarda geleneksel yöntemle ve kitosan ile durultulan örneklerin bulanıklık değerleri sırasıyla 30,8 ve 24,1 NTU bulunmuştur.

zkan'ın [111] üzüm suyu berraklaştırılması ile ilgili yaptığı bir çalışmada güçlü pozitif yük içeriğine ve asit bağlayıcı özelliğe sahip kitosanın durultma ajanı olarak jelatin, albümin, kazein gibi durultma ajanlarına alternatif olarak kolloidal-dispers partiküllerin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu ortaya koymuştur. Kontrol numunesinde 28 NTU olan bulanıklık düzeyine bentonit (5,7 NTU), bentonit+jelatin (8,8 NTU), bentonit+kazein (4,2 NTU), bentonit+albumin, (4,4 NTU) ve bentonit+kitosan (10,5 NTU) kombinasyonlarının etkisi belirlenmiştir. Alternatif bir durultma ajanı olarak kitosanın bulanıklık düzeyinin diğer ajanlara

oranla yüksek bulunmasının farklı fenolik grupları üzerine etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Hidrofilik yapıdaki kitosanın hidrofobik yapı içeren kateşin, epikateşin gibi fenolikleri az oranda, kafeik asidi ise yüksek oranda uzaklaştırdığı belirlenmiştir. Durultma performansı iyi olan kitosanın diğer durultma yardımcı maddelerine göre antosiyaninler üzerine olumsuz etkisinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Mosafa vd. [134] 'nin papain enzimiyle immobilize edilmiş ve serbest papain içeren (3-kloropropil)trimetoksisilan ile yüzey modifikasyonu yapılmış magnetik silika nanopartiküllerin nar suyunun berraklaştırılmasındaki performanslarını incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle enzim immobilizasyonunun yanıt yüzey yöntemiyle optimum sıcaklık (27,3 °C), enzim çözeltisinin pH'sı (7,1), papain konsantrasyonu (3,3 mg/mL) ve immobilizasyon süresi (10 saat) koşullarını belirlemişlerdir. Berraklaştırma uygulamasında % 5 (w/v) olacak şekilde serbest papain ve immobilize papain içeren silika nanopartiküller 50 °C sıcaklık ve 1 saat boyunca nar sularına uygulanmıştır. Berraklaştırma uygulamasının ardından meyve suları miknatıs ve Whatman filtre kağıdı yardımıyla filtre edilmiştir. Meyve sularının berraklaştırılmasının ardından (0. gün) ve 4 °C'de 1, 7 ve 14 günlük depolanmaları sonunda bulanıklıkları ölçülmüştür. Çalışmanın sonunda enzim içeren fonksiyonel silika nanopartiküllerin meyve suyunun bulanıklığını önemli ölçüde azalttığı ve enzim uygulamasının 14 günlük depolama boyunca bulanıklığı azaltıcı etkisinin devam ettiği belirlenmiştir.

Sojitra vd. [135] 'nin  $\alpha$ -amilaz, pektinaz ve selülaz olmak üzere 3 farklı enzimle ayrı ayrı ve üç enzim bir arada immobilize edilmiş aminle (APTES) fonksiyonelleştirilmiş magnetik nanopartikül üreterek meyve suyunun berraklaştırılmasında kullanmışlardır. Üç enzimle immobilize edilen nanopartikülün tek enzimle immobilize edilenlere göre elma, üzüm ve ananas sularının bulanıklık düzeylerini sırasıyla % 41, % 46 ve % 53 azalttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca üç enzimle immobilize edilen nanobiyokatalistin sekiz döngüden sonra bile % 77'nin üzerinde aktiviteye ve yüksek stabiliteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Abdullah vd. [136] yıldız (Carambola) meyvesinin ticari pektinaz enzim kullanılarak berraklaştırılması koşullarını optimize etmek amacıyla 2 faktörlü merkezi kompozit deneme desenini kullanmıştır. Çalışmada inkübasyon süresi (20-100 dk), inkübasyon sıcaklığı (30-50 °C) ve enzim konsantrasyonu (0,01-0,10 v/v%) bağımsız değişkenler olarak kullanılmıştır. Çok yanıtli optimizasyon çalışmasında sonuçlar 0,70 in üzerinde  $R^2$  değeri ile minimum bulanıklık, absorbans değeri (600 nm) ve vizkozite ile maksimum L değeri kriterleri izohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi (superimposing) optimizasyon metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Enzim konsantrasyonunun en önemli parametre olduğu çalışmada optimum enzimatik berraklaştırma koşulları % 0,10 enzim konsantrasyonu, 30 °C ve 20 dk olarak belirlenmiştir.

Cerreti vd. [137] nar suyunun pektinaz ve proteaz karışımı enzim solüsyonu ile enzimatik durultulması için inkübasyon süresi (30-120 dk), sıcaklık (25-50 °C) ve karışık enzim miktarı (0,1-0,4 g/100 g meyve suyu) değişkenlerini Yanıt Yüzey Metodunu kullanarak optimize etmişlerdir. Soğuk bulanıklık, bulanıklık, potansiyel bulanıklık ve berraklık yanıtları için regresyon modellerinin  $R^2$  değerleri 0,9 un üzerinde belirlenmiştir. Protein ve fenol bulanıklık aktivitelerinde en önemli faktörün karışık enzim miktarı olduğu çalışmada optimum enzim uygulama koşulları proteaz-pektinaz enzim miktarı 0,22-0,25 g / 100 g meyve suyu, 25-30 °C ve 100-110 dk olarak belirlenmiştir

Sin vd. [138] çiku olarak da bilinen sapodilla meyve suyunun pektinaz enzimi ile enzimatik durultulmasında inkübasyon süresi (30-120 dak), sıcaklık (30-50 °C) ve enzim konsantrasyonu (% 0,03-0,10) faktörlerinin optimum şartlarını belirlemek amacıyla Yanıt Yüzey Metodunu (Merkezi kompozit deneme deseni) kullanmıştır. Enzim konsantrasyonunun tüm yanıt değişkenleri (bulanıklık, berraklık, viskozite ve renk) üzerindeki en önemli faktör olduğu bildirilmiştir. Çalışma sonucunda 0,8'nin üzerinde  $R^2$  değeri ile enzimatik durultma koşulları %0,1 enzim konsantrasyonu, 40 °C işlem sıcaklığı ve 120 dakika işlem süresi olarak belirlenmiştir.

### 5.1 Hammadde

Çalışma kapsamında materyal olarak kullanılan üzüm suyu örnekleri Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Üzüm suları Enstitü Müdürlüğü bağlarında yetişen Hamburg Misketi çeşidi üzümünden elde edilmiştir. Üzüm suyuna işlenecek üzümlerin hasadı, üzüm suları için en uygun olgunluk indisi (suda çözünür kuru madde/asit) değeri olarak bildirilen [7, 139] 20-30 arasındaki değerlere ulaşıldığı zaman gerçekleştirilmiştir. Hasat edilen üzümler toz ve yabancı cisimlerden içilebilir nitelikte çeşme suyu ile yıkanarak, işlenemeyecek nitelikteki çürük, ham parçalar ayıklanmıştır. Saplarından ayrılan üzümler ezme makinesinde ezildikten sonra elde edilen mayşeye 40-50 °C'de 1 saat süreyle mayşe ısıtma uygulanmıştır. Bu süre sonunda preslenerek şırası alınmıştır. Üzüm şırası (bulanık ham üzüm suyu) 3 L'lik kavanozlarda 85 °C'de 15 sn süreyle pastörize edilmiştir. Pastörize edilmiş üzüm suları deneylerde kullanılana kadar oda koşullarında depolanmıştır.

**Tablo 5.1** Araştırmada materyal olarak kullanılan üzüm çeşidinin bazı özellikleri [140]

| Çeşit Adı       | Tane Rengi    | Tane İriliği   | Olgunlaşma Zamanı | Kalite Özellikleri                                                       |
|-----------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Hamburg misketi | Morumsu siyah | Çok iri, 4-5 g | Orta mevsim       | Hem sofralık hem de şaraplık olarak değerlendirilen kokulu bir çeşittir. |



**Şekil 5.1** Araştırmada materyal olarak kullanılan pastörize üzüm suyu

## 5.2 Kimyasal Maddeler

Mg silika aerogel üretiminde ve durultulan üzüm suyunun fiziksel ve kimyasal analizlerinde Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’de belirtilen kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

**Tablo 5.2** Magnezyum silika aerogel üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler ve markaları

| Kimyasal Malzeme                                                 | Marka         | Kimyasal Malzeme                   | Marka |
|------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|-------|
| Sodyum Silikat (%wt Na <sub>2</sub> O.<br>SiO <sub>2</sub> =3,2) | Ege Kimya     | Sodyum hidroksit<br>(NaOH)         | MERCK |
| Tetraetil ortosilikat (TEOS)                                     | MERCK         | Hidroklorik asit<br>(HCl)          | MERCK |
| Etanol (absolute)                                                | MERCK         | Sodyum Klorür<br>(NaCl)            | MERCK |
| n-heptan                                                         | MERCK         | Fenolfitaleyn                      | MERCK |
| 3-aminopropiltrietoksisilan<br>(APTES)                           | Sigma-Aldrich | Magnezyum<br>klorür<br>hekzahidrat | MERCK |
| Sodyum klorür (NaCl)                                             | Sigma-Aldrich | Toluen                             | MERCK |

**Tablo 5.3** Üzüm suyu durultma deneylerinde kullanılan kimyasal malzemeler ve markaları

| <b>Kimyasal Malzeme</b>                            | <b>Marka</b>  | <b>Kimyasal Malzeme</b> | <b>Marka</b>  |
|----------------------------------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| Sodyum hidroksit (NaOH)                            | MERCK         | Bentonit (Na-Ca Aktif ) | Clariant      |
| Hidroklorik asit (HCl)                             | MERCK         | Jelatin (80 Bloom)      |               |
| Potasyum metabisülfite                             | Sigma-Aldrich | Pektinex® Ultra Clear   | Novozymes     |
| Sodyum karbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | MERCK         | Potasyum klorür (KCl)   | Sigma-Aldrich |
| Gallik asit standartları                           | Sigma-Aldrich | Fenolfitaleyn           | MERCK         |
| Folin-Cioacalteus reaktifi                         | MERCK         | Sodyum asetat           | Sigma-Aldrich |

### 5.3 Kullanılan Cihazlar

Üretim ve karakterizasyon çalışmalarında Tablo 5.4’de belirtilen laboratuvar ekipmanları ve analiz cihazları kullanılmıştır.

**Tablo 5.4** Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

| <b>Kullanılan Cihazlar</b>                                    | <b>Modeller</b>               |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre Cihazı (FT-IR)  | SHIMADZU IR Prestige 21 (ABD) |
| Ultraviyole Görünür Işık Spektrofotometre Cihazı (UV-Visible) | Scinco S-3100 (Güney Kore)    |
| Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)                            | Zeiss, EVO® Ls 10T (Almanya)  |

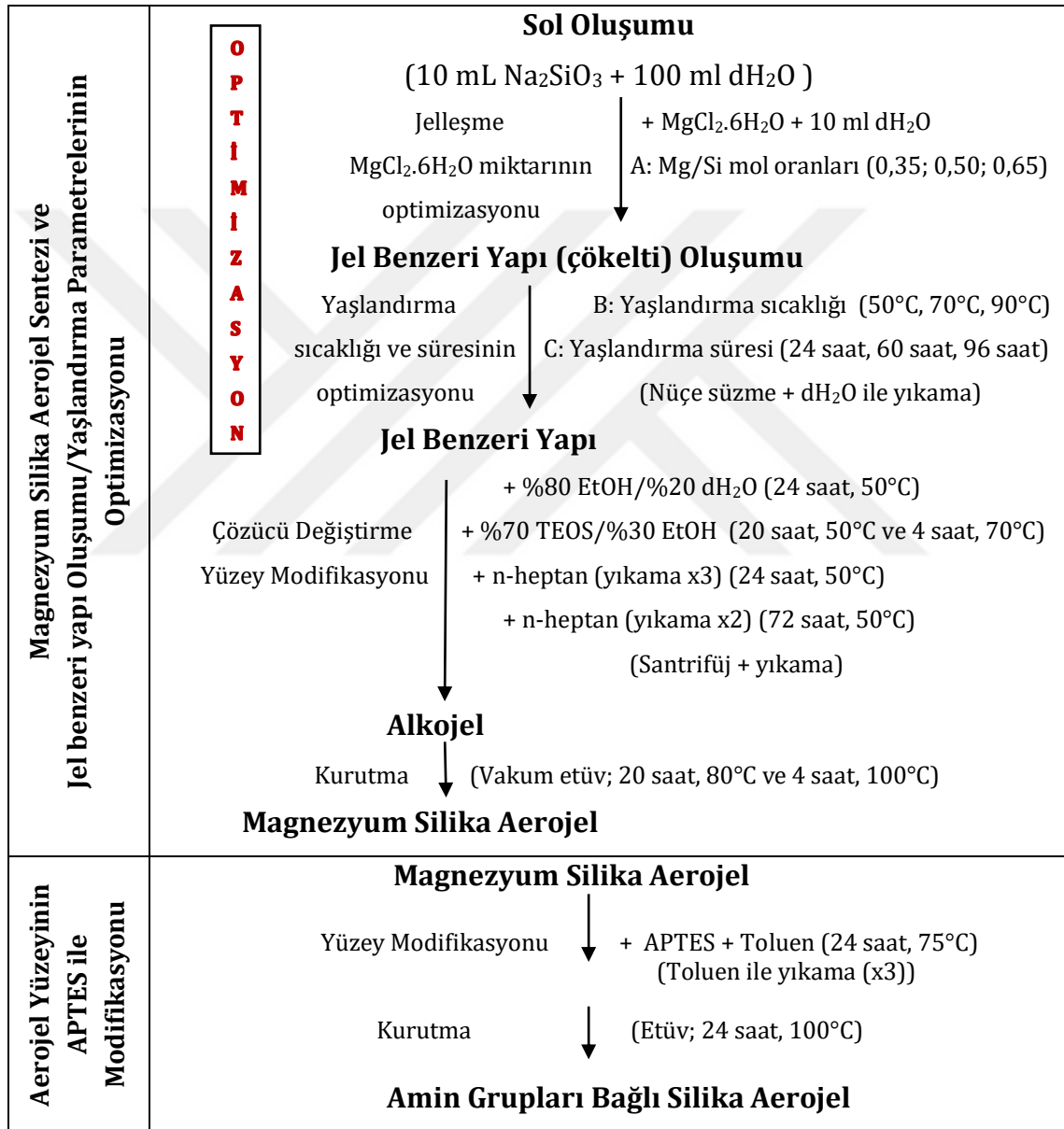
**Tablo 5.4** (devamı)Deneyisel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

| <b>Kullanılan Cihazlar</b>               | <b>Modeller</b>                                        |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Enerji Dağılım Spektroskopi Cihazı (EDS) | EDAX-Element EDS cihazı (AMETEK, INC., PA 19312) (ABD) |
| Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Cihazı       | Micrometrics TriStar II 3020 (ABD)                     |
| Zeta potansiyel ölçüm cihazı             | Malvern Zetasizer NanoZS (İngiltere)                   |
| Helyum piknometre                        | Thermo Fisher SCIENTIFICTM (Pycnomatic ATC) (ABD)      |
| pH metre                                 | Hanna Instruments HI83141 (Almanya)                    |
| Santrifüj                                | Eppendorf 5810 R (Almanya)                             |
| Manyetik Karıştırıcı                     | Heidolph MR3001 (Almanya)                              |
| Saf su cihazı                            | Elga Micra Deiyonize Saf Su Sistemi (İngiltere)        |
| Su Banyosu                               | Nüve ST30 (Türkiye)                                    |
| Etüv                                     | BINDER FD 240 (Almanya)                                |
| Hassas terazi                            | Sartorius MSA224S-000-DA (ABD)                         |
| Otomatik pipet                           | Eppendorf Research Plus (Almanya)                      |
| Türbidimetre                             | TURB 355 IR (Almanya)                                  |
| Nem tayin cihazı                         | Radwag MA 50R (Polonya)                                |
| ICP-OES                                  | Shimadzu ICPE-9000 Plasma Atomic Emission Spectrometer |

## 5.4 Metot

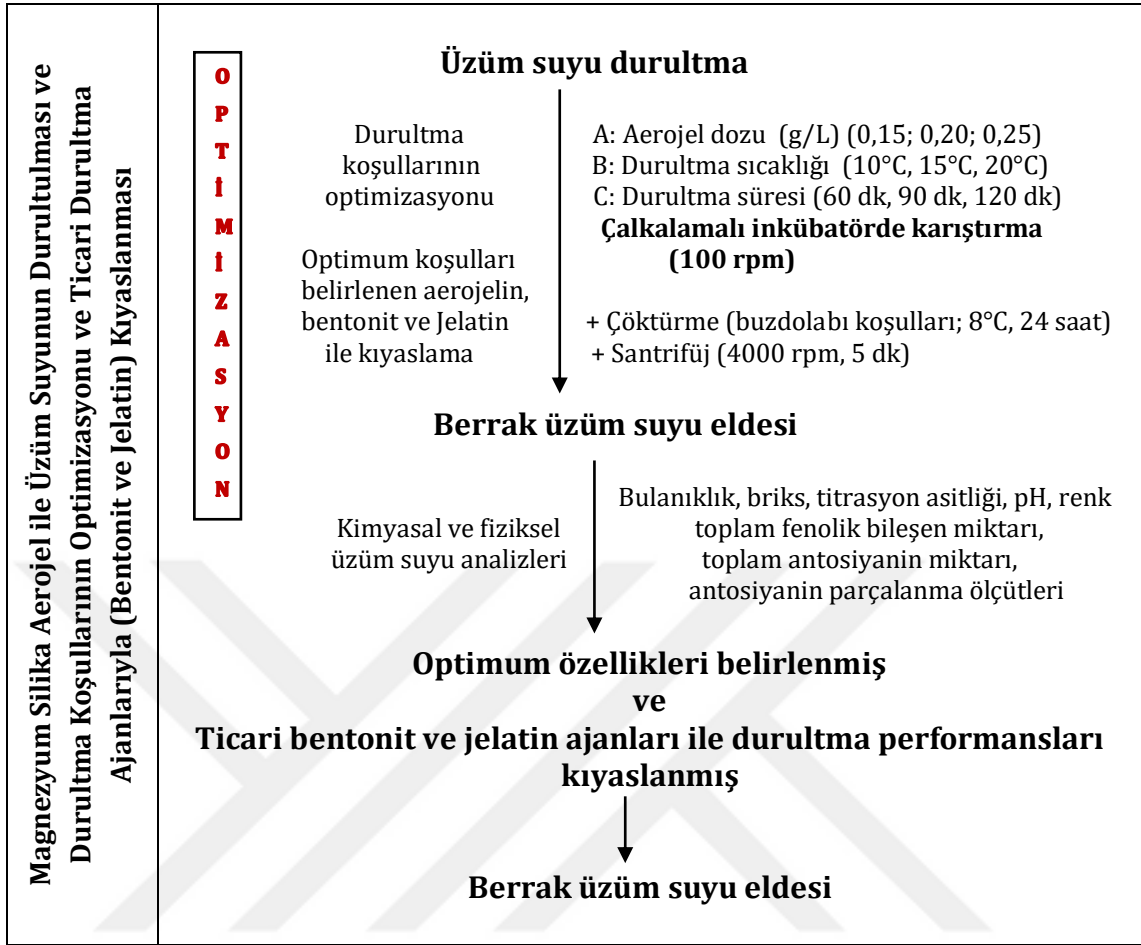
Tez çalışmasında gerçekleştirilen Mg silika aerojel üretiminin optimizasyonu, fonksiyonelleştirilmesi ve üzüm suyu durultma performansının optimize edilerek bentonit+jelatin ile kıyaslanması aşamalarının genel deneysel akış şeması Tablo 5.5’de gösterilmektedir.

**Tablo 5.5 Deneysel Akış Şeması**





**Tablo 5.5 (devamı) Deneyisel Akış Şeması**

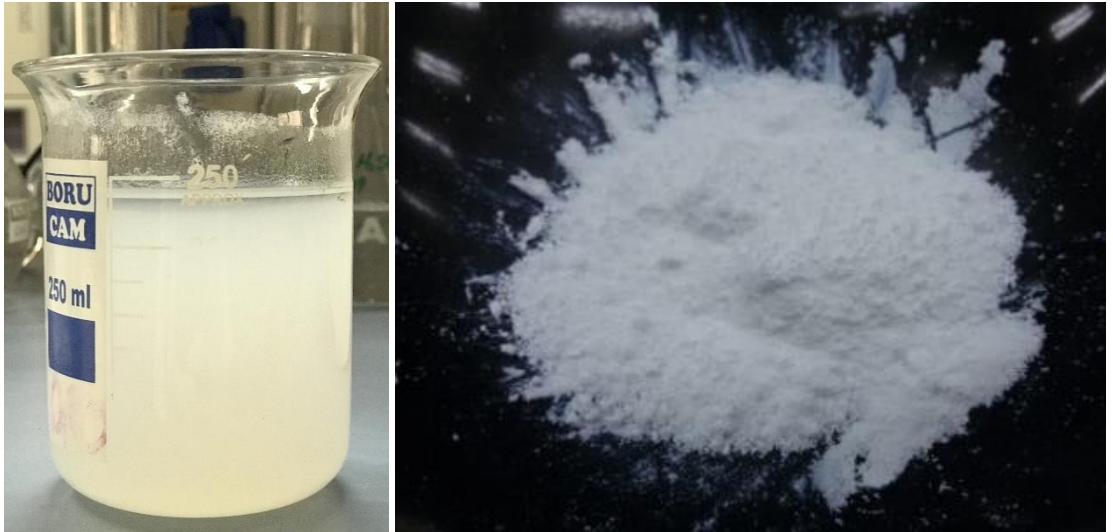


#### 5.4.1 Sodyum Silikat Çözeltisi Kullanılarak Magnezyum Silika Aerojel Üretimi

Magnezyum silika aerojel (Mg silika aerojel) üretimi genel olarak reaksiyon aşaması, safsızlıkların giderilmesi için yıkama aşaması, çözücü değişimi/yüzey modifikasyonu uygulanarak yaşlandırma ve kurutma basamaklarından oluşmaktadır. Magnezyum silika aerojel üretimi için Yücel vd. yöntemi [141], çözücü içerisinde yaşlandırma basamağı için de [43] yöntemi modifiye edilmiştir.

Bu amaçla her bir üretim için kullanılacak olan  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (magnezyum klorür) tuzu sitokiyometrik oranlarda hesaplanarak distile su ile iyice çözündürüldükten sonra, manyetik karıştırıcıda beherde karışmakta olan  $Na_2SiO_3$  (sodyum silikat) çözeltisi üzerine ilave edilmiştir ve jel benzeri yapı (çökelti) oluşmuştur. Karışımda kullanılan magnezyum klorür ve sodyum silikat çözeltilerinin oranları Box-Behnken deney tasarımıyla faktör olarak kullanılan farklı Mg/Si oranına göre

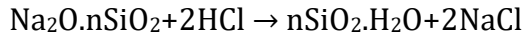
hesaplanıp hazırlanmıştır. Karışımlar 15 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra diğer iki faktör olan yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresi parametrelerinde Box-Behnken deney tasarımı uygulanmış ve devam eden aşağıdaki reaksiyon basamakları gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deney tasarımı uygulanmış karışımlar optimizasyon deneme deseninde belirtilen şartlarda reaksiyona sokulduktan sonra vakum altında nüçeden süzölmüştür. Süzgeç kağıdında kalan katı kısım behere aktararak saf su ile sodyum içerikli tuzlar uzaklaştırılana kadar yıkanmıştır ve tekrar nüçeden süzölmüştür. Süzölen numune %80 etanol/%20 distile su içeren çözelti ile 24 saat 50 °C'de yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılan silika yüzey modifikasyonu için %70 TEOS (tetraetil ortosilikat)/%30 etanol çözeltisinde 20 saat 50 °C'de, arkasından 4 saat 70 °C'de yaşlandırılmıştır. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen numune, kurutma sırasında kapiler stres nedeniyle oluşabilecek por yığılmalarını engellemek amacıyla n-heptan çözeltisi ile 3 kere yıkanmıştır ve n-heptan çözeltisinde 24 saat 50 °C yaşlandırılarak porlardaki çözeltinin değişimi sağlanmıştır. 24 saat sonunda çözelti tekrar n-heptan ile 2 kere yıkanarak n-heptan çözeltisinde 3 gün 50 °C yaşlandırılmaya devam edilmiştir. Tüm yaşlandırma işlemlerinin ardından örnekler 80 °C'de 15 saat ve ardından 100 °C'de 9 saat toplamda 24 saat vakum etüvünde kademeli olarak kurutulmuştur. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Mg silika aerogelin yaşlandırma sırasındaki ve kurutma sonrasındaki görselleri Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



**Şekil 5.2** Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Mg silika aerogellerin görüntüleri

### **Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> çözeltisinin silis içeriğinin belirlenmesi**

Ticari sodyum silikat çözeltisi içerisindeki silis içeriğinin belirlenmesi amacıyla 10 ml sodyum silikat çözeltisi bir behere alınarak 6 N'lik HCl ile jelleşme görülüp pH 7 olana dek titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jelde silisik asit çökmüş olarak bulunmaktadır. Jel vakumda süzülerek 2 kez 100 mL saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra süzgeç kâğıdında kalan katı kısım 110 °C'de 12 saat kurutularak tartılmıştır [142].



Yapılan deneyler sonucunda 10 mL ticari sodyum silikat çözeltisinin ortalama 4,1 gram silisik asit (SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) içerdiği saptanmıştır.

### **Reaksiyona girecek MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O miktarının belirlenmesi**

Reaksiyonda kullanılacak MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O miktarı 5.1 ve 5.2 reaksiyonlarından faydalanılarak 10 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> çözeltisi için hesaplanmıştır.



$$M_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 78 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 203,3 \text{ g/mol}$$

$$\text{Silisik asitin molü} = \frac{\text{Sodyum silikat çözeltisindeki silisik asit miktarı}}{\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}'\text{in molekül ağırlığı}} \quad (5.2)$$

$$n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \frac{4,1 \text{ g}}{78 \text{ g}} = 0,0526 \text{ mol}$$

### **Optimizasyonda kullanılan Mg/Si mol oranının hesaplaması:**

10 ml sodyum silikat çözeltisinde  $n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = n\text{Si} = 0,0526 \text{ mol}$  vardır.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $M_A = 203,3 \text{ g/mol}$

**+1 değerlikli faktör:**  $n\text{Mg} / n\text{Si} = 0,65 \text{ mol}$

$n\text{Mg} = 0,0342 \text{ mol}$

$m\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0342 \text{ mol} \times 203,3 \text{ g/mol} (M \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 6,9529 \text{ g}$

**0 değerlikli faktör:**  $n\text{Mg} / n\text{Si} = 0,50 \text{ mol}$

$n\text{Mg} = 0,0263 \text{ mol}$

$m\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0263 \text{ mol} \times 203,3 \text{ g/mol} (M \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5,3468 \text{ g}$

**-1 değerlikli faktör:**  $n\text{Mg} / n\text{Si} = 0,35 \text{ mol}$

$n\text{Mg} = 0,0184 \text{ mol}$

$m\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0184 \text{ mol} \times 203,3 \text{ g/mol} (M \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3,7407 \text{ g}$

### **5.4.2 Magnezyum Silika Aerojeli Üretim Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu**

Magnezyum silika aerojellerin durultma performanslarının artırılması amacıyla aerjel üretimi yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Üretilen silika aerojellerin yüzey alanlarının ve yüzey yüklerinin üzüm suyunun bulanıklık unsurlarının uzaklaştırılmasında önemli özellikler olduğu belirlenmiştir. Aerojellerin yüzey alanının büyüklüğü aynı zamanda fonksiyonelleştirme sırasında silanlama ajanının yüzeye bağlanma etkinliğini ve miktarını arttırdığı zeta potansiyel karakterizasyonu sonucu yüzey yüklerinin daha pozitif olması ile belirlenmiştir. Bununla birlikte yüzey alanı büyük olan fonksiyonelleştirilmiş aerojellerin bulanıklık unsurlarını daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir. Bu nedenle optimum yüzey alanına sahip aerjel üretilmesi amacıyla Mg/Si oranı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresi bağımsız değişkenler olarak kullanılmışlardır. Aerojellerin kurutma koşulları da üretimi etkileyen önemli bir değişken olup, bu değişken tüm denemelerde daha önce belirlenen en optimum kurutma tipi ve sıcaklığında tüm faktörlerde aynı

şekilde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmasında Design-Expert® version 7 (Stat-Ease, Inc) programının önerdiği 2. dereceden polinomiyal denklem kullanılarak optimum koşullarda aerjel numunesi üretilmiştir.

Box-Benkhen tasarımı için ikinci derceden polinom (kuadratik) model denklemini kullanılarak her bir faktör değerlendirilmiştir. Üç faktör için düzenlenen ikinci dereceden polinom model (5.3) eşitliği ile verilmektedir.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte;  $Y_i$  sistemin cevabını,  $\beta_0$  sabit sayıyı,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  faktörün doğrusal etkisini,  $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$  faktörün logaritmik etkisini,  $\beta_{13}, \beta_{23}$  iki faktörün birlikte doğrusal etkisini,  $x_1$  ve  $x_2$  vb. bağımsız değişkenleri göstermektedir [132]

YYM nin işlem basamaklarına uygun olarak deneme matrisi aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

**Yanıt değişkeni:** BET yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi

**Bağımsız değişkenler (faktörler) ve seviyeleri:** Yapılan ön denemeler ve literatür araştırmaları sonucunda üretilen arojellerin yüzey alanına en fazla etki eden faktörler ve seviyeleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

**Tablo 5.6** Mg silika aerjel üretiminde Box-Behnken tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için kodlanan seviyeler

| Bağımsız Değişkenler (Faktörler) | Kodlanan Değişken seviyeleri |      |      |
|----------------------------------|------------------------------|------|------|
|                                  | -1                           | 0    | +1   |
| Mg/Si Mol Oranı                  | 0,35                         | 0,50 | 0,65 |
| Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)       | 50                           | 70   | 90   |
| Yaşlandırma Süresi (saat)        | 24                           | 60   | 96   |

**Deneme matrisinin oluşturulması:** Deneme matrisi oluşturulurken çalışmamızın faktörleri ve seviyeleri göz önünde bulundurularak Design-Expert® version 7 (Stat-Ease, Inc) Programı'nda en az işlem gerektiren 3 faktörlü ve 3 seviyeli (-1, 0,

+1 olmak üzere) ve 15 adet deneme sayısı bulunan Box-Behnken Deneme Deseni Tablo 5.7’de gösterildiği şekilde oluşturulmuştur.

**Tablo 5.7** Mg silika aerojel üretiminde Box-Behnken deney tasarımında belirlenen deney tasarım noktaları

| Deneme Sayısı | Mg/Si Mol Oranı |       | Yaşlandırma Sıcaklığı (°C) |       | Yaşlandırma Süresi (saat) |       |
|---------------|-----------------|-------|----------------------------|-------|---------------------------|-------|
|               | Kod             | Değer | Kod                        | Değer | Kod                       | Değer |
| 1             | -1              | 0,35  | 0                          | 70,00 | +1                        | 96,00 |
| 2             | +1              | 0,65  | +1                         | 90,00 | 0                         | 60,00 |
| 3             | -1              | 0,35  | -1                         | 50,00 | 0                         | 60,00 |
| 4             | 0               | 0,50  | 0                          | 70,00 | 0                         | 60,00 |
| 5             | -1              | 0,35  | +1                         | 90,00 | 0                         | 60,00 |
| 6             | 0               | 0,50  | -1                         | 50,00 | +1                        | 96,00 |
| 7             | 0               | 0,50  | -1                         | 50,00 | -1                        | 24,00 |
| 8             | 0               | 0,50  | 0                          | 70,00 | 0                         | 60,00 |
| 9             | 0               | 0,50  | +1                         | 90,00 | -1                        | 24,00 |
| 10            | +1              | 0,65  | 0                          | 70,00 | -1                        | 24,00 |
| 11            | +1              | 0,65  | -1                         | 50,00 | 0                         | 60,00 |
| 12            | 0               | 0,50  | +1                         | 90,00 | +1                        | 96,00 |
| 13            | 0               | 0,50  | 0                          | 70,00 | 0                         | 60,00 |
| 14            | -1              | 0,35  | 0                          | 70,00 | -1                        | 24,00 |
| 15            | +1              | 0,65  | 0                          | 70,00 | +1                        | 96,00 |

**Denemelerin yapılması:** Tablo 5.7’de gösterilen deneme deseni uygulanmıştır.

Box-Behnken istatistiksel metodu ile yanıt yüzeylerinin oluşturulması için bilgisayar yazılımı olarak Design-Expert® version 7 (Stat-Ease, Inc) Design Expert 7.0 trial versiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada deneysel veriler doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygulanarak uyum eksikliği (Lack of fit) testi yapılarak olasılık (p) değeri 0,05 değerine eşit veya daha yüksek olan model uygun seçilmiştir. Daha sonra önerilen fonksiyonların hangisinin en iyi modelleme yaptığını belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Design Expert yazılıma veriler analiz ettirilerek hangi fonksiyonun önerildiği tespit edilmiştir. Bu belirleme yapılırken; her bir fonksiyon için uyum eksikliği testi yapılmıştır. Her bir fonksiyon için standart sapma (Standard deviation),  $R^2$  ( R-squared), ayarlanmış  $R^2$  (adjusted R squared) ve öngörülen  $R^2$  (predicted R-squared) değerleri hesaplanmıştır. Yazılım programı bu değerleri karşılaştırarak

önerilen fonksiyonu kendisi belirtmektedir. En iyi çalışma koşullarının tespit edilmesi için çözüm belirlenirken de önerilen yanıtlar içinde istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu 1'e en yakın olan (desirability~1) çözüm seçilmiştir.

Optimum koşullarda üretilen Mg silika aerogel örneğinin yüzeyinin amin (-NH<sub>2</sub>) fonksiyonel grupları ile pozitif yük kazandırılması amacıyla amin-fonksiyonelleştirme ajanı olan APTES (3-Aminopropiltrietoksisilan) kullanılarak fonksiyonelleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş aerogel numunesi durultma çalışmasında kullanılmıştır.

#### **5.4.3 Mg Silika Aerogelin 3-(aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile Yüzey Modifikasyonu (Fonksiyonelleştirilmesi)**

Üretilen aerogel numunelerinin yüzey modifikasyonunda oldukça sık tercih edilen bir amin-fonksiyonelleştirme ajanı olan APTES (3-Aminopropiltrietoksisilan) kullanılmıştır. APTES, silika malzemelerin yüzeyinin amin (-NH<sub>2</sub>) fonksiyonel gruplarının kazandırılması amacı ile kullanılan bir silanlama ajanıdır. Bu amaçla literatürdeki fonksiyonelleştirme çalışmaları modifiye edilerek yöntem oluşturulmuştur.

APTES ile silika yüzeyinin silanlanma reaksiyonunun optimizasyonu için farklı APTES konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu amaçla 2 g magnezyum silika aerogel tozu nemi uzaklaştırılmak üzere 100 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş aerogeller farklı konsantrasyonlarda APTES (%1, %2,5, %5 ve %10) içeren toluen karışımına manyetik karıştırıcıda yavaş yavaş eklenerek 24 saat 75 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 5.3). 24 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen karışım, bağlanmayan silan ajanların uzaklaştırılması amacıyla toluen ile yıkama işlemine tabi tutularak 4800 rpm' de 10 dakika santrifüj edilmiş ve yıkama işlemi 3 defa tekrarlanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen amin modifiye silika aerogeller, 100 °C' de etüvde kurutulmuştur.

Modifikasyon sırasında APTES ve toluenin silika aerogel üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı görülebilmesi amacıyla APTES eklenmeden sadece toluen ile üretim yapılmıştır. Uygun APTES konsantrasyonunun belirlenebilmesi amacıyla Tablo 5.8'de gösterilen farklı APTES oranlarında fonksiyonelleştirme gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 5.8** Silika yüzeyinin amin modifikasyonunda kullanılan silika aerjel:APTES ve yüzde APTES değerleri

| SiO <sub>2</sub> :APTES (g/mL)    | 2:1 | 2:2,5 | 2:5 | 2:10 |
|-----------------------------------|-----|-------|-----|------|
| Toluen içerisindeki APTES yüzdesi | 1   | 2.5   | 5   | 10   |



**Şekil 5.3** Mg silika aerjellerin APTES ile modifikasyonu

#### 5.4.4 Sentezlenen ve Fonksiyonelleştirilen Mg Silika Aerjel Örneklerinin Karakterizasyonu

##### 5.4.4.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı, Gözenek Boyutu ve Gözenek Hacmi

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen Mg silika aerjellerin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi Spesifik Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılım analiz cihazı (Micromeritics, TriStar II 3020, ABD) ile 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümlerine bağlı olarak belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı Brunauer-



Emmett-Teller (BET) metodu ile hesaplanmıştır. Gözenek boyutu ve gözenek hacmi Barrett-Joiner-Halenda (BJH) metodunda elde edilen izotermine desorpsiyon değerlerine göre belirlenmiştir. Analiz öncesinde hazırlanan numunelerin nemi, nem tayini cihazı ile 120°C' de uzaklaştırılmıştır. Nemleri uzaklaştırılan örnekler numune tüpleri içerisinde tartılarak, 1 saat 90°C ve 2 saat 250°C sıcaklık değerlerinde azot gazı ile gaz giderme (degaz) işlemine tabi tutulmuşlardır.

#### **5.4.4.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ölçümleri**

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen Mg silika aerojel örneklerinin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların absorban değerlerini belirlemek amacıyla FT-IR spektrumları 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında SHIMADZU IR Prestige 21 (ABD) model Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektrofotometre (FTIR) cihazı ile analiz edilmiştir.

#### **5.4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi**

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen Mg silika aerojel örneklerinin yüzey özelliklerini belirlemek için Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Zeiss EVO® Ls 10T (Almanya) model Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak farklı büyütme oranlarında (x10000 x20000 x40000 x60000) SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca örneklerin yüzey elementel analizleri X-ışını enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir.

#### **5.4.4.4 Tap Density ile Sıkıştırılmış Yoğunluk Analizi**

Sıkıştırılmış yoğunluk (tapped density), dereceli bir silindir içerisine koyulan numunenin daha az hacim değişikliği gözlemlenene kadar mekanik müdahaleye maruz bırakılması ile ölçülen yoğunluk değeridir. Bu amaçla 5 mL'lik dereceli silindir hassas terazide tartılarak darası alınmıştır. Ardından bir miktar aerojel örneği dereceli silindire eklenerek tartım alınmıştır. Eklenen örnek ile birlikte silindir sabit bir zemin üzerinde aynı yükseklikten ve aynı kuvvetle 200 defa vuruş yapılarak hacmin sabitlenmesi sağlanmıştır. Silindir içindeki numunenin ağırlığı dereceli silindir üzerinde okunan son hacim değerine bölünerek g/cm<sup>3</sup> cinsinden sıkıştırılmış yoğunluk değeri elde edilmiştir.

#### 5.4.4.5 Helyum Piknometresi ile Gerçek Yoğunluk Analizi

Aerojel örneklerinin açık ve kapalı gözenekler hariç tutularak katı kısmının gerçek yoğunluğu Thermo Fisher SCIENTIFIC™ (Pycnomatic ATC, ABD) marka Helyum Piknometresi ile belirlenmiştir. Gerçek yoğunluk ölçümü sırasında, bilinen miktarda He gazı referans bir hacimden geçerek numuneyi içeren bir hücre içine gönderilir. Gazın bir taraftan girip diğer taraftan çıkması sağlanarak cihaz tarafından otomatik olarak g/cm<sup>3</sup> cinsinden gerçek yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

#### 5.4.4.6 % Gözeneklilik Değerleri

Aerojel örneklerinin sıkıştırılmış ve gerçek yoğunluk verileri kullanılarak % gözeneklilik değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Gözeneklilik (\%)} = (1 - q/q_s) \cdot 100 \quad (5.4)$$

Denklemde q sıkıştırılmış yoğunluğu, q<sub>s</sub> ise gerçek yoğunluğu temsil etmektedir.

#### 5.4.4.7 Zeta Potansiyel Analizi

Aerojel örneklerinin yüzey yük dağılımının belirlenebilmesi amacıyla Malvern Zetasizer NanoZS (İngiltere) marka zeta potansiyel ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için üzüm suyu pH ortamı baz alınarak pH değeri 3,4 olan tampon çözelti hazırlanmıştır. Tampon çözeltilerin içerisine 0,1 mg/mL konsantrasyonda olacak şekilde aerojel numunesi eklenerek ve sonrasında ultrasonik banyo kullanılarak partiküllerin homojen olarak dağılması sağlanmıştır.

#### 5.4.4.8 Asit-Baz Geri Titrasyon Analizi

Silika aerojel yüzeyindeki amin grupları miktarının belirlenebilmesi amacıyla asit-baz geri titrasyon deneyleri yapılmıştır. Titrasyon deneyi için farklı oranlarda APTES ile silanlanmış silika aerogeller (10 mg), 20mL 1mM HCl içerisinde 30 dakika karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda örnekler 30 dakika santrifüj edilerek süpernatanttan 10 ml alınmış, 5 damla fenolftaleyin indikatörlüğünde standardize edilmiş 1mM NaOH ile titre edilmiştir. Kontrol deneyi için 10 mg APTES ile fonksiyonelleştirilmemiş silika aerojel ile aynı prosedür tekrarlanmıştır.

#### **5.4.4.8 İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ölçümleri**

Optimizasyonu yapılan Mg silika aerogel örneğinin Si, Mg ve Na elementel içeriği ICP-OES analizi ile Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Shimadzu ICPE-9000 Plasma Atomic Emission Spectrometer cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen kantitatif sonuçlar % olarak verilmiştir. Aerogelde bulunan oksitlerin yüzde olarak tanımlanması için elementin numunedeki ağırlıkça yüzde içeriği kullanılarak sitokiyometrik hesaplama yapılmıştır.

#### **5.4.5 Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerogel ile Üzüm Suyunun Durultulması, Durultma Koşullarının Box-Benhken metodu ile Optimizasyonu ve Ticari Durultma Ajanlarıyla (Bentonit ve Jelatin) ile Performanslarının Kıyaslanması**

Durultma depektinizasyon ve berraklaştırma olmak üzere 2 aşamadan oluşmaktadır. Durultmadan önce ham üzüm suları kaba filtreden süzölmüştür. Ardından 50°C sıcaklığa getirilen üzüm sularına renk enzimi olarak adlandırılan Pectinex Ultracolor (Novozymes, Dittingen, İsviçre) enziminden üretici firmanın önerdiği dozajda eklenmiş (10 g/hL) ve 1 saat sürekli karıştırılarak sıcaklığın homojen kalması sağlanmıştır. Depektinizasyon işleminin ardından durultma yardımcı maddeleri ile berraklaştırma işlemi uygulanmıştır [111].

Üzüm suyu durultma uygulaması; durultma yardımcı maddeleri (jelatin, bentonit ve fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel) 50 mL üzüm suyuna eklenerek çalkalamalı inkübatörde literatürde önerilen, ön denemeler ile belirlenen ve Box-Benhken deneme deseni şartlarında karıştırılmıştır. Arkasından buzdolabı ortamında (8°C) 24 saat bekletilmiştir. Çöken bulanıklık unsurlarının uzaklaştırılması amacıyla üzüm suları 4000 rpm de 10 dk santrifüjlenmiştir. Üzüm suyu örneklerinin çalkalamalı inkübatörde adsorbanlarla durultma işlemi sırasındaki ve durultmadan sonra buzdolabında bekletme işlemi sonrası adsorbanlarla birlikte çöken bulanıklık unsurlarının görüntüleri Şekil 5.4'de verilmiştir.



**Şekil 5.4** Çalkalamalı inkübatörde durultma sırasında ve durultmadan sonra üzüm suyunun görüntüleri

Durultma çalışmaları iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada çalışma kapsamında üretilen fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerejelin durultmayı gerçekleştireceği optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla yanıt yüzey yöntemi (Box-Benhken) ile üzüm suyu durultmasının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada aerejelin optimum çalışma koşullarındaki durultma performansı ile bentonit/jelatin ajanlarının durultma performansı kıyaslanmıştır. Bu amaçla adsorbanların maksimum berraklık düzeyine getirdiği üzüm sularına aşağıda açıklanan fiziksel ve kimyasal analizler uygulanmıştır.

#### **1. AŞAMA:** Aerejelin Çalışma Koşullarının Belirlenmesi Amacıyla Üzüm Suyu Durultmasının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Optimizasyon çalışması ile optimum koşullarda üretilen aerejel numunesi amin-fonksiyonelleştirme ajanı olan APTES (3-Aminopropiltrietoksisilan) ile fonksiyonelleştirilerek üzüm suyu berraklaştırma çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla berraklaştırma ön çalışmalarından ve literatürden yararlanarak uygun sıcaklık, süre ve aerejel miktarı koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile optimizasyon çalışması yapılmıştır.

YYY nin işlem basamaklarına uygun olarak deneme matrisi aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

**1-Yanıt değişkeni:** Bulanıklık (NTU), pH, toplam asitlik (mg/L), toplam monomerik antosiyanin miktarı (mg/L), toplam fenolik madde bileşen miktarı (mg/L), renk yoğunluğu (Abs), polimerik renk (Abs), polimerik renk oranı (Abs), CIE L\*a\*b\* renk ölçümü

**2-Bağımsız değişkenler (faktörler) ve seviyeleri:** Yapılan ön denemeler sonucunda fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile üzüm suyunun berraklaştırılması amacıyla Box-Behnken tasarımında kullanılan faktörler ve seviyeleri Tablo 5.9’da verilmiştir. Durultma işlemini etkileyen üç faktör: aerojel miktarı, durultma sıcaklığı (°C), durultma süresi (dk) şeklindedir.

**Tablo 5.9** Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile üzüm suyunun berraklaştırılması amacıyla Box-Behnken tasarımında kullanılan faktörler ve seviyeleri

| Bağımsız Değişkenler<br>(Faktörler) | Kodlanan Değişken seviyeleri |      |      |
|-------------------------------------|------------------------------|------|------|
|                                     | -1                           | 0    | +1   |
| Aerojel dozu (g/L)                  | 0,15                         | 0,20 | 0,25 |
| Durultma Sıcaklığı (°C)             | 10                           | 15   | 20   |
| Durultma Süresi (dk)                | 60                           | 90   | 120  |

**3- Deneme deseninin oluşturulması:** Deneme deseni oluşturulurken faktörleri ve seviyeleri göz önünde bulundurularak Design Expert Programı’nda en az işlem gerektiren 3 faktörlü, 3 seviyeli (-1, 0, +1 olmak üzere) ve 15 adet deneme sayısı bulunan Box-Behnken Deneme Deseni kullanılmıştır.

**4-Denemelerin yapılması:** Tablo 5.10’da gösterilen Box-Behnken deneme deseni uygulanmıştır.

**Tablo 5.10** Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojel ile üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktaları

| Deneme Sayısı | Aerojel dozu (g/L) |       | Durultma Sıcaklığı (°C) |       | Durultma Süresi (dk) |       |
|---------------|--------------------|-------|-------------------------|-------|----------------------|-------|
|               | Kod                | Değer | Kod                     | Değer | Kod                  | Değer |
| 1             | +1                 | 0,25  | -1                      | 10    | 0                    | 90    |
| 2             | +1                 | 0,25  | +1                      | 20    | 0                    | 90    |
| 3             | -1                 | 0,15  | +1                      | 20    | 0                    | 90    |
| 4             | 0                  | 0,20  | 0                       | 15    | 0                    | 90    |
| 5             | 0                  | 0,20  | 0                       | 15    | 0                    | 90    |
| 6             | 0                  | 0,20  | -1                      | 10    | -1                   | 60    |
| 7             | 0                  | 0,20  | +1                      | 20    | -1                   | 60    |
| 8             | +1                 | 0,25  | 0                       | 15    | +1                   | 120   |
| 9             | -1                 | 0,15  | 0                       | 15    | -1                   | 60    |
| 10            | -1                 | 0,15  | 0                       | 15    | +1                   | 120   |
| 11            | 0                  | 0,20  | 0                       | 15    | 0                    | 90    |
| 12            | -1                 | 0,15  | -1                      | 10    | 0                    | 90    |
| 13            | 0                  | 0,20  | +1                      | 20    | +1                   | 120   |
| 14            | +1                 | 0,25  | 0                       | 15    | -1                   | 60    |
| 15            | 0                  | 0,20  | -1                      | 10    | +1                   | 120   |

## 2. AŞAMA: Aerojel ile bentonit/jelatin adsorbanlarının durultma performanslarının kıyaslanması

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojelin optimizasyonla belirlenen dozu, durultma sıcaklığı ve süresi ile bentonit/jelatin ajanlarının ön denemelerle belirlen koşullarında durultma uygulanmıştır. Her adsorbanın sağladığı benzer maksimum berraklık düzeyindeki meyve sularına uygulanan fiziksel ve kimyasal analizler ile adsorbanların adsorpsiyon performansları kıyaslanmıştır.

### 5.4.6 Berraklaştırılan Üzüm Sularının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Durultma işlemi uygulandıktan sonra üzüm sularına bulanıklık (NTU), pH, toplam asitlik (mg/L), toplam monomerik antosiyanin miktarı (mg/L), toplam fenolik madde bileşen miktarı (mg/L), renk yoğunluğu (Abs), polimerik renk (Abs),

polimerik renk oranı (Abs), CIE L\*a\*b\* renk ölçümü fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

#### **5.4.6.1 Bulanıklık Düzeyinin Ölçülmesi**

Berraklaştırma işleminin etkinliğini belirlemek amacıyla bulanıklık düzeyi TURB 355 IR marka türbidimetre yardımıyla belirlenmiştir ve NTU (Nephelometric Turbidity Unit) değeri ile ifade edilecektir.

#### **5.4.6.2 pH Tayini**

Üzüm suyu örneklerinin pH sı Hanna Instruments HI 2211 marka dijital pH metre ile ölçülmüştür.

#### **5.4.6.3 Titrasyon Asitliği Tayini**

Titration asitliği, pH ile izlenerek elektrometrik titrasyonla saptanmıştır. Bu amaçla, belli bir miktar üzüm suyu alınarak birkaç damla fenolftalein (etanolde % 1,0 'lik) belirtecinden damlatılıp ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisi ile pH 8,1'e ulaşıncaya kadar titre edilmiştir. Sonuçlar tartarik asit cinsinden "g/100 L" olarak hesaplanmıştır [81].

$$\text{Titration asitliği (g/L)} = \frac{(V) (f) (E) (1000)}{M} \quad (5.4)$$

Burada;

V: Harcanan 0.1N NaOH miktarı, mL

f: 0,1 N NaOH'in faktörü, 1

E: 1 mL 0,1 N NaOH'in eşdeğeri tartarik asit miktarı (0,007505 g)

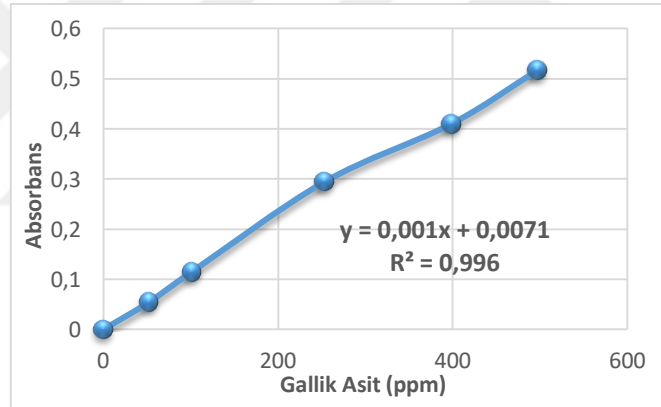
M: Titrasyon için alınan örnek miktarı, mL veya g

#### **5.4.6.4 Toplam Fenolik Madde Miktarı Analizi**

Toplam fenolik madde tayini, Waterhouse tarafından bildirildiği şekilde üzüm suyu örneklerinin Folin-Coicalteau ayırıcı ile yaptığı reaksiyon sonucu oluşan rengin spektrofotometrede kolorimetrik olarak okunup değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Toplam fenolik madde tayini için, 40 µL örnek

spektrofotometre küvetine konularak üzerine 3,16 mL saf su ve 200 µL Folin-Coicalteau ayırıcı çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 1-2 dk beklendikten sonra 600 µL doymuş sodyum karbonat çözeltisi (200 g/L) eklenerek karıştırılmış ve oda sıcaklığında 2 saatlik beklemin ardından spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda kontrole (blank) karşı absorbans değeri okunmuştur. Kontrol örnek yerine saf su kullanılarak aynı prosedürle hazırlanmıştır. Toplam fenolik bileşen miktarı “mg gallik asit/L meyve suyu (mg/L)” cinsinden belirlenmiştir [143].

Gallik asit cinsinden eşdeğeri (GAE) olan fenolik bileşik miktarı gallik asit standart eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Bu amaçla, etanolde çözündürülen 5 g/L gallik asit stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 50, 100, 250, 400, 500 mg/L konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlanarak spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Konsantrasyona karşı okunan absorbans değerleri ile Şekil 5.5’de verilen gallik asit kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



**Şekil 5.5** Gallik Asit Kalibrasyon Grafiği

#### 5.4.6.5 Toplam Antosiyanin Miktarı Tayini

Fuleki [144] ve Francis [145] tarafından önerilen ve Giusti ve Wrolstad [146] tarafından geliştirilen pH diferansiyel metodu kullanılmıştır. Bu metodun ilkesi monomerik antosiyaninlerin pH 1,0’da renkli oksonium formunun, pH 4,5’de ise renksiz hemiketal formunun egemen olmasına dayanmaktadır. Buna göre pH 1,0 ve pH 4,5 olduğu zaman ölçülen absorbans değerlerinin farkı, doğrudan antosiyanin konsantrasyonu ile orantılı bulunmaktadır. Bu amaçla potasyum klorür tampon (pH 1,0), sodyum asetat tampon (pH 4,5) çözeltileri ile belli bir miktar örnek seyreltilmiştir. Yaklaşık 30 dakika denge oluşana kadar kendi haline



birakılmıştır. Bu süre sonunda her iki seyreltiğin  $\lambda_{vis-max} = 520$  nm ve 700 nm dalga boyundaki absorbansları ölçülmüş ve aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Absorbans farkı (A)} = (A_{vis-max} - A_{700})_{pH 1.0} - (A_{vis-max} - A_{700})_{pH 4.5} \quad (5.5)$$

$$\text{Toplam antosiyanin, mg/L} = \frac{(A) (1000) (MW) (DF)}{(\epsilon) (L)} \quad (5.6)$$

A: Absorbans farkı (pH 1,0 ve pH 4,5 değerlerinde ölçülen absorbans farkı)

MW: Baz alınacak antosiyaninin molekül ağırlığı (g/mol)

DF: seyreltme faktörü,

$\epsilon$ : Molar absorpsiyon katsayısı (L/(cm\*mg))

L: Spektrofotometre küvetinin tabaka kalınlığı (cm)

Malvidin-3-glukozidin molar absorbans değeri  $\epsilon = 28.000$  L/(cm mg) ve molekül ağırlığı ise, MW=493,5 g/mol [146] alınarak hesaplama yapılmıştır.

#### 5.4.6.6 Renk Ölçümü

Renk ölçümü Minolta (model CM-5) ile yapılmıştır. Meyve sularının renklerinin ölçümünde CIE  $L^*a^*b^*$  sistemi kullanılarak  $L^*$  (aydınlık),  $a^*$  (kırmızılık-yeşillik) ve  $b^*$  (sarılık-mavilik) değerleri belirlenmiştir.

#### 5.4.6.7 Antosiyanin parçalanma ölçütlerinin belirlenmesi

Giusti & Wrolstad tarafından önerilen yöntem kullanılarak; antosiyaninlerin parçalanma ölçütleri olarak kabul edilen "renk yoğunluğu," "polimerik renk" ve "polimerik renk oranı" gibi üç nitelik belirlenmiştir. Bu amaçla 0.025 M potasyum klorür tampon çözeltisi (pH 1,0) kullanılarak örnekler seyreltilmiştir. Ortamdaki bulanıklık yapan unsurları uzaklaştırmak için, tüm örnekler filtrelenmiştir. Spektrofotometre küvetinin her birine bu seyreltikten 2,8 mL alınıp, küvetlerden birindeki seyreltik üzerine 0,2 mL bisülfid (%20; w/v,  $K_2S_2O_5$ ) çözeltisi eklenerek, örnekteki monomerik antosiyaninlerin renksiz "sülfonik asit kompleksi" oluşturması sağlanmıştır. Buna karşın, "polimerik antosiyanin-tanen" kompleksleri

ve "melanoidin" pigmentleri ise, bisülfite karşı direnç göstererek renklerini korumuşlardır. Bu esmer renkli pigmentlerin ortamdaki konsantrasyonu arttıkça, 420 nm de okunan absorbans değerleri yükselmektedir. Diğer küvete ise, bisülfite çözeltisi yerine 0,2 mL damıtık su eklenerek her iki küvet 15 dk süreyle denge oluşumu için kendi haline bırakılmıştır. Bu süre sonunda, her iki küvetteki çözeltilerin absorbans değerleri maksimum absorbansta ve 700 nm dalga boylarında ölçülmüştür. Ölçümler distile suya karşı yapılmıştır. Ölçüm sonuçları aşağıda belirtildiği gibi "renk yoğunluğu," "polimerik renk" ve "polimerik renk oranı" olarak değerlendirilmiştir [146].

### **Renk yoğunluğu**

Bu değer, "bisülfite uygulanmamış küvette bulunan örneğin,  $\lambda_{vis-maks}$  ve 420 nm dalga boylarındaki absorbansları toplamı" olarak tanımlanmaktadır. Aşağıda verilen 5.7 No'lu eşitliğe göre hesaplanmıştır [146]:

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{\lambda_{vis-maks}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times Sf \quad (5.7)$$

Sf: seyreltme faktörü

### **Polimerik renk**

Bu değer, "bisülfite uygulanmış küvette bulunan örneğin,  $\lambda_{vis-maks}$  ve 420 nm dalga boylarındaki absorbansları toplamı" olarak tanımlanmaktadır. Aşağıdaki verilen 5.8 No'lu eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Polimerik renk} = [(A_{\lambda_{vis-maks}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times SF \quad (5.8)$$

### **Polimerik renk oranı**

Polimerik renk oranı; polimerik rengin, renk yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu değer arttıkça, monomerik antosiyaninlerin parçalandığı ve esmer renkli pigmentlerin arttığı, kısaca doğal rengin bozulduğu anlaşılır. Bu değer, aşağıdaki 5.9 No'lu eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Polimerik renk oranı (\%)} = \frac{\text{Polimerik renk}}{\text{Renk yoğunluğu}} \quad (5.9)$$

## 6.1 Mg Silika Aerojel Üretiminde Box-Behnken Yöntemi ile Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

### 6.1.1 Ön Üretim Sonuçları (Mg Silika Aerojel Üretiminde Box-Behnken Optimizasyon Deneme Deseninin Oluşturulmasında Eleme Denemeleri ile Bağımsız Değişkenlerin (Faktörlerin) ve Seviyelerinin Belirlenmesi)

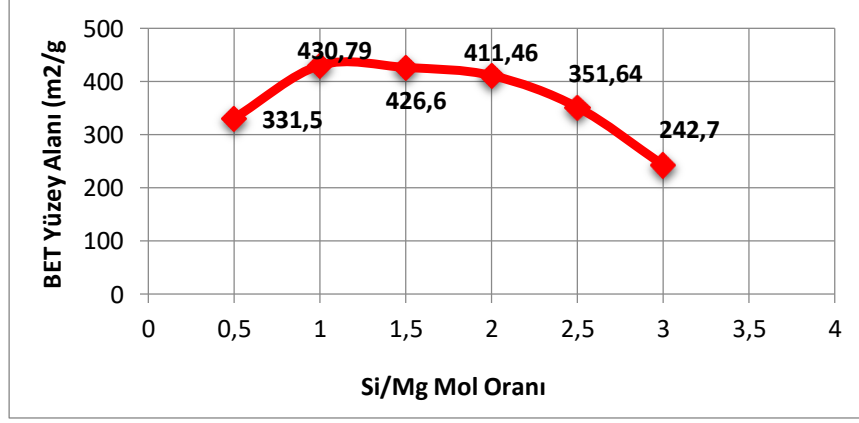
Mg Silika aerojel üretiminde, yanıt yüzey yöntemi optimizasyon matrisine yerleştirilecek olan faktörlerin, yanıt parametreleri olarak değerlendirilecek olan Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları, BJH gözenek boyutları ve BJH gözenek hacimleri üzerine etkilerine göre üst ve alt sınır seviyelerini belirlemek amacıyla Si/Mg oranı (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0), yaşlandırma sıcaklığı (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C) ve yaşlandırma süresi (0 saat (30 dk), 12 saat, 24 saat, 48 saat, 60 saat, 72 saat, 84 saat, 96 saat ve 108 saat) faktörlerinin, farklı seviyelerde ön denemeleri gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 6.1** Mg silika aerojel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanlarının, BJH gözenek boyutlarının ve BJH gözenek hacimlerinin, Si/Mg mol oranına göre değişimleri (Yaşlandırma sıcaklığı, 50 °C; Yaşlandırma Süresi 18 saat)

| Deneme Sayısı | Si/Mg Mol Oranı | Yaşlandırma Sıcaklığı | Yaşlandırma süresi | BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | <sup>1</sup> BJH gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | <sup>2</sup> BJH gözenek çapı (nm) |
|---------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1             | 0,5             | 50 °C                 | 18 saat            | 331,50                              | 0,2168                                              | 5,1588                             |
| 2             | 1,0             | 50 °C                 | 18 saat            | 430,79                              | 0,3845                                              | 4,5904                             |
| 3             | 1,5             | 50 °C                 | 18 saat            | 426,60                              | 0,3830                                              | 4,5887                             |
| 4             | 2,0             | 50 °C                 | 18 saat            | 411,46                              | 0,3959                                              | 5,0705                             |
| 5             | 2,5             | 50 °C                 | 18 saat            | 351,64                              | 0,3860                                              | 5,2179                             |
| 6             | 3,0             | 50 °C                 | 18 saat            | 242,70                              | 0,2125                                              | 5,3676                             |

<sup>1</sup>BJH Kümülatif desorpsiyon por hacmi (1,7 - 300 nm arasında) (cm<sup>3</sup>/g)

<sup>2</sup>BJH Ortalama desorpsiyon por çapı (4V/A) (nm)



**Şekil 6.1** Si/Mg Oranının BET yüzey alanı üzerine etkisi (Yaşlandırma sıcaklığı, 50 °C; Yaşlandırma Süresi 18 saat)

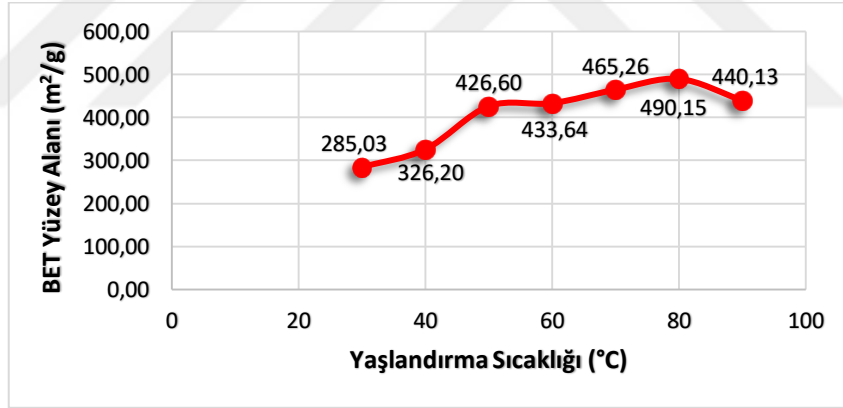
Mg Silika aerjel üretiminde, Si/Mg oranı (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0) oranının Brunauer-Emmett-Teller (Bet) yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri üzerine etkileri Tablo 6.1 ve Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Bulunan sonuçlara göre yanıt yüzey yöntemi optimizasyon matrisine yerleştirilecek olan mol oranı faktörünün alt limiti (-1) 3,5 ve üst limiti (+1) 1,5 olarak belirlenmiştir. Mol oranı 3,5 olduğunda yüzey alanı oldukça düşük olduğu için ve aerjelin olması gereken yüzey alanı özellikleri göz önünde bulundurulduğunda daha fazla mol oranının çalışılmasının gerekli olmadığı düşünülmüştür. Bununla birlikte mol oranı 2,0, 1,5 ve 1,0 olduğunda birbirine oldukça yakın yüzey alanı sonuçları vermesi nedeniyle aralarındaki farklılığın önemsiz olduğu düşünülerek ve 1,0 mol oranından sonra yüzey alanında düşme gözlenmesi nedeniyle, yüzey alanının sabitlendiği bu üç değerın ortalaması olarak 1,5 mol oranı üst limit olarak belirlenmiştir.

**Tablo 6.2** Mg silika aerjel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanlarının, BJH gözenek boyutlarının ve BJH gözenek hacimlerinin, yaşlandırma sıcaklığına göre değişimleri (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Süresi 18 saat)

| Deneme Sayısı | Si/Mg Mol Oranı | Yaşlandırma Sıcaklığı | Yaşlandırma süresi | BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | <sup>1</sup> BJH gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | <sup>2</sup> BJH gözenek çapı (nm) |
|---------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1             | 1,5             | 30 °C                 | 18 saat            | 285,03                              | 0,208                                               | 5,18                               |
| 2             | 1,5             | 40 °C                 | 18 saat            | 326,20                              | 0,236                                               | 5,05                               |
| 3             | 1,5             | 50 °C                 | 18 saat            | 426,60                              | 0,383                                               | 4,59                               |
| 4             | 1,5             | 60 °C                 | 18 saat            | 433,64                              | 0,431                                               | 4,49                               |
| 5             | 1,5             | 70 °C                 | 18 saat            | 465,26                              | 0,390                                               | 4,83                               |
| 6             | 1,5             | 80 °C                 | 18 saat            | 490,15                              | 0,451                                               | 4,38                               |
| 7             | 1,5             | 90 °C                 | 18 saat            | 440,13                              | 0,391                                               | 4,42                               |

<sup>1</sup>BJH Kümülatif desorpsiyon por hacmi (1,7 - 300 nm arasında) (cm<sup>3</sup>/g)

<sup>2</sup>BJH Ortalama desorpsiyon por çapı (4V/A) (nm)



**Şekil 6.2** Yaşlandırma sıcaklığının (°C) BET yüzey alanı üzerindeki etkisi (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Süresi 18 saat)

Mg Silika aerjel üretiminde, yaşlandırma sıcaklığının (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C) Brunauer-Emmett-Teller (Bet) yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri üzerine etkileri Tablo 6.2 ve Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Bulunan sonuçlara göre yanıt yüzey yöntemi optimizasyon matrisine yerleştirilecek olan yaşlandırma sıcaklığı faktörünün alt limiti (-1) 50 °C ve üst limiti (+1) 90 °C olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının artışıyla aerjelin

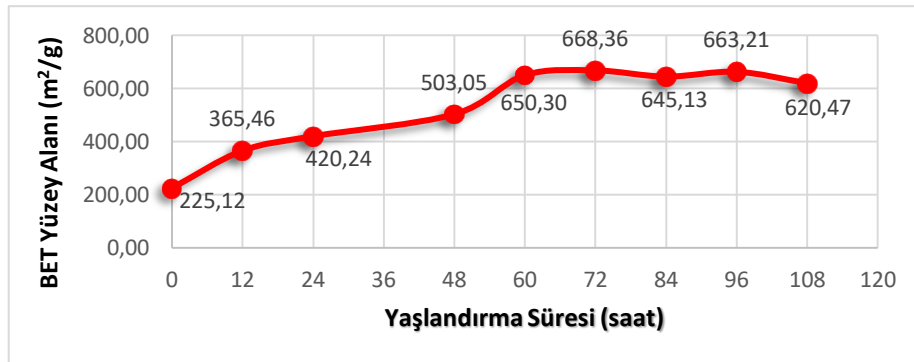
yüzey alanının arttığı belirlenmiştir. Yüzey alanının 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda azalmaya başlamıştır.

**Tablo 6.3** Mg silika aerjel üretiminde, elde edilen aerjellerin Brunauer-Emmett-Teller (Bet) yüzey alanlarının, gözenek boyutlarının ve gözenek hacimlerinin, yaşlandırma süresine göre değişimleri (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Sıcaklığı 50 °C)

| Deneme Sayısı | Si/Mg Mol Oranı | Yaşlandırma Sıcaklığı | Yaşlandırma süresi | BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | <sup>1</sup> BJH gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | <sup>2</sup> BJH gözenek çapı (nm) |
|---------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1             | 1,5             | 50 °C                 | 0 saat             | 225,12                              | 0,121                                               | 5,08                               |
| 2             | 1,5             | 50 °C                 | 12 saat            | 365,46                              | 0,301                                               | 5,08                               |
| 3             | 1,5             | 50 °C                 | 24 saat            | 420,24                              | 0,391                                               | 4,88                               |
| 4             | 1,5             | 50 °C                 | 48 saat            | 503,05                              | 0,219                                               | 4,68                               |
| 5             | 1,5             | 50 °C                 | 60 saat            | 650,30                              | 0,288                                               | 4,58                               |
| 6             | 1,5             | 50 °C                 | 72 saat            | 668,36                              | 0,299                                               | 4,60                               |
| 7             | 1,5             | 50 °C                 | 84 saat            | 645,13                              | 0,281                                               | 4,61                               |
| 8             | 1,5             | 50 °C                 | 96 saat            | 663,21                              | 0,300                                               | 4,71                               |
| 9             | 1,5             | 50 °C                 | 108 saat           | 620,47                              | 0,286                                               | 4,93                               |

<sup>1</sup>BJH Kümülatif desorpsiyon por hacmi (1,7 - 300 nm arasında) (cm<sup>3</sup>/g)

<sup>2</sup>BJH Ortalama desorpsiyon por çapı (4V/A) (nm)



**Şekil 6.3** Yaşlandırma süresinin (saat) BET yüzey alanı üzerindeki etkisi (Si/Mg Mol Oranı, 1,5; Yaşlandırma Sıcaklığı 50 °C)

Mg Silika aerjel üretiminde, yaşlandırma süresi (0 saat (30 dk), 12 saat, 24 saat, 48 saat, 60 saat, 72 saat, 84 saat, 96 saat ve 108 saat) Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri üzerine etkileri

Tablo 6.3 ve Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Bulunan sonuçlara göre yanıt yüzey yöntemi optimizasyon matrisine yerleştirilecek olan yaşlandırma süresi faktörünün alt limiti (-1) 24 saat ve üst limiti (+1) 96 saat olarak belirlenmiştir. Sıcaklık parametresinde olduğu gibi yaşlandırma süresindeki artışla aerojelin yüzey alanının arttığı belirlenmiştir.

## **6.1.2 Deneysel Tasarım ile Mg Silika Aerojel Üretiminin Optimizasyon Sonuçları**

### **6.1.2.1 Mg Silika Aerojel Üretimi Yanıtlarının Regresyon Modeli Sonuçları**

Box-Behnken istatistiksel metodu ile yanıt yüzeylerinin oluşturulması için gerçekleştirilen 15 deneye ait magnezyum silika aerojel üretim verileri doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygun regresyon modeli belirlenmiştir.

Mg silika aerojellere ait BET yüzey alanı, BJH por hacmi ve BJH por çapı yanıt değişkenleri için uygun model seçiminde Tablo 6.4 ‘de yer alan sıralı modellerin kareler toplamı, uyum eksikliği testleri ve model istatistikleri olmak üzere üç farklı test incelenmiştir. Modellerin uyum eksikliği (Lack of fit) testi, olasılık (p) değeri ve model katsayısı ( $R^2$ ) değerlendirildiğinde tüm yanıtlar için en uygun modelin polinom (kuadratik) modeli olduğu belirlenmiştir. Tüm yanıtlar için  $R^2$  ile  $R_{Adj}^2$  değerlerinin birbirine ve 1’e yakın oluşu yöntemin doğruluğunu ve güvenilirliğini [132] dolayısıyla yanıt ve faktör düzeyleri arasındaki ilişkinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Tüm yanıtlar için model katsayısı değerleri incelendiğinde seçilen polinom modellerin deneysel verilere %98’in üzerinde uygunluk gösterdiği ve toplam değişimin % 2 ve daha az oranlarda seçilen yöntemle ifade edilemediği belirlenmiştir. Tablo 6.4’de yer alan kübik model için  $R^2$  ve  $R_{Adj}^2$  değerleri her ne kadar polinom modele göre yüksek bulunmuş olsa da, katsayıların bulunması için gerekli verilerin eksik olması nedeniyle kübik model program tarafından tavsiye edilmemiştir. Bu nedenle deneysel tasarım çalışmalarına her üç yanıt fonksiyonu için de polinom model seçilerek devam edilmiştir.

**Tablo 6.4** Mg silika aerojel numunelerine ait BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi, BJH gözenek çapı deneysel verilerinin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi

|                        | Sıralı modellerin kareler toplamı |                          |               |          |          | Uyum eksikliği testleri |                          |               |          |          | Model istatistikleri |                |                               |                                |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                        | Kareler Toplamı                   | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Kareler Toplamı         | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Standart sapma       | R <sup>2</sup> | R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup> | R <sub>pred</sub> <sup>2</sup> |
| <b>Doğrusal</b>        |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BET yüzey alanı</b> | 636200,00                         | 3                        | 212100,00     | 7,65     | 0,0049   | 304800,00               | 9                        | 33863,10      | 509,76   | 0,0020   | 166,49               | 0,6760         | 0,5876                        | 0,4335                         |
| <b>BJH por hacmi</b>   | 0,087                             | 3                        | 0,029         | 5,56     | 0,0143   | 0,056                   | 9                        | 0,006258      | 12,89    | 0,0740   | 0,072                | 0,6028         | 0,4945                        | 0,3252                         |
| <b>BJH por çapı</b>    | 11,19                             | 3                        | 3,73          | 8,36     | 0,0035   | 4,87                    | 9                        | 0,54          | 23,99    | 0,0406   | 0,67                 | 0,6951         | 0,6119                        | 0,4401                         |
| <b>2FI</b>             |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BET yüzey alanı</b> | 712,01                            | 3                        | 237,34        | 0,006242 | 0,9993   | 304100,00               | 6                        | 50675,98      | 762,85   | 0,0013   | 195,00               | 0,6768         | 0,4343                        | -0,1858                        |
| <b>BJH por hacmi</b>   | 0,015                             | 3                        | 0,004997      | 0,95     | 0,4632   | 0,041                   | 6                        | 0,006888      | 14,19    | 0,0673   | 0,073                | 0,7067         | 0,4868                        | 0,1775                         |
| <b>BJH por çapı</b>    | 0,29                              | 3                        | 0,098         | 0,17     | 0,9143   | 4,57                    | 6                        | 0,76          | 33,82    | 0,0290   | 0,76                 | 0,7132         | 0,4982                        | -0,1355                        |
| <b>Polinom</b>         |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BET yüzey alanı</b> | 300400,00                         | 3                        | 100100,00     | 131,60   | < 0,0001 | 3671,42                 | 3                        | 1223,81       | 18,42    | 0,0519   | 27,58                | 0,9960         | 0,9887                        | 0,9373                         |
| <b>BJH por hacmi</b>   | 0,040                             | 3                        | 0,013         | 31,24    | 0,0012   | 0,001171                | 3                        | 0,0003903     | 0,80     | 0,5958   | 0,021                | 0,9851         | 0,9584                        | 0,8550                         |
| <b>BJH por çapı</b>    | 4,52                              | 3                        | 1,51          | 78,72    | 0,0001   | 0,051                   | 3                        | 0,017         | 0,75     | 0,6149   | 0,14                 | 0,9941         | 0,9834                        | 0,9434                         |
| <b>Kübik</b>           |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BET yüzey alanı</b> | 3671,42                           | 3                        | 1223,81       | 18,42    | 0,0519   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 8,15                 | 0,9999         | 0,9990                        |                                |
| <b>BJH por hacmi</b>   | 0,001,171                         | 3                        | 0,0003903     | 0,80     | 0,5958   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,022                | 0,9933         | 0,9529                        |                                |
| <b>BJH por çapı</b>    | 0,051                             | 3                        | 0,017         | 0,75     | 0,6149   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,15                 | 0,9972         | 0,9804                        |                                |
| <b>Saf hata</b>        |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BET yüzey alanı</b> |                                   |                          |               |          |          | 132,86                  | 2                        | 66,43         |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BJH por hacmi</b>   |                                   |                          |               |          |          | 0,0009711               | 2                        | 0,0004856     |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>BJH por çapı</b>    |                                   |                          |               |          |          | 0,045                   | 2                        | 0,023         |          |          |                      |                |                               |                                |



### 6.1.2.2 Mg Silika Aerojel Üretimi Yanıtlarının Deneysel ve Box-Behnken Model Değerlerinin Karşılaştırılması

Mg silika aerogellerin BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı yanıtlarına ait deneysel ve Box-Behnken model değerleri oldukça birbirine yakın bulunmuşken, BET yüzey alanına ait model ve deneysel değerlerin yakınlığı standart sapma göz önünde bulundurulduğunda kabul edilebilir düzeydedir (Tablo 6.5). BET yüzey alanı değerleri 167,48-786,42 m<sup>2</sup>/g, BJH por hacimleri 0,15-0,48 cm<sup>3</sup>/g ve BJH por çapları 4,07-7,12 nm arasında değişmektedir.

**Tablo 6.5** Mg silika aerogellerin BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri

| No | Bağımsız değişkenler |                            |                         | Bağımlı değişkenler                 |                |                                                 |                |                                |                |
|----|----------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
|    | Faktör 1             | Faktör 2                   | Faktör 3                | Yanıt 1                             |                | Yanıt 2                                         |                | Yanıt 3                        |                |
|    | A: Mol oranı Mg/Si   | B: Yaşlanma sıcaklığı (°C) | C: Yaşlanma süresi (sa) | BET Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) |                | <sup>1</sup> BJH Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g) |                | <sup>2</sup> BJH Por çapı (nm) |                |
|    |                      |                            |                         | <sup>3</sup> D                      | <sup>4</sup> M | <sup>3</sup> D                                  | <sup>4</sup> M | <sup>3</sup> D                 | <sup>4</sup> M |
| 1  | 0,35                 | 70,00                      | 96,00                   | 169,85                              | 185,88         | 0,15                                            | 0,15           | 6,52                           | 6,47           |
| 2  | 0,65                 | 90,00                      | 60,00                   | 740,03                              | 755,11         | 0,48                                            | 0,48           | 4,43                           | 4,51           |
| 3  | 0,35                 | 50,00                      | 60,00                   | 167,48                              | 138,55         | 0,19                                            | 0,19           | 7,12                           | 7,06           |
| 4  | 0,50                 | 70,00                      | 60,00                   | 786,42                              | 778,67         | 0,36                                            | 0,38           | 4,37                           | 4,29           |
| 5  | 0,35                 | 90,00                      | 60,00                   | 169,85                              | 194,68         | 0,18                                            | 0,20           | 6,37                           | 6,46           |
| 6  | 0,50                 | 50,00                      | 96,00                   | 669,59                              | 672,63         | 0,24                                            | 0,26           | 4,25                           | 4,31           |
| 7  | 0,50                 | 50,00                      | 24,00                   | 606,53                              | 643,40         | 0,22                                            | 0,22           | 4,78                           | 4,86           |
| 8  | 0,50                 | 70,00                      | 60,00                   | 770,17                              | 778,67         | 0,39                                            | 0,38           | 4,11                           | 4,29           |
| 9  | 0,50                 | 90,00                      | 24,00                   | 721,37                              | 699,54         | 0,34                                            | 0,34           | 4,38                           | 4,30           |
| 10 | 0,65                 | 70,00                      | 24,00                   | 720,19                              | 717,08         | 0,27                                            | 0,28           | 4,36                           | 4,31           |
| 11 | 0,65                 | 50,00                      | 60,00                   | 709,95                              | 698,98         | 0,26                                            | 0,25           | 4,39                           | 4,31           |
| 12 | 0,50                 | 90,00                      | 96,00                   | 746,84                              | 728,77         | 0,40                                            | 0,38           | 4,57                           | 4,48           |
| 13 | 0,50                 | 70,00                      | 60,00                   | 779,41                              | 778,67         | 0,40                                            | 0,38           | 4,37                           | 4,29           |
| 14 | 0,35                 | 70,00                      | 24,00                   | 168,57                              | 156,65         | 0,16                                            | 0,15           | 6,64                           | 6,66           |
| 15 | 0,65                 | 70,00                      | 96,00                   | 747,30                              | 746,31         | 0,34                                            | 0,36           | 4,07                           | 4,12           |

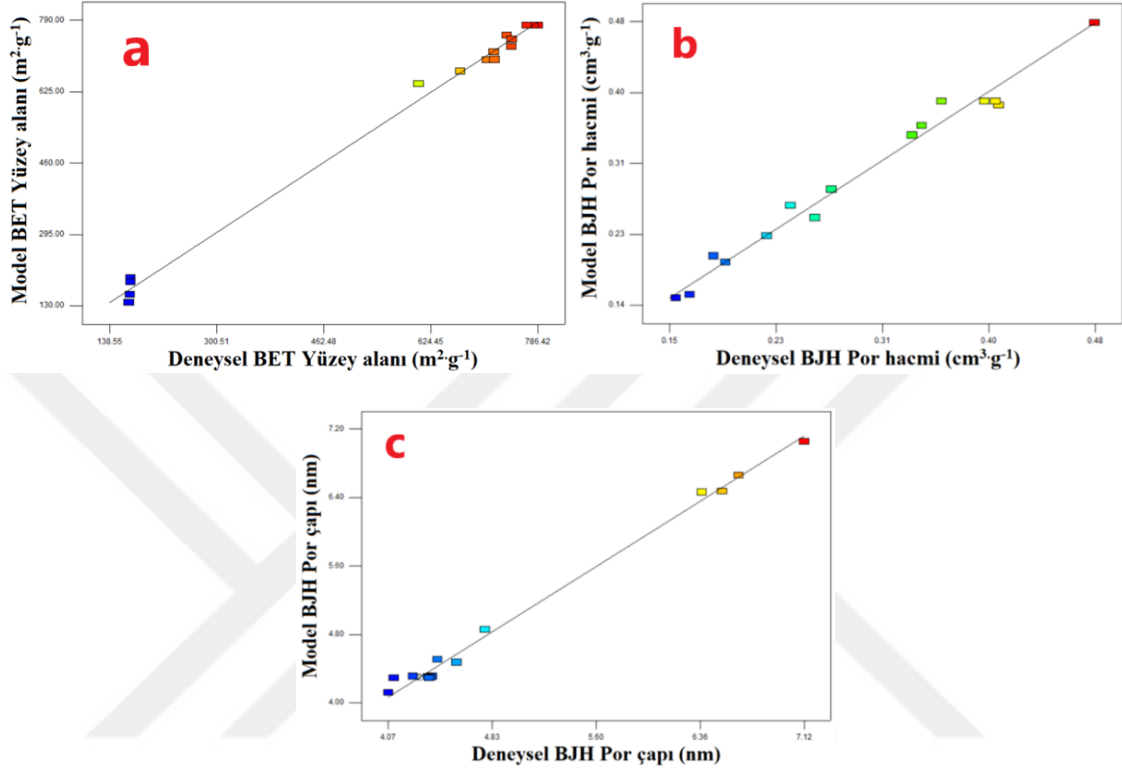
<sup>1</sup>BJH Kümülatif desorpsiyon por hacmi (1,7 - 300 nm arasında) (cm<sup>3</sup>/gr)

<sup>2</sup>BJH Ortalama desorpsiyon por çapı (4V/A) (nm)

<sup>3</sup>D:deneysel veriler

<sup>4</sup>M:modelden elde edilen veriler

Magnezyum silika aerogel numunelerinin deneyselle karşı model BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı değerlerine ait grafikler incelendiğinde elde edilen noktaların doğrudan fazla sapmadığı ve bu nedenle seçilen polinom regresyon modelini karşıladığı tespit edilmiştir (Şekil 6.4).



**Şekil 6.4** Mg silika aerojellere ait a: BET yüzey alanı (m²/g), b: BJH gözenek hacmi (cm³/g) ve c: BJH gözenek çapı (nm) deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması

### 6.1.2.3 Mg Silika Aerogel Üretimi Yanıtlarının Model denklemleri

BET yüzey alanı (m²/g), BJH gözenek hacmi (cm³/g) ve BJH gözenek çapı (nm) için sistemi modelleyen fonksiyonlarda etkin olmayan faktörler ( $p > 0,05$ ) ihmal edilerek regresyon katsayıları programa tekrar hesaplatılarak aşağıdaki denklemler elde edilmiştir:

$$\text{BET yüzey alanı (m}^2/\text{g)} = + 778,67 + 280,21 A + 28,07 B + 14,62 C - 283,22 A^2 - 48,62 B^2 - 43,97 C^2 \quad (6.1)$$

$$\text{BJH gözenek hacmi (cm}^3/\text{g)} = + 0,38 + 0,083 A + 0,060 B + 0,018 C + 0,057 A B + 0,020 A C - 0,087 A^2 - 0,019 B^2 - 0,064 C^2 \quad (6.2)$$

$$\text{BJH gözenek çapı (nm)} = + 4,29 - 1,18 A - 0,099 B - 0,094 C + 0,20 A B + 0,18 B C + 1,10 A^2 + 0,19 B^2 \quad (6.3)$$

Tasarım sonucunda elde edilen model denklemde pozitif ve negatif işaretli katsayılar, ilgili parametrenin sistemin yanıtını hangi yönde ve katsayısıyla doğru orantılı olarak ne kadar etkileyeceğini göstermektedir. 6.1, 6.2 ve 6.3 eşitlikleri incelendiğinde Mg/Si oranı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresi parametrelerinin lineer artışlarının BET yüzey alanını ve BJH gözenek hacmini arttıracak, logaritmik artışlarının ise azaltacak gözlemlenmiştir. Ters şekilde her üç parametrenin de lineer artışlarının BJH gözenek çapını azaltırken, logaritmik artışlarının ise gözenek çapını arttıracak tespit edilmiştir. Bu durum nanogözenekli malzemelerin belli bir sıcaklık ve süre değerinin üzerinde aglomeratlar oluşturarak (ya da oluşan Si-O-Si bağlanmalarının çözünmesiyle) yüzey alanını ve yüzey hacmini azaltan, diğer taraftan daha büyük porların oluşmasına neden olması ile açıklanabilir. Çünkü nanogözenekli malzemelerde belli bir sıcaklık değerinden sonra kafes yapılarında çökme meydana geldiği için sıcaklığın logaritmik artışı ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde düşme meydana gelmektedir. Deneysel tasarımda uygulanan parametrelerin birbirleriyle etkileşimleri BET yüzey alanı üzerinde önemli bir etkiye sahip değilken, özellikle mol oranı ve sıcaklığın etkileşiminin BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı için pozitif etkiye sahip olduğu ve bu değerleri arttıracak belirlenmiştir.

Tablo 6.6-6.7 'de Mg silika aerogellerin farklı yanıt değişkenlerinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları yer almaktadır. Model korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde polinom model deneysel verilere BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı için sırasıyla %99,52, %98,11 ve %99,35 olmak üzere oldukça yüksek oranda uygunluk göstermektedir. Tüm yanıtlar için  $R^2$  ile  $R_{Adj}^2$  değerlerinin birbirine ve 1'e oldukça yakın bulunmuştur.

Tüm yanıtların polinom model denklemlerine ait p değerlerinin 0,05'den küçük oluşu ve F değerlerinin büyük olması üretilen magnezyum silika aerogellerin BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı için geliştirilen modellerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve güvenilirlik seviyesinin %95'in üzerinde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte BET yüzey alanı için A, B,  $A^2$ ,  $B^2$  ve  $C^2$ ;

BJH gözenek hacmi için A, B, AB, A<sup>2</sup> ve C<sup>2</sup>; BJH por gözenek için ise A, AB, BC, A<sup>2</sup> ve B<sup>2</sup> model parametreleri önemli ( $p < 0,05$ ) bulunmuştur.

Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denmektedir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir. Uyum yokluğunun mevcut olması bulunan modelin tahmin edici özelliğinin istatistiksel bir anlamlılığa sahip olmadığını gösterir. Yani tasarlanan model gerçek modelle uyum göstermemektedir [132]. Çalışmamızda yanıt fonksiyonlarının Uyum Eksikliği (Lack of Fit) değerleri incelendiğinde tüm yanıtların uyum eksikliği değerlerinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu ( $p > 0,05$ ,  $F > 0,05$ ) ve dolayısıyla yanıt değişkenleri için uygulanan modellerin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatanın önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamızda yeterli hassasiyetin (Adeq. Precision) 4'ten büyük olması ve optimizasyondaki hataların standart sapmasının (Std. Dev.) %10'dan fazla olmaması modelin uygun olduğunu göstermektedir [132]. Yüzey alanı yanıtının standart sapma değeri 23,76 olarak bulunmuş olup, bu durum verilerin heterojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Aerojel üretimi belirlenen parametreler dışında kontrol edilemeyen gürültü faktörlerinden de belli bir seviyede etkilenmektedir. Optimizasyon parametreleri dışındaki bu gürültü faktörleri de standart sapma değerini etkilemektedir.

**Tablo 6.6** Mg silika aerogelin BET yüzey alanı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 936600,00       | 6  | 156100,00     | 276,50   | < 0,0001 |
| A: Mol oranı Mg/Si             | 628200,00       | 1  | 628200,00     | 1112,71  | < 0,0001 |
| B: Yaşlanma sıcaklığı (°C)     | 6302,28         | 1  | 6302,28       | 11,16    | 0,0102   |
| C: Yaşlanma süresi (sa)        | 1708,79         | 1  | 1708,79       | 3,03     | 0,1201   |
| A <sup>2</sup>                 | 296200,00       | 1  | 296200,00     | 524,64   | < 0,0001 |
| B <sup>2</sup>                 | 8727,22         | 1  | 8727,22       | 15,46    | 0,0043   |
| C <sup>2</sup>                 | 7137,62         | 1  | 7137,62       | 12,64    | 0,0074   |
| Arta kalan (Residual)          | 4516,29         | 8  | 564,54        |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 4383,43         | 6  | 730,57        | 11,00    | 0,0857   |
| Saf hata                       | 132,86          | 2  | 66,43         |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 941100,00       | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9952          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9916          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,9811          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 39,438          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 23,76           |    |               |          |          |

**Tablo 6.7** Mg silika aerogelin BJH por hacmi değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 0,14            | 8  | 0,018         | 38,84    | 0,0001   |
| A: Mol oranı Mg/Si             | 0,055           | 1  | 0,055         | 121,45   | < 0,0001 |
| B: Yaşlanma sıcaklığı (°C)     | 0,029           | 1  | 0,029         | 63,69    | 0,0002   |
| C: Yaşlanma süresi (sa)        | 0,002625        | 1  | 0,002625      | 5,76     | 0,0533   |
| AB                             | 0,013           | 1  | 0,013         | 28,06    | 0,0018   |
| AC                             | 0,001620        | 1  | 0,001620      | 3,56     | 0,1082   |
| A <sup>2</sup>                 | 0,028           | 1  | 0,028         | 61,10    | 0,0002   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,001352        | 1  | 0,001352      | 2,97     | 0,1357   |
| C <sup>2</sup>                 | 0,015           | 1  | 0,015         | 32,88    | 0,0012   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,002733        | 6  | 0,0004554     |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,001761        | 4  | 0,0004403     | 0,91     | 0,5845   |
| Saf hata                       | 0,009711        | 2  | 0,0004856     |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 0,14            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9811          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9558          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,8656          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 19,939          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,021           |    |               |          |          |

**Tablo 6.8** Mg silika aerogelin BJH por çapı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

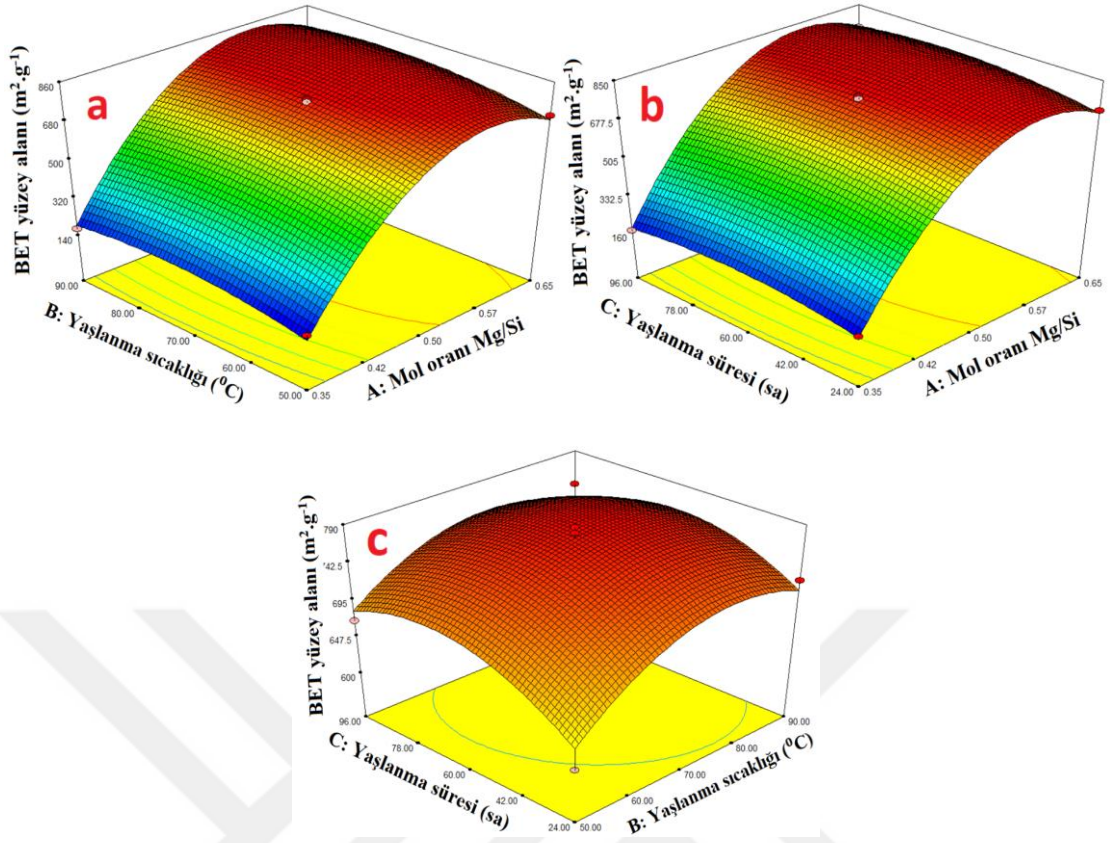
| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 16,00           | 7  | 2,29          | 154,01   | < 0,0001 |
| A: Mol oranı Mg/Si             | 11,05           | 1  | 11,05         | 744,18   | < 0,0001 |
| B: Yaşlanma sıcaklığı (°C)     | 0,078           | 1  | 0,078         | 5,26     | 0,0556   |
| C: Yaşlanma süresi (sa)        | 0,070           | 1  | 0,070         | 4,74     | 0,0660   |
| AB                             | 0,16            | 1  | 0,16          | 10,51    | 0,0142   |
| BC                             | 0,13            | 1  | 0,13          | 8,73     | 0,0213   |
| A <sup>2</sup>                 | 4,47            | 1  | 4,47          | 301,23   | < 0,0001 |
| B <sup>2</sup>                 | 0,14            | 1  | 0,14          | 9,48     | 0,0178   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,10            | 7  | 0,015         |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,059           | 5  | 0,012         | 0,52     | 0,7588   |
| Saf hata                       | 0,045           | 2  | 0,023         |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 16,10           | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9935          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9871          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,9605          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 32,984          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,12            |    |               |          |          |

#### 6.1.2.4 Mg Silika Aerojel Üretimi Yanıtlarının Cevap Yüzey ve Pertürbasyon Grafikleri

Üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri üç değişken arasındaki potansiyel ilişkiyi anlamak için kullanılan eğrilerdir. Bu grafiklerde bir değişken sabit tutularak diğer iki değişken arasındaki etkileşim ve sistem cevabı üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Magnezyum silika aerojelin BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı özellikleri ile bağımsız değişkenler (Mg/Si mol oranı, yaşlandırma sıcaklık ve yaşlandırma süresi) arasındaki etkileşimi gösteren cevap yüzey grafikleri Şekil 7.6-7.8 (a-c)'de gösterilmiştir.

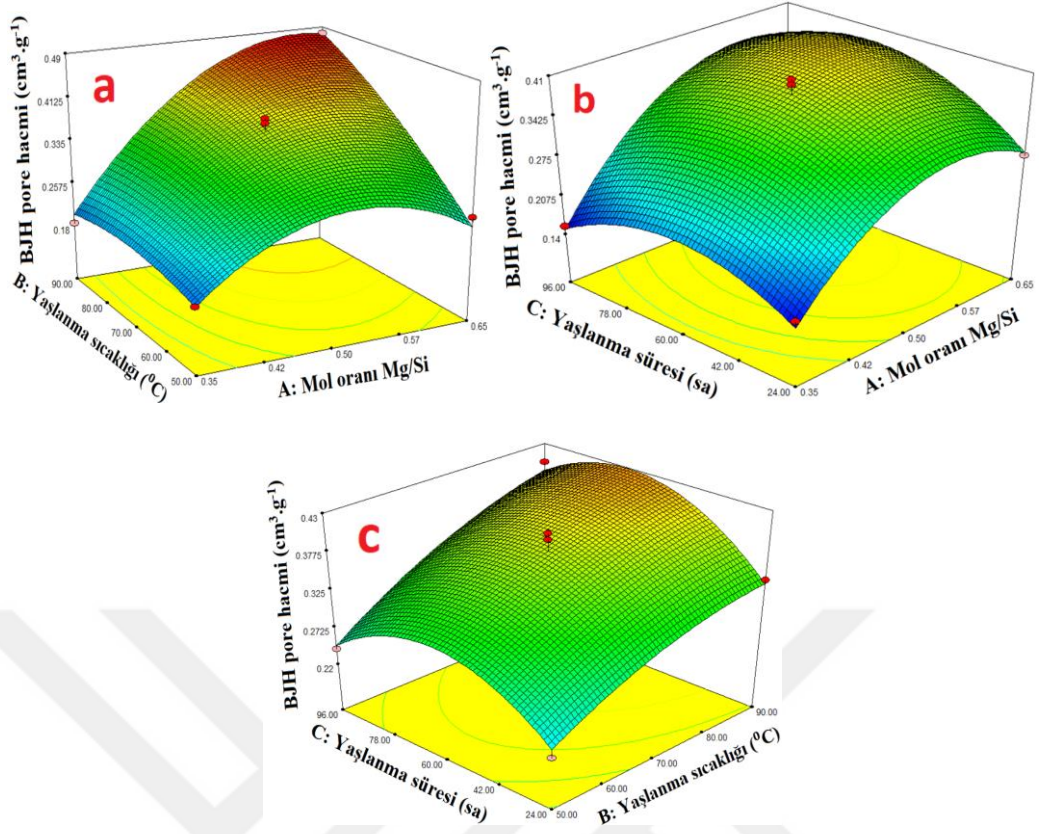
Şekil 6.5 (a-c)' de yer alan üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri incelendiğinde Mg/Si oranı özellikle 0.50 değerinin üzerinde olduğunda yüzey alanını en fazla etkileyen faktör olduğu belirlenmiştir. Faktörlerin etkileşiminin yüzey alanı üzerindeki etkisi istatistiksel açıdan önemsiz bulunmuştur. Yaşlandırma süresi orta seviyede (60 saat) sabitlenerek, Mg/Si oranı 0,35 seviyesinden 0,57 seviyesine ve yaşlandırma sıcaklığı 50 °C'den 75 °C'ye yükseltildiğinde BET yüzey alanının 168 m<sup>2</sup>/g değerinden 786 m<sup>2</sup>/g değerine önemli ölçüde yükseldiği belirlenmiştir. Sarawade vd. [147] yaptığı çalışmada oda sıcaklığında yaşlandırılan silika aerojellerin artan yaşlandırma süresi ile yüzey alanında ihmal edilecek miktarda artış gerçekleşmiş olup, 25 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan yaşlandırma süresinin yüzey alanı üzerindeki etkisinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Yücel vd. [141] kalsiyum magnezyum silika aerojellerin üretiminde jel yaşlandırma süresinin 1 saatten 24 saate artışıyla BET yüzey alanının 388,9 m<sup>2</sup>/g değerinden 729,9 m<sup>2</sup>/g değerine yükseldiğini belirlemişlerdir. Faktörlerin BET yüzey alanı üzerindeki etkisi göz önünde bulundurulduğunda en iyi yüzey alanı sonucunun elde edilmesi için faktör değerleri sırasıyla 0,57 Mg/Si mol oranı, 75 °C yaşlandırma sıcaklığı ve 60 saat yaşlandırma süresi olarak belirlenmiştir. Faktörlerin bu değerlerinin altında ve üstünde BET yüzey alanının kademeli olarak azaldığı ve bunun nedeni oluşmakta olan ya da çöken por yapıları olduğu düşünülmektedir. Son ürünün tektürel özelliklerindeki negatif etki Omranpour ve Motahari tarafından Le Chatelier's ilkesi ile açıklanmıştır [148].





**Şekil 6.5** Mg silika aerogel BET yüzey alanına ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi

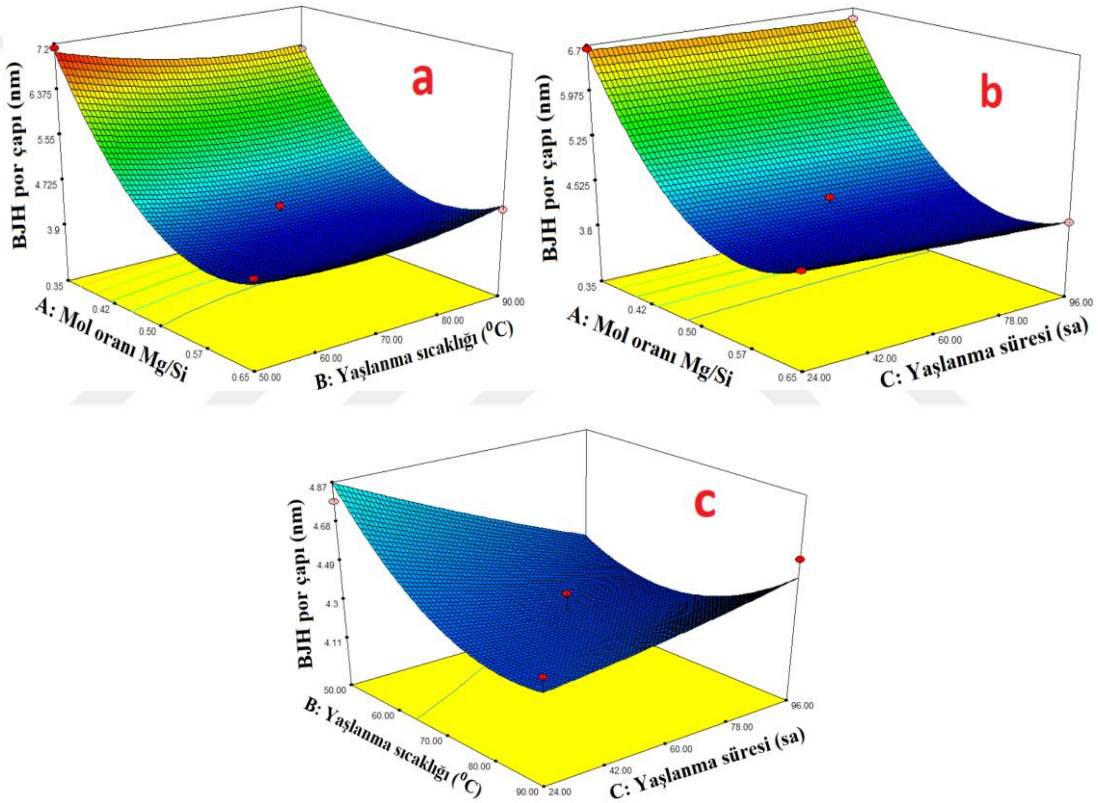
Şekil 6.6 (a-c) incelendiğinde Mg/Si mol oranı, yaşlandırma sıcaklığı ve bu iki faktörün interaksiyonu por hacimleri üzerinde önemli faktörler olarak belirlenmiştir. Üretilen silika aerogellerin por hacimleri  $0,15$  ile  $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$  arasında değişmektedir. Por hacminin en yüksek değeri aldığı faktör değerleri sırasıyla  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerinde yaşlandırma sıcaklığı,  $0,60$  Mg/Si mol oranı ve  $70$  saat yaşlandırma süresi olarak belirlenmiştir. Düşük kapiler basınç ve kuvvetli silika jel ağ yapısı sonucu oluşan yüksek por hacmi, kurutma işlemi sırasında aerogelin büzüşmesini azaltarak ağ yapısının çökmesine engel olmaktadır. Yüzey alanındaki artış mikroporların artışı sağlarken, por hacmindeki artış mezopor artışıyla ilişkilidir.



**Şekil 6.6** Mg silika aerjel BJH por hacmine ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi

Şekil 6.7 (a-c) incelendiğinde por çapları için de BET yüzey alanında olduğu gibi en önemli faktör özellikle 0,50 değerinin üzerinde Mg/Si mol oranı olduğu belirlenmiştir. Fakat artan Mg/Si mol oranı yüzey alanını arttırıcı etki gösterirken por çaplarının tersine azalmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte mol oranı ile sıcaklık faktörlerinin ve zaman ile sıcaklık faktörlerinin interaksiyonları da önemli değişkenler olarak belirlenmiştir. Por çapı yanıtları incelendiğinde Mg/Si mol oranının 0,35 değerinden 0,57 değerine yükselmesiyle, aerjellerin por çaplarının 7,12 nm değerinden 4,07 nm değerine azaldığı belirlenmiştir. 0,57 mol oranı değerinden sonra mol oranı değerinin arttırılması por çaplarını arttırıcı etki göstermiştir. Por çapı değerleri üretilen tüm aerjellerin nanopor yapısında olduğunun göstergesidir. 0,57 Mg/Si mol oranı, 70 °C yaşlandırma sıcaklığı ve 70 saatlik yaşlandırma süresi faktör değerlerinde yüzey alanı ve por hacminin aksine en düşük por çapı değeri elde edilmiştir. Feng vd. [149] çalışmamızla benzer şekilde ürettiği silika aerjellerin en yüksek yüzey alanı ve por hacmi değerlerinde

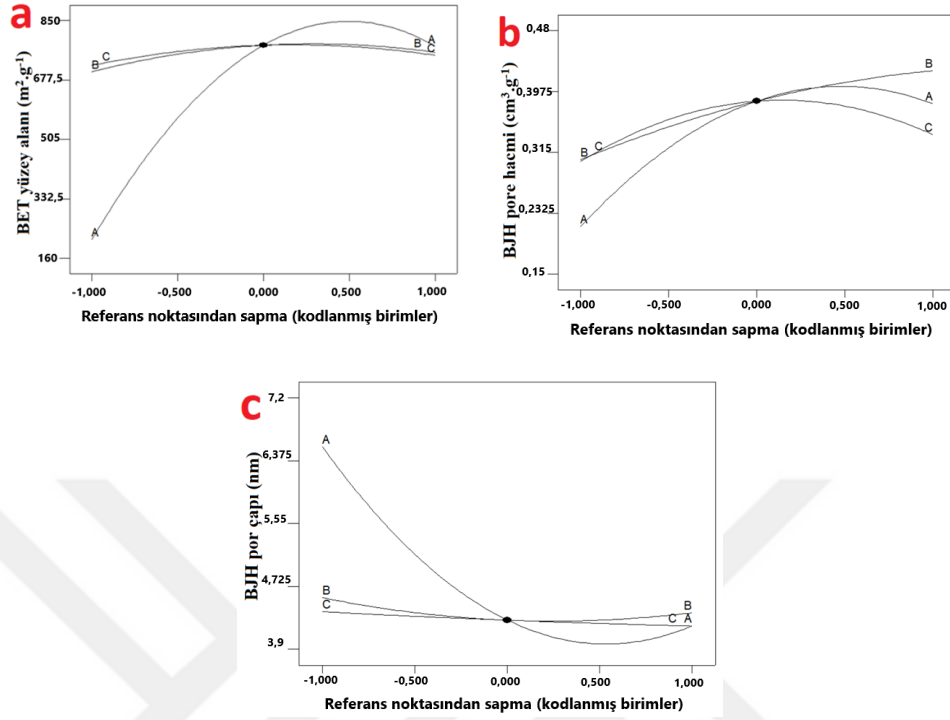
por çaplarının en düşük değere sahip olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca Şekil 7.8 c incelendiğinde sıcaklık ve sürenin interaksiyonunun önemli olduğu, yüksek sıcaklık ve kısa süre ya da düşük sıcaklık ve uzun süre değerlerinde por çapının azaldığı gözlemlenmiştir. Aksi takdirde sıcaklık ve sürenin en yüksek ve ya en düşük olduğu değerlerde por çapı değerlerinin yüksek değerler aldığı, üç faktöründe minimum değerinde ise por çapının en yüksek değerini aldığı belirlenmiştir. Artan yaşlandırma süresi aerogelin iskelet yapısını güçlendirirken zamandan tasarruf yapmak amacıyla yaşlandırma sıcaklığı arttırılarak yaşlandırma süresi kısaltılabilir, sonuç olarak bu yapılan işlemler por çapını oldukça fazla etkilemektedir.



**Şekil 6.7** Mg silika aerogel BJH por çapına (nm) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve Mg/Si oranı etkisi (b) zaman ve Mg/Si oranı etkisi (c) sıcaklık ve süre etkisi

Pertürbasyon grafikleri diğer değişkenler optimum seviyedeysen bir değişkenin cevaba etkisini gösterir. Şekil 6.8’de BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (b) BJH por hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (c) BJH por çapı (nm) yanıtlarına ait pertürbasyon grafikleri

verilmektedir. Grafikler incelendiğinde tüm yanıtların üzerindeki en etkili faktörün Mg/Si mol oranı (A) olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 6.8** Değişkenlerin pertürbasyon grafikleri (a) BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (b) BJH por hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (c) BJH por çapı (nm)

#### 6.1.2.5 Mg Silika Aerojel Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu

Mg silika aerojelin yüzey özelliklerinin optimum parametreleri belirlenirken birden fazla yanıt değişkeni bir arada değerlendirildiği için, istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu yaklaşımı kullanılarak programın oluşturduğu farklı optimum parametreler belirlenmiştir. İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu farklı skalaya sahip yanıtların birlikte incelendiği, yanıtların tek bir fonksiyona dönüştürüldüğü ve hem kalitatif hem de kantitatif yanıtların kullanılabilirdiği 0 ile 1 arasında değişen tek bir yanıt indeksidir. Bu değer 1'e yaklaşması araştırmacının belirlediği kriterlerin sağlandığını belirtmektedir [150]. Bu fonksiyonuna göre optimum noktalar belirlenirken, yüzey alanı yanıtı deneme deseninde maksimum değer olan  $786,42 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'a sabitlenerek, diğer yanıt değerleri deneme desenindeki aralıklarda olacak şekilde hesaplanmıştır. Buna göre optimum parametreler Mg/Si oranı için 0,50, yaşlandırma sıcaklığı için  $79,62^\circ\text{C}$  ve yaşlandırma süresi için 61,51 olarak belirlenmiştir. Tahmin edilen optimum yanıt değerleri ve bu değerlerin

standart sapmalara göre alabileceği minimum ve maksimum değerler Tablo 6.9’da verilmiştir.

**Tablo 6.9** Tahmin edilen yanıt değerleri

| Yanıtlar        | Tahmin edilen yanıt değerleri | 95% CI (min) | 95% CI (max) | 95% PI (min) | 95% PI (max) |
|-----------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| BET yüzey alanı | 786,42                        | 740,79       | 832,05       | 702,10       | 870,74       |
| BJH por hacmi   | 0,4899                        | 0,43         | 0,55         | 0,37         | 0,61         |
| BJH por çapı    | 4,30                          | 4,07         | 4,53         | 3,88         | 4,72         |

Tasarımın doğrulanması amacıyla optimum düzeydeki faktör koşullarında gerçekleştirilen doğrulama deney sonuçları ve model denkleminde hesaplanan yüzey özellikleri değerleri Tablo 6.10’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde özellikle yüzey alanının yüksek standart sapma değerine sahip olması, sistemin lineer olmaması ve faktörler arasındaki interaksiyon göz önünde bulundurulduğunda, deneysel ve hesaplanan yanıt değerleri arasında gözlemlenen farklılık beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda üretilen aerogelin yüksek yüzey alanı ( $734 \text{ m}^2/\text{g}$ ), yüksek por hacmi ( $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ve mezopor por çapı ( $4,91 \text{ nm}$ ) gibi özelliklere sahip olması Box-Behnken metodu ile Mg silika aerogelin yüzey özelliklerini geliştirilebileceğini ortaya koymuştur.

**Tablo 6.10** Tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin yanıt değerleri

|                      | FAKTÖRLER   |                        |                      | YANITLAR                                        |                                                |                      |
|----------------------|-------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|
|                      | A:<br>Mg/Si | B:<br>Sıcaklık<br>(°C) | C:<br>Süre<br>(saat) | BET Yüzey<br>Alanı<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | BJH por<br>hacmi<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | BJH por<br>çapı (nm) |
| <b>Tahmin edilen</b> | 0,50        | 79,62                  | 61,51                | 786,42                                          | 0,49                                           | 4,30                 |
| <b>Doğrulan</b>      | 0,50        | 80                     | 61,50                | 734,43                                          | 0,41                                           | 4,91                 |

### 6.1.3 Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogelin yüzey alanı özellikleri

Optimum koşullarda üretilen aerogel numunesinin üzüm suyunun negatif yüklü bulanıklık unsurlarını gidermesi amacıyla yüzeyi APTES ile fonksiyonelleştirilerek



pozitif yüklü hale getirilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerjel örneğine ait BET yüzey alanı, BJH por hacmi ve BJH por çapı verileri Tablo 6.11’de verilmiştir.

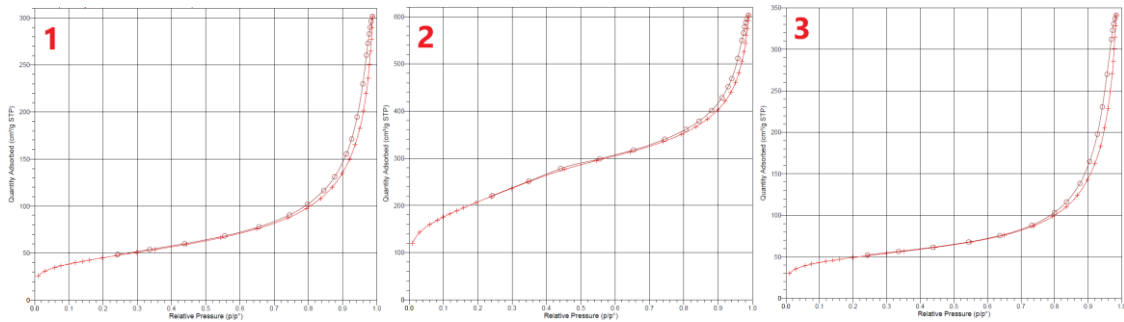
Fonksiyonelleştirme sonrasında Mg silika aerjelin yüzey alanı ve por hacminin oldukça azalmış olduğu belirlenmiştir. Por çapının ise bir miktar arttığı tespit edilmiştir.

**Tablo 6.11** Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerjelin BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), BJH por hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), BJH por çapı (nm) değerleri

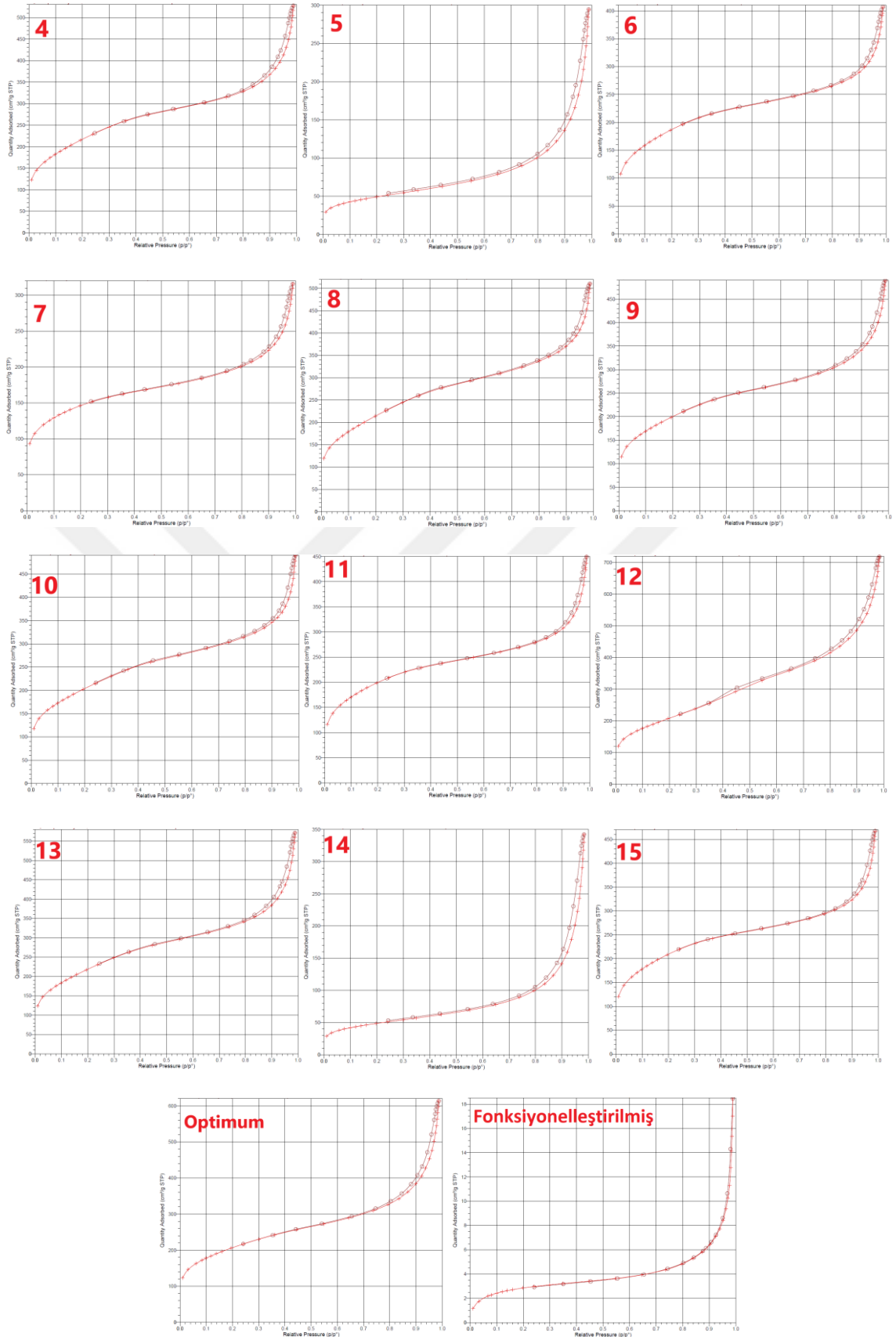
|                           | BET Yüzey Alanı<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | BJH por hacmi<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | BJH por çapı (nm) |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|
| APTES-Mg silika<br>aerjel | 9,7850                                       | 0,007130                                    | 6,2920            |

#### 6.1.4 $\text{N}_2$ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 6.9’ da verilen  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde tüm örneklerin IUPAC sınıflandırmasına göre [151]. H3 histeresis düğümlü mezogözenekliliği temsil eden tip IV benzeri izotermi sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm örneklerde  $P/P_0$  değerinin 0,8 ile 1,0 arasında hızlı artışı ve onu takip eden keskin azalışı yine mezoporozitenin bir göstergesidir. İzotermi genel olarak yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Deneysel tasarımda yer 15 adet Mg silika aerjel örneğinin, deneysel tasarımın önerdiği koşullarda üretilen doğrulama örneğinin (optimum) ve fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerjel örneğinin  $P/P_0 = 1$  seviyesine ulaştıklarında absorpladıkları nitrojen miktarları sırasıyla  $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $600 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $340 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $530 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $290 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $410 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $315 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $510 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $490 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $450 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $710 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $520 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $340 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $470 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $610 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $19 \text{ cm}^3/\text{g}$  şeklindedir.



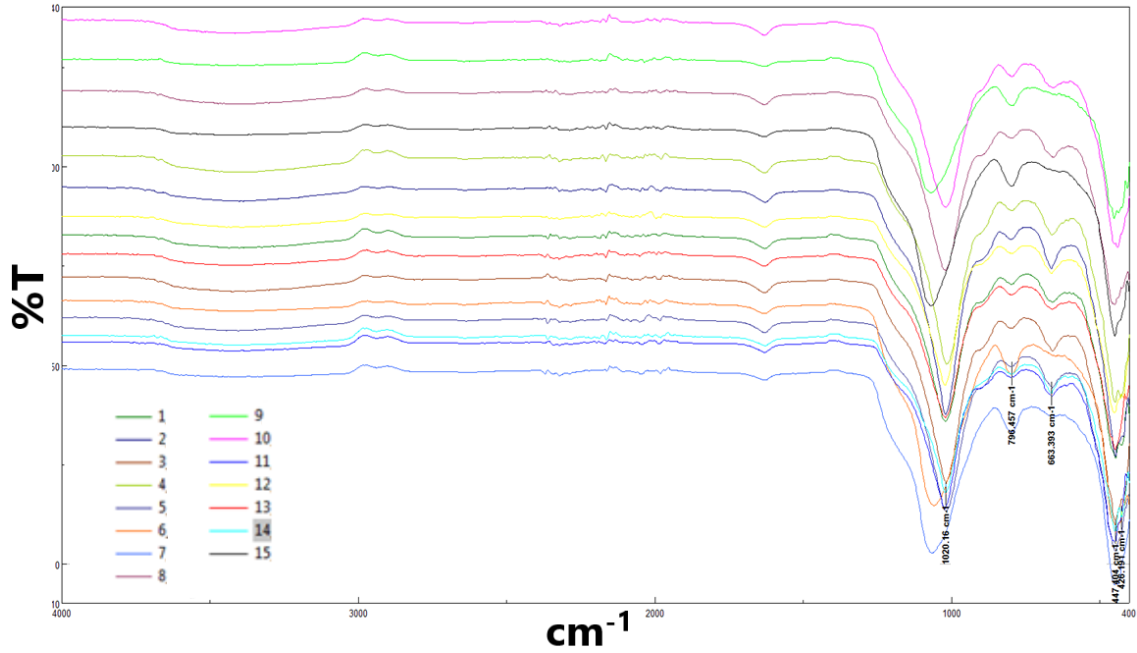
**Şekil 6.9** Mg silika aerjellerin  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



**Şekil 6.9 (devamı) Mg silika aerojellerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri**

### 6.1.5 Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR) Spektrumları

Mg silika aerojellerin yapısında bulunan bağların karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi analizi ile yapılmıştır. Optimizasyon deneme deseni için üretilen 15 adet aerjel örneğinin (Şekil 6.10), ve APTES ile fonksiyonelleştirilmiş optimum Mg silika aerjel örneğinin (Şekil 6.11) spektrumları çeşitli yapısal birimlere karşılık gelen bantlar göstermektedir.



**Şekil 6.10** Box Behnken deneme deseninde yer alan Mg silika aerojellerin FT-IR spektrumları

3000 and 3700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş band su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kaynaklı -OH gerilme ve su molekülleri ile hidrojen bağı yapmış yüzeydeki silanol gruplarının (Si-OH) gerilme bantlarının örtüşme spektrumudur. Yüzey silanol gruplarının (Si-OH) gerilme titreşimleri kaynaklı bantlar 960  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır. 1629  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan pik de yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin deformasyon titreşimleri görülmektedir. Su moleküllerinin silika aerjel yüzeyine adsorblanmasının nedeni aerjel yüzeyindeki silanol gruplarının varlığıdır ve bu gruplar sol-jel yöntemi ile sentezlenen silika aerjellere oldukça hidrofilik bir özellik kazandırmaktadır [55].

Tüm aerjel örneklerinin 1020-1060  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen yoğun ve geniş bant ile 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki görülen omuz siloksan (Si-O-Si) bağlarının asimetrik



gerilme titreşimlerini ve  $790\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan bant ise siloksan bağlarının simetrik gerilmesini temsil etmektedir. Yaklaşık  $659\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan pik, Mg-O titreşimlerinin varlığından kaynaklanmaktadır [18].  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  aralığında silikon ve oksijen arasındaki kovalent bağlarının titreşimleri güçlü bir pik şeklinde görülmektedir. Oksijen atomları, iki silikon atomu arasında köprü görevi görerek siloksan bağlarını (Si-O-Si) oluşturmakta ve silika ağ yapısının ortaya çıkmasını sağlamaktadır [55].

Mg/Si mol oranının azalması  $800\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı civarındaki Si-O-Si bağından kaynaklanan absorpsiyon bandının yoğunluğunun artmasına neden olurken, mol oranının artmasının  $659\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki Mg-O titreşim bandının yoğunluğunun artmasına neden olmuştur.

**Tablo 6.12** Mg silika aerojellerin FT-IR spektrumları

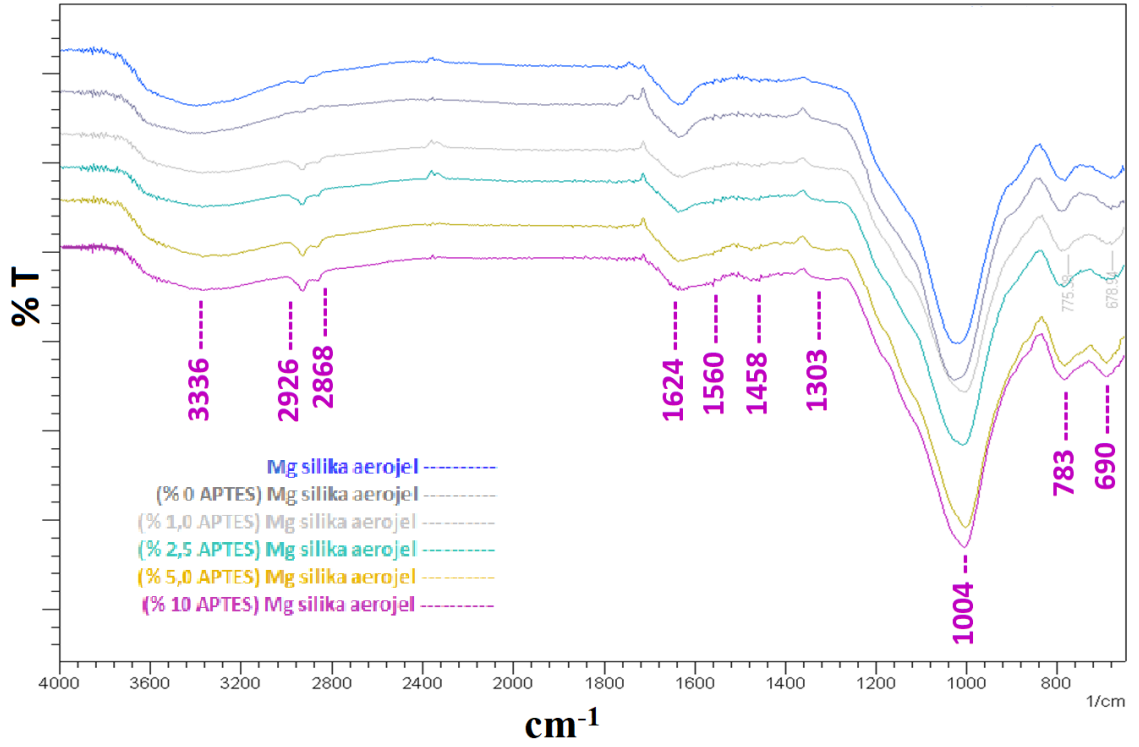
| Pik                      | Bağ                                                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $3385\text{ cm}^{-1}$    | -OH gerilmesi (yüzeye adsorbe edilmiş su)                                     |
| $1629\text{ cm}^{-1}$    | H <sub>2</sub> O deformasyonu (fiziksel olarak silika yüzeyine soğurulmuş su) |
| $1060,85\text{ cm}^{-1}$ | Si-O-Si asimetrik gerilmesi (siloksan bağı)                                   |
| $960,55\text{ cm}^{-1}$  | Si-OH bükülmesi (silanol bağı)                                                |
| $794,67\text{ cm}^{-1}$  | Si-O-Si simetrik gerilmesi (siloksan bağı)                                    |
| $659\text{ cm}^{-1}$     | Mg-O titreşim bandı                                                           |

### Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojellerin FT-IR Spektrumları

APTES ile silika yüzeyinin silanlanma reaksiyonunun optimizasyonu için farklı APTES konsantrasyonlarında ve Silika:APTES (g/ml) oranlarında çalışılarak optimum APTES konsantrasyonu elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun için silika aerojellerin yüzeyi farklı oranlarda APTES (%1, %2,5, %5 ve %10) ile fonksiyonelleştirilmiştir.

APTES fonksiyonelleştirme sonrasında, Mg silika aerojellerin yüzeyine adsorbe olmuş su moleküllerini temsil eden  $3336$  ve  $1624\text{ cm}^{-1}$  piklerinin azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte  $1560\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında APTES'in karakteristik -

NH deformasyon pikinde ve fonksiyonelleştirme reaksiyonunda kullanılan organik çözücü kaynaklı -CH asimetrik ve simetrik gerilmelerinin  $2926\text{ cm}^{-1}$  ve  $2868\text{ cm}^{-1}$  piklerinde,  $\text{-CH}_2$  titreşimlerinin  $1485\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{-CH}_3$  titreşimlerinin  $1440\text{ cm}^{-1}$  piklerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca fonksiyonelleştirilmemiş Mg silika aerogellerin Si-OH bükülmesini temsil eden  $958\text{ cm}^{-1}$  piki yüzeydeki -OH gruplarının APTES ile bağ yapmasından dolayı azalmıştır.



**Şekil 6.11** Sadece toluen içerisinde reaksiyona sokulan ve farklı yüzdelerde APTES ile fonksiyonelleştirilen Mg silika aerogellerin FT-IR spektrumları

Fonksiyonelleştirme koşulları sabit tutularak Mg silika aerogeller APTES eklenmeden sadece toluen ile üretilerek APTES' in aerogel yapısında gerçekleştirdiği değişiklikler incelenmiştir. Yalnızca toluen bulunan ortamda  $2922\text{ cm}^{-1}$  ve  $2864\text{ cm}^{-1}$  (-CH asimetrik ve simetrik gerilmeleri),  $1485\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{-CH}_2$  titreşimleri) pikleri APTES bulunan ortamdakine benzer olarak görülürken, APTES'leme sonrasında azalan ve yüzeye adsorbe olmuş su moleküllerini temsil eden  $3385$  ve  $1629\text{ cm}^{-1}$  piklerinde ve  $955\text{ cm}^{-1}$  (Si-OH bükülmesi) pikinde azalma meydana gelmemiştir. Ayrıca APTES karakteristik piki olan  $1560\text{ cm}^{-1}$  (-NH deformasyonu) pikinin, sadece toluenin bulunduğu reaksiyon ortamında ortaya çıkmadığı görülmüştür.

**Tablo 6.13** Sadece Toluen ve APTES-Toluen ile fonksiyonelleştirilen Mg Silika aerojellerin FT-IR spektrumları

| Pik                                           | Bağ                                                                                       |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3336 cm <sup>-1</sup>                         | -OH gerilmesi (yüzeye adsorbe edilmiş su)                                                 |
| 2926 cm <sup>-1</sup> - 2868 cm <sup>-1</sup> | -CH asimetrik ve simetrik gerilmeleri,<br>(-CH <sub>3</sub> ve -CH <sub>2</sub> kaynaklı) |
| 1624 cm <sup>-1</sup>                         | H <sub>2</sub> O deformasyonu (fiziksel olarak silika yüzeyine<br>soğurulmuş su)          |
| 1546-1579 cm <sup>-1</sup>                    | -NH deformasyonu                                                                          |
| 1458 cm <sup>-1</sup>                         | -CH <sub>2</sub> titreşimleri                                                             |
| 1005 cm <sup>-1</sup>                         | Si-O-Si asimetrik gerilmesi                                                               |
| 958 cm <sup>-1</sup>                          | Si-OH bükülmesi                                                                           |
| 783 cm <sup>-1</sup>                          | Si-C ve Si-O gerilme titreşimlerinin örtüşmesi                                            |

#### 6.1.6 Yoğunluk ve Gözeneklilik değerleri

Üretilen Mg silika aerojellerin yoğunluk değerleri farklı iki yöntemle (sıkıştırılmış ve gerçek yoğunluk) ölçülmüş ve bu yoğunluk değerleri kullanılarak yüzde (%) gözeneklilik değerleri hesaplanmıştır. Sıkıştırılmış yoğunluk (tapped density), dereceli bir silindir içerisine koyulan numunenin daha az hacim değişikliği gözlemlenene kadar mekanik müdahaleye maruz bırakılması ile ölçülen yoğunluk değeridir. Gerçek yoğunluk değerleri He piknometre cihazı ile ölçülmüştür. Mg silika aerojellerin sıkıştırılmış yoğunluk, gerçek yoğunluk ve gözeneklilik değerlerinin sırasıyla 0,11 – 0,14 g/cm<sup>3</sup>, 2,40 – 3,29 g/cm<sup>3</sup> ve % 95 - 97 arasında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 6.14). Yücel vd. [141] 'nin yaptığı çalışma kapsamında ürettiği kalsiyum Mg silika aerojellerin çalışmamızla benzer düşük yoğunluk değerlerinde olduğu görülmüştür.

Silika aerojellerin gözeneklilik değerlerinin %80-99,8 aralığında değiştiği literatürde yer almaktadır. Üretilen aerjel örneklerinin tümünün benzer şekilde %95 ve üzerinde yüksek gözenekliliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

Fonksiyonelleştirme sonrasında aerogelin yoğunluğunun arttığı ve gözenekliliğinin bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

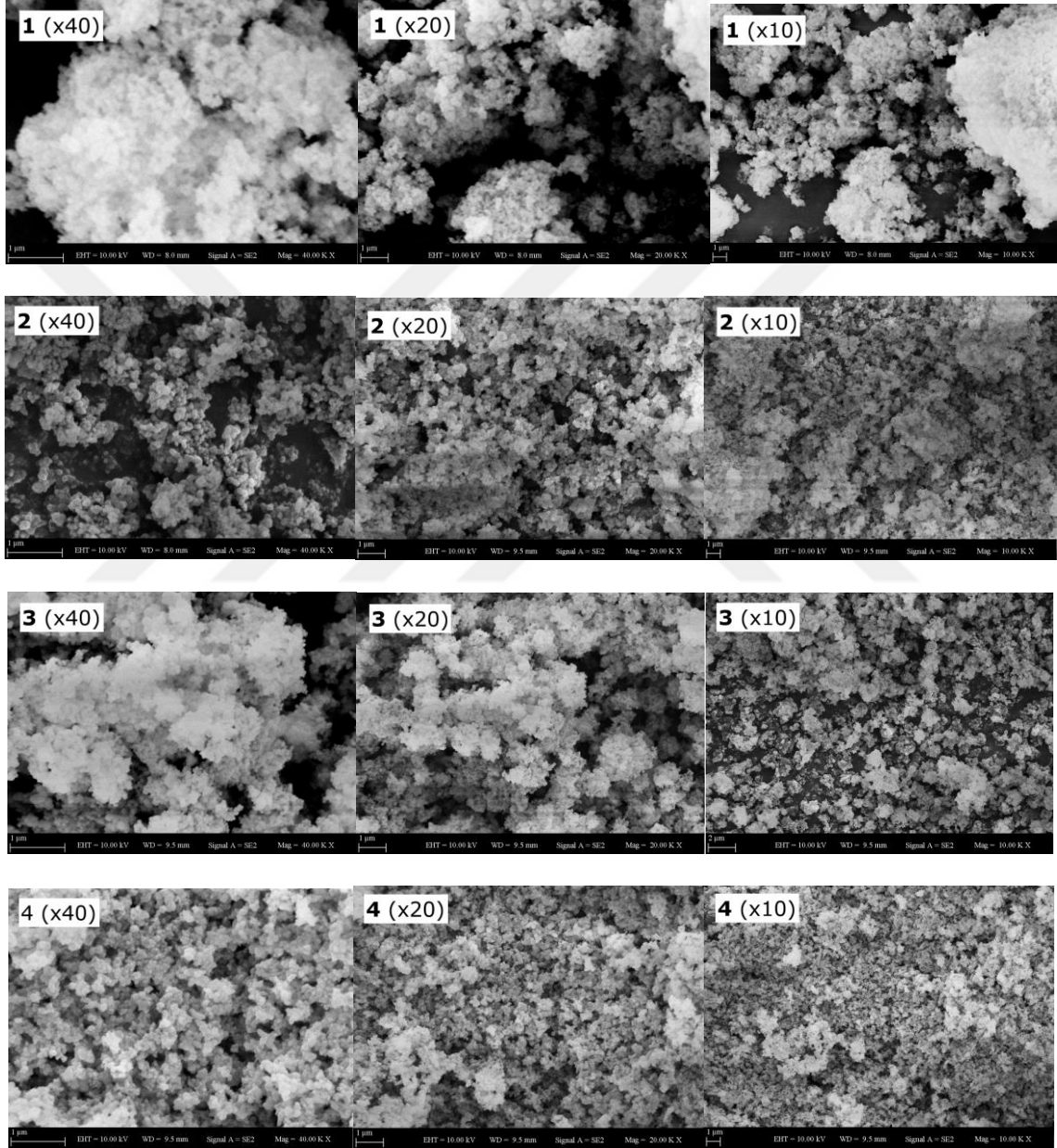
**Tablo 6.14** Magnezyum silika aerogel örneklerinin sıkıştırılmış yoğunluk, gerçek yoğunluk ve gözeneklilik sonuçları

|                                                     | A    | B  | C  | Sıkıştırılmış yoğunluk<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | Gerçek yoğunluk<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | Gözeneklilik<br>(%) |
|-----------------------------------------------------|------|----|----|-------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|
| 1                                                   | 0,35 | 70 | 96 | 0,12                                            | 2,60                                     | 95                  |
| 2                                                   | 0,65 | 90 | 60 | 0,13                                            | 3,29                                     | 96                  |
| 3                                                   | 0,35 | 50 | 60 | 0,11                                            | 3,25                                     | 97                  |
| 4                                                   | 0,5  | 70 | 60 | 0,13                                            | 3,02                                     | 96                  |
| 5                                                   | 0,35 | 90 | 60 | 0,12                                            | 2,74                                     | 96                  |
| 6                                                   | 0,5  | 50 | 96 | 0,13                                            | 2,55                                     | 95                  |
| 7                                                   | 0,5  | 50 | 24 | 0,14                                            | 2,73                                     | 95                  |
| 8                                                   | 0,5  | 70 | 60 | 0,13                                            | 3,02                                     | 96                  |
| 9                                                   | 0,5  | 90 | 24 | 0,14                                            | 2,52                                     | 95                  |
| 10                                                  | 0,65 | 70 | 24 | 0,13                                            | 2,81                                     | 95                  |
| 11                                                  | 0,65 | 50 | 60 | 0,12                                            | 2,95                                     | 96                  |
| 12                                                  | 0,5  | 90 | 96 | 0,14                                            | 2,58                                     | 95                  |
| 13                                                  | 0,5  | 70 | 60 | 0,14                                            | 2,97                                     | 95                  |
| 14                                                  | 0,35 | 70 | 24 | 0,11                                            | 2,60                                     | 96                  |
| 15                                                  | 0,65 | 70 | 96 | 0,12                                            | 2,80                                     | 96                  |
| <b>Optimum Mg silika<br/>aerogel</b>                |      |    |    | 0,12                                            | 2,40                                     | 95                  |
| <b>Fonksiyonelleştirilmiş<br/>Mg silika aerogel</b> |      |    |    | 0,23                                            | 3,12                                     | 92                  |

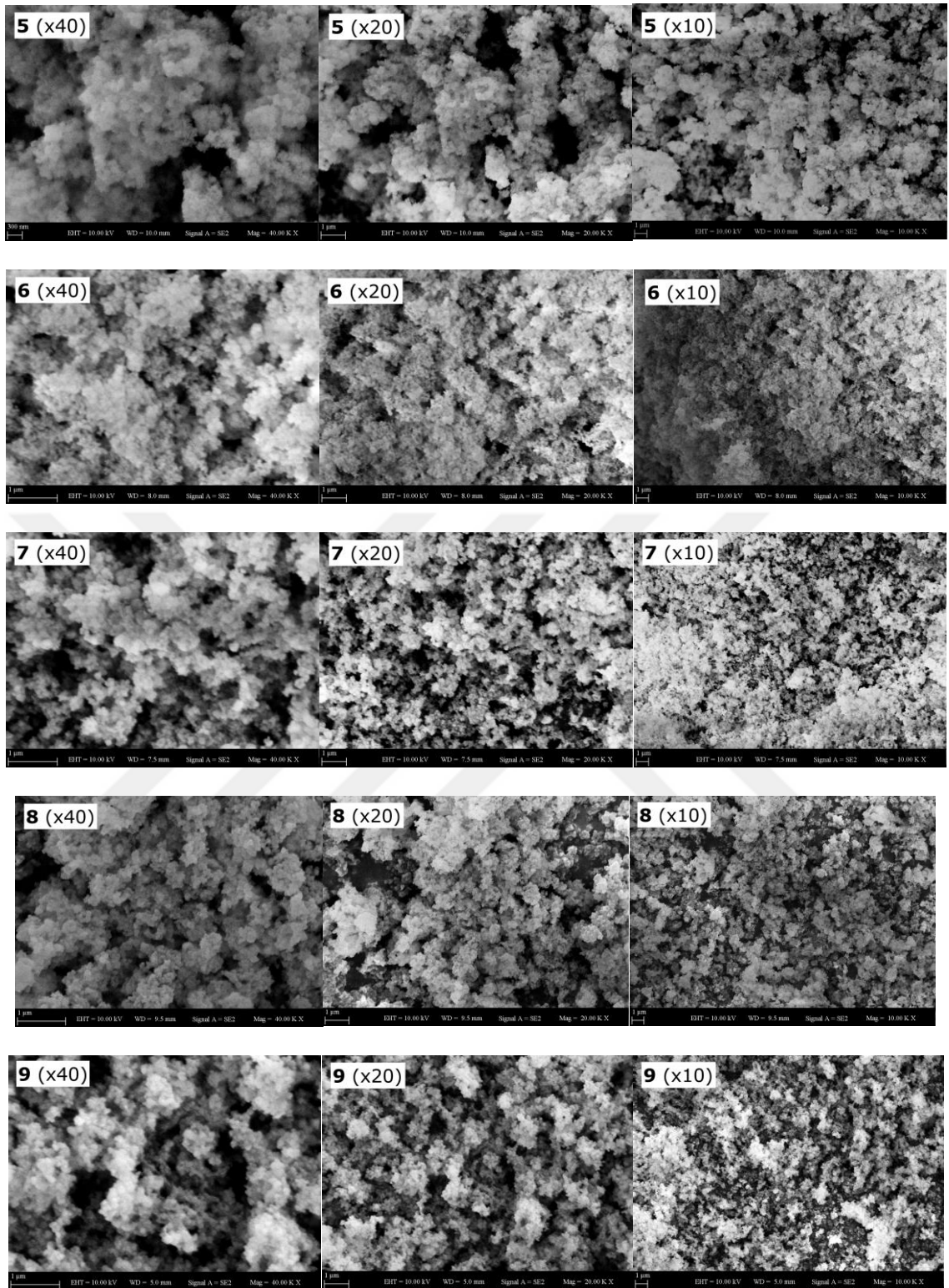
#### 6.1.7 SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen Mg silika aerogel örneklerinin 10 kV'da ve farklı büyütme oranlarında (x10000 x20000 x40000 ve x60000) SEM görüntüleri Şekil 6.12 - 6.14 'de verilmiştir. Tüm örneklerin gözenekli yapıda, çoğunlukla küresel ve aglomera nanopartiküller olduğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutlarının tüm Mg silika aerogel örneklerinde benzer olduğu görülmüştür. Box-Behnken metodunun önerdiği optimum koşullarda üretilen doğrulama örneğine ait SEM görüntüleri (Şekil 6.13) ile bu örneğin APTES ile fonksiyonelleştirilmesi

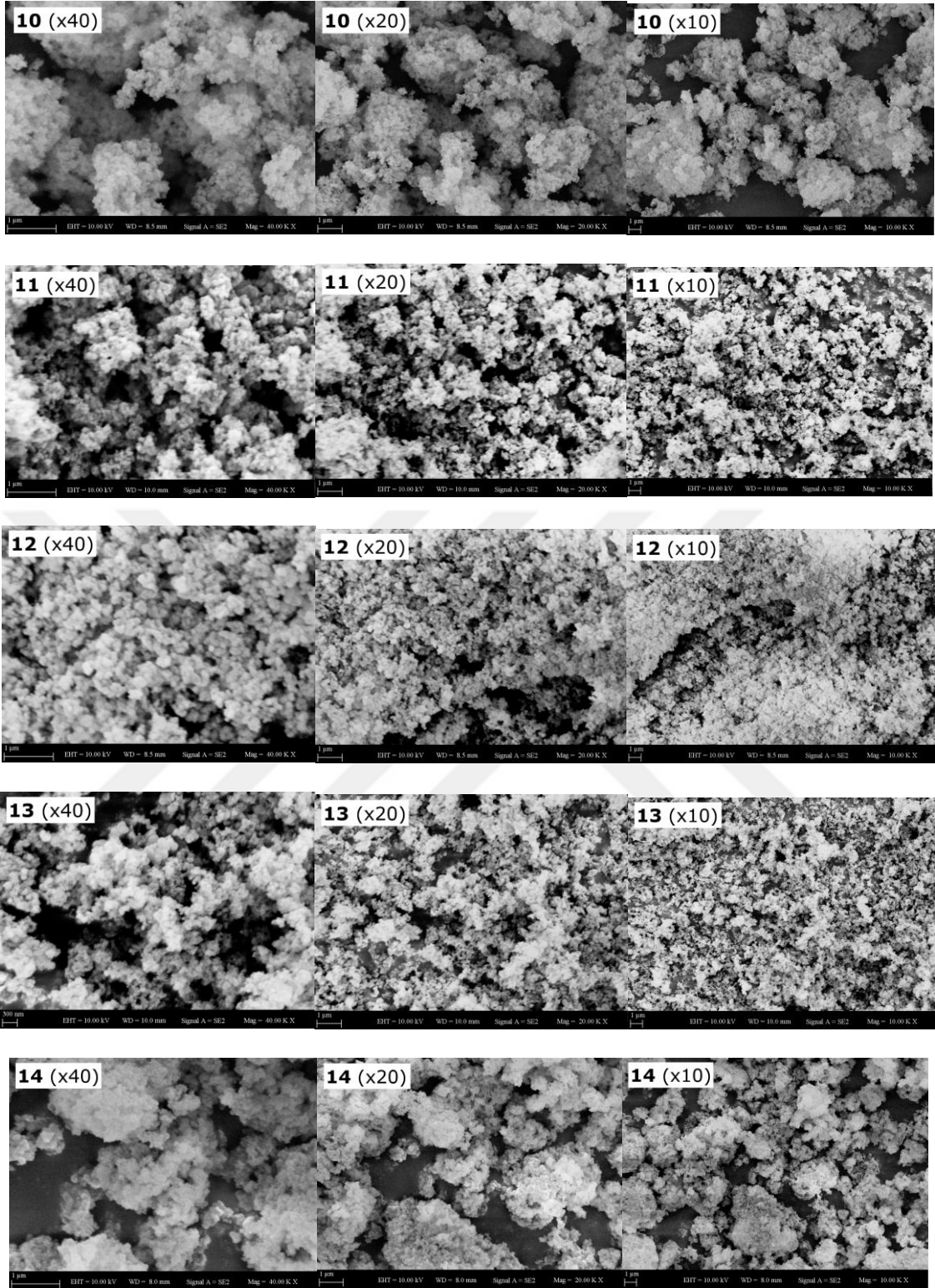
sonucu üretilen örneğin SEM görüntüleri (Şekil 6.14) incelendiğinde partikül boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum fonksiyonelleştirme ile artan amin gruplarının konsantrasyonuna bağlı olarak kondenzasyondaki artıştan kaynaklanmaktadır. Tiryaki [55] 'nin silika aerojelleri farklı konsantrasyonlardaki APTES ile modifiye ettiği çalışmasında benzer şekilde silika aerojellerin fonksiyonelleştirme ile partikül boyutları büyümüştür.



**Şekil 6.12** Box-Behnken deneme deseninde üretilen magnezyum silika aerjel örneklerinin SEM görüntüleri

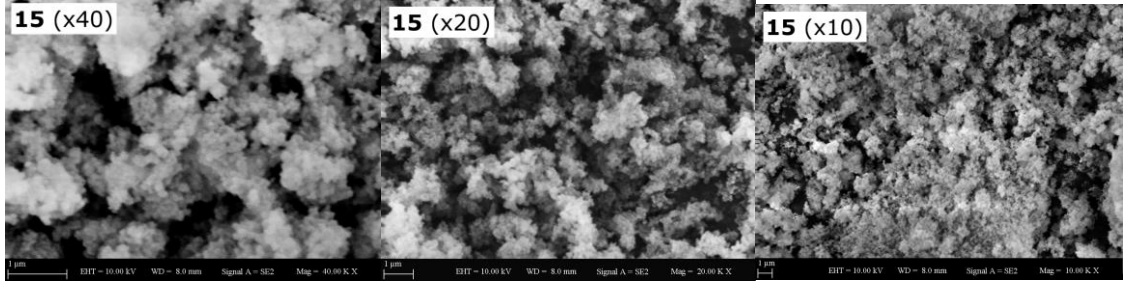


**Şekil 6.12** (devamı) Box-Behnken deneme deseninde üretilen magnezyum silika aerojel örneklerinin SEM görüntüleri

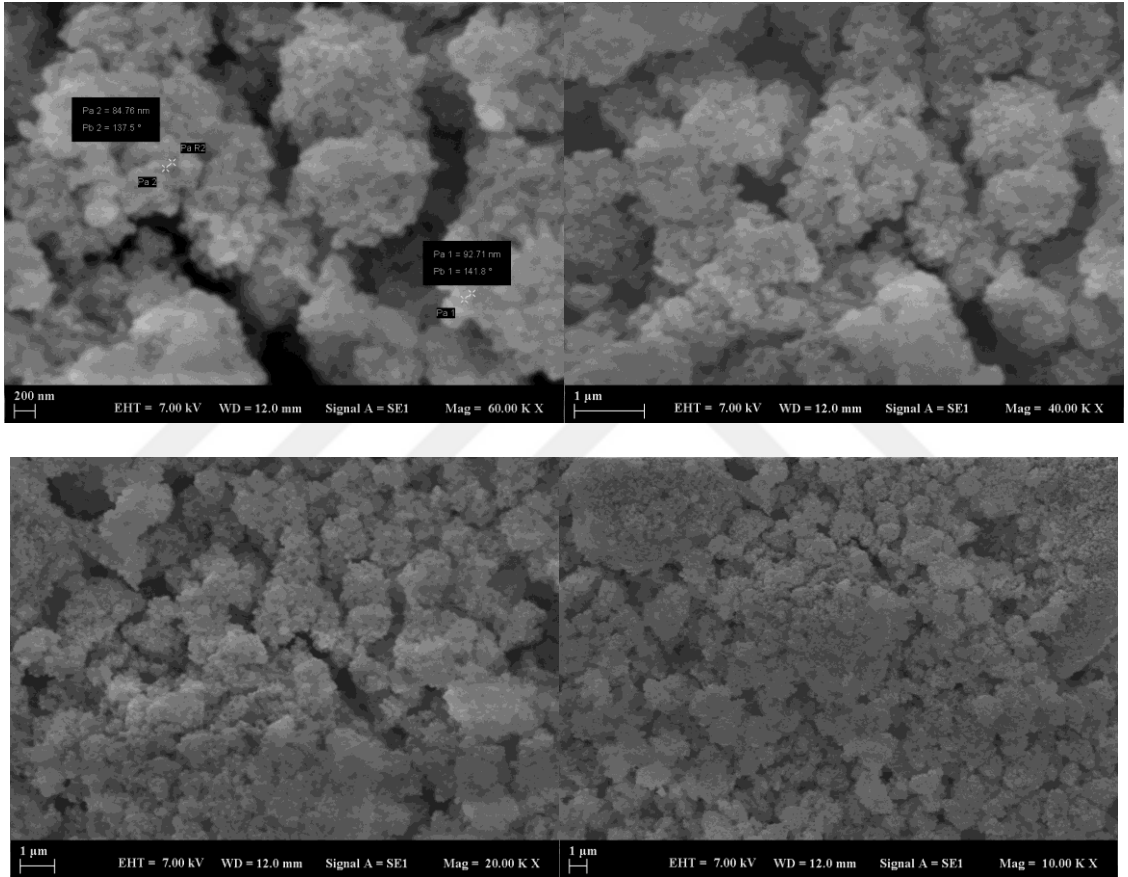


**Şekil 6.12 (devamı)** Box-Behnken deneme desende üretilen magnezyum silika aerjel örneklerinin SEM görüntüleri



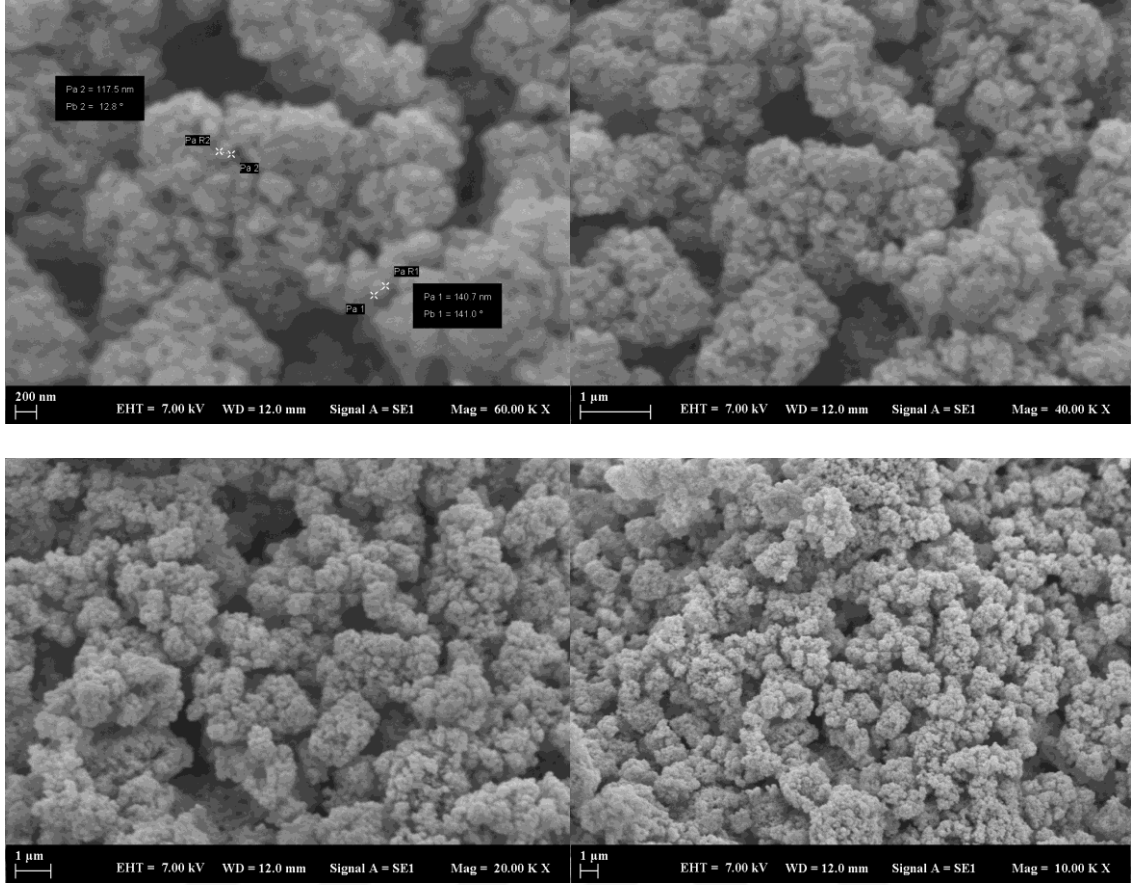


**Şekil 6.12** (devamı) Box-Behnken deneme deseninde üretilen magnezyum silika aerjel örneklerinin SEM görüntüleri



**Şekil 6.13** Optimum magnezyum silika aerjel örneğinin (doğrulama örneği) SEM görüntüleri



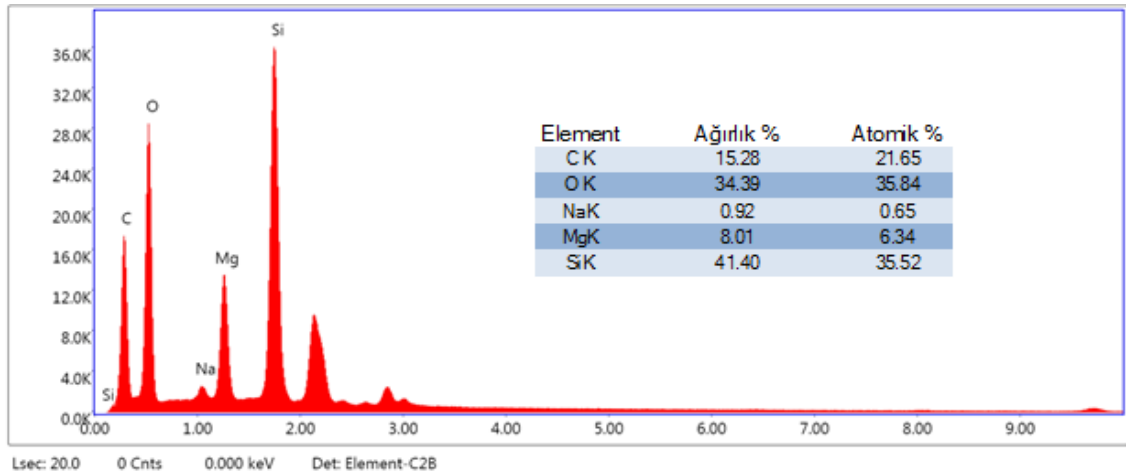


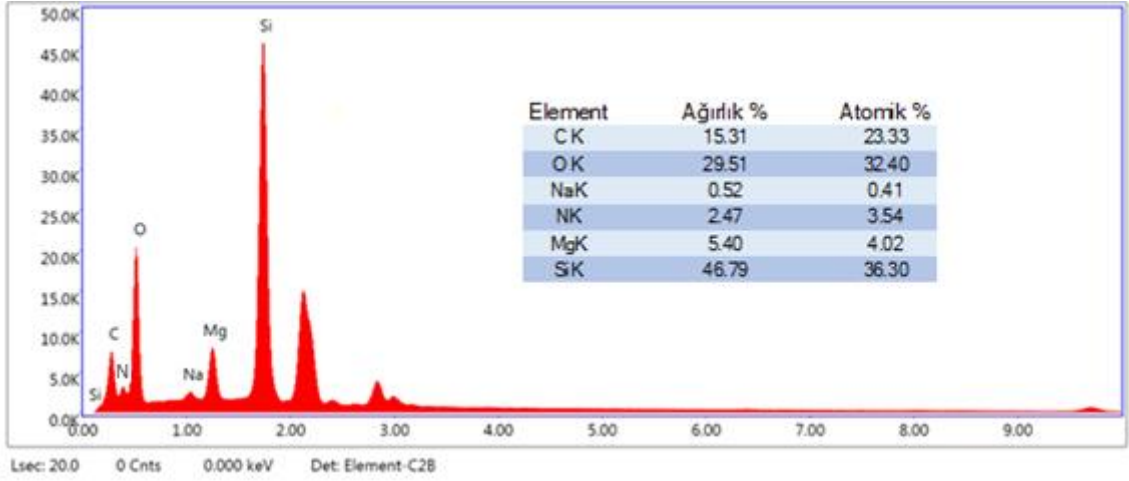
**Şekil 6.14** Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerogel örneğinin SEM görüntüleri

Tablo 6.15’de verilen EDS sonuçları incelendiğinde Mg silika aerojelleri iki ana elementinin silisyum (%33-49) ve oksijen (%36-50) olduğu belirlenmiştir. Optimizasyon deneme deseninde farklı Mg/Si mol oranına sahip aerojellerin magnezyum içeriklerinin; 0.35 Mg/Si mol oranında %6 ile %7 arasında değiştiği, 0,50 ve 0,65 Mg/Si mol oranında ise %13 ile %16 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte optimize edilmiş doğrulama örneğinin EDS verilerinde (Şekil 6.15) silisyum (Si), oksijen (O), karbon (C) ve sodyum (Na) elementlerinin pikleri görülürken; APTES ile fonksiyonelleştirilmiş aerojellerde azot (N) pikinin oluştuğu ve oksijen (O) pikinin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.16) .

**Tablo 6.15** Magnezyum silika aerojel örneklerinin EDS analiz sonuçları

| Deneme Sayısı | Faktörler       |                            |                           | Element % |         |         |         |
|---------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|-----------|---------|---------|---------|
|               | Mg/Si Mol Oranı | Yaşlandırma Sıcaklığı (°C) | Yaşlandırma Süresi (saat) | OK (%)    | NaK (%) | MgK (%) | SiK (%) |
| 1             | 0,35            | 70                         | 96                        | 47        | 4       | 6       | 43      |
| 2             | 0,65            | 90                         | 60                        | 43        | 1       | 15      | 40      |
| 3             | 0,35            | 50                         | 60                        | 46        | 4       | 6       | 44      |
| 4             | 0,5             | 70                         | 60                        | 39        | 3       | 16      | 43      |
| 5             | 0,35            | 90                         | 60                        | 41        | 3       | 7       | 49      |
| 6             | 0,5             | 50                         | 96                        | 47        | 4       | 13      | 36      |
| 7             | 0,5             | 50                         | 24                        | 45        | 3       | 13      | 39      |
| 8             | 0,5             | 70                         | 60                        | 43        | 2       | 15      | 40      |
| 9             | 0,5             | 90                         | 24                        | 41        | 2       | 14      | 43      |
| 10            | 0,65            | 70                         | 24                        | 42        | 4       | 15      | 40      |
| 11            | 0,65            | 50                         | 60                        | 47        | 4       | 15      | 34      |
| 12            | 0,5             | 90                         | 96                        | 38        | 3       | 15      | 44      |
| 13            | 0,5             | 70                         | 60                        | 48        | 4       | 14      | 33      |
| 14            | 0,35            | 70                         | 24                        | 46        | 2       | 7       | 45      |
| 15            | 0,65            | 70                         | 96                        | 45        | 3       | 14      | 37      |

**Şekil 6.15** Optimum magnezyum silika aerojel örneğinin (doğrulama örneği) EDS analiz sonuçları



**Şekil 6.16** Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerjel örneğinin EDS analiz sonuçları

#### 6.1.8 ICP-OES ölçümü sonuçları

Optimizasyonu yapılan Mg silika aerjel örneğinin ICP-OES analizi ile tespit edilen Si, Mg ve Na % elementel içeriği ve elementel içeriğinden sitokiyometrik olarak hesaplanan % oksit içeriği Tablo 6.16’da gösterilmektedir.

**Tablo 6.16** Optimum magnezyum silika aerjel örneğinin (doğrulama örneği) elementel ve oksit içeriği

| Elementel Bileşen | (%)  | Oksit Bileşen     | (%)   |
|-------------------|------|-------------------|-------|
| Si                | 37.2 | SiO <sub>2</sub>  | 80.96 |
| Mg                | 10.9 | MgO               | 18.39 |
| Na                | 0.48 | Na <sub>2</sub> O | 0.65  |
|                   |      | TOPLAM            | 100   |

#### 6.1.9 Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerjellerin amin grubu miktarı (asit-baz geri titrasyon analizi sonuçları)

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve amin grupları ile fonksiyonelleştirilen silika aerjellerin yüzeylerine bağlanan amin grubu miktarının tespit edilmesi amacıyla asit-baz geri titrasyon analizi yapılmıştır. APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerjellerin yüzeyinde bulunan amin gruplarının, ortamda bulunan HCl ile etkileşmesi sonucu amin grupları proton yüklenerek asidin proton kaybetmesine

neden olmaktadır. Proton kaybeden asit çözeltisinin sodyum hidroksit (NaOH) ile titrasyonu yapılarak harcanan NaOH miktarı ile çözeltide kalan asit miktarı ve buna bağlı olarak HCl ile etkileşime giren amin grubu miktarı tayin edilmektedir.

**Tablo 6.17** Farklı konsantrasyonlarda APTES ile modifiye silika aerojellerin yüzeylerindeki amin grubu miktarları

| APTES konsantrasyonu | Amin grubu miktarı (molekül/nm <sup>2</sup> ) |
|----------------------|-----------------------------------------------|
| %1 APTES             | 7,01                                          |
| %2.5 APTES           | 15,32                                         |
| %5 APTES             | 37,78                                         |
| %10 APTES            | 43,60                                         |

Elde edilen sonuçlara göre modifikasyon sırasında kullanılan APTES' in konsantrasyonu arttıkça yüzeye bağlanan amin grubu miktarı da artmaktadır (Tablo 6.17). Bununla birlikte %5 ve %10 APTES konsantrasyonlarının değerleri birbirine yakın olması nedeniyle bu iki değer in ortalaması bir konsantrasyonda (%7.5) çalışılmasına karar verilmiştir. Optimum örneğimizin %7.5 APTES konsantrasyonu ile fonksiyonelleştirilmesi sonrası amin grubu miktarı 61,44 molekül/nm<sup>2</sup> olarak beklenen değerden yüksek bulunmuştur. Bu örneğimizin APTES ile fonksiyonelleştirme reaksiyonunda ultrasonik banyoda daha uzun süre dağılması sağlanmış ve manyetik karıştırıcıda sıcaklık sürekli kontrol edilerek daha stabil reaksiyon koşulları sağlanmıştır. Amin grubu miktarının beklenenden fazla çıkması uygulamasal bu farklılıklardan kaynaklanmış olabilir.

#### 6.1.10 Zeta potansiyel ölçümü sonuçları

Mg silika aerojellerin yüzeyinin modifikasyonu, silisyum üzerindeki hidroksil (-OH) gruplarının APTES' teki silanol grupları (Si-OH) ile etkileşimini gerektirmektedir. Mg silika aerojellerin yüzeyindeki Si-OH gruplarından kaynaklı negatif yüzey yükü, APTES ile modifikasyon sonucunda yüzeye bağlanan amin grupları nedeniyle azalmakta ve daha pozitif hale gelmektedir. Mg silika aerojelin yüzeyinde bulunan silanol gruplarının (Si-OH), üzüm suyunun pH ortamına yakın (ortalama pH 3.4) asidik koşullarda negatif yük miktarlarının oldukça azaldığı

görülmektedir. APTES ile fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojellerin yüzeylerindeki amin grupları, yüzeyin pozitif yüklenmesine neden olurlar. Zeta potansiyel analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, fonksiyonelleştirilmeden önce yüzeyindeki hidroksil grupları nedeniyle oldukça negatif olan Mg silika aerojellerin yüzey yükü, fonksiyonelleştirme sonrasında APTES konsantrasyonuna bağlı olarak pozitif yüklü hale gelmiştir (Tablo 6.18).

**Tablo 6.18** APTES ile fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojellerin pH 3,4'deki zeta potansiyelleri

| Silika Aerojel                                           | Zeta potansiyel mV (pH 3.4) |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Mg-SiO <sub>2</sub>                                      | -5,11 ± 0,541               |
| Mg-SiO <sub>2</sub> / TOLUEN                             | -4,85 ± 0,824               |
| Mg-SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> %1 APTES / TOLUEN   | 33,9 ± 0,611                |
| Mg-SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> %2,5 APTES / TOLUEN | 30,2 ± 0,907                |
| Mg-SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> %5 APTES / TOLUEN   | 31,1 ± 0,820                |
| Mg-SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> %10 APTES / TOLUEN  | 30,4 ± 0,959                |

## 6.2 APTES ile Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerojel ile Üzüm Suyu Durultulmasının Box-Behnken Yöntemi ile Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

### 6.2.1 APTES ile Fonksiyonelleştirilmiş Mg Silika Aerojellerin Üzüm Suyunda Durultma Ön Denemeleri

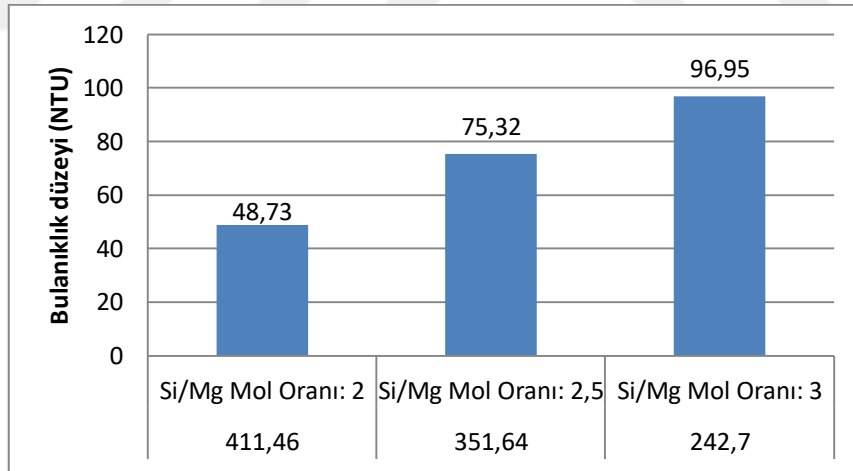
Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel kullanılarak üzüm suyunun durultma koşulları Box Behnken metodu ile optimize edilmiştir. Bu amaçla literatürden de yararlanılarak, durultma koşullarını yüksek oranda etkileyen parametreler ile bu parametrelerin alt ve üst sınır seviyeleri çeşitli eleme denemeleri ile belirlenmiştir.

Mg silika aerojel üretiminde aerojelin yüzey ve por özellikleri üzerine oldukça etkili olduğu belirlenen farklı üretim parametrelerinin (Si/Mg Mol Oranı, Yaşlandırma Sıcaklığı, Yaşlandırma Süresi) aerojelin berraklaştırma kapasitesinde herhangi bir etkisi olup olmadığını gözlemlemek amacıyla aerojeller daha önce belirtilen yöntemle APTES ile fonksiyonelleştirilmiştir. Farklı değişken

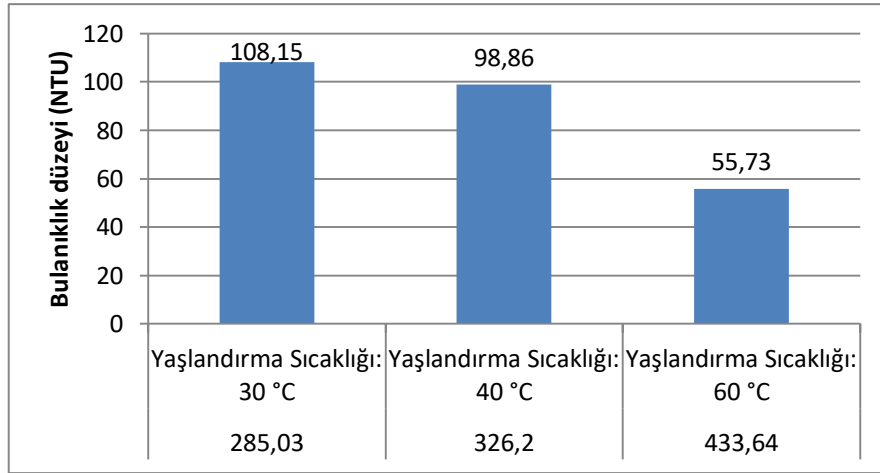
koşullarında üretilen ve farklı yüzey alanlarına sahip olan fonksiyonelleştirilmiş aerojellerin üzüm suyu durultma denemeleri Tablo 6.19’da gösterilmiştir.

**Tablo 6.19** Farklı koşullarda üretilen ve farklı yüzey alanlarına sahip Mg silika aerojeller ile durultulmuş üzüm sularının bulanıklık düzeyleri

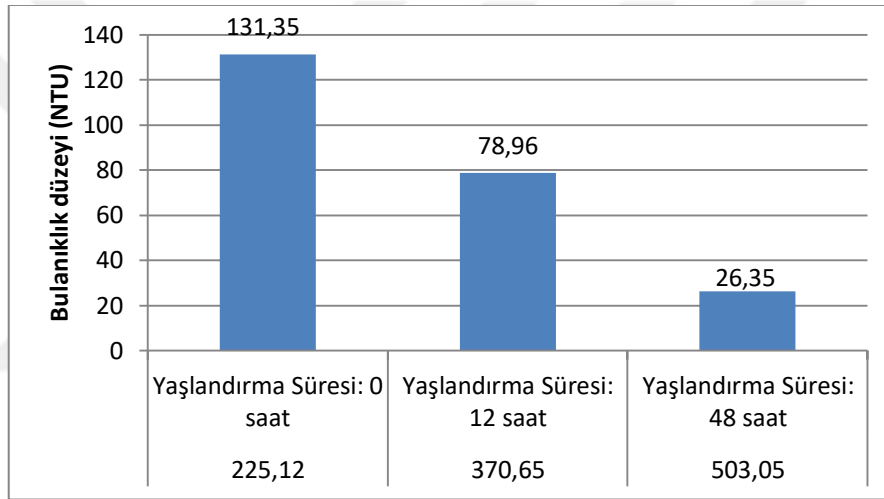
| Fonksiyonelleştirme öncesi<br>Mg silika aerojellerin BET<br>Yüzey Alanları (m <sup>2</sup> /g) | Mg silika aerojel            | Aerojel<br>dozu (g/L) | Bulanıklık<br>düzeyi (NTU) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
|                                                                                                | Kontrol                      | -                     | 438,30                     |
| 411,46                                                                                         | Si/Mg Mol Oranı: 2           | 5 g/L                 | 48,73                      |
| 351,64                                                                                         | Si/Mg Mol Oranı: 2,5         | 5 g/L                 | 75,32                      |
| 242,70                                                                                         | Si/Mg Mol Oranı: 3           | 5 g/L                 | 96,95                      |
| 285,03                                                                                         | Yaşlandırma Sıcaklığı: 30 °C | 5 g/L                 | 108,15                     |
| 326,20                                                                                         | Yaşlandırma Sıcaklığı: 40 °C | 5 g/L                 | 98,86                      |
| 433,64                                                                                         | Yaşlandırma Sıcaklığı: 60 °C | 5 g/L                 | 55,73                      |
| 225,12                                                                                         | Yaşlandırma Süresi: 0 saat   | 5 g/L                 | 131,35                     |
| 370,65                                                                                         | Yaşlandırma Süresi: 12 saat  | 5 g/L                 | 78,96                      |
| 503,05                                                                                         | Yaşlandırma Süresi: 48 saat  | 5 g/L                 | 26,35                      |



**Şekil 6.17** Farklı Si/Mg Mol Oranı ile üretilen aerojellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi



**Şekil 6.18** Farklı yaşlandırma sıcaklığı (°C) ile üretilen aerojellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi



**Şekil 6.19** Farklı yaşlandırma süresi (sa) ile üretilen aerojellerin BET yüzey alanlarının üzüm sularının berraklık düzeyleri üzerine etkisi

Durultma sonuçları değerlendirildiğinde Si/Mg mol oranı (2,0; 2,5; 3,0) azaldıkça ve yaşlandırma sıcaklığı (30 °C, 40 °C, 60°C) ile yaşlandırma süresi (0 saat, 12 saat ve 48 saat) arttıkça yüzey alanları artış gösteren aerojellerin berraklaştırma kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.17 – 6.19). Aerojelin yüzey alanı arttıkça fonksiyonelleştirme sırasında aerogel yüzeyine daha fazla amin fonksiyonel grubunun bağlanmış olduğu ve bu fonksiyonel grupların üzüm suyu pH ortamında yüzeydeki pozitif yük miktarını arttırmış olduğu düşünülmektedir. Fonksiyonel aerogelin pozitif yük miktarındaki artış üzüm suyunun negatif yüklü

polifenollerle daha fazla etkileşime girerek aerojelin berraklaştırma kapasitesini iyileştirdiği düşünülmektedir.

**Tablo 6.20** Durultma sürelerinin ve enzim uygulamasının bulanıklık düzeyleri üzerine etkisi

| Durultma süresi (dk) | Aerojel Dozu (g/L) | Enzim uygulanmamış üzüm sularının bulanıklık düzeyi (NTU) | Enzim uygulanmış üzüm sularının bulanıklık düzeyi (NTU) |
|----------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Kontrol              | -                  | 530,75                                                    | 183,85                                                  |
| 15 dk                | 5 g/L              | 504,45                                                    | 87,03                                                   |
| 30 dk                | 5 g/L              | 414,15                                                    | 63,55                                                   |
| 45 dk                | 5 g/L              | 378,70                                                    | 44,28                                                   |
| 60 dk                | 5 g/L              | 370,75                                                    | 30,56                                                   |
| 75 dk                | 5 g/L              | 329,65                                                    | 11,18                                                   |
| 90 dk                | 5 g/L              | 270,50                                                    | 9,17                                                    |

Durultma öncesi endüstride rutin olarak uygulanan enzim uygulamasının aerojel durultmasının etkinliğini endüstride olduğu gibi arttırdığı Tablo 6.20’de görülmektedir. Bununla birlikte aerojel ile bulanıklık unsurlarının durultma sürelerinin artması ile daha berrak üzüm suları elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre aerojel ile üzüm sularının durultulmasının optimizasyonunda durultma öncesi enzim uygulaması yapılması kararlaştırılmıştır.

## 6.2.2 Deneysel Tasarım ile Üzüm Suyu Durultulmasının İncelenmesi

### 6.2.2.1 Üzüm Suyu Durultması Yanıtlarının Regresyon Modeli Sonuçları

Box-Behnken istatistiksel metodu ile yanıt yüzeylerinin oluşturulması için gerçekleştirilen 15 deneye ait optimize edilmiş fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile üzüm suyunun berraklaştırılması verileri için de Bölüm 6.1.2.1’de belirtildiği gibi modellere uygulanarak, uygun regresyon modeli belirlenmiştir. Üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktalarının bulanıklık (NTU), pH, toplam asitlik (mg/L), toplam monomerik antosiyanin miktarı (mg/L), toplam fenolik madde bileşen miktarı (mg/L), renk yoğunluğu (Abs), polimerik renk (Abs), polimerik renk oranı (Abs),



$L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  yanıtlarının  $R^2$ ,  $R_{adj}^2$ , yeterli tahminleme değeri, model uygunsuzluğu testi ve standart sapma değerleri pastörize üzüm suyu için Tablo 6.21 – 6.24’de verilmiştir. Tüm yanıtlar için en uygun model olan polinom (kuadratik) modeli katsayı değerleri incelendiğinde, seçilen polinom modellerin deneysel verilere %87’nin üzerinde uygunluk gösterdiği ve seçilen yöntemle ifade edildiği belirlenmiştir.



**Tablo 6.21** Mg silika aerojel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları

|                 | Sıralı modellerin kareler toplamı |                          |               |          |          | Uyum eksikliği testleri |                          |               |          |          | Model istatistikleri |                |                               |                                |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                 | Kareler Toplamı                   | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Kareler Toplamı         | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Standart sapma       | R <sup>2</sup> | R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup> | R <sub>pred</sub> <sup>2</sup> |
| <b>Doğrusal</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| Bulanıklık      | 9,56                              | 3                        | 3,19          | 7,72     | 0,0047   | 4,30                    | 9                        | 0,48          | 3,89     | 0,2211   | 0,64                 | 0,6779         | 0,5900                        | 0,3776                         |
| pH              | 0,061                             | 3                        | 0,020         | 38,30    | <0,0001  | 0,005417                | 9                        | 0,0006019     | 2,58     | 0,3106   | 0,023                | 0,9126         | 0,8888                        | 0,8321                         |
| Asitlik         | 1,07                              | 3                        | 0,36          | 7,37     | 0,0056   | 0,52                    | 9                        | 0,057         | 7,64     | 0,1210   | 0,22                 | 0,6679         | 0,5773                        | 0,3064                         |
| <b>2FI</b>      |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| Bulanıklık      | 2,29                              | 3                        | 0,76          | 2,71     | 0,115    | 2,01                    | 6                        | 0,33          | 2,73     | 0,2923   | 0,53                 | 0,8402         | 0,7203                        | 0,4326                         |
| pH              | 0,0000750                         | 3                        | 0,00002500    | 0,034    | 0,9908   | 0,005342                | 6                        | 0,0008903     | 3,82     | 0,2222   | 0,027                | 0,9137         | 0,8490                        | 0,6213                         |
| Asitlik         | 0                                 | 3                        | 0,038         | 0,74     | 0,5586   | 0,40                    | 6                        | 0,067         | 8,91     | 0,1044   | 0,23                 | 0,7398         | 0,5447                        | -0,3115                        |
| <b>Polinom</b>  |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| Bulanıklık      | 1,77                              | 3                        | 0,59          | 6,18     | 0,0390   | 0,23                    | 3                        | 0,078         | 0,63     | 0,6596   | 0,31                 | 0,9661         | 0,9050                        | 0,6961                         |
| pH              | 0,005242                          | 3                        | 0,001747      | 15,42    | 0,0058   | 0,0001000               | 3                        | 0,00003333    | 0,14     | 0,9259   | 0,011                | 0,9916         | 0,9764                        | 0,9606                         |
| Asitlik         | 0,37                              | 3                        | 0,12          | 12,92    | 0,0086   | 0,032                   | 3                        | 0,011         | 1,44     | 0,4340   | 0,097                | 0,9703         | 0,9168                        | 0,6535                         |
| <b>Kübik</b>    |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| Bulanıklık      | 0,23                              | 3                        | 0,078         | 0,63     | 0,6596   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,35                 | 0,9826         | 0,8782                        |                                |
| pH              | 0,0001000                         | 3                        | 0,00003333    | 0,14     | 0,9259   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,015                | 0,9931         | 0,9515                        |                                |
| Asitlik         | 0,032                             | 3                        | 0,011         | 1,44     | 0,4340   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,087                | 0,9906         | 0,9343                        |                                |
| <b>Saf hata</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| Bulanıklık      |                                   |                          |               |          |          | 0,25                    | 2                        | 0,12          |          |          |                      |                |                               |                                |
| pH              |                                   |                          |               |          |          | 0,0004667               | 2                        | 0,0002333     |          |          |                      |                |                               |                                |
| Asitlik         |                                   |                          |               |          |          | 0,015                   | 2                        | 0,007500      |          |          |                      |                |                               |                                |

**Tablo 6.22** Mg silika aerojel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı)

|                 | Sıralı modellerin kareler toplamı |                          |               |          |          | Uyum eksikliği testleri |                          |               |          |          | Model istatistikleri |                |                               |                                |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                 | Kareler Toplamı                   | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Kareler Toplamı         | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Standart sapma       | R <sup>2</sup> | R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup> | R <sub>pred</sub> <sup>2</sup> |
| <b>Doğrusal</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TMA</b>      | 32,33                             | 3                        | 10,78         | 1,35     | 0,3100   | 87,76                   | 9                        | 9,75          | 54,64    | 0,0181   | 2,83                 | 0,2684         | 0,0689                        | -0,3950                        |
| <b>TFBM</b>     | 31281,08                          | 3                        | 10427,03      | 2,11     | 0,1575   | 51700,43                | 9                        | 5744,49       | 4,17     | 0,2082   | 70,36                | 0,3649         | 0,1916                        | -0,1229                        |
| <b>2FI</b>      |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TMA</b>      | 38,70                             | 3                        | 12,90         | 2,09     | 0,1802   | 49,06                   | 6                        | 8,18          | 45,82    | 0,0215   | 2,49                 | 0,5897         | 0,2820                        | -0,4629                        |
| <b>TFBM</b>     | 5035,42                           | 3                        | 1678,47       | 0,27     | 0,8442   | 46665,01                | 6                        | 7777,50       | 5,65     | 0,1580   | 78,60                | 0,4236         | -0,0087                       | -1,0718                        |
| <b>Polinom</b>  |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TMA</b>      | 44,53                             | 3                        | 14,84         | 15,18    | 0,0060   | 4,53                    | 3                        | 1,51          | 8,46     | 0,1075   | 0,99                 | 0,9594         | 0,8864                        | 0,3914                         |
| <b>TFBM</b>     | 45483,10                          | 3                        | 15161,03      | 19,27    | 0,0035   | 1181,90                 | 3                        | 393,97        | 0,29     | 0,8354   | 28,05                | 0,9541         | 0,8715                        | 0,7072                         |
| <b>Kübik</b>    |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TMA</b>      | 4,53                              | 3                        | 1,51          | 8,46     | 0,1075   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,42                 | 0,9970         | 0,9793                        |                                |
| <b>TFBM</b>     | 1181,91                           | 3                        | 393,97        | 0,29     | 0,8354   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 37,10                | 0,9679         | 0,7753                        |                                |
| <b>Saf hata</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TMA</b>      |                                   |                          |               |          |          | 0,36                    | 2                        | 0,18          |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>TFBM</b>     |                                   |                          |               |          |          | 2752,65                 | 2                        | 1376,32       |          |          |                      |                |                               |                                |

**Tablo 6.23** Mg silika arojel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı)

|                 | Sıralı modellerin kareler toplamı |                          |               |          |          | Uyum eksikliği testleri |                          |               |          |          | Model istatistikleri |                |                               |                                |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                 | Kareler Toplamı                   | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Kareler Toplamı         | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Standart sapma       | R <sup>2</sup> | R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup> | R <sub>pred</sub> <sup>2</sup> |
| <b>Doğrusal</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>RY</b>       | 0,18                              | 3                        | 0,061         | 0,61     | 0,6254   | 0,25                    | 9                        | 0,028         | 6,26     | 0,1452   | 0,15                 | 0,4130         | 0,2530                        | -0,1156                        |
| <b>PR</b>       | 0,0009609                         | 3                        | 0,0003203     | 1,18     | 0,3626   | 0,030                   | 9                        | 0,0003281     | 17,00    | 0,0568   | 0,052                | 0,2431         | 0,0367                        | -0,4423                        |
| <b>PRO</b>      | 0,60                              | 3                        | 0,20          | 0,40     | 0,7555   | 5,33                    | 9                        | 0,59          | 6,59     | 0,1386   | 0,71                 | 0,0985         | -0,1474                       | -0,8087                        |
| <b>2FI</b>      |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>RY</b>       | 0,049                             | 3                        | 0,016         | 0,61     | 0,6254   | 0,20                    | 6                        | 0,034         | 7,58     | 0,1212   | 0,16                 | 0,5228         | 0,1649                        | -0,9469                        |
| <b>PR</b>       | 0,0008149                         | 3                        | 0,0002716     | 1,00     | 0,4418   | 0,021                   | 6                        | 0,0003564     | 18,46    | 0,0523   | 0,052                | 0,4493         | 0,0362                        | -1,1817                        |
| <b>PRO</b>      | 1,98                              | 3                        | 1,06          | 16,08    | 0,0053   | 3,34                    | 6                        | 0,56          | 6,21     | 0,1452   | 0,66                 | 0,4231         | -0,0096                       | -1,5592                        |
| <b>Polinom</b>  |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>RY</b>       | 0,19                              | 3                        | 0,064         | 16,21    | 0,0052   | 0,011                   | 3                        | 0,0003592     | 0,81     | 0,5944   | 0,063                | 0,9555         | 0,8754                        | 0,5648                         |
| <b>PR</b>       | 0,021                             | 3                        | 0,0006866     | 29,34    | 0,0013   | 0,00007842              | 3                        | 0,00002614    | 1,35     | 0,4514   | 0,015                | 0,9704         | 0,9171                        | 0,6606                         |
| <b>PRO</b>      | 3,19                              | 3                        | 1,06          | 16,08    | 0,0053   | 0,15                    | 3                        | 0,050         | 0,56     | 0,6905   | 0,26                 | 0,9458         | 0,8483                        | 0,5372                         |
| <b>Kübik</b>    |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>RY</b>       | 0,011                             | 3                        | 0,0003592     | 0,81     | 0,5944   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,067                | 0,9799         | 0,8592                        |                                |
| <b>PR</b>       | 0,00007842                        | 3                        | 0,00002614    | 1,35     | 0,4514   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,014                | 0,9902         | 0,9316                        |                                |
| <b>PRO</b>      | 0,15                              | 3                        | 0,050         | 0,56     | 0,6905   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,30                 | 0,9706         | 0,7943                        |                                |
| <b>Saf hata</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>RY</b>       |                                   |                          |               |          |          | 0,0008893               | 2                        | 0,0004446     |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>PR</b>       |                                   |                          |               |          |          | 0,00003860              | 2                        | 0,00001930    |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>PRO</b>      |                                   |                          |               |          |          | 0,18                    | 2                        | 0,090         |          |          |                      |                |                               |                                |

**Tablo 6.24** Mg silika aerojel ile pastörize üzüm suyunun berraklaştırılmasında, Box-Behnken tasarımında belirlenen deney tasarım noktalarının optimizasyon yanıtları (devamı)

|                 | Sıralı modellerin kareler toplamı |                          |               |          |          | Uyum eksikliği testleri |                          |               |          |          | Model istatistikleri |                |                               |                                |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------|----------|----------|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                 | Kareler Toplamı                   | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Kareler Toplamı         | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F Değeri | p Değeri | Standart sapma       | R <sup>2</sup> | R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup> | R <sub>pred</sub> <sup>2</sup> |
| <b>Doğrusal</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>L*</b>       | 0,75                              | 3                        | 0,25          | 6,03     | 0,0111   | 0,43                    | 9                        | 0,047         | 2,99     | 0,2757   | 0,20                 | 0,6218         | 0,5186                        | 0,3139                         |
| <b>a*</b>       | 0,10                              | 3                        | 0,034         | 0,28     | 0,8405   | 1,20                    | 9                        | 0,13          | 2,01     | 0,3758   | 0,35                 | 0,0704         | -0,1832                       | -0,8864                        |
| <b>b*</b>       | 0,22                              | 3                        | 0,073         | 0,24     | 0,8634   | 3,19                    | 9                        | 0,35          | 7,62     | 0,1214   | 0,55                 | 0,0626         | -0,1931                       | -0,6246                        |
| <b>2FI</b>      |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>L*</b>       | 0,18                              | 3                        | 0,061         | 1,78     | 0,2281   | 0,24                    | 6                        | 0,040         | 2,55     | 0,3078   | 0,19                 | 0,7733         | 0,6033                        | 0,3136                         |
| <b>a*</b>       | 0,31                              | 3                        | 0,10          | 0,83     | 0,5150   | 0,88                    | 6                        | 0,15          | 2,23     | 0,3421   | 0,36                 | 0,2905         | -0,2416                       | -0,23389                       |
| <b>b*</b>       | 0,14                              | 3                        | 0,047         | 0,12     | 0,9457   | 3,05                    | 6                        | 0,51          | 10,92    | 0,0862   | 0,63                 | 0,1030         | -0,5698                       | -2,1670                        |
| <b>Polinom</b>  |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>L*</b>       | 0,21                              | 3                        | 0,069         | 4,98     | 0,0582   | 0,037                   | 3                        | 0,012         | 0,78     | 0,6032   | 0,12                 | 0,9431         | 0,8407                        | 0,4497                         |
| <b>a*</b>       | 0,85                              | 3                        | 0,28          | 8,71     | 0,0198   | 0,031                   | 3                        | 0,010         | 0,16     | 0,9177   | 0,18                 | 0,8860         | 0,6808                        | 0,4468                         |
| <b>b*</b>       | 3,04                              | 3                        | 1,01          | 48,24    | 0,0004   | 0,012                   | 3                        | 0,0003958     | 0,085    | 0,9619   | 0,14                 | 0,9700         | 0,9161                        | 0,8860                         |
| <b>Kübik</b>    |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>L*</b>       | 0,037                             | 3                        | 0,012         | 0,78     | 0,6032   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,13                 | 0,9738         | 0,8169                        |                                |
| <b>a*</b>       | 0,031                             | 3                        | 0,010         | 0,16     | 0,9177   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,26                 | 0,90760        | 0,3530                        |                                |
| <b>b*</b>       | 0,012                             | 3                        | 0,0003958     | 0,085    | 0,9619   | 0,000                   | 0                        |               |          |          | 0,22                 | 0,9734         | 0,8140                        |                                |
| <b>Saf hata</b> |                                   |                          |               |          |          |                         |                          |               |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>L*</b>       |                                   |                          |               |          |          | 0,032                   | 2                        | 0,016         |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>a*</b>       |                                   |                          |               |          |          | 0,13                    | 2                        | 0,066         |          |          |                      |                |                               |                                |
| <b>b*</b>       |                                   |                          |               |          |          | 0,093                   | 2                        | 0,047         |          |          |                      |                |                               |                                |

#### **6.2.2.2 Üzüm Suyu Durultması Yanıtlarının Deneysel ve Box-Behnken model değerlerinin karşılaştırılması**

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile berraklaştırılan üzüm suları analiz yanıtlarına ait deneysel ve Box-Behnken model değerleri birbirine yakın bulunmuştur (Tablo 6.25 – 6.26). Bulanıklık 5,60 – 2,05 NTU, pH 4,11 – 3,87, toplam asitlik 6,15 – 4,65 (mg/L), toplam monomerik antosiyanin miktarı 73,54 – 61,97 (mg/L), toplam fenolik madde bileşen miktarı 1203,30 – 976,10 (mg/L), renk yoğunluğu 6,30 – 5,59 (Abs), polimerik renk 1,01 – 0,86 (Abs), polimerik renk oranı 16,26 – 13,89 (Abs), L\* değerleri 17,66 – 16,64, a\* değerleri 28,46 – 27,45 ve b\* değerleri 18,20 – 16,37 arasında değişmektedir.

**Tablo 6.25** Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile berraklaştırılan üzüm suları analiz yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri

|     | Faktör 1              | Faktör 2                   | Faktör 3                | Yanıt 1          |                | Yanıt 2        |                | Yanıt 3        |                | Yanıt 4        |                | Yanıt 5        |                |
|-----|-----------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| KOD | A: Aerojel dozu (g/L) | B: Durultma sıcaklığı (°C) | C: Durultma süresi (dk) | Bulanıklık (NTU) |                | pH             |                | Asitlik (g/L)  |                | TMA (mg/L)     |                | TFBM (mg/L)    |                |
|     |                       |                            |                         | <sup>1</sup> D   | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M |
| 3P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 4,02             | 4,22           | 3,98           | 3,97           | 5,40           | 5,30           | 72,72          | 73,11          | 1129,10        | 1167,41        |
| 4P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 3,97             | 4,22           | 3,97           | 3,97           | 5,25           | 5,30           | 73,54          | 73,11          | 1203,00        | 1167,41        |
| 13P | 0,20                  | 10,00                      | 120,00                  | 3,11             | 3,24           | 3,98           | 3,98           | 5,40           | 5,39           | 69,58          | 69,55          | 1088,20        | 1091,61        |
| 10P | 0,20                  | 10,00                      | 60,00                   | 3,98             | 4,08           | 3,96           | 3,97           | 5,40           | 5,44           | 61,97          | 63,04          | 976,10         | 975,66         |
| 2P  | 0,25                  | 20,00                      | 90,00                   | 2,35             | 2,57           | 4,11           | 4,11           | 4,65           | 4,63           | 70,85          | 71,23          | 1018,80        | 1001,92        |
| 8P  | 0,25                  | 15,00                      | 60,00                   | 2,70             | 2,66           | 4,04           | 4,04           | 5,25           | 5,24           | 71,13          | 70,10          | 1002,50        | 1016,69        |
| 7P  | 0,15                  | 20,00                      | 90,00                   | 3,90             | 3,83           | 3,94           | 3,94           | 5,55           | 5,60           | 72,28          | 72,81          | 1079,00        | 1100,52        |
| 9P  | 0,15                  | 15,00                      | 60,00                   | 4,60             | 4,63           | 3,87           | 3,87           | 6,15           | 6,06           | 71,83          | 71,69          | 1180,60        | 1171,09        |
| 11P | 0,20                  | 20,00                      | 60,00                   | 2,05             | 1,96           | 4,01           | 4,01           | 5,10           | 5,16           | 72,79          | 72,89          | 1002,60        | 998,36         |
| 5P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 4,60             | 4,22           | 3,95           | 3,97           | 5,25           | 5,30           | 72,95          | 73,11          | 1171,80        | 1167,41        |
| 14P | 0,20                  | 20,00                      | 120,00                  | 3,82             | 3,76           | 4,02           | 4,02           | 5,20           | 5,11           | 68,06          | 67,05          | 1032,10        | 1031,71        |
| 6P  | 0,15                  | 10,00                      | 90,00                   | 5,60             | 5,34           | 3,90           | 3,90           | 5,55           | 5,58           | 70,04          | 69,14          | 1116,10        | 1119,12        |
| 15P | 0,15                  | 15,00                      | 120,00                  | 4,90             | 5,11           | 3,89           | 3,88           | 5,85           | 5,86           | 71,65          | 72,02          | 1203,30        | 1189,94        |
| 1P  | 0,25                  | 10,00                      | 90,00                   | 2,63             | 2,66           | 4,08           | 4,07           | 5,25           | 5,20           | 67,68          | 67,55          | 1026,50        | 1020,52        |
| 12P | 0,25                  | 15,00                      | 120,00                  | 3,41             | 3,13           | 4,05           | 4,05           | 5,25           | 5,34           | 69,77          | 70,44          | 1136,80        | 1147,14        |

<sup>1</sup>D:deneysel veriler, <sup>2</sup>M:modelden elde edilen veriler

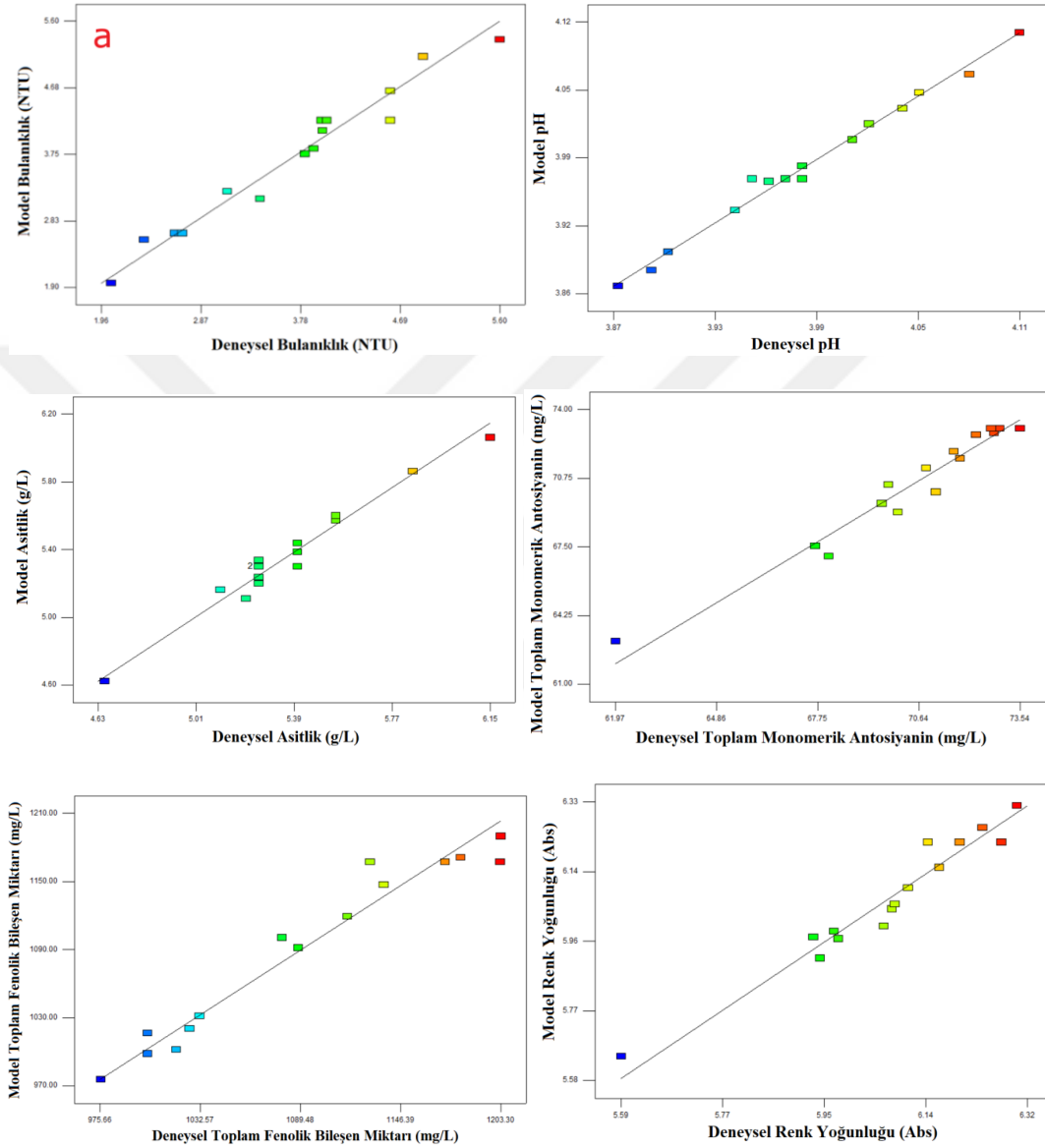
**Tablo 6.26** Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile berraklaştırılan üzüm suları analiz yanıtlarına ait deneysel ve Box Behnken model değerleri

|     | Faktör 1              | Faktör 2                   | Faktör 3                | Yanıt 6        |                | Yanıt 7        |                | Yanıt 8        |                | Yanıt 9        |                | Yanıt 10       |                | Yanıt 11       |                |
|-----|-----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| KOD | A: Aerojel dozu (g/L) | B: Durultma sıcaklığı (°C) | C: Durultma süresi (dk) | RY (Abs)       |                | PR (Abs)       |                | PRO (%)        |                | L*             |                | a*             |                | b*             |                |
|     |                       |                            |                         | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M | <sup>1</sup> D | <sup>2</sup> M |
| 3P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 6,14           | 6,22           | 0,99           | 1,00           | 16,04          | 15,99          | 16,89          | 16,77          | 28,11          | 27,84          | 16,77          | 16,59          |
| 4P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 6,27           | 6,22           | 0,98           | 1,00           | 15,67          | 15,99          | 16,64          | 16,77          | 27,60          | 27,84          | 16,37          | 16,59          |
| 13P | 0,20                  | 10,00                      | 120,00                  | 5,98           | 5,96           | 0,86           | 0,86           | 14,38          | 14,41          | 16,86          | 16,75          | 28,04          | 28,10          | 17,77          | 17,78          |
| 10P | 0,20                  | 10,00                      | 60,00                   | 5,95           | 5,91           | 0,90           | 0,90           | 15,39          | 15,21          | 16,76          | 16,80          | 27,78          | 27,72          | 17,67          | 17,60          |
| 2P  | 0,25                  | 20,00                      | 90,00                   | 5,93           | 5,97           | 0,97           | 0,95           | 16,05          | 15,93          | 17,66          | 17,57          | 27,67          | 27,68          | 17,29          | 17,30          |
| 8P  | 0,25                  | 15,00                      | 60,00                   | 6,08           | 6,06           | 0,91           | 0,92           | 15,21          | 15,42          | 17,31          | 17,39          | 28,29          | 28,34          | 17,50          | 17,56          |
| 7P  | 0,15                  | 20,00                      | 90,00                   | 6,08           | 6,04           | 0,95           | 0,94           | 15,65          | 15,61          | 16,64          | 16,66          | 27,65          | 27,63          | 17,10          | 17,11          |
| 9P  | 0,15                  | 15,00                      | 60,00                   | 6,30           | 6,32           | 0,98           | 0,97           | 15,55          | 15,55          | 17,01          | 16,89          | 28,24          | 28,29          | 17,23          | 17,29          |
| 11P | 0,20                  | 20,00                      | 60,00                   | 6,16           | 6,15           | 0,86           | 0,86           | 13,89          | 13,86          | 17,16          | 17,16          | 28,46          | 28,41          | 18,20          | 18,15          |
| 5P  | 0,20                  | 15,00                      | 90,00                   | 6,20           | 6,22           | 1,01           | 1,00           | 16,26          | 15,99          | 16,74          | 16,77          | 27,80          | 27,84          | 16,71          | 16,59          |
| 14P | 0,20                  | 20,00                      | 120,00                  | 5,97           | 5,98           | 0,95           | 0,97           | 15,54          | 15,72          | 17,08          | 17,10          | 27,61          | 27,67          | 17,86          | 17,89          |
| 6P  | 0,15                  | 10,00                      | 90,00                   | 6,11           | 6,10           | 0,96           | 0,96           | 15,96          | 16,08          | 16,65          | 16,72          | 27,45          | 27,50          | 16,93          | 16,96          |
| 15P | 0,15                  | 15,00                      | 120,00                  | 6,24           | 6,26           | 1,01           | 1,01           | 16,17          | 16,09          | 16,81          | 16,84          | 28,22          | 28,12          | 17,51          | 17,49          |
| 1P  | 0,25                  | 10,00                      | 90,00                   | 5,59           | 5,65           | 0,86           | 0,86           | 15,45          | 15,49          | 16,85          | 16,80          | 27,61          | 27,55          | 16,77          | 16,80          |
| 12P | 0,25                  | 15,00                      | 120,00                  | 6,06           | 6,00           | 0,98           | 0,96           | 16,09          | 15,95          | 17,28          | 17,34          | 28,19          | 28,17          | 17,28          | 17,26          |

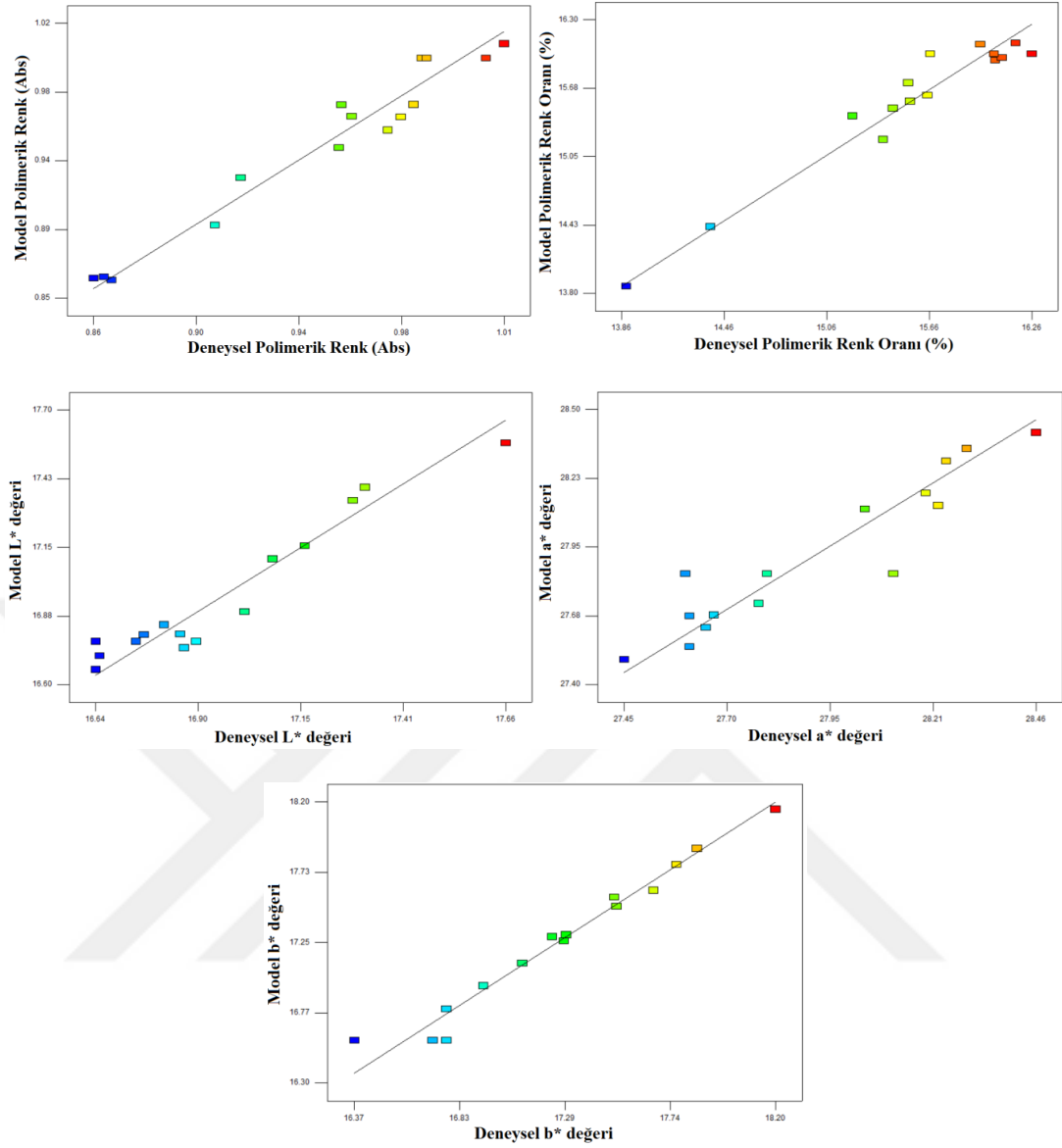
<sup>1</sup>D:deneysel veriler, <sup>2</sup>M:modelden elde edilen veriler



Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile berraklaştırılan üzüm suyu yanıtlarının deneyselle karşı model grafiklerinde noktalar doğrudan fazla sapmamış ve yanıtlar için seçilen polinom modellerin karşılandığı belirlenmiştir (Şekil 7.19).



**Şekil 6.20** Aerojel ile üzüm suyu berraklaştırılması sonrası elde edilen deneysel ve model yanıtlarının karşılaştırılması; a: Bulanıklık, b: pH, c: Asitlik (g/L), d: TMA (mg/L), e: TFBM (mg/L), f: Renk Yoğunluğu (Abs), g: Polimerik renk (Abs), h: Polimerik Renk Oranı, ı: L\* değeri, i: a\* değeri, j: b\* değeri



**Şekil 6.20** (devamı) Aerojel ile üzüm suyu berraklaştırılması sonrası elde edilen deneysel ve model yanıtlarının karşılaştırılması; a: Bulanıklık, b: pH, c: Asitlik (g/L), d: TMA (mg/L), e: TFBM (mg/L), f: Renk Yoğunluğu (Abs), g: Polimerik renk (Abs), h: Polimerik Renk Oranı, i: L\* değeri, j: a\* değeri, j: b\* değeri

Bulanıklık (NTU), pH, Asitlik (g/L), Toplam monomerik antosiyanin (mg/L), Toplam fenolik bileşen miktarı (mg/L), Renk yoğunluğu (Abs), Polimerik renk (Abs), Polimerik renk oranı (%), L\* değeri, a\* değeri, b\* değeri için sistemi modelleyen fonksiyonlarda etkin olmayan faktörler ( $p > 0,05$ ) ihmal edilerek regresyon katsayıları programa tekrar hesaplatılarak aşağıdaki denklemler elde edilmiştir:

$$\text{Bulanıklık (NTU)} = + 4,22 - 0,99 A - 0,40 B + 0,24 C + 0,36 A B + 0,66 B C - 0,62 B^2 -$$

$$0,34 C^2 \quad (6.4)$$

$$\text{pH} = + 3,97 + 0,085 A + 0,020 B + 0,007500 C + 0,035 B^2 - 0,010 C^2 \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Asitlik (g/L)} = + 5,30 - 0,34 A - 0,14 B - 0,025 C - 0,15 A B + 0,075 A C + 0,15 A^2 - \\ 0,20 B^2 + 0,17 C^2 \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam monomerik antosiyanin (mg/L)} = + 73,11 - 0,79 A + 1,84 B + 0,17 C - 3,09 \\ B C - 2,93 B^2 - 2,05 C^2 \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam fenolik bileşen miktarı (mg/L)} = + 1167,41 - 49,30 A - 9,30 B + 37,33 C + \\ 27,90 A C - 20,65 B C - 106,89 B^2 - 36,19 C^2 \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk yoğunluğu (Abs)} = + 6,22 - 0,13 A + 0,066 B - 0,030 C + 0,094 A B - 0,056 \\ B C - 0,064 A^2 - 0,22 B^2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \text{Polimerik renk (Abs)} = + 1,00 - 0,023 A + 0,018 B + 0,019 C + 0,028 A B + 0,03 B C - \\ 0,068 B^2 - 0,033 C^2 \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Polimerik renk oranı (\%)} = + 15,99 - 0,066 A - 0,006850 B + 0,27 C + 0,23 A B + \\ 0,66 B C + 0,37 A^2 - 0,58 B^2 - 0,61 C^2 \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$L^* \text{ değeri} = + 16,77 + 0,25 A + 0,18 B - 0,026 C + 0,20 A B + 0,16 A^2 + 0,18 C^2 \quad (6.12)$$

$$a^* \text{ değeri} = + 27,84 + 0,025 A + 0,064 B - 0,089 C - 0,28 B C - 0,25 B^2 + 0,39 C^2 \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} b^* \text{ değeri} = + 16,59 + 0,008750 A + 0,16 B - 0,022 C + 0,088 A B - 0,12 A C - 0,11 B C \\ + 0,45 B^2 + 0,81 C^2 \end{aligned} \quad (6.14)$$

6.4 eşitliği incelendiğinde aerojel dozunun lineer ve durultma sıcaklığının hem lineer hem de logaritmik artışlarının bulanıklığı azaltıcı etkisi görülmektedir. Durultma süresindeki lineer artışın ise sonradan bulanma nedeniyle bulanıklığı arttırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir. Fakat logaritmik olarak artan durultma süresi yeni oluşan bulanıklıkların tekrar adsorplanmasını sağlayarak bulanıklığı azaltıcı etki göstermiş olabilir. Aerojel dozu ile sıcaklığının etkileşimi ve durultma sıcaklığı ile durultma süresinin etkileşimindeki artışların bulanıklıklığı arttırıcı etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle durultma işleminde aerojel miktarı, sıcaklık ve sürenin etkileşimi kesinlikle göz ardı edilmemelidir.

6.5 ve 6.6 eşitlikleri incelendiğinde aerogel dozu, durultma sıcaklığı ve durultma süresi olmak üzere tüm sistem parametrelerindeki lineer artışların asitliği düşürücü ve pH'yı arttırıcı etkileri görülmektedir. Bu durum aerogelin sıcaklık ve süreye bağlı olarak üzüm suyunda bulunan organik asitleri adsorplayarak asitliği azaltması ve pH'yı arttırmasıyla açıklanabilir.

Aerogel dozunun lineer, durultma sıcaklığı ve süresinin ise logaritmik artışlarının toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik bileşen miktarını azaltıcı etkisi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık ve sürenin etkileşiminin de antosiyanin ve fenolik bileşenleri azaltıcı etkisi olduğu belirlenmiştir (Eşitlik 6.7 ve 6.8).

6.9 ve 6.10 eşitliklerine göre özellikle aerogel dozunun lineer artışının ve sıcaklığın logaritmik artışının polimerik rengi ve renk yoğunluğunu azaltıcı etkisi bulunmaktadır

Eşitlik 6.11 incelendiğinde aerogel dozunun ve durultma sıcaklığının lineer, durultma süresinin ise logaritmik artışı ile esmer renkli bileşiklerin miktarını belirten polimerik renk oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Doz ile sıcaklığın etkileşimi ve sıcaklık ile sürenin etkileşiminin ise esmer renkli bileşiklerin adsorplanmasında negatif bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum parametrelerin aynı anda kontrolsüz artışlarının adsorplanan bileşiklerin desorpsiyonuna neden olmasından kaynaklanmış olabilir. Bu nedenle doz ve sıcaklık ya da sıcaklık ve süre etkileşimlerinin göz ardı edilmemelidir.

Eşitlik 6.12'a göre aerogel dozu ve sıcaklığın lineer, durultma süresinin logaritmik artışlarının ve aerogel dozu ile durultma sıcaklığının etkileşiminin üzüm sularının L değerlerini arttırıcı üzüm sularının siyahlık oranını düşürücü etkisi olduğu belirlenmiştir.

6.13 – 6.14 eşitlikleri incelendiğinde durultma sıcaklığı ve aerogel dozundaki lineer artış ile durultma süresindeki logaritmik artışın a (kırmızılık) ve b (sarılık) değerlerini arttırdığı görülmektedir. Bu durum artan sıcaklık ve doz ile ayrıca uzayan durultma süresi ile üzüm suyundaki negatif a değerini temsil eden yeşil renkli ve negatif b değerini temsil eden mavi renkli bileşiklerin adsorplanması ile

açıklanabilir. Durultma sıcaklığı ile süresinin etkileşiminin ise üzüm suyunun kırmızı ve sarı rengi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir..

Tablo 6.27 - 6.37 'de Pastörize üzüm suyu durultma işleminin farklı yanıt değişkenlerinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları yer almaktadır. Tüm değişkenlerin model korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde polinom model deneysel verilere en düşük % 88 olmak üzere oldukça yüksek oranda uygunluk göstermektedir. Tüm yanıtlar için  $R^2$  ile  $R_{Adj}^2$  değerlerinin birbirine ve 1'e yakın,  $p$  değerleri 0,05'den küçük ve  $F$  değerleri 0.05'den büyük bulunmuştur.

Durultulmuş üzüm sularının bulanıklık (A, B, C, AB, BC,  $B^2$  ve  $C^2$ ), pH (A, B, C,  $B^2$ ), asitlik (A, B, AB,  $A^2$ ,  $B^2$  ve  $C^2$ ), toplam monomerik antosiyanin (A, B, BC,  $B^2$  ve  $C^2$ ), toplam fenolik bileşen miktarı (A, C,  $B^2$  ve  $C^2$ ), renk yoğunluğu (A, B, AB ve  $B^2$ ), polimerik renk (A, B, C, AB, BC,  $B^2$  ve  $C^2$ ), polimerik renk oranı (C, BC,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ), L değeri (A, B, AB,  $A^2$  ve  $C^2$ ), a değeri (BC,  $B^2$  ve  $C^2$ ) ve b değeri (B,  $B^2$  ve  $C^2$ ) yanıt değişkenlerini etkileyen önemli ( $p < 0,05$ ) model parametreleri belirlenmiştir. Aerojel dozu (A) üzüm suyunun renk dışında tüm özelliklerini etkileyen en önemli model parametresi olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte üzüm suyunun özellikle durultma sıcaklığından çok fazla etkilendiği görülmüştür.

Üzüm suyu özelliklerine ait tüm yanıtların yeterli hassasiyet (Adeq. Precision) değerlerinin 4'ten büyük ve hataların standart sapması (Std. Dev.) değerlerinin %10'dan fazla olmaması tasarlanan modellerin uygun olduğunu göstermektedir.

**Tablo 6.27** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun bulanıklık değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 13,57           | 7  | 1,94          | 25,73    | 0,0002   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 7,82            | 1  | 7,82          | 103,80   | < 0,0001 |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 1,28            | 1  | 1,28          | 16,99    | 0,0045   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,46            | 1  | 0,46          | 6,05     | 0,0435   |
| AB                             | 0,50            | 1  | 0,50          | 6,69     | 0,0361   |
| BC                             | 1,74            | 1  | 1,74          | 23,13    | 0,0019   |
| B <sup>2</sup>                 | 1,44            | 1  | 1,44          | 19,13    | 0,0033   |
| C <sup>2</sup>                 | 0,43            | 1  | 0,43          | 5,71     | 0,0482   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,53            | 7  | 0,075         |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,28            | 5  | 0,056         | 0,46     | 0,7907   |
| Saf hata                       | 0,25            | 2  | 0,12          |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 14,10           | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9626          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9252          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,8252          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 16,876          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,27            |    |               |          |          |

**Tablo 6.28** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun pH değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                              | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|-------------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| <b>Model</b>                        | 0,067           | 5  | 0,013         | 159,80   | < 0,0001 |
| <b>A-Aerojel dozu (g/L)</b>         | 0,058           | 1  | 0,058         | 693,60   | < 0,0001 |
| <b>B-Durultma sıcaklığı (°C)</b>    | 0,003200        | 1  | 0,003200      | 38,40    | 0,0002   |
| <b>C-Durultma süresi (dk)</b>       | 0,0004500       | 1  | 0,0004500     | 5,40     | 0,0452   |
| <b>B<sup>2</sup></b>                | 0,004550        | 1  | 0,004550      | 54,60    | < 0,0001 |
| <b>C<sup>2</sup></b>                | 0,0003714       | 1  | 0,0003714     | 4,46     | 0,0639   |
| <b>Arta kalan (Residual)</b>        | 0,0007500       | 9  | 0,00008333    |          |          |
| <b>Uyum eksikliği</b>               | 0,0002833       | 7  | 0,00004048    | 0,17     | 0,9669   |
| <b>Saf hata</b>                     | 0,0004667       | 2  | 0,0002333     |          |          |
| <b>Düzeltilmiş toplam</b>           | 0,067           | 14 |               |          |          |
| <b>R<sup>2</sup></b>                | 0,9889          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Adj</sub><sup>2</sup></b>  | 0,9827          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Pred</sub><sup>2</sup></b> | 0,9755          |    |               |          |          |
| <b>Yeterli hassasiyet</b>           | 42,002          |    |               |          |          |
| <b>Standart sapma</b>               | 0,009129        |    |               |          |          |

**Tablo 6.29** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun asitlik değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 1,55            | 8  | 0,19          | 23,23    | 0,0006   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,91            | 1  | 0,91          | 109,35   | < 0,0001 |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,15            | 1  | 0,15          | 18,15    | 0,0053   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,005000        | 1  | 0,005000      | 0,60     | 0,4680   |
| AB                             | 0,090           | 1  | 0,090         | 10,80    | 0,0167   |
| AC                             | 0,023           | 1  | 0,023         | 2,70     | 0,1515   |
| A <sup>2</sup>                 | 0,083           | 1  | 0,083         | 9,97     | 0,0196   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,15            | 1  | 0,15          | 17,72    | 0,0056   |
| C <sup>2</sup>                 | 0,11            | 1  | 0,11          | 13,57    | 0,0103   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,050           | 6  | 0,008333      |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,035           | 4  | 0,008750      | 1,17     | 0,5100   |
| Saf hata                       | 0,015           | 2  | 0,007500      |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 1,60            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9687          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9270          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,7271          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 20,329          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,091           |    |               |          |          |



**Tablo 6.30** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun toplam monomerik antosiyanin değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                              | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|-------------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| <b>Model</b>                        | 114,97          | 6  | 19,16         | 28,01    | < 0,0001 |
| <b>A-Aerojel dozu (g/L)</b>         | 5,05            | 1  | 5,05          | 7,38     | 0,0264   |
| <b>B-Durultma sıcaklığı (°C)</b>    | 27,06           | 1  | 27,06         | 39,55    | 0,0002   |
| <b>C-Durultma süresi (dk)</b>       | 0,23            | 1  | 0,23          | 0,33     | 0,5815   |
| <b>BC</b>                           | 38,13           | 1  | 38,13         | 55,73    | < 0,0001 |
| <b>B<sup>2</sup></b>                | 31,88           | 1  | 31,88         | 46,60    | 0,0001   |
| <b>C<sup>2</sup></b>                | 15,59           | 1  | 15,59         | 22,78    | 0,0014   |
| <b>Arta kalan (Residual)</b>        | 5,47            | 8  | 0,68          |          |          |
| <b>Uyum eksikliği</b>               | 5,12            | 6  | 0,85          | 4,78     | 0,1831   |
| <b>Saf hata</b>                     | 0,36            | 2  | 0,18          |          |          |
| <b>Düzeltilmiş toplam</b>           | 120,45          | 14 |               |          |          |
| <b>R<sup>2</sup></b>                | 0,9546          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Adj</sub><sup>2</sup></b>  | 0,9205          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Pred</sub><sup>2</sup></b> | 0,7257          |    |               |          |          |
| <b>Yeterli hassasiyet</b>           | 17,826          |    |               |          |          |
| <b>Standart sapma</b>               | 0,83            |    |               |          |          |

**Tablo 6.31** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun toplam fenolik bileşen miktarı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler<br>Toplamı | df | Ortalama<br>Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|--------------------|----|------------------|----------|----------|
| Model                          | 81580,47           | 7  | 11654,35         | 19,64    | 0,0004   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 19443,92           | 1  | 19443,92         | 32,77    | 0,0007   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 691,92             | 1  | 691,92           | 1,17     | 0,3160   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 11145,25           | 1  | 11145,25         | 18,78    | 0,0034   |
| AC                             | 3113,64            | 1  | 3113,64          | 5,25     | 0,0558   |
| BC                             | 1705,69            | 1  | 1705,69          | 2,87     | 0,1338   |
| B <sup>2</sup>                 | 42436,25           | 1  | 42436,25         | 71,52    | < 0,0001 |
| C <sup>2</sup>                 | 4864,25            | 1  | 4864,25          | 8,20     | 0,0242   |
| Arta kalan (Residual)          | 4153,69            | 7  | 593,38           |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 1401,04            | 5  | 280,21           | 0,20     | 0,9339   |
| Saf hata                       | 2752,65            | 2  | 1376,32          |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 85734,16           | 14 |                  |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9516             |    |                  |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9031             |    |                  |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,8412             |    |                  |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 12,046             |    |                  |          |          |
| Standart sapma                 | 24,36              |    |                  |          |          |

**Tablo 6.32** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun renk yoğunluğu değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 0,42            | 7  | 0,060         | 18,26    | 0,0005   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,14            | 1  | 0,14          | 42,90    | 0,0003   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,035           | 1  | 0,035         | 10,58    | 0,0140   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,007200        | 1  | 0,007200      | 2,19     | 0,1820   |
| AB                             | 0,036           | 1  | 0,036         | 10,83    | 0,0133   |
| BC                             | 0,013           | 1  | 0,013         | 3,82     | 0,0914   |
| A <sup>2</sup>                 | 0,015           | 1  | 0,015         | 4,58     | 0,0696   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,18            | 1  | 0,18          | 54,85    | 0,0001   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,023           | 7  | 0,003280      |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,014           | 5  | 0,002814      | 0,63     | 0,7061   |
| Saf hata                       | 0,008893        | 2  | 0,004446      |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 0,44            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9481          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,8961          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,7425          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 16,149          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,057           |    |               |          |          |

**Tablo 6.33** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun polimerik renk değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 0,038           | 7  | 0,005395      | 21,46    | 0,0003   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,004095        | 1  | 0,004095      | 16,29    | 0,0050   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,002701        | 1  | 0,002701      | 10,75    | 0,0135   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,002813        | 1  | 0,002813      | 11,19    | 0,0123   |
| AB                             | 0,003136        | 1  | 0,003136      | 12,48    | 0,0096   |
| BC                             | 0,004830        | 1  | 0,004830      | 19,22    | 0,0032   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,017           | 1  | 0,017         | 68,95    | < 0,0001 |
| C <sup>2</sup>                 | 0,003937        | 1  | 0,003937      | 15,66    | 0,0055   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,001760        | 7  | 0,0002514     |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,001374        | 5  | 0,0002747     | 1,42     | 0,4616   |
| Saf hata                       | 0,0003860       | 2  | 0,0001930     |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 0,040           | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9555          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9110          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,7310          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 12,620          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,016           |    |               |          |          |

**Tablo 6.34** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun polimerik renk oranı değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                              | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|-------------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| <b>Model</b>                        | 5,76            | 8  | 0,72          | 12,43    | 0,0032   |
| <b>A-Aerojel dozu (g/L)</b>         | 0,035           | 1  | 0,035         | 0,61     | 0,4648   |
| <b>B-Durultma sıcaklığı (°C)</b>    | 0,0003754       | 1  | 0,0003754     | 0,006480 | 0,9385   |
| <b>C-Durultma süresi (dk)</b>       | 0,57            | 1  | 0,57          | 9,77     | 0,0204   |
| <b>AB</b>                           | 0,20            | 1  | 0,20          | 3,53     | 0,1092   |
| <b>BC</b>                           | 1,76            | 1  | 1,76          | 30,42    | 0,0015   |
| <b>A<sup>2</sup></b>                | 0,51            | 1  | 0,51          | 8,73     | 0,0255   |
| <b>B<sup>2</sup></b>                | 1,25            | 1  | 1,25          | 21,65    | 0,0035   |
| <b>C<sup>2</sup></b>                | 1,35            | 1  | 1,35          | 23,35    | 0,0029   |
| <b>Arta kalan (Residual)</b>        | 0,35            | 6  | 0,058         |          |          |
| <b>Uyum eksikliği</b>               | 0,17            | 4  | 0,042         | 0,47     | 0,7664   |
| <b>Saf hata</b>                     | 0,18            | 2  | 0,090         |          |          |
| <b>Düzeltilmiş toplam</b>           | 6,11            | 14 |               |          |          |
| <b>R<sup>2</sup></b>                | 0,9431          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Adj</sub><sup>2</sup></b>  | 0,8673          |    |               |          |          |
| <b>R<sub>Pred</sub><sup>2</sup></b> | 0,6258          |    |               |          |          |
| <b>Yeterli hassasiyet</b>           | 11,918          |    |               |          |          |
| <b>Standart sapma</b>               | 0,24            |    |               |          |          |

**Tablo 6.35** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun L\* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 1,12            | 6  | 0,19          | 17,21    | 0,0004   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,50            | 1  | 0,50          | 45,50    | 0,0001   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,25            | 1  | 0,25          | 23,17    | 0,0013   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,005513        | 1  | 0,005513      | 0,51     | 0,4968   |
| AB                             | 0,17            | 1  | 0,17          | 15,45    | 0,0044   |
| A <sup>2</sup>                 | 0,099           | 1  | 0,099         | 9,10     | 0,0166   |
| C <sup>2</sup>                 | 0,12            | 1  | 0,12          | 10,85    | 0,0110   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,087           | 8  | 0,011         |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,055           | 6  | 0,009230      | 0,58     | 0,7425   |
| Saf hata                       | 0,032           | 2  | 0,016         |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 1,21            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9281          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,8741          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,7166          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 12,736          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,10            |    |               |          |          |

**Tablo 6.36** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun a\* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 1,26            | 6  | 0,21          | 9,89     | 0,0025   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,005000        | 1  | 0,005000      | 0,24     | 0,6404   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,033           | 1  | 0,033         | 1,53     | 0,2509   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,063           | 1  | 0,063         | 2,97     | 0,1232   |
| BC                             | 0,31            | 1  | 0,31          | 14,51    | 0,0052   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,24            | 1  | 0,24          | 11,19    | 0,0101   |
| C <sup>2</sup>                 | 0,56            | 1  | 0,56          | 26,23    | 0,0009   |
| Arta kalan (Residual)          | 0,17            | 8  | 0,021         |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,038           | 6  | 0,006288      | 0,10     | 0,9890   |
| Saf hata                       | 0,13            | 2  | 0,066         |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 1,43            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,8812          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,7920          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,6875          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 9,102           |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,15            |    |               |          |          |

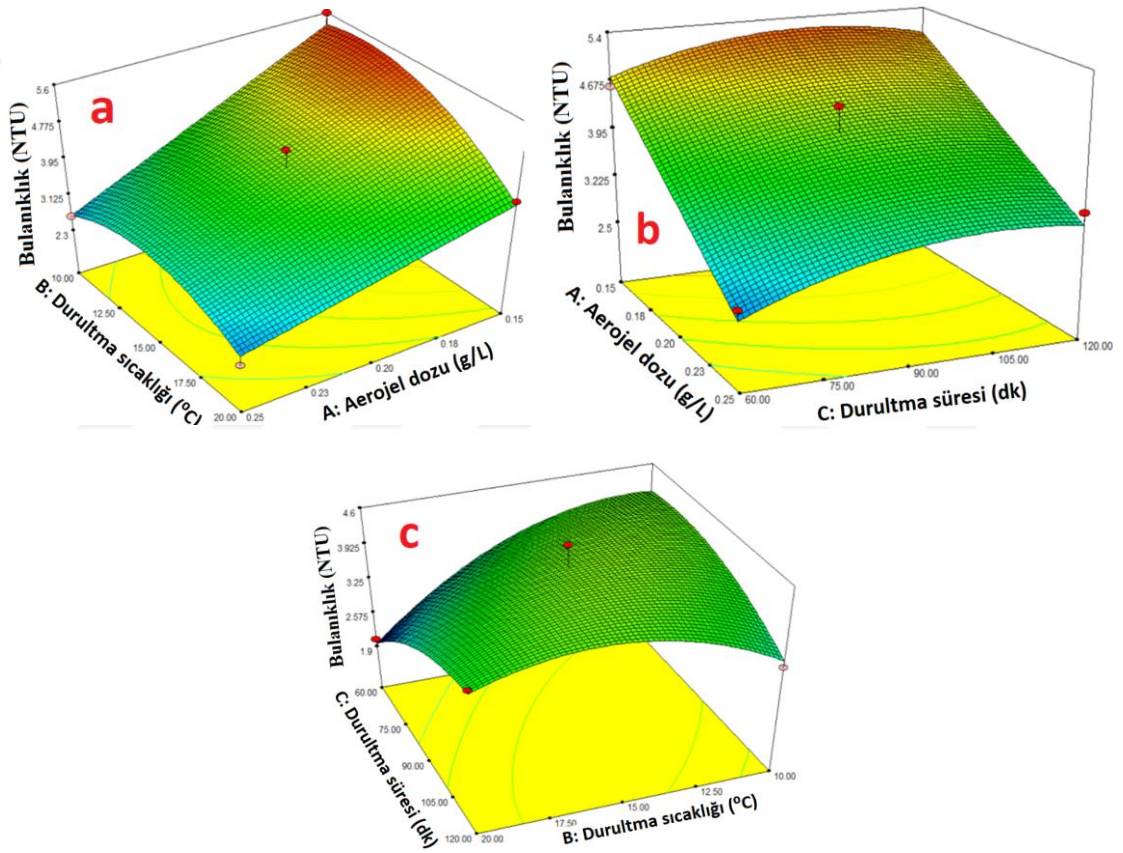
**Tablo 6.37** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun b\* değerlerine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

| Faktör                         | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kare | F değeri | p değeri |
|--------------------------------|-----------------|----|---------------|----------|----------|
| Model                          | 3,39            | 8  | 0,42          | 22,65    | 0,0006   |
| A-Aerojel dozu (g/L)           | 0,0006125       | 1  | 0,0006125     | 0,03     | 0,8624   |
| B-Durultma sıcaklığı (°C)      | 0,21            | 1  | 0,215         | 11,46    | 0,0148   |
| C-Durultma süresi (dk)         | 0,004050        | 1  | 0,004050      | 0,22     | 0,6582   |
| AB                             | 0,031           | 1  | 0,031         | 1,64     | 0,2480   |
| AC                             | 0,063           | 1  | 0,063         | 3,34     | 0,1174   |
| BC                             | 0,048           | 1  | 0,048         | 2,59     | 0,1589   |
| B <sup>2</sup>                 | 0,77            | 1  | 0,77          | 40,88    | 0,0007   |
| C <sup>2</sup>                 | 2,45            | 1  | 2,45          | 130,66   | < 0,0001 |
| Arta kalan (Residual)          | 0,11            | 6  | 0,019         |          |          |
| Uyum eksikliği                 | 0,019           | 4  | 0,004804      | 0,10     | 0,9707   |
| Saf hata                       | 0,093           | 2  | 0,047         |          |          |
| Düzeltilmiş toplam             | 3,50            | 14 |               |          |          |
| R <sup>2</sup>                 | 0,9679          |    |               |          |          |
| R <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>  | 0,9252          |    |               |          |          |
| R <sub>Pred</sub> <sup>2</sup> | 0,9029          |    |               |          |          |
| Yeterli hassasiyet             | 14,736          |    |               |          |          |
| Standart sapma                 | 0,14            |    |               |          |          |



### 6.2.2.3 Üzüm Suyu Durultması Yanıtlarının Cevap Yüzey ve Pertürbasyon Grafikleri

Üzüm suyunun bulanıklık (NTU), ph, asitlik (g/L), toplam monomerik antosiyanin (mg/l), toplam fenolik bileşen miktarı (mg/L), renk yoğunluğu (Abs), polimerik renk (Abs), polimerik renk oranı (%), L\* değeri, a\* değeri, b\* değeri özellikleri ile bağımsız değişkenler (aerojel dozajı, durultma sıcaklığı ve durultma süresi) arasındaki etkileşimi gösteren cevap yüzey grafikleri (3D) Şekil 6.21-6.31 'da gösterilmiştir.

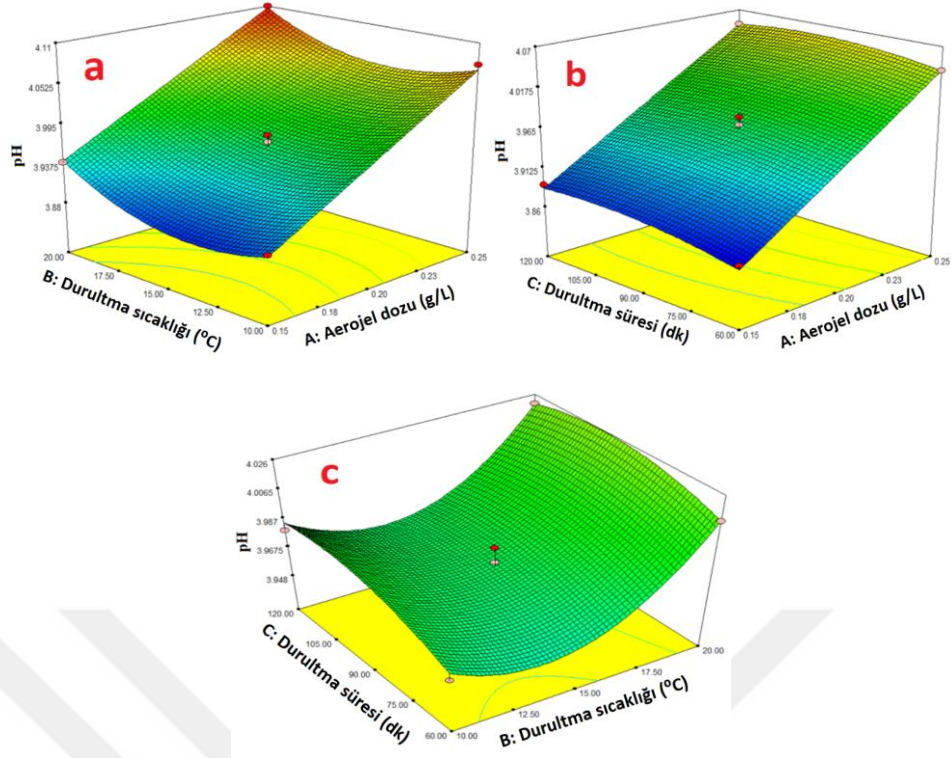


**Şekil 6.21** Üzüm suyu bulanıklık düzeyine (NTU) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

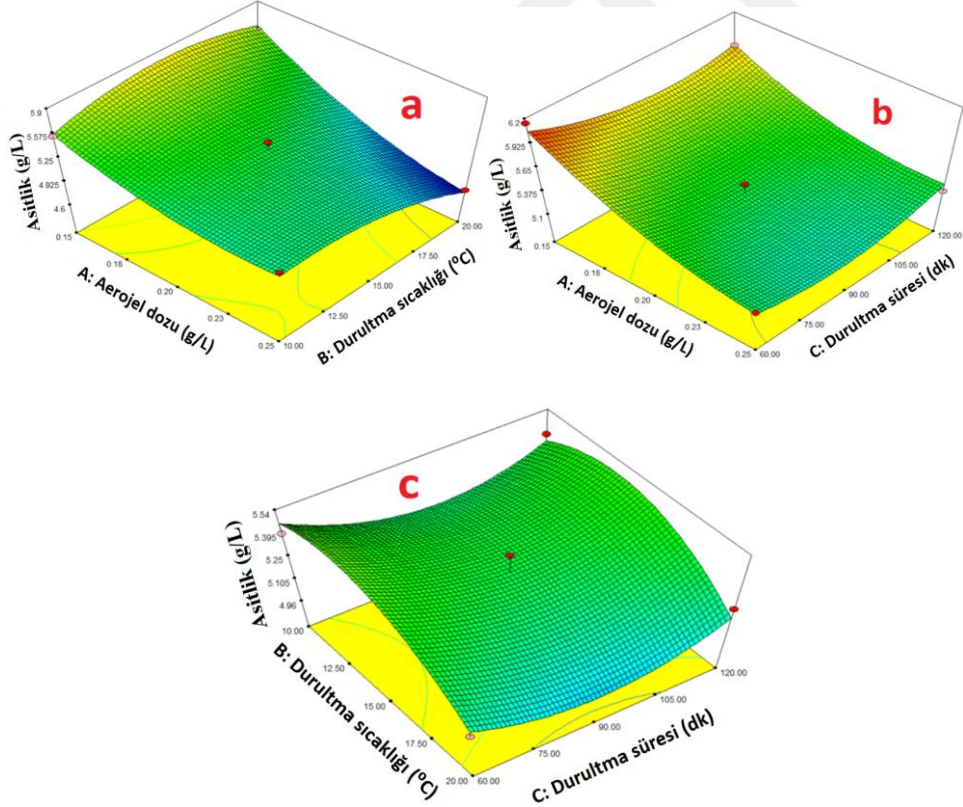
Şekil 6.21 (a-c) incelendiğinde durultma süresi sabit tutulduğunda (90 dk) en düşük (10 °C) ve en yüksek (20 °C) sıcaklık koşullarında en düşük bulanıklık düzeyine (2,66 NTU) aerojel dozunun en yüksek (0,25 g/L) olduğu koşullarda ulaşılabilmektedir. Bununla birlikte artan aerojel miktarı durultma süresini

oldukça kısaltmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise aerjel dozunun düşük olması berraklığı oldukça olumsuz etkilemektedir. Bu durum soğuk durultma koşullarında adsorpsiyonun yavaş olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan düşük sıcaklıklarda artan süre ve/veya aerjel miktarı ile doğru orantılı olarak durultmanın bulanıklık unsurlarını uzaklaştırması açısından performansı artmaktadır. Özkan [156]'ın sıcak ve soğuk durultma yöntemlerinin kıyaslanması amacıyla nar suyu durultması çalışmasında soğuk durultmayla daha sıkı flokların oluşması nedeniyle en düşük bulanıklık düzeyine ulaşıldığını bildirmiştir.

Durultma sıcaklığı ile durultma süresinin etkileşimi bulanıklık açısından göz ardı edilmemelidir ve durultma sıcaklığının artırılması durumunda durultma süresi kısaltılmalıdır. Sadece bulanıklık göz önünde bulundurulduğunda model tarafından yüksek aerjel dozu (0,25 g/L) kullanılması durumunda en düşük bulanıklık düzeyine ( $\sim 2$  NTU); a) düşük sıcaklık (10 °C) ve uzun süre (118 dk) b) yüksek sıcaklık (18 °C) ve kısa süre (63 dk) koşullarında ulaşılabileceği belirlenmiştir. Aerjel miktarının en düşük (0,15 g/L) olduğu şartlarda en kısa sürede (60 dk) etkili durultmanın ( $\sim 2,58$  NTU) gerçekleştirilebilmesi için sıcaklığın 20 °C ye yükseltilmesi gerekmektedir. Taştan ve Baysal nar suyunun kitosanla durultulma performansının optimizasyonu amacıyla kitosan konsantrasyonu (10-120 mg/100 mL), uygulama sıcaklığı (10-20 °C) ve uygulama süresi (30-90 dk) parametrelerini kullanarak yanıt yüzey yöntemini kullanmıştır. Tez çalışmamızla benzer şekilde artan adsorban (kitosan) konsantrasyonu bulanıklığı azaltıcı etki göstermiştir. Bu çalışmada sıcaklığın bulanıklığı arttırıcı etkisinden dolayı en düşük bulanıklığın (36,94 NTU) elde edildiği optimum durultma koşullarının sağlanması için orta düzeyde kitosan konsantrasyonu, düşük sıcaklık ve kısa uygulama süresi önerilmiştir [152].



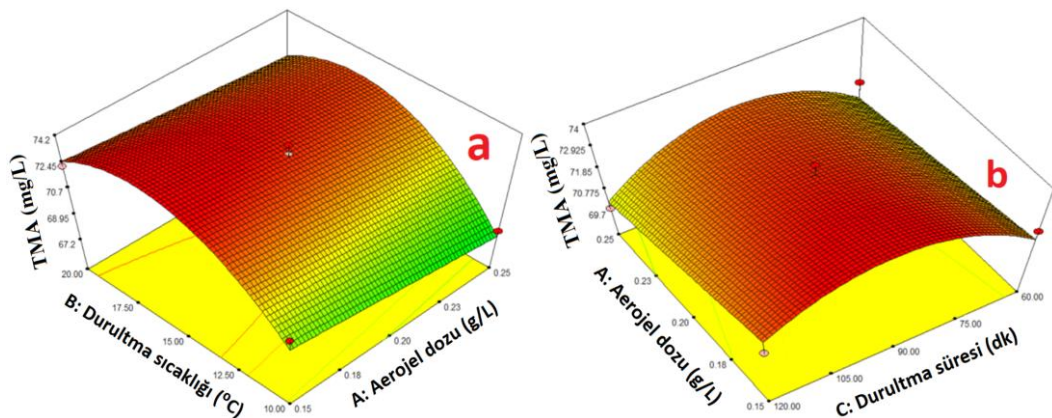
Şekil 6.22 Üzüm suyu pH'sına parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri



Şekil 6.23 Üzüm suyu asitlik düzeyine (g/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

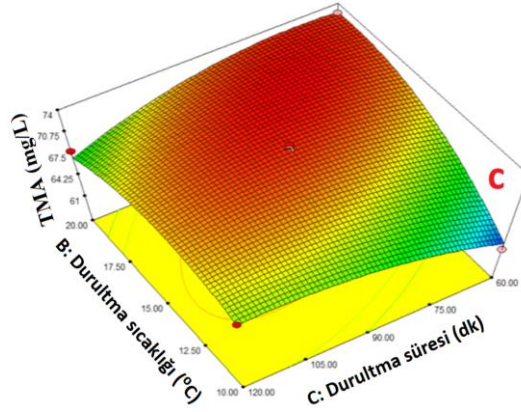
Artan aerojel dozu ve durultma sıcaklığı ile üzüm suyunun pH sı oldukça artmış ve tam tersi olarak asitliği düşmüştür. Bu durum aerojelin üzüm suyunun içindeki organik asitleri önemli düzeyde adsorpladığını göstermektedir (Şekil 6.22 ve Şekil 6.23). Taştan ve Baysal [152] kitosanla durultma ile benzer şekilde nar suyunun titrasyon asitliğinde azalma olduğunu bildirmişlerdir. Chatterjee vd. [153] üzüm suyunun kitosanla durultulmasının bentonit-jelatine göre titrasyon asitliğini daha fazla düşürdüğünü (sırasıyla % 3,1 ve % 3,4) belirlemişlerdir. Martín-Diana vd. [154], portakal suyunun kitosan ile durultulma koşullarının belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada kitosan konsantrasyonunun hem lineer hem de logaritmik artışının pH yı oldukça önemli düzeyde arttırdığını (pH 3,2'den 4,2'ye yükselmiştir) bildirmişlerdir. Bu durumun polikasyonik bir durultma ajanı olan kitosanın asit bağlayıcı özelliğinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Meyve sularında doğal koruyucu bir etki sağlayan organik asitlerin aynı zamanda uygun briks/asit oranını sağlayabilmesi açısından meyve suyunun çeşidine göre belli bir değerin üzerinde olması gerekmektedir. Çalışmamızda Box Behnken deneme deseninde elde edilen titrasyon asitliği sonuçları (en düşük 5,10 g/L) TS 3632 Üzüm Suyu Standardı [155] tarafından bildirilen “en az 2,0 g/L olmalı” hükmüne uygunluk göstermektedir. Bununla birlikte pH değeri için standartta herhangi bir kısıtlama bulunmamaktadır. Çalışmamızda düşük bulanıklık düzeyiyle birlikte yüksek asitlik ve düşük pH düzeyinde üzüm suyunun elde edilebilmesi için model tarafından daha önce bulanıklık için önerilen 0,15 g/L aerojel, 20 °C sıcaklık ve 60 dk süre koşulları ile durultmanın gerçekleştirilmesi uygun olacaktır.



**Şekil 6.24** Üzüm suyu TMA (mg/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri





**Şekil 6.24** (devamı) Üzüm suyu TMA (mg/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

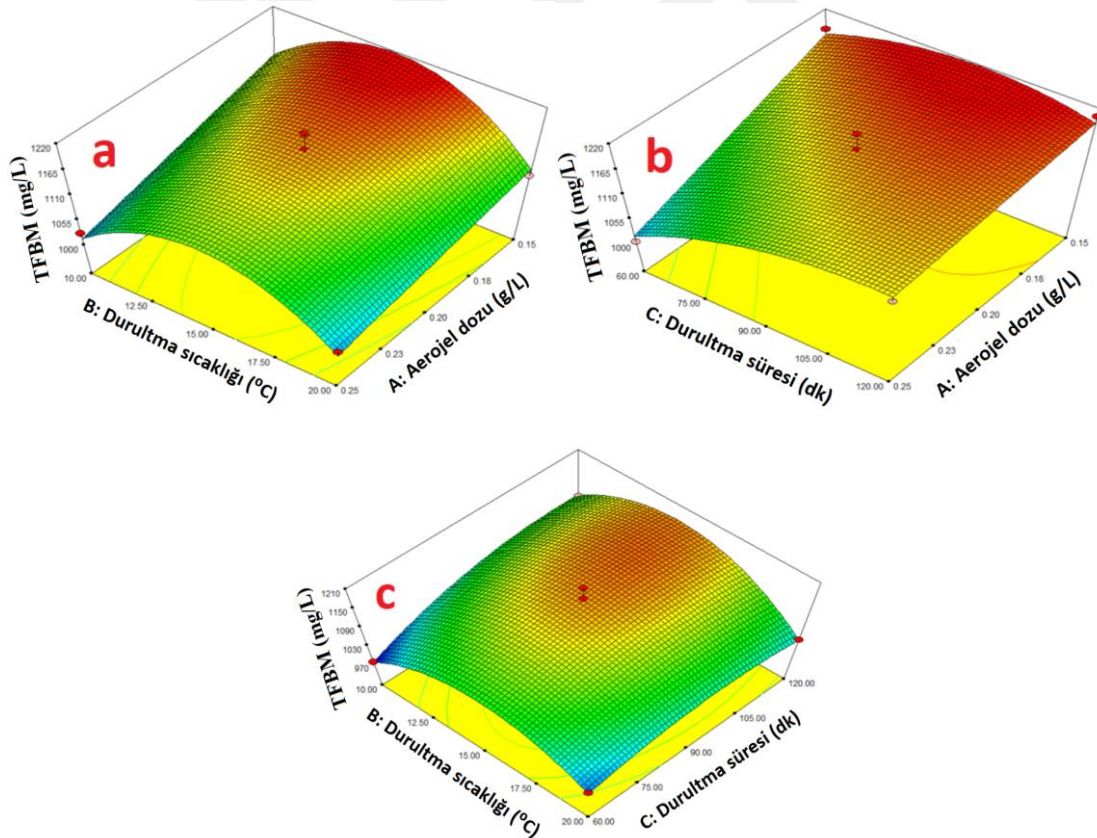
Toplam monomerik antosiyaninler (TMA) üzüm suyuna rengini veren ve antioksidan işlevleri olan fonksiyonel bileşiklerdir. Sağlığa olumlu etkisi olan bu bileşikler aynı zamanda berrak içeceklerde bulanıklık unsurlarıdır. Bu nedenle belli bir düzeyde durultma ajanlarıyla adsorplanması gerekmektedir. Şekil 6.24 (a-c) incelendiğinde aerjel dozu ile birlikte özellikle durultma sıcaklığının hem lineer hem logaritmik hem de durultma süresi ile etkileşiminin antosiyaninlerin adsorplanmasında önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Özellikle aerjel dozu orta seviyede sabitlendiğinde (0,2 g/L) düşük sıcaklık (10 °C) ve kısa durultma süresi (60 dk) koşullarında antosiyaninlerin miktarının 61,97 mg/L düzeyine kadar düştüğü belirlenmiştir. Normal şartlarda sıcaklığa karşı duyarlı olan antosiyaninlerin durultma sıcaklığının artışıyla miktarının azalması beklenirken çalışmamızda Özkan [156] 'ın çalışmasına benzer şekilde düşük sıcaklık koşullarında aerjel dozu ve durultma süresine bağlı olarak antosiyanin miktarı azalmıştır. Durultma sıcaklığındaki lineer artışın antosiyaninler üzerindeki pozitif etkisi, Özkan'ın çalışmasına göre sıcaklıkla beraber durultma yardımcı maddelerinin adsorplama özelliklerinin ve meyve suyunun içeriğindeki antosiyaninin çeşidinin farklı olmasıyla açıklanmıştır.

Bentonit gibi esas durultma etkisi adsorpsiyona dayalı ve %60-80 arasında değişen oranlarda montmorillont içeren durultma ajanlarının içerdiği katyonlar meyve suyunda pozitif yük taşıyan proteinler ile yer değiştirerek serbest hale

geçer. Antosiyaninler Mg, Al, Fe, Cu gibi metallerle kompleks oluşturarak stabil ve daha yoğun renkli bileşikler meydana getirirler. Metallerle antosiyaninlerin şelat oluşturabilmesi için antosiyanin çeşidinin B halkasında hidroksil grubu içermesi gerekmektedir. Bununla birlikte kopigmentasyon etkisi; kuinoidol formun hakim olduğu pH 2-5 aralığında, flavilium katyonunun hakim olduğu düşük pH derecelerine göre daha yüksek olması nedeniyle özellikle pH 4 civarında en üst düzeydedir. Bu çalışmada hakim antosiyanin içeriğinin hidroksil grubu içermesi ve pH'nın yaklaşık 4 civarında olması nedeniyle sıcak durultma sonrasındaki antosiyaninlerin miktarının arttığı düşünülmektedir. Ayrıca antosiyaninlerin yüksek sıcaklıklarda degradasyonu sonucu miktarının azalması antosiyaninin mono ya da poliglikozit yapıda olmasına da bağlıdır. Antosiyaninler ilk olarak deglukozilasyon adı verilen yapısındaki şekerlerin yapıdan ayrılmasıyla parçalanmaya başladıkları ve stabilitelerinin düşmesi için yapılarındaki tüm şekerlerin ayrılması gerekliliği bulunması nedeniyle sıcaklıkla miktarlarındaki değişim değişkenlik göstermektedir [156]. Özkan [156] 'ın çalışmasında hakim antosiyaninler siyanidin-3-glukozit ve delfinidin-3-glukozit miktarları sıcaklıkla artış göstermiş olup, bu durum, Alighourchi vd. [157] 'nin pastörizasyonun nar suyu antosiyaninleri üzerine etkisi araştırmasında sıcaklığın etkisiyle meyve suyunda daha önceden oluşmuş olan kompleks yapıdaki antosiyaninlerin ekstraksiyonundan kaynaklanmış olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Bu bilgiler ışığında çalışmamızda aerogel ile artan durultma sıcaklığının antosiyaninleri arttırıcı etkisi, a) Mg silika aerojellerin yapısında bulunan Mg metalinin bentonite benzer kopigmentasyon etkisinden, b) durultmanın etkisiyle 4 civarına gelen pH düzeylerinde kopigmentasyon etkisinin yüksek olmasından, c) üzüm suyunda bulunan hakim antosiyaninlerin polimerik yapıda olup monomerik yapıya parçalanmış olmasından, ya da d) sıcaklığın etkisiyle kompleks yapıdaki antosiyaninlerin ekstraksiyonundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Başka bir bakış açısında göre, Özkan [158], siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve sularına eklenmesinin ısı stabitesine etkisini inceledikleri çalışmada üzüm ve elma suyuna eklenen antosiyaninlerin diğer meyve sularına göre yüksek sıcaklıklara karşı daha stabil olduklarını belirlemişlerdir. Bu durum antosiyaninlerin degradasyonunu hızlandıran en önemli bileşiklerden biri olan

askorbik asit miktarının üzüm ve elma suyunda diğer meyve sularına göre daha düşük oluşuyla açıklanmıştır. Çalışmada 20 °C sıcaklıkta antosiyaninlerin parçalanma hızlarının en düşük üzüm suyunda gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu nedenle çalışmamızda sıcaklığın lineer artışının antosiyanin üzerinde pozitif etkisi ve sıcaklığın durultma süresi ile etkileşiminin önemli olduğu göz önünde bulundurularak, yüksek sıcaklıkta durultma yapılması durumunda çeşitli antosiyaninlerin degradasyonunun ve adsorplanma düzeyini düşük olması açısından durultma süresinin kısaltılması gerekmektedir. Ayrıca sıcaklığın logaritmik artışı beklendiği şekilde antosiyaninlerinin azalmasına neden olmaktadır. Box-Behnken modeli tarafından bulanıklık için önerilen 0,15 g/L aerojel, 20 °C sıcaklık ve 60 dk süre koşulları aynı zamanda antosiyanin miktarının maksimum olması koşulunu da sağlamaktadır. Bu koşullarda yüksek (73,68 mg/L) antosiyanin düzeyi ile bulanıklığı düşük ve asitliği yüksek etkili bir üzüm suyu durultması sağlanacağı belirlenmiştir.

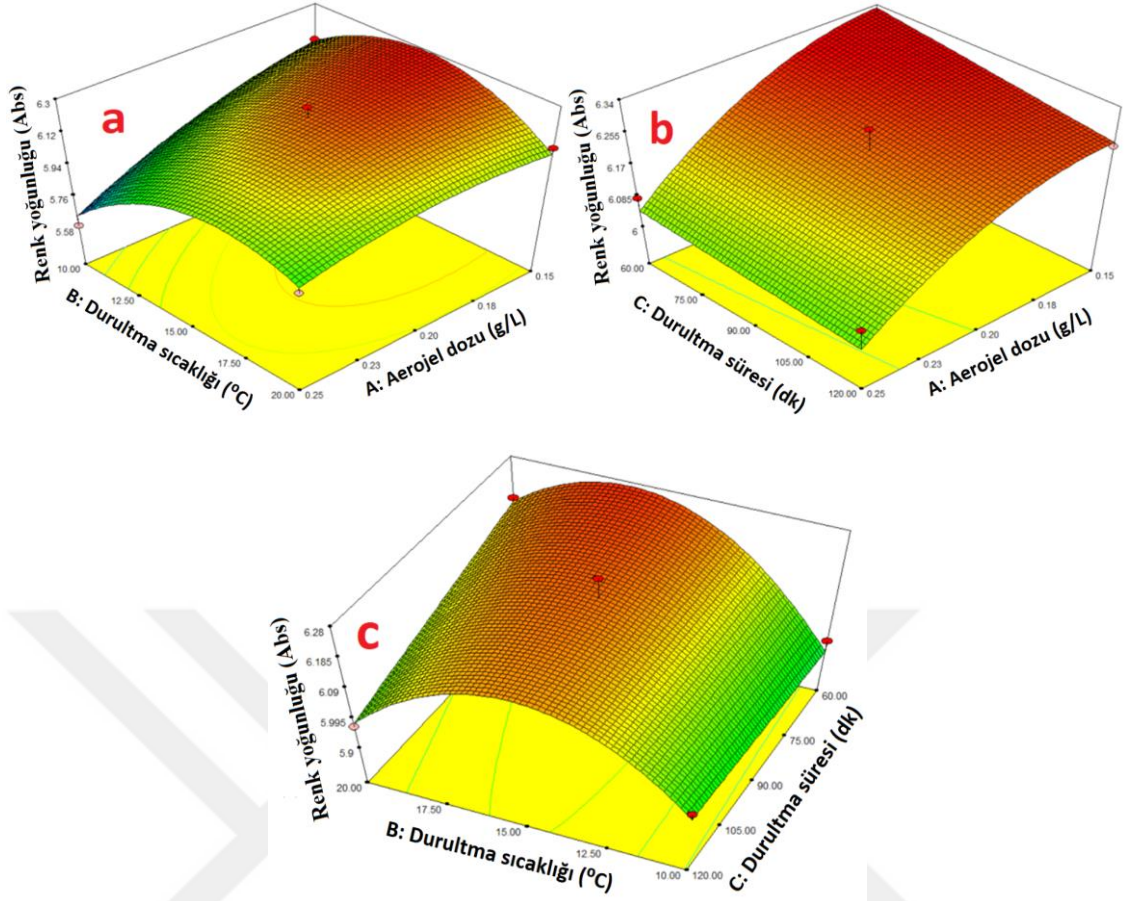


**Şekil 6.25** Üzüm suyu TFBM (mg/L) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

Fenolik bileşenler meyve sularında antioksidan etkiye sahip fakat aynı zamanda meyve sularının proteinlerle birlikte başlıca bulanıklık unsurlarını oluşturan fonksiyonel bileşiklerdir. Berrak meyve suyu üretiminde her ne kadar durultma ile uzaklaştırılmaları gerekli ise de günümüzde tüketici ihtiyaçları doğrultusunda biyoyararlılığı yüksek olacak şekilde antosiyaninlerle birlikte belli bir düzeyde meyve suyunda bulunmaları istenmektedir. Fenolik bileşenlerin biyoyararlılığı fenolik bileşiğin kimyasal yapısı, meyvenin çeşidi ve meyve suyuna uygulanan işlemler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Flavonoidler en büyük polifenol grubunu oluşturan bileşikler olup gıda kaynaklı flavonoidlerin biyoyararlılığı birlikte tüketildiği matriksten etkilenmektedir. İn vivo yapılan çeşitli çalışmalarda aglikon (şeker içermeyen) yapıdaki flavonoidlerin şeker içeren gıda matrislerinde biyoyararlılığının yüksek olduğu bulunmuştur. Şeker oranı yüksek olan üzüm suyu, biyoyararlılığı yüksek olan şekere bağlı flavonoidlerin temel kaynaklarından biridir [159].

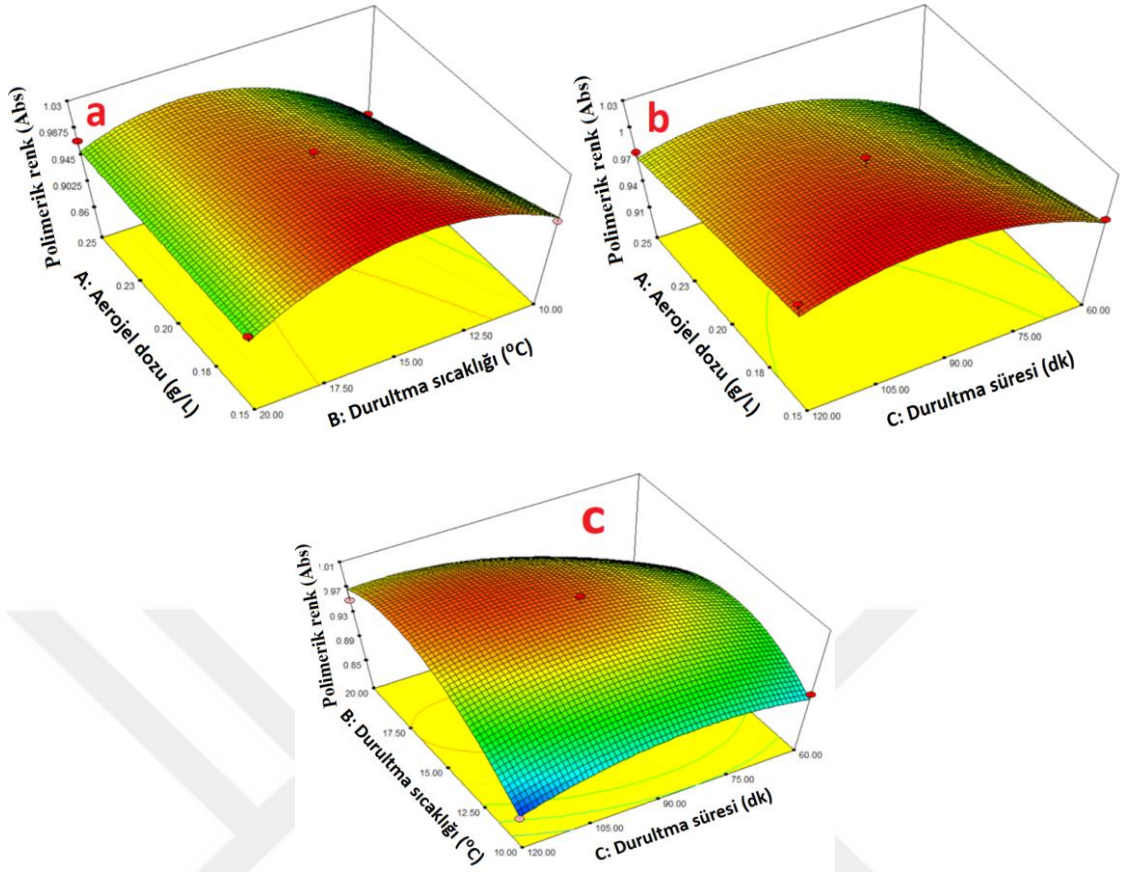
Şekil 6.25 (a-c) incelendiğinde toplam fenolik bileşen miktarı için en önemli faktörlerin arojel dozajı ve durultma süresi olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte arojel dozu, sıcaklık ve süre parametreleri arasındaki etkileşimler istatistiksel olarak önemsiz ( $p>0,05$ ) bulunmuştur. Durultma sıcaklığı sabit tutulduğunda (15 °C) en düşük arojel dozajı ile durultma süresi uzatılarak toplam fenolik bileşen miktarının maksimum düzeyde (1203 mg/L) üzüm suyunda kalması sağlanabilmektedir. Box Behken modeli tarafından bulanıklık, asitlik ve antosiyanin özelliklerinin optimum koşullarına en yakın önerilen durultma koşulları 0,15 g/L arojel, 18,67 °C sıcaklık ve 60 dk süre şeklinde belirlenmiş olup, bu koşullarda düşük bulanıklık (3,26 NTU) düzeyinde yüksek fenolik bileşen miktarı 1121,96 mg/L elde edilebilmektedir.





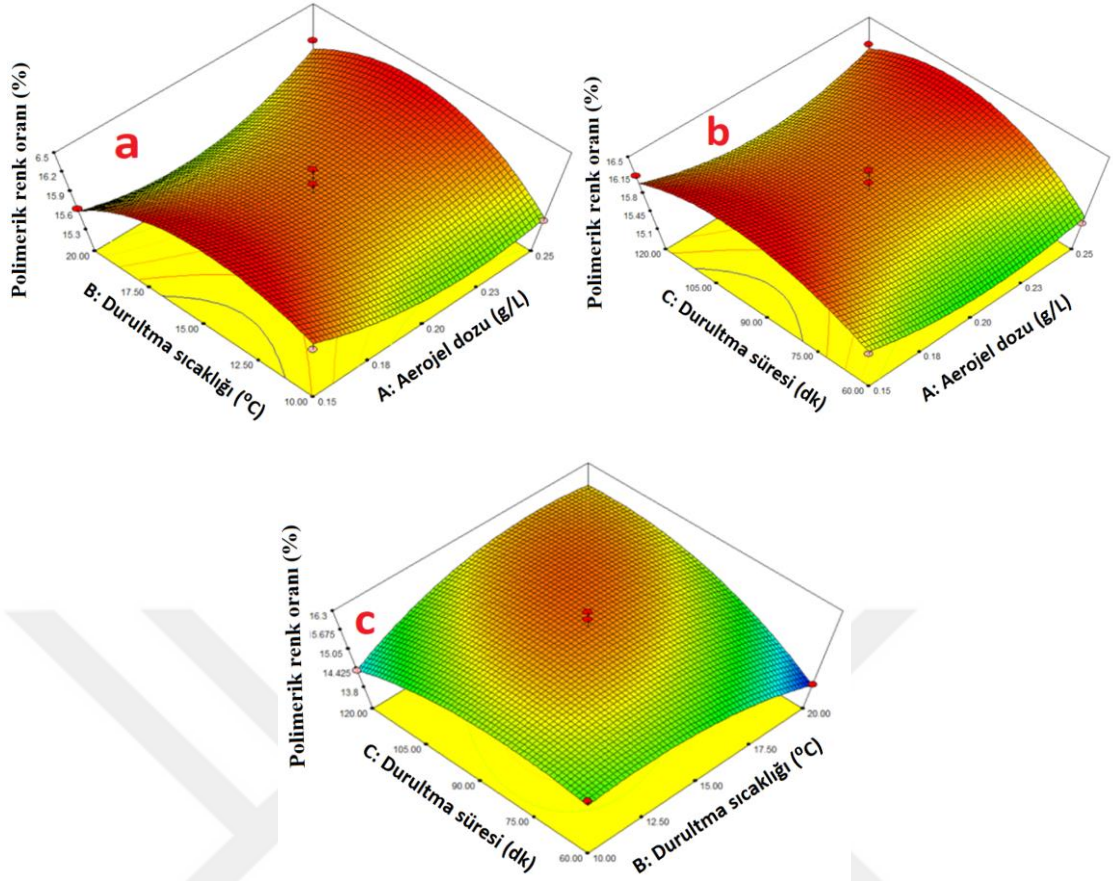
**Şekil 6.26** Üzüm suyu renk yoğunluğu (Abs) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

Renk yoğunluğu üzerine en fazla etkili faktörler aerojel dozu, durultma sıcaklığı ve bu iki faktörün birbiriyle etkileşimi olduğunu belirlenmiştir. Durultma süresinin renk yoğunluğu üzerindeki etkisi önemsiz ( $p>0,05$ ) bulunmuştur (Şekil 6.26 a-c). Durultma süresi orta değerinde (90 dk) sabit tutularak aerojel dozunun maksimum (0,25 g/L) kullanıldığı durultma koşullarında soğuk durultmanın (10 °C) renk yoğunluğunu en fazla azalttığı belirlenmiştir. Özkan [156], nar suyunun soğukta durultulması (5,1) ile renk yoğunluğundaki azalmanın sıcakta durultmaya (6.0) oranla daha fazla olduğunu bildirmişlerdir.



**Şekil 6.27** Üzüm suyu polimerik renk (Abs) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

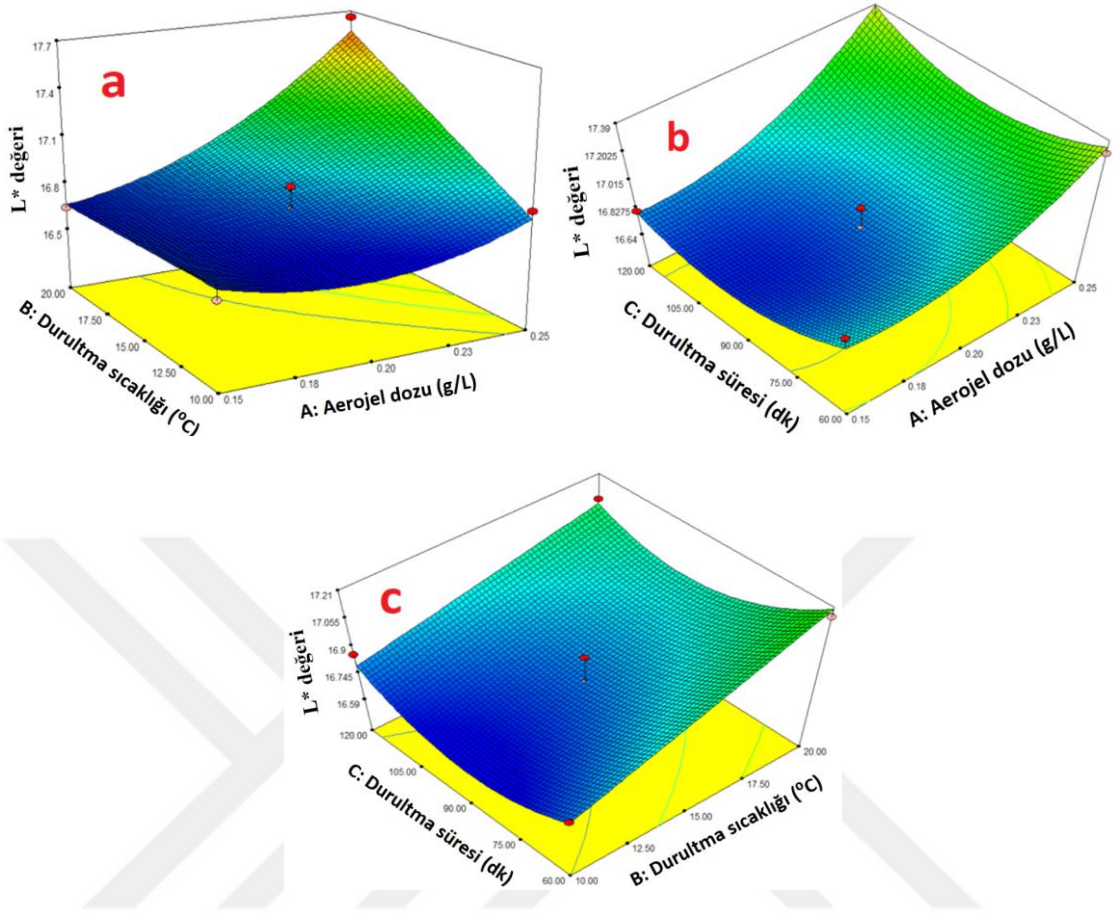
Aerojel dozu ile durultma süresinin etkileşimi hariç tüm faktörlerin polimerik rengi önemli düzeyde etkilediği belirlenmiştir (Şekil 6.27). Durultma ile polimerik ren düzeyinde meydana gelen azalma rengin iyi korunduğunun bir göstergesidir. Üç boyutlu Box-Behnken grafikleri incelendiğinde polimerik renkteki en fazla azalma seviyesine (0,856) aerojel dozunun orta seviyede sabit tutulmasıyla (0,20 g/L) düşük sıcaklık (10 °C) ve yüksek durultma süresi (120 dk) koşullarında ya da durultma süresinin 90 dakika sabit tutulmasıyla 0,25 g/L aerojel dozu ve 10 °C düşük sıcaklık koşullarında ulaşıldığı belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça antosiyaninlerin parçalanma oranı artması nedeniyle polimerik renk artmaktadır. Özkan [156], soğuk durultmayla polimerik rengin (2,4) sıcak durultmaya göre daha fazla azaldığını, soğuk durultma ile rengindaha iyi korunduğunu bildirmiştir. Ayrıca durultmada aerojel dozu arttıkça polimerik renkte meydana azalma aerojelin esmer renkli bileşikler adsorplayıp rengi koruduğunun bir göstergesidir.



**Şekil 6.28** Üzüm suyu polimerik renk oranı (%) parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

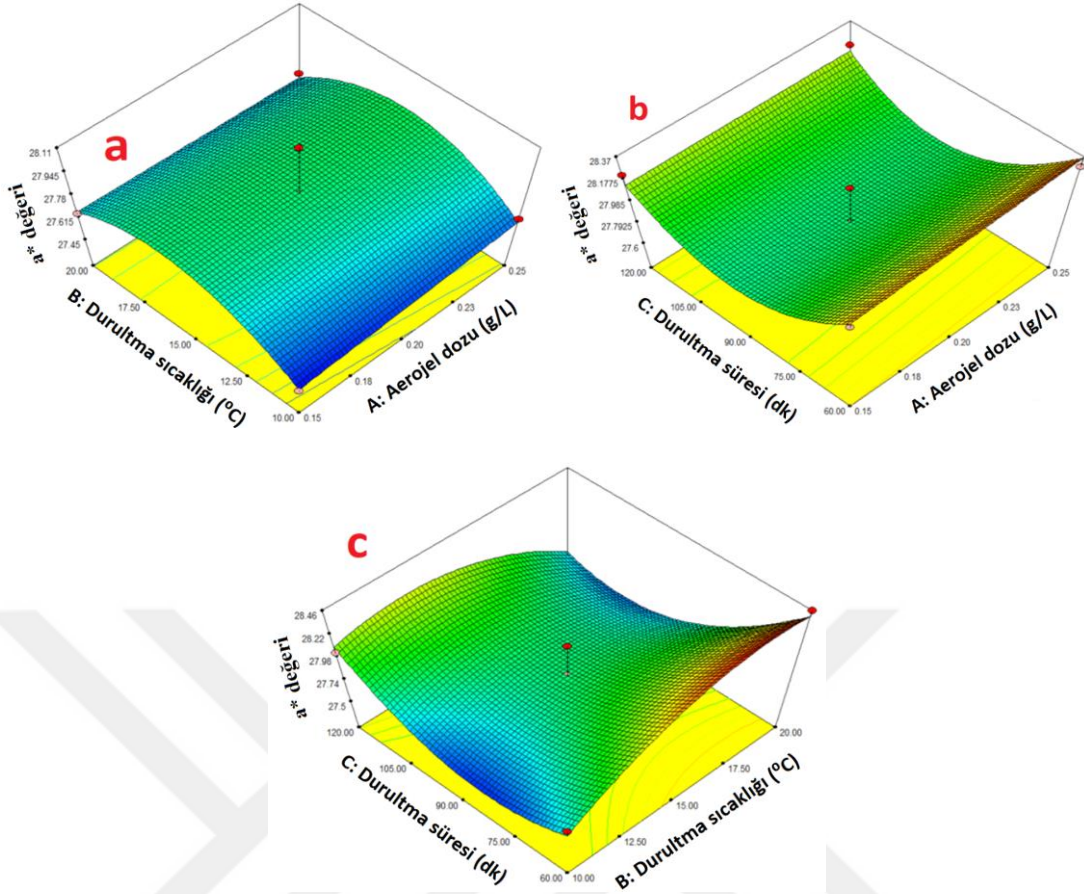
Polimerik renk oranını en fazla etkileyen parametrelerin durultma süresi ve durultma süresi ile durultma sıcaklığının etkileşimi olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.28). Özellikle ortam sıcaklığında yapılan endüstriyel durultmalarda (20 °C) esmer renkli istenmeyen bileşikleri temsil eden polimerik renk oranının düşük % oranına sahip olması için adsorpsiyon süresinin kısa tutulması gerekmektedir. Aksi durumda antosiyaninlerde olduğu gibi bu bileşenlerin tekrar çözünerek üzüm suyunda konsantrasyonları artış gösterebilmektedir. Esmerleşme reaksiyonlarının ürünü olan bu bileşiklerin üzüm suyundaki konsantrasyonlarının artması meyve suyunun kalitesini olumsuz etkilemektedir. Polimerik renk oranını minimum düzeyde tutmak için durultma koşullarının polimerik renk oranında olduğu gibi düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi gerekmektedir. Box-Behnken tasarımının önerdiği polimerik renk oranını minimum (% 13,89) yapan koşullar 0,20 g/L aerojel dozu, 60 dk durultma süresi ve 10 °C sıcaklıktır.





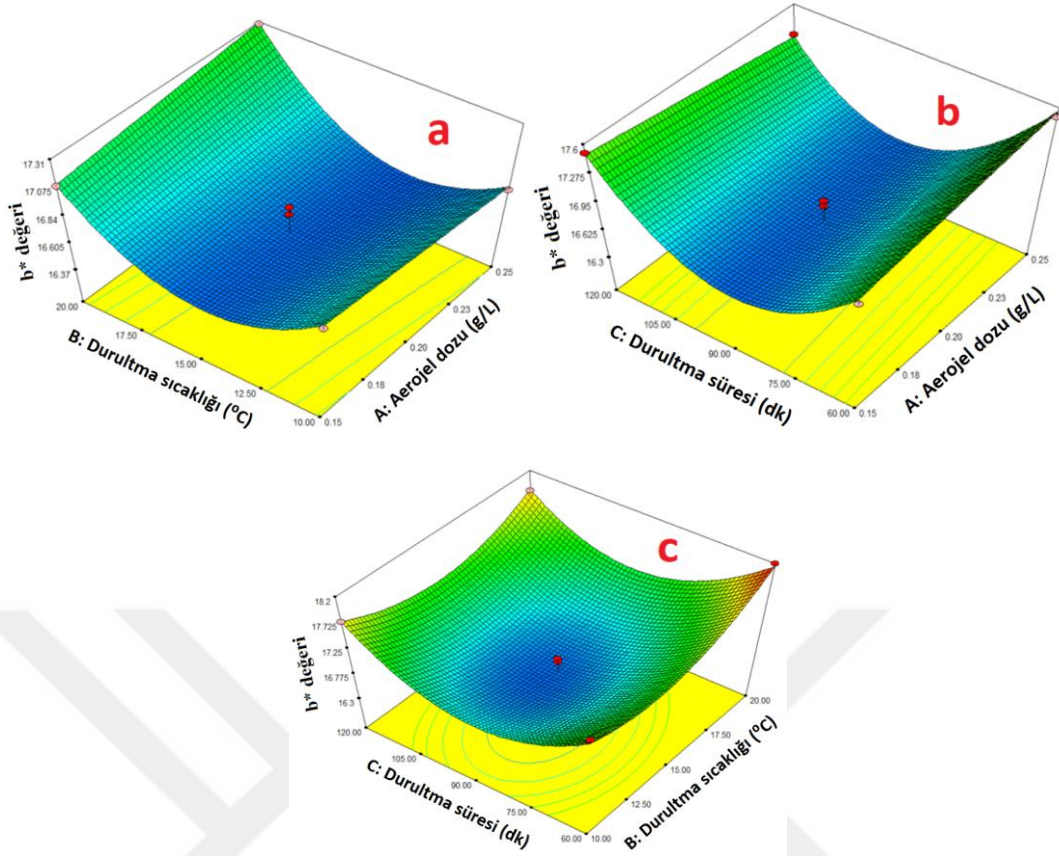
**Şekil 6.29** Üzüm suyu L\* değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

Aerojel dozu ve durultma sıcaklığı ile bu iki parametrenin etkileşimi üzüm suyunun aydınlık değerini ( $L^*$ ) oldukça etkileyen parametreler olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.29). Artan aerojel miktarı ve durultma sıcaklığı ya da durultma süresi koşullarında üzüm sularının beyazlığının oldukça arttığı belirlenmiştir. Bu durumun bu koşullarda esmer renkli bileşenler ile diğer renk maddelerinin adsorplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $L^*$  değerindeki en fazla artış (17,66) durultma süresinin 90 dakikada sabit tutulduğu aerojel dozu (0,25 g/L) ve durultma sıcaklığının (20 °C) maksimum olduğu koşullarda meydana gelmektedir. Bu koşullarda koyu renkli bileşiklerin adsorpsiyonu en yüksek düzeydedir.



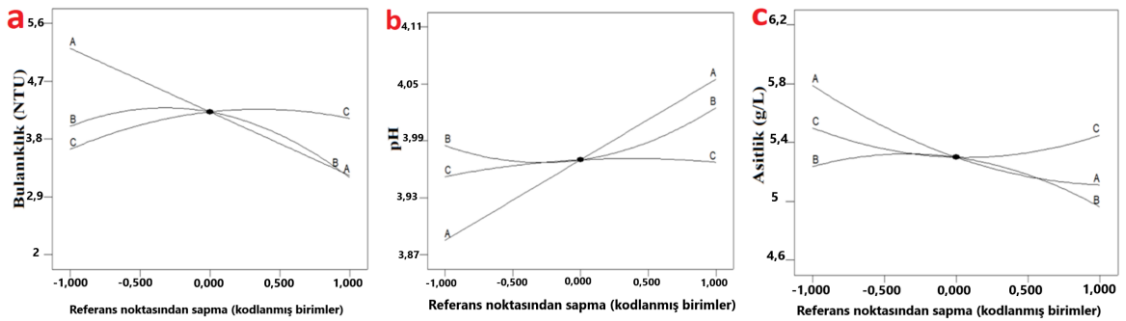
**Şekil 6.30** Üzüm suyu  $a^*$  değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

$a^*$  değeri en fazla etkileyen parametrenin antosiyaninler üzerine en fazla etkisi olan durultma sıcaklığı ile durultma süresinin etkileşimi ve bu parametrelerin logaritmik artışları olması, antosiyaninlerin parçalanma düzeyinin  $a^*$  değerini etkilemesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 6.30). Bu durumda artan durultma sıcaklığı koşullarında durultma süresinin kısaltılması kırmızı renkli bileşenlerin stabil kalması açısından önemlidir. Kırmızı rengin korunması için en uygun durultma koşulları 10 °C gibi düşük sıcaklıklarda ortalama bir durultma süresinin uygulanmasıdır.

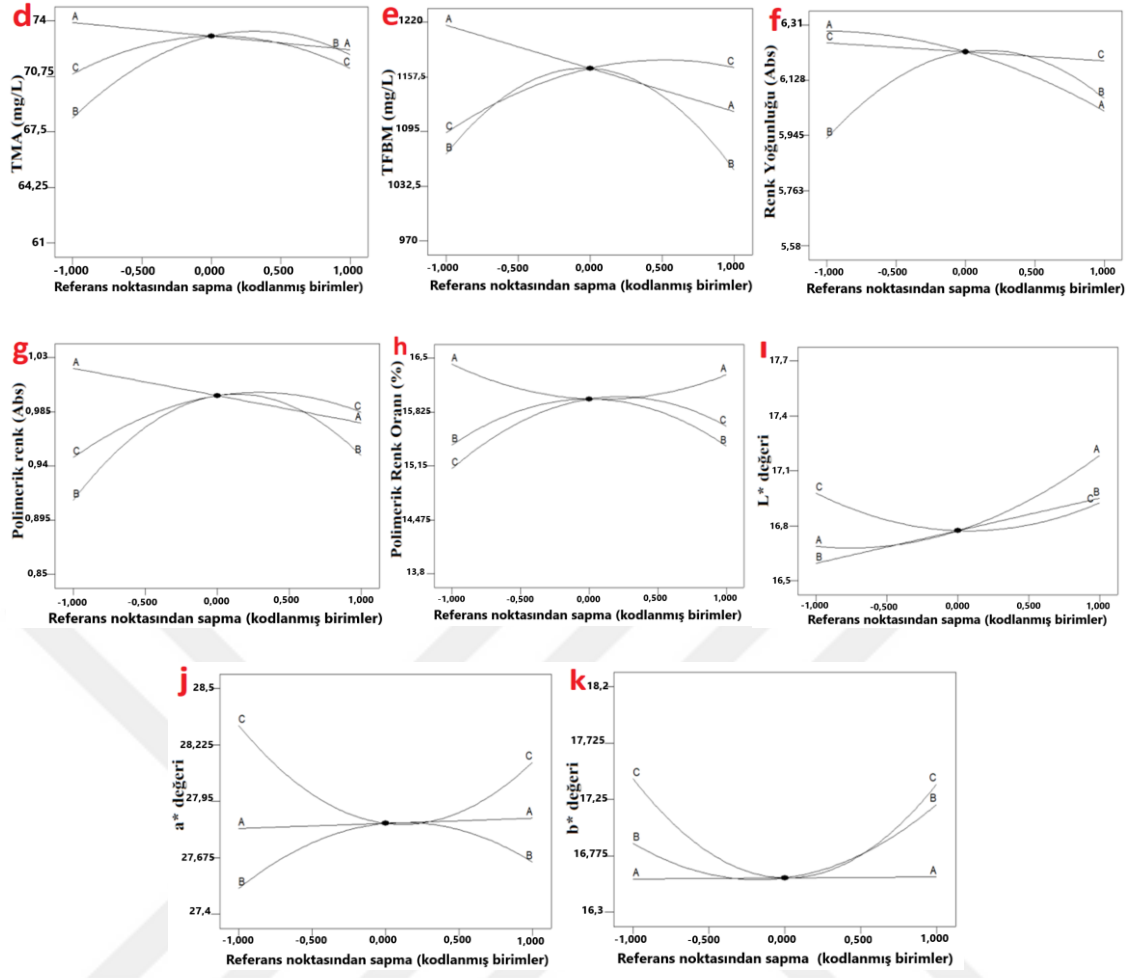


**Şekil 6.31** Üzüm suyu  $b^*$  değeri parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri

Şekil 6.31 incelendiğinde üzüm suyunun sarı-mavi renginden sorumlu olan  $b^*$  değerini en fazla etkileyen parametrenin durultma sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. Aerojel dozunun renk üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yaklaşık 15 °C ve 90 dk gibi koşullarda üzüm sularının mavi renginin maksimum seviyede olduğu, artan ve azalan sıcaklık-süre değerlerinde üzüm suyu sarılığının artış gösterdiği belirlenmiştir.



**Şekil 6.32** Üzüm suyu yanıtlarını etkileyen tüm değişkenlerin pertürbasyon grafikleri



**Şekil 6.32 (devamı) Üzüm suyu yanıtlarını etkileyen tüm değişkenlerin pertürbasyon grafikleri**

Şekil 6.32 incelendiğinde üzüm suyunun durultulmasında fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde en etkili parametrenin her bir özellik için değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

#### 6.2.2.4 Üzüm Suyu Durultması Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel kullanılarak birden fazla yanıt değişkenimizin olduğu Box-Behnken modeli tarafından önerilen optimum durultma parametreleri 0,790 değerindeki istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. İstenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonuna göre optimum noktalar belirlenirken, bulanıklık yanıtı deneme deseninde minimum (2,48 NTU), asitlik değeri maksimum (5,71 g/L) ve diğer yanıt değerleri deneme desenindeki aralıklarda olacak şekilde hesaplanmıştır. Buna

göre optimum parametreler aerojel dozu 0,16 g/L, durultma sıcaklığı 20 °C ve durultma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Tahmin edilen optimum yanıt değerleri ve bu değerlerin standart sapmalara göre alabileceği minimum ve maksimum değerler Tablo 6.38’de verilmiştir.

**Tablo 6.38** Aerojel ile durultulan üzüm suyunun tahmin edilen yanıt değerleri

| Yanıtlar                    | Tahmin edilen yanıt değerleri | 95% CI (min) | 95% CI (max) | 95% PI (min) | 95% PI (max) |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Bulanıklık</b>           | 2,47599                       | 1,85         | 3,11         | 1,57         | 3,38         |
| <b>pH</b>                   | 3,93847                       | 3,92         | 3,95         | 3,91         | 3,96         |
| <b>Asitlik</b>              | 5,71813                       | 5,51         | 5,93         | 5,41         | 6,02         |
| <b>TMA</b>                  | 73,5361                       | 71,86        | 75,21        | 71,00        | 76,08        |
| <b>TFBM</b>                 | 1061,07                       | 1005,24      | 1116,89      | 980,85       | 1141,28      |
| <b>Renk Yoğunluğu</b>       | 6,14284                       | 6,02         | 6,27         | 5,96         | 6,33         |
| <b>Polimerik renk</b>       | 0,858134                      | 0,82         | 0,89         | 0,81         | 0,91         |
| <b>Polimerik renk oranı</b> | 13,9794                       | 13,41        | 14,55        | 13,16        | 14,80        |
| <b>L*</b>                   | 16,8951                       | 16,70        | 17,09        | 16,59        | 17,20        |
| <b>a*</b>                   | 28,387                        | 28,09        | 28,68        | 27,94        | 28,83        |
| <b>b*</b>                   | 17,9709                       | 17,62        | 18,32        | 17,49        | 18,46        |

Tasarımın doğrulanması amacıyla optimum düzeydeki faktör koşullarında gerçekleştirilen doğrulama deney sonuçları ve model denkleminde hesaplanan durultulmuş üzüm suyunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değerleri Tablo 6.39 – 6.40’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde meyve suyunun kimyasal yapısındaki özellikle renk bileşenlerinin ortam koşullarından çok hızlı etkilenecek değişime uğraması nedeniyle deneysel ve model tarafından tahmin edilen yanıt değerleri arasında gözlemlenen farklılık beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir. Doğrulama çalışması sonunda fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile durultulan üzüm suyunun endüstri için oldukça uygun düşük bulanıklık değeri (3,61 NTU), uygun pH (3,98) ve asitlik (5,59 g/L), yüksek toplam monomerik antosiyanin (70,19 mg/L) ve toplam fenolik bileşen miktarına (1025,02 mg/L) sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojelin üzüm suyu durultma performansının üzüm suyunun incelenen



kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından endüstri için uygun bir durultma ajanı olabileceğini göstermektedir.

**Tablo 6.39** Model tarafından tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin analiz (yanıt) değerleri ile bentonit+jelatin durultması analiz değerleri

|                           | FAKTÖRLER |       |       | YANITLAR         |      |               |            |             |
|---------------------------|-----------|-------|-------|------------------|------|---------------|------------|-------------|
|                           | A         | B     | C     | Bulanıklık (NTU) | pH   | Asitlik (g/L) | TMA (mg/L) | TFBM (mg/L) |
| <b>Tahmin edilen</b>      | 0,16 g/L  | 20 °C | 60 dk | 2,47             | 3,94 | 5,72          | 73,53      | 1060,71     |
| <b>Doğrulan</b>           | 0,16 g/L  | 20 °C | 60 dk | 3,61             | 3,98 | 5,59          | 70,19      | 1025,02     |
| <b>Ham</b>                |           |       |       | 955,00           | 3,63 | 7,05          | 140,68     | 1318,30     |
| <b>Kontrol</b>            |           |       |       | 478,60           | 3,58 | 6,90          | 111,23     | 1298,80     |
| <b>Bentonit + Jelatin</b> |           |       |       | 5,45             | 3,72 | 6,75          | 64,47      | 835,00      |

A: Aerojel dozu (g/L), B:Durultma Sıcaklığı (°C), C: Durultma Süresi (dk)

**Tablo 6.40** Model tarafından tahmin edilen ve doğrulanan örneklerin analiz (yanıt) değerleri ile bentonit+jelatin durultması analiz değerleri (devamı)

|                           | FAKTÖRLER |       |       | YANITLAR |          |         |       |       |       |
|---------------------------|-----------|-------|-------|----------|----------|---------|-------|-------|-------|
|                           | A         | B     | C     | RY (Abs) | PR (Abs) | PRO (%) | L*    | a*    | b*    |
| <b>Tahmin edilen</b>      | 0.16 g/L  | 20 °C | 60 dk | 6,14     | 0,86     | 13,98   | 16,90 | 28,39 | 17,97 |
| <b>Doğrulan</b>           | 0.16 g/L  | 20 °C | 60 dk | 5,91     | 1,02     | 17,25   | 17,02 | 27,93 | 17,85 |
| <b>Ham</b>                |           |       |       | 6,13     | 1,325    | 21,61   | 15,24 | 13,19 | 4,78  |
| <b>Kontrol</b>            |           |       |       | 6,15     | 1,356    | 22,03   | 14,59 | 15,34 | 5,64  |
| <b>Bentonit + Jelatin</b> |           |       |       | 5,80     | 1,20     | 20,69   | 16,66 | 27,83 | 17,58 |

A: Aerojel dozu (g/L), B:Durultma Sıcaklığı (°C), C: Durultma Süresi (dk)

Tablo 6.39 – 6.40 incelendiğinde fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerojel ile optimum koşullarda üzüm suyu durultması sonucu aerojelin bulanıklık unsurlarını (478,60 NTU) endüstriyel bentonit+jelatin kombinasyonu durultma ajanları (5,80 NTU) ile kıyaslandığında mükemmel düzeyde adsorpladığı (3,61 NTU) belirlenmiştir. Çalışmamızda üretilen Mg silika aerojelin özellikle organik asitleri

fazla adsorplamasý meyve suyu doğal koruyucu içeriğini sağlayan asitlik düzeyi açısından dezavantaj gibi görünsede standartlarda belirtilen asitlik aralığının sınırları içinde ve minimum pH (pH 2) düzeyinin üzerinde bir asitlik (5,59 g/L) ve pH (3,98) sonucu elde edilmiştir. Yine de endüstriyel bentonit+jelatin kombinasyonu organik asit profilini (asitlik: 5,45 g/L ve pH 3,72) aerojele göre daha iyi muhafaza etmiştir.

Toplam antosiyanin içeriği incelendiğinde aerjel başlangıç antosiyanin içeriğini (111,23 mg/L) % 36,90 düzeyinde (70,19 mg/L) azaltırken, bentonit+jelatin kombinasyonunun % 42,04 düzeyinde (64,47 mg/L) daha fazla azalttığı belirlenmiştir. Bentonit meyve suyu pH aralığında negatif yüklü bir durultma ajanı olup pozitif yüklü antosiyaninlerle interaksiyona girerek uzaklaşmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte meyve suyu pH aralığında negatif yüklü olan jelatinin negatif yüklü polifenollerle büyük floklar oluşturarak çökmesi esnasında bir kısım antosiyaninleri de beraberinde sürükleyerek uzaklaşmasına neden olmaktadır [111]. Glc [7], Kalecik Karası zm suyunun toplam antosiyanin içeriğini % 48,4 düzeyinde bir azalma ile en fazla bentonit+jelatin+kizelsol kombinasyonunun, ikinci olarak da % 44,6 düzeyinde bir azalma ile bentonit+jelatin kombinasyonunun azalttığını belirlemişledir. Aynı çalışmada en düşük azalmanın tanen+jelatin (% 9,0) kombinasyonunda görülmesi, antosiyaninler üzerinde asıl adsorplayıcı etkinin bentonitten kaynaklandığını göstermektedir. Cosme vd. [67], kırmızı şarapta durultma yardımcı maddesi olarak kullanılan üç farklı tipte jelatinin toplam monomerik antosiyanin miktarını değişik oranlarda (% 8, %10, %28) azalttığını bildirmiştir.

Aerjel başlangıç toplam fenolik bileşen miktarını (1298,80 mg/L) % 21,08 düzeyinde (1025,02 mg/L) azaltırken, bentonit+jelatin kombinasyonu % 35,94 düzeyinde oldukça fazla azalttığı belirlenmiştir. Antosiyanin ve fenolik bileşen içeriğinin durultma esnasında belli bir düzeyde korunması açısından aerjelin, bentonit+jelatin kombinasyonuna göre daha iyi bir performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Glc [7] 'nn Kalecik Karası zm suyunun durultulmasında farklı durultma ajanlarının durultma performansının incelendiği çalışmasında kontrol örneğine göre (1222,5 mg/L), jelatin+kizelsol kombinasyonunun (1127,5 mg/L) ve

bentonit+jelatin+kizelsol kombinasyonunun (1137,5 mg/L) fenolik madde içeriğini en fazla azalttığını belirlemiş ve özellikle kombinasyonda bentonit ve jelatinin yer aldığı uygulamalarda fenolik madde miktarındaki azalmanın genelde yüksek oranda gerçekleştiğini bildirmiştir. Taştan ve Baysal [152] 'ın kitosan ve geleneksel durultma ajanları (jelatin+bentonit) ile nar suyunun durultması çalışmasında da benzer şekilde amin fonksiyonel gruplarına sahip kitosan ile durultulan nar sularının bentonit+jelatin ajanlarına göre daha yüksek fenolik bileşen miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum çalışmada kitosanın polifenoloksidaz enzimini inhibe edici etkisinden kaynaklanmış olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Özkan [111], Kalecik Karası çeşidi üzüm suyunun durultulmasında kitosan, bentonit, jelatin, kazein ve albumin gibi durultma ajanlarının performansını incelediği çalışmada, bentonit+kazein ve bentonit+albumin ajanlarının bentonit+kitosan ve bentonit+jelatin ajanlarına göre fenolik bileşikler daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir. Protein kaynaklı durultma ajanlarının (jelatin, kazein, albumin) polifenoller uzaklaştırması, hidrojen bağı yardımıyla gerçekleşen bağ yapma kapasitesinin yüksekliği (binding-affinity) ve içerdikleri hidrofobik yapıların oranı olmak üzere iki faktöre bağlıdır. Protein kaynaklarında prolin içeriği arttıkça hidrofobik özelliklerin artması ile flavan-3-ol (kateşin, epikateşin) gibi fenolik bileşiklerin hidrofobik üniteleriyle etkileşim artmakta ve bu bileşiklerin adsorplanmaları kolaylaşmaktadır. Özkan [156]'ın çalışmasında, jelatinin prolin ünitesi yüksek olmasına rağmen bentonit+jelatin kombinasyonunun fenolik bileşikler daha az uzaklaştırması, jelatinin polifenoller ile kompleks oluşturması için polifenollerin molekül ağırlığının 500 Da'dan büyük olması gerektiği ile açıklanmıştır. Çalışmamızda hidrofobik gruplara sahip olan fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogellerin üzüm suyu içerisinde negatif yüklü fenolik bileşikler bentonit+jelatin kombinasyonuna göre daha az adsorplaması, üzüm suyu içerisindeki hidrofobik yapıdaki fenolik bileşik çeşitlerinin (kateşin, epikateşin) miktarının hidrofilik yapıdaki fenoliklere (kafeik asit) göre daha az olmasından kaynaklanmış olabilir. Bunun yanında aerogelin jelatine benzer şekilde çalışılan üzüm suyunda bulunan başat fenolik bileşen çeşitlerine karşı molekül büyüklüğü farklılıkları gibi nedenlerle ilgisinin düşük olmasından kaynaklanmış olabilir.

Meyve sularının işlenmesi ve depolanması esnasında koşullara bağlı olarak enzimatik ve enzimatik olmayan yollarla meyve sularının rengi esmerleşmektedir [81]. Polimerik renk ve polimerik renk oranı, antosiyaninlerin polimerizasyonu ve parçalanması sonrasında meydana gelen esmerleşme reaksiyonu sonucu üründe oluşan kahverengi melonoidin bileşiklerinin ve doğal rengin bozulmasının bir ölçüsüdür. Durultma uygulanmamış üzüm suyu örneğine göre renk yoğunluğunun (6,15), aerogel ile durultma sonucunda % 3,90 düzeyinde (5,91) ve bentonit+jelatin kombinasyonu ile durultma sonucunda %5,69 düzeyinde (5,80) azalma gösterdiği belirlenmiştir. Polimerik renk değeri ise kontrol örneğine göre (1,356) aerogel ile durultma yapılan üzüm suyunda (1,02) bentonit+jelatin kombinasyonu ile durultulan üzüm suyunda (1,20) göre daha fazla azaldığı belirlenmiştir. Polimerik renkte durultma ile meydana gelen azalma durultma uygulanmamış meyve sularına göre doğal rengin korunduğunun bir göstergesidir. Gülcü[7], bentonit+jelatin+kizelsol ile durultulan Kalecik Karası üzüm suyunun polimerik renginin (0,51) kontrol örneğine göre (2,56) en fazla azaldığını ve bu örnekte doğal rengin en iyi korunduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamız başlangıç polimerik renk oranının (% 22,03) bentonit+jelatin kombinasyonu ile kıyaslanınca (% 20,69) aerogel ile durultma sonucu daha fazla azaldığı (% 17,25) ve aerogelin esmer renkli istenmeyen bileşikleri adsorplama performansının bentonit+jelatin kombinasyonuna göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Polimerik renk oranının, bazı ürünler hariç, hiçbir işlem görmemiş meyve sularında % 10 değerine yakın olması gerektiği belirtilmektedir [111]. Bununla birlikte antosiyaninlerin stabiliteleri önemli derecede yapılarına ve oluştukları matrikse bağlı olup pH, sıcaklık, ışık, enzim, kopigmentler, oksijen, enzim, askorbik asit gibi birçok faktörden etkilenmektedir [160], [161]. Üzüm suyu durultma prosesi öncesi şıraya 50 °C sıcaklıkta belli bir süre uygulanan depektinizasyon işlemi ile bir yandan üzüm suyunda bulunan antosiyaninlerin parçalanmasına neden olan enzimler inaktif hale getirilmekte, diğer yandan da kabukta bulunan antosiyaninlerin üzüm suyuna geçmesi sağlanmaktadır. Yapılan bu işlem, işlem görmemiş ürünün polimerik renk oranının yükselmesine (> % 10) neden olmaktadır [111]. Durultma sonrasında ise polimerik renk oranında meydana gelen azalma esmer renkli bileşiklerin adsorplanması nedeniyle beklenen bir durumdur.

CIE  $L^*a^*b^*$  sisteminde  $L^*$  değeri aydınlık derecesi (lightness) olarak tanımlanmakta ve bu değer 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişmektedir. CIE  $a^*$  değeri, 0 ile 60 arasında değişmekte olup, pozitif  $a^*$  değerleri kırmızı, negatif  $a^*$  değerleri ise, yeşil rengi göstermektedir. CIE  $b^*$  değerleri de, 0 ile 60 arasında değişmekte; pozitif  $b^*$  değerleri sarı, negatif  $b^*$  değerleri ise, mavi rengi göstermektedir.  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerinin 0 olması, cismin renksiz (akromatik) olduğunu göstermektedir. Durultulmuş üzüm suyu örneklerinin reflektans renk değerleri incelendiğinde aerojel ve bentonit+jelatin uygulamasının birbirine yakın değerlerde (sırasıyla 17,02 ve 16,66)  $L^*$  değerini arttırdığı belirlenmiştir. Durultma uygulanmamış üzüm suyunun başlangıç  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerinin de (sırasıyla 15,34 ve 5,64) hem aerojel hem de bentonit+jelatin durultulmasında benzer oranlarda artış gösterdiği (sırasıyla  $a^*$  değeri için 27,93 ve 27,83;  $b^*$  değeri için 17,85 ve 17,58) belirlenmiştir. Monomerik antosiyaninlerin parçalanması nedeniyle  $a^*$  değerinin düşmesi ve ortamda esmer renkli pigmentlerin oluşması nedeniyle de  $b^*$  değerinin artması beklenen bir durumdur [162]. Fakat bizim çalışmamızda  $a^*$  değerleri artış göstermiştir. Taştan ve Baysal [152]  $a^*$  değerlerindeki artışın antosiyaninlerin parçalanması sonucu oluşan esmer renkli bileşiklerin oluşumuyla meyve suyunun rengini koyulaşmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Genel olarak tez çalışmasını özetlediğimizde;

Bu çalışmada, (i) sodyum silikat çözeltisi ve magnezyum tuzu kullanılarak Mg silika aerogel eldesi ve karakterizasyonu (ii) sentezlenen aerogellerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla Box-Benhken yöntemi ile üretim parametrelerinin optimizasyonu (iii) Optimum koşullarda sentezlenen Mg silika aerogelin adsorpsiyon özelliğinin iyileştirilmesi amacı ile amin fonksiyonel (APTES) grubuyla modifiye edilmesi (iv) Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerogelin üzüm suyundan bulanıklık unsurlarını adsorplama (durultma) koşullarının Box-Benhken yöntemi ile optimizasyonu (v) Fonksiyonelleştirilmiş magnezyum silika aerogelin durultma performansının endüstride kombine olarak kullanılan durultma ajanları (bentonit-jelatin) ile kıyaslanması gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Box-Benhken yöntemi ile Mg silika aerogellerin optimum sentez koşulları 0,50 Mg/Si oranı, 79,62 °C sıcaklık ve 61,51 dk süre olarak belirlenmiştir.

Optimum sentez koşullarının sağlanıp sağlanmadığını belirlemek amacıyla yapılan doğrulama deneyi sonucunda sentezlenen Mg silika aerogelin yüksek yüzey alanı (734,43 m<sup>2</sup>/g), yüksek gözenek hacmi (0,41 cm<sup>3</sup>/g) ve mezopor gözenek boyutu (4,91 nm) gibi özelliklere sahip olması Box-Benhken metodu ile mükemmel yüzey özelliklerine sahip magnezyum silika aerogel üretilebileceğini ortaya koymuştur.

N<sub>2</sub> adsorbsiyon/desorbsiyon izotermeleri incelendiğinde H3 histeresis düğümlü mezogözenekliliği temsil eden tip IV benzeri izoterme sahip deneysel tasarımına göre üretilen 15 adet Mg silika aerogel örneğinin, doğrulama örneğinin (optimum) ve fonksiyonelleştirilmiş Mg silika aerogel örneğinin P/P<sub>0</sub> =1 seviyesine ulaştıklarında absorpladıkları nitrojen miktarları sırasıyla 300 cm<sup>3</sup>/g, 600 cm<sup>3</sup>/g, 340 cm<sup>3</sup>/g, 530 cm<sup>3</sup>/g, 290 cm<sup>3</sup>/g, 410 cm<sup>3</sup>/g, 315 cm<sup>3</sup>/g, 510 cm<sup>3</sup>/g, 500 cm<sup>3</sup>/g, 490 cm<sup>3</sup>/g, 450 cm<sup>3</sup>/g, 710 cm<sup>3</sup>/g, 520 cm<sup>3</sup>/g, 340 cm<sup>3</sup>/g, 470 cm<sup>3</sup>/g, 610 cm<sup>3</sup>/g ve 19 cm<sup>3</sup>/g şeklindedir.

Mg silika aerogellerin FT-IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık 1010 cm<sup>-1</sup> ve 800 cm<sup>-1</sup> dalgaboylarında Si-O-Si bağlarının asimetric ve simetric bükülme pikleri, yaklaşık 659 cm<sup>-1</sup> dalgaboyunda Mg-O titreşim pikleri görülmüştür.

Mg silika arojellerin sıkıştırılmış yoğunluk, gerçek yoğunluk ve gözeneklilik değerlerinin sırasıyla 0,11 – 0,14 g cm<sup>-3</sup>, 2,40 – 3,29 g cm<sup>-3</sup> ve % 95 - 97 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Magnezyum silika arojel örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde çoğunlukla küresel ve aglomera nanopartiküller olduğu belirlenmiştir.

EDS sonuçları incelendiğinde optimizasyon deneme deseninde farklı Mg/Si mol oranına sahip arojellerin magnezyum içeriklerinin; 0.35 Mg/Si mol oranında %6 ile %7 arasında değiştiği, 0,50 ve 0,65 Mg/Si mol oranında ise %13 ile %16 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojelin BET yüzey alanı 9,7850 m<sup>2</sup>/g, BJH por hacmi 0,007130 cm<sup>3</sup>/g ve BJH por çapı 6,2920 nm olarak bulunmuştur. Yüzey alanındaki büyük azalış fonksiyonelleştirmenin etkin bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir.

Mg silika arojellerin yüzeyindeki Si-OH gruplarından kaynaklı negatif yüzey yükü (-5,11 ± 0,541 mV), APTES fonksiyonelleştirme sonucunda üzüm suyunun pH ortamına yakın (ortalama pH 3,4) asidik koşullarda azalarak pozitif yüklü (+33,9 ± 0,611 mV) hale gelmiştir.

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojel ile berraklaştırılan üzüm sularının Box-Behnken deneme deseninde yanıt değişkenlerinin sonuçları: Bulanıklık 5,60 – 2,05 NTU, pH 4,11 – 3,87, toplam asitlik 6,15 – 4,65 (mg/L), toplam monomerik antosiyanin miktarı 73,54 – 61,97 (mg/L), toplam fenolik madde bileşen miktarı 1203,30 – 976,10 (mg/L), renk yoğunluğu 6,30 – 5,59 (Abs), polimerik renk 1,01 – 0,86 (Abs), polimerik renk oranı 16,26 – 13,89 (Abs), L\* değerleri 17,66 – 16,64, a\* değerleri 28,46 – 27,45 ve b\* değerleri 18,20 – 16,37 arasında değişmektedir.

Fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojel kullanılarak Box-Behnken yöntemiyle durultma işleminin optimum şartları 0,790 istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu ile 0,16 g/L arojel dozajı, 20 °C sıcaklık ve 60 dk olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak üzüm suyunun berraklaştırılmasında fonksiyonelleştirilmiş Mg silika arojel bulanıklık unsurlarını oldukça iyi adsorplama performansı göstermiştir (arojel: 3,61 NTU ve bentoni-jelatin: 5,45 NTU). Bununla birlikte antosiyaninler

(aerojel: 70,19 mg/L ve bentoni-jelatin: 64,47 mg/L) ve fenolik bileşikler (aerojel: 1025 mg/L ve bentoni-jelatin: 835 mg/L) aerojel durultması ile bentonit+jelatin kombinasyonuna göre daha iyi korunmuştur. Esmer renkli istenmeyen bileşiklerin oranını gösteren polimerik renk oranı sonuçlarına göre de (aerojel: %17,25 ve bentoni-jelatin: %20,69) aerojelin istenmeyen bileşiklerin adsorplanmasında oldukça iyi performansa sahip olduğu belirlenmiştir.

Günümüzde endüstrinin birçok uygulama alanı için gelecek vaadeden ve özellikleri her geçen gün daha da iyileştirilen aerojelin, farklı içeceklerde daha fazla denemelerin yapılarak alternatiflerinin üretilmesi ve toksikolojik testlerinin yapılarak biyouyumluluğunun onaylanması sonrasında berrak içecek sektöründe var olan durultma ajanlarının iyi bir alternatifi olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte nanogözenekli yapısı sayesinde aerojelin antimikrobiyel özelliklerinin ve pestisit, mikotoksin ve/veya biyojenamin gibi çeşitli toksik bileşenleri adsorplama performanslarının da ilerleyen bilimsel araştırmaların konusu olması önerilmektedir.



- 
- [1] Ghods, B., Rezaei, M., & Meshkani, F. (2016). "Synthesis of nanostructured magnesium silicate with high surface area", *Ceramics International*, 42: 6883-6890.
- [2] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A., & Jesionowski, T. (2004). "Influence of Precipitation Parameters on Physicochemical Properties of Magnesium Silicates", *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 38: 197-205.
- [3] Olgun, Z. (2009). Piring Kabuğu Külünden Magnezyum Silikat Üretimi ve Kızartma Yağlarının Rejenerasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] Maleki, H., Durães, L., & Portugal, A. (2014). "An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385: 55-74.
- [5] He, F., Zhao, H., Qu, X., Zhang, C., & Qiu, W. (2009). "Modified aging process for silica aerogel", *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 1621-1626.
- [6] Hozhabr Araghi, S., Entezari, M. H., & Sadeghi Googheri, M. (2015). "Configurational study of amino-functionalized silica surfaces: A density functional theory modeling", *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 59: 21-30.
- [7] Gülcü, M. (2008). Durultma Yardımcı Maddelerinin Üzüm Suyu Kalitesi Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Lu, G. Q., & Zhao, X. S. (2004). *Nanoporous Materials: Science and Engineering*. Imperial College Press.
- [9] Twumasi Afriyie, E. (2013). Preparation and Evaluation of New Nanoporous Silica Materials for Molecular Filtration and for Core Materials in Vacuum Insulation Panels, Doktora Tezi, Department of Civil and Architectural Engineering, Royal Institute of Technology (KTH).

- [10] Standen, A. (1967). Kirk & Othmer Encyclopedia of chemical technology (2 b.). New York: John Wiley&Sons.
- [11] Bilgin, N. (2008). Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen MAgnezyum Silikatın Yüzey Alanını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12] Görlich, E. (1957). Chemia krzemianów. Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne.
- [13] Sağlam Çelenk, A. (2013). The Production and Characterization of Magnesium Silicate for Filter Production, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica. New York: John Wiley & Sons.
- [15] Krysztafkiewicz, A., Lipska, L. K., Ciesielczyk, F., & Jesionowski, T. (2004). "Amorphous Magnesium Silicate - Synthesis, Physicochemical Properties And Surface Morphology", *Adv. Powder Technol.*, 5: 549-565.
- [16] Krysztafkiewicz, A., Rager, B., Maik, M., & Walkowiak, J. (1996). "Modified sodium aluminium silicate – a highly dispersed polymer filler and pigment", *Colloids and Surfaces*, 113: 203-214.
- [17] Jesionowski, T., & Krysztafkiewicz, A. (2001). "Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas", *Applied Surface Science*, 172: 18-32.
- [18] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A., & Jesionowski, T. (2007). "Magnesium silicates – adsorbents of organic compounds", *Applied Surface Science*, 253: 8435-8442.
- [19] Dallas Group of America, Inc., <http://www.dallasgrp.com> , 15 Aralık 2005.
- [20] Türk Gıda Kodeksi, (TEBLİĞ NO: 2008/22), Sayı: 26883 <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/05/20080522-7.htm>, 22 Mayıs 2008.

- [21] Chang, C.-J., Tu, Y.-K., Chen, P.-C., & Yang, H.-Y. (2018). "Talc exposure and risk of stomach cancer: Systematic review and meta-analysis of occupational cohort studies", *Journal of the Formosan Medical Association*, 119(4): 781-792.
- [22] Lu, Q., Li, Q., Zhang, J., Li, J., & Lu, J. (2016). "Facile mesoporous template-assisted hydrothermal synthesis of ordered mesoporous magnesium silicate as an efficient adsorbent", *Applied Surface Science*, 360: 889–895.
- [23] Maleki, H. (2016). "Recent Advances in Aerogels for Environmental Remediation Applications", *Chemical Engineering Journal*, 300: 98-118.
- [24] Kistler SS (1932) "Coherent expanded aerogels", *J Phys Chem* 36:52–64
- [25] Pierre, A. C. (2011). History of Aerogels. M. A. Aegerter, N. Leventis, & M. M. Koebel içinde, *Advances in Sol-Gel Derived Materials* (s. 3-18). New York: Springer.
- [26] Fricke, J., & Tillotson, T. (1997). "Aerogels: production, characterization, and applications", *Thin Solid Films*, 297: 212-223.
- [27] McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of Chemical Terminology*. Cambridge: Blackwell Science Oxford.
- [28] Du, A., Zhou, B., Zhang, Z., & Shen, J. (2013). "A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel", *Materials*, 6(3): 941-968.
- [29] Hüsing, N., & Schubert, U. (1998). "Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties", *Angew Chem Int Ed Engl*, 37: 22-45.
- [30] Charles, E., & Carraher, J. (2006). "General topics: silica aerogels—properties and uses", *Polymer News*, 30(12): 386-388.
- [31] Schultz, J. M., Jensen, K. I., & Kristiansen, F. H. (2005). "Super insulating aerogel glazing", *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 89(2-3): 275-285.
- [32] Du, X., Wang, C., Li, T., & Chen, M. (2009). "Studies on the performances of silica aerogel electrodes for the application of supercapacitor", *Ionics*, 15(5): 561-565.

- [33] Liu, H., Sha, W., Cooper, A. T., & Fan, M. (2009). "Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3): 38-44.
- [34] Maleki, H., Durães, L., García-González, C. A., del Gaudio, P., Portugal, A., & Mahmoudi, M. (2016). "Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges", *Advances in Colloid and Interface Scienc*, 236: 1-27.
- [35] Smirnova, I., & Gurikov, P. (2018). "Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities", *The Journal of Supercritical Fluids*, 134: 228-233.
- [36] Pierre, A. C., & Rigacci, A. (2011). SiO<sub>2</sub> Aerogels. M. A. Aegerter, N. Leventis, & M. M. Koebel içinde, *Advances in Sol-Gel Derived Materials* (s. 21-39). New York: Springer.
- [37] Gurav, J. L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Son Kang, E., & Nadargi, D. Y. (2010). "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, 11.
- [38] Soleimani Dorcheh, A., & Abbasi, M. H. (2008). "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1-3): 10-26.
- [39] Hwang, S.-W., Kim, T.-Y., & Hyun, S.-H. (2010). "Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying", *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1-3): 295-302.
- [40] Venkateswara Rao, A., Nilsen, E., & Einarstud, M. A. (2001). "Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296(3): 165-171.
- [41] Haereid, S., Anderson, J., Einarsrud, M. A., Hua, D. W., & Smith, D. M. (1995). "Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185 (3): 221-226.

- [42] Iswar, S., Malfait, W. J., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M., & Koebel, M. M. (2017). "Effect of aging on silica aerogel properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 293-302.
- [43] Nayak, J. P., & Bera, J. (2009). "Preparation of Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying Process using Rice Husk Ash as Raw Material", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 68: 91-94.
- [44] Einarsrud, M.-A., Kirkedelen, M., Nilsen, E., Mortensen, K., & Samseth, J. (1998). "Structural development of silica gels aged in TEOS", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231(1-2): 10-16.
- [45] Temel, T. M., Karakuzu İkizler, B., Terzioğlu, P., Yücel, S., & Başaran Elalmış, Y. (2017). "The effect of process variables on the properties of nanoporous silica aerogels: an approach to prepare silica aerogels from biosilica", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 84: 51-59.
- [46] Yılmaz, Y. (2013). Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Sol-Jel Yöntemiyle Monolitik Silika Aerojel ve Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [47] Shajesh, P. (2009). *Organically Modified Sol-Gel Derived Siloxane Networks: Mesoporous, Hybrid Aerogels Through Ambient Pressure Drying*. Kerala: Cochin University of Science and Technology, National Institute For Interdisciplinary Science.
- [48] G.L. Witucki, (1993). "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes," *Journal of Coatings Technology*, 65(822): 57-60.
- [49] Demirkıran, N., & Ekinci, E. (2012). "Sol-jel Kaplama Çözeltisi Bileşiminin Hidrojen Peroksit Yanıtlarına Etkisi", *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2(2): 18-23.
- [50] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1989). *Sol-gel science*. New York: Academic Press.
- [51] Wen, J., & Wilkes, G. L. (1996). "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach", *Chemistry of Materials*, 8: 1667-1681.

- [52] Haryadi , H. (2005). Porous hybrid organic-inorganic silica materials: preparation, structural and transport properties, Doktora Tezi, The University of New South Wales Australia.
- [53] Tripathi, V., Kandimalla, V., & Ju, H. (2006). "Preparation of ormosil and its application in the immobilizing biomolecules", *Sensors and Actuators B*, 114(2): 1071–1082.
- [54] Dash, S., Mishra, S., Patel, S., & Mishra, B. (2008). "Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules", *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2): 77-94.
- [55] Tiryaki, E. (2017). Dekstran Kaplı Silika Aerojellerin Kolon Kanseri Tedavi için İlaç Salım Sistemi Olarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56] Hozhabr Aragh, S., & Entezari, M. H. (2015). "Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution", *Applied Surface Science*, 333: 68-77.
- [57] Alnaief, M., & Smirnova, İ. (2010). "Effect of surface functionalization of silica aerogel on their adsorptive and release properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(33-34): 1644-1649.
- [58] Qiao, B., Wang, T.-J., Gao, H., & Jin, Y. (2015). "High density silanization of nano-silica particles using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)", *Applied Surface Science*, 351: 646-654.
- [59] Howarter, J., & Youngblood, J. (2006). "Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane", *Langmuir*, 22: 11142-11147.
- [60] Rahman, I. A., Jafarzadeh, M., & Sipaut, C. S. (2009). "Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)" *Ceramics International*, 35(5): 1883–1888.
- [61] Schulz, A., Woolley, R., Tabarin, T., & McDonagh, C. (2011). "Dextran-coated silica nanoparticles for calcium-sensing", *Analyst*, 136: 1722-1727.

- [62] Rosenholm, J., & Lindén, m. (2008). "Towards Establishing Structure–Activity Relationships for Mesoporous Silica in Drug Delivery Applications", *Journal of Controlled Release*, 128(2): 157-164.
- [63] European Food Safety Authority, EFSA (2016). "Recent developments in the risk assessment of chemicals in food and their potential impact on the safety assessment of substances used in food contact materials", *EFSA Journal*, 14(1): 4357.
- [64] Materne, T., de Buyl, F., & Witucki, G. (2006). *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives*. USA: Dow Corning Corporation.
- [65] Kregiel, D. (2014). "Advances in biofilm control for food and beverage industry using organo-silane technology: A review", *Food Control*, 40: 32-40.
- [66] EFSA, E. (2005). "Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request related to a 10th list of substances for food contact materials", *The EFSA Journal*, 273: 1-26.
- [67] Cosme, F., Ricardo-da-Silva, J.M., and Laureano, O. (2007). "Protein Fining Agents; Characterization and Red Wine Fining Assays", *Italian Journal of Food Science*, 19(1): 39-56.
- [68] Maisanaba, S., Guzmán-Guillén, R., Puerto, M., Gutiérrez-Praena, D., Ortuño, N., & Jos, Á. (2018). "In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended to food packaging applications", *Journal of Hazardous Materials*, 341: 313-320.
- [69] Houtman, J., Maisanaba, S., Puerto, M., Gutierrez-Praena, D., Jorda, M., Aucejo, S., & Jos, A. (2014). "Toxicity assessment of organomodified clays used in food contact materials on human target cell lines", *Applied Clay Science*, 90: 150-158.
- [70] Canbaş, A. (2003). *Sarap Teknolojisi ders notları*. Adana: (basılmamış).

- [71] Cabaroğlu, T., & Yılmaztekin, M. (2006). Üzümün Bileşimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Buldan Sempozyumu*, 23-24 Kasım, Denizli, Türkiye, s. 999-1004.
- [72] Xia, E. Q., Deng, G. F., Guo, Y. J., & Li, H. B. (2010). "Biological Activities of Polyphenols from Grapes", *International Journal of Molecular Sciences*, 11(2): 622-646.
- [73] Lim, T. K. (2013). *Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants*. Springer Science and Business Media Dordrecht.
- [74] Çelik, H. (2014). "Üzümün besin değeri", *Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi*, 18-21.
- [75] Granato, D., Carrapeiro, M., Fogliano, V., & van Ruth, S. (2016). "Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review", *Trends in Food Science & Technology*, 52: 31-48.
- [76] Trakya Kalkınma Ajansı (2016). *Bağ ve Bağ Ürünleri Sektörü Dünya ve Türkiye İstatistik Raporu*. Tekirdağ: Trakya Kalkınma Ajansı.
- [77] ERSU. (2017). ERSU MEYVE VE GIDA SANAYİ A.Ş. YÖNETİM KURULU FAALİYET RAPORU. file:///C:/Users/asus/Downloads/FAAL\_YET%20RAPORU%20ERSU%2030.09.2017.pdf, 30.09.201.
- [78] Çevik, M. (2019). "Modern bağlarla üretimde artış sağlandı", *Türk Tarım ve Orman Dergisi*. <http://www.turktarim.gov.tr/Haber/325/modern-baglarla-uretimde-artis-saglandi>, 09.09.2019.
- [79] Martin-Belloso, O., & Marsellés-Fontanet, R. R. (2006). Grape Juice. Y. H. Hui içinde, *Handbook of Fruits and Fruit Processing* (s. 421-437). UK: Blackwell Publishing.
- [80] Yavaş, İ., & Fidan, Y. (1986). Üzümün İnsan Beslenmesindeki Değeri. "Gıda Sanayinin Sorunları Serbest Bölgenin Gıda Sanayine Beklenen Etkisi" Sempozyumu, Adana, Türkiye, s. 225-236.



- [81] Cemeroğlu, B. (2004). *Meyve ve sebze işleme teknolojisi* (Cilt 1-2). Ankara: Başkent Klşe Matbaacılık.
- [82] Ribereau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribereau-Gayon, P., & Sudraud, P. (1989). *Tratado de enologia. Ciencias y tecnicas del vino. volume II*. Argentina: Spanish translation.
- [83] Feuillat, M., Charpentier, C., & Mauhean, A. (2000). *Los compuestos nitrogenados*. Madrid: Madrid Vicente.
- [84] Cabanis, J. C. (2000). Acidos organicos, sustancias minerales, vitaminas y lípidos. I. F. C içinde, *Enologia: Fundamentos Científicos y Tecnológicos* (s. 43-65). Madrid: Ediciones Mundi-Prensa & A. Madrid Vicente.
- [85] Özen, İ., T. (2015). Siyah Üzüm Suyunda Antosiyanin Dağılımı ve İşleme ve Depolama Sırasında Değişimi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [86] Karadeniz, F., & Ekşi, A. (2001). "Elma Suyunda Fenolik Madde Dağılımı Üzerine Araştırma", *Tarım Bilimleri Dergisi*, 7(3): 135-141.
- [87] King, A., & Young, G. (1999). "Characteristic and Occurance of Phenolic Phytochemicals", *Journal of the American Dietetic Association*, 99(2): 213-218.
- [88] Artık, N., Anlı, E., Konar, N., & Vural, N. (2016). *Gıdalarda Bulunan Fenolik Bileşikler*. İzmir: Sidas Medya.
- [89] Yi, O.-S., Meyer, A., & Frankel, E. (1997). "Antioxidant activity of grape extracts in a lecithin liposome system", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(10): 1301-1307.
- [90] Mazza, G., & Miniati, E. (1993). *Antocyanins in Fruits, Vegetables and Grains*. London: CRC Pres.
- [91] Damar, İ. (2010). Vişne Suyunun Antosiyanin Profili ve Antioksidan Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [92] Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. L., Pàez- Hernández, M. E., Rodriguez, J. A., & Galán-Vidal, C. A. (2009). "Chemical studies of anthocyanins: A review", *Food Chemistry*, 113(4): 859-871.
- [93] Canbaşı, A. (1983). *Şaraplarda Fenol bileşikleri ve Bunların Analiz Yöntemleri*. İstanbul: Tekel Enstitüleri.
- [94] Clifford, M. (2000). "Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1063-1072.
- [95] Dıblan, S., & Özkan, M. (2013). "Çeşitli Durultma Yardımcı Maddelerinin Kırmızı Şarap Antosiyaninleri Üzerine Etkisi", *Gıda*, 38(1): 47-54.
- [96] Siebert, KJ., (2009). Chapter 2 Haze in Beverages. J. Henry içinde, *Advances in Food and Nutrition Research* (s. 53-86). New York: Elsevier Inc.
- [97] Cemeroğlu, B., & Karadeniz, F. (2004). Meyve Suyu Üretim Teknolojisi. B. Cemeroğlu içinde, *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi* (Cilt I, s. 297-661). Ankara.
- [98] Willants, W. G., Mc-Cartney, L., Mackie, W., & Knox, J. P. (2001). "Pectin: cell biology and structural prospects for functional analysis", *Plant Molecular Biology*, 47(1-2): 9-27.
- [99] Yener, F. (2007). Pektinaz Enziminin Farklı İki Destek Üzerine İmmobilizasyonu ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- [100] Koç, M., & Elmas, F. (2019). "Interaction of Pectin with Food Components", *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 7: 1360-1366.
- [101] Acar, J., & Gökmen, V. (2004). Meyve ve Sebze Suları Üretimi. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi* (Cilt I, s. 674). içinde
- [102] Aehle, W. (2004). "Enzyme in Industry", *Production and Applications*, 484.
- [103] Taştan, Ö. (2014). Berrak Meyve Suyu Üretiminde Drultma Ajanı Olarak Kitosan Kullanımının Meyve Suyu ve Konsantresinin Kalite Özelliklerine

Etkilerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [104] Ekşi, A. (1988). *Meyve Suyu Durultma Tekniği*. Ankara: Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları.
- [105] Weiss, J. (1977). "Probleme um die Lagerung von Apfelsaftkonzentrat", *Flüssiges Obst*, 48: 261-264.
- [106] Yavaş, İ., & Fidan, I. (1983). Kırmızı Şaraplarda Fazla Tanenin Çeşitli Durultma Maddeleri ile Giderilmesi Olanakları Üzerinde Araştırmalar. Ankara: Tekel Enstitüleri Yayın No: Tekel 294.
- [107] Ersus, S., ve Yurdagel, Ü., "Meyve ve sebzelerde bulunan antosiyaninlerin kimyasal yapısı ve stabilitesini etkileyen faktörler", *Dünya Gıda*, <http://www.dunyagida.com.tr/haber/meyve-ve-sebzelerde-bulunan-antosiyaninlerin-kimyasal-yapisi-ve/2162>, 21 Kasım 2006.
- [108] Lee, W. C., Yusof, S., Hamid, N., & Baharin , B. S. (2007). "Effects of fining treatment and storage temperature on the quality of clarified banana juice", *Food Science and Technology*, 40(10): 1755-1764.
- [109] Siebert, K., Troukhanova, N. Y., & Lynn, P. Y. (1996). "Nature of polyphenol-protein interaction", *Food Chemistry*, 44(1): 80-85.
- [110] He, Q., Shi, B., & Yao, K. (2006). "Interactions of gallotannins with proteins, amino acids, phospholipids and sugars", *Food Chemistry*, 95(2): 250-254.
- [111] Özkan, M. (2014). Kalecik Karası üzümlerden (*Vitis vinifera* L.) üretilen kırmızı üzüm suyunun çeşitli durultma yardımcı maddeleri ile durultulması ve durultmanın üzüm suyu rengi üzerine etkisi, *BAP PROJESİ*, ANKARA ÜNİVERSİTESİ, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü, Ankara.
- [112] Yavuzeser, A., & Gürkan, T. (1981). Şarap Kusur, Hata ve Hastalıkları İle Bunlara Karşı Uygulanacak Teknolojik ve Mikrobiyolojik Yöntemler. İstanbul: Tekel Enstitüleri Yayınları Yayın No: Tekel 240 eag/dky 78.

- [113] Frei, M. (1992). "Innovative Processes for Manufacturing Clear, Stable Apple Juices and Concentrates", *Confructa-Studien*, 36: 78-84.
- [114] Ekşi, A. (1984). *İçecek Durultma ve Filtrasyon Teknikleri*, Gıda Sanayinde Teknolojik Gelişmeler Sempozyumu, Ege Üniv. Gıda Müh. Böl. Yayını, İzmir, s. 68-87.
- [115] Harding, D. (1979). "Fining". *Chemistry & Industry*, 24: 895-896.
- [116] Hickman, D., Sims, T. J., Miles, C. A., Bailey, A. J., Mari, M. D., & Koopmans, M. (2000). "Isinglass/collagen: Denaturation and functionality", *Journal of Biotechnology*, 79(3): 245-257.
- [117] de Clerck, J. (1969). "The use of proteolytic enzymes for the stabilization of beer", *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.*, 6(2): 136-140.
- [118] Zoecklein, B. (1988). *Bentonite fining of juice and wine*. Virginia Cooperative Extension publication no. 463-014.
- [119] Morris, J. R., & Main, G. L. (1995). *Fining agents for wine. Proc. 14th Annu. New Mexico: Grape Growers and Wine Makers Conf.* Albuquerque, NM.
- [120] Gülcü, M. (2009). Clarification Application and Fining Agents Turbidity Factors in Wine and Grape Juice (In Turkish), *Türkiye VII. Bağcılık ve Teknolojileri Sempozyumu*, 5-9 Ekim, Manisa, Türkiye.
- [121] Konja, G., & Lovric, T. (1993). Berry fruit juices. S. C. Nagy içinde, *Fruit Juice Processing Technology* (s. 436-514). AgScience, Auburndale, FL, USA.
- [122] Grassin, C., & Fauquembergue, F. (1996). *Fruit juices, in Industrial Enzymology, Godfrey, T. and West, S., West, S. (eds) (2nd edition)*.
- [123] Pinelo, M., Zeuner, B., & Meyer, A. (2010). "Juice clarification by protease and pectinase treatments indicates new roles of pectin and protein in cherry juice turbidity", *Food and Bioproducts Processing*, 88(2-3): 259-265.
- [124] Weiss, J. (1987). *Fruit juice embellishment and clarification, in Fruit and Vegetable Juices, Handbook of Food Technology* Schobinger, U. (ed) (2nd ed. [translated from German]).

- [125] Onsekizoğlu Bağcı, P. (2014). "Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux", *Journal of Food Engineering*, 141: 58-64.
- [126] Erkan-Koç, B., Türkyılmaz, M., Yemiş, O., & Özkan, M. (2015). "Effects of various protein- and polysaccharide-based clarification agents on antioxidative compounds and colour of pomegranate juice", *Food Chemistry*, 184: 37-45.
- [127] Mariod, A., & Fadul, H. (2013). "Review: Gelatin, Source, Extraction and Industrial Applications", *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 12(2): 135-147.
- [128] Echave, M. C., Sanchez, P., Pedraz, J. L., & Orive, G. (2017). "Progress of gelatin-based 3D approaches for bone regeneration", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 42: 63-74.
- [129] Zhang, Y., Zhao, Q., Wang, H., Jianga, X., & Cha, R. (2017). "Preparation of green and gelatin-free nanocrystalline cellulose capsules", *Carbohydrate Polymers*, 164: 358-363.
- [130] Yapıcı, E. (2019). Pirinç Kabuğu Silikasından Magnezyum ve Alüminyum-Potasyum Katkılı Silika Aerojellerin Üretimi, Karakterizasyonu, Optimizasyonu ve Gıda Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [131] Song, S., Cho, H.-B., & Taik Kim, H. (2018). "Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61: 281-287.
- [132] Terzioğlu, P. (2015). Buğday Kabuğu Biyosilikasından Nanogözenekli Silika Malzeme Üretimi ve Sulu Çözeltilerden Kurşun Gideriminde Kullanılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [133] Radha, M. A. (2008). Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [134] Mosafa, L., Moghadam, M., & Shahedi, M. (2013). "Papain enzyme supported on magnetic nanoparticles: Preparation, characterization and application in the fruit juice clarification", *Chinese Journal of Catalysis*, 34(10): 1897-1904.
- [135] Sojitra, U., Nadar, S., & Rathod, V. (2016). "A magnetic tri-enzyme nanobiocatalyst for fruit juice clarification", *Food Chemistry*, 213: 296-305.
- [136] Abdullah, A., Sulaiman, N., Aroua, M., & Mohd Noor, M. (2007). "Response surface optimization of conditions for clarification of carambola fruit juice using a commercial enzyme", *Journal of Food Engineering*, 81: 65-71.
- [137] Cerreti, M., Liburdi, K., Benucci, I., Spinelli, S., Lombardelli, C., & Esti, M. (2017). "Optimization of pectinase and protease clarification treatment of pomegranate juice", *LWT - Food Science and Technology*, 82: 58-65.
- [138] Sin, H., Yusof, S., Sheikh Abdul Hamid, N., & Rahman, R. (2006). "Optimization of enzymatic clarification of sapodilla juice using response surface methodology", *Journal of Food Engineering*, 73(4): 313-319.
- [139] Canbaş, A., Deryaoğlu, A., & Cabaroğlu, T. (1996). "Ülkemizin Önemli Bazı Üzüm Çeşitlerinden Kabarcıklı Üzüm Suyu Üretimi", *GIDA*, 21(6): 403-413.
- [140] Gülcü, M. (2016). Bazi Üzüm Çeşitlerinin Resveratrol ve Biyoaktif Özelliklerine Ürün İşleme ve Depolamanın Etkisi, Doktora Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [141] Yücel, S., Karakuzu, B., Terzioğlu, P., & Temel, T. (2016). "Influence of Gel Aging Time on the Properties of Various Silica Aerogels Synthesized From Water Glass", *Mater Sci Forum*, 866: 176-180.
- [142] Kamath, S. R., and Proctor, A. (1998). "Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization", *Cereal Chemistry*, 75(4):484-487.
- [143] Waterhouse, A. (2002). Determination of total phenolics. *Current protocols in food analytical chemistry*.
- [144] Fuleki, T. (1969). "The anthocyanins of strawberry, rhubarb, radish and onion. *Journal of Food Science*", 34: 365-369.

- [145] Francis, F. J. (1985). "Blueberries as a colorant ingredient in food products. *Journal of Food Science*", 50: 754–756.
- [146] Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Anthocyanins. Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy. R. Wrolstad, & S. J. Schwartz içinde, *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (s. 1-13). New York: John Wiley & Sons.
- [147] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., and Kim, H. T., (2010). "Influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure", *Korean J. Chem. Eng*, 27(4): 1301-1309.
- [148] Omranpour, H., and Motahari, S., (2013). "Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379: 7-11.
- [149] Feng, Q., Chen, K., Ma, D., Lin, H., Liu, Z., Qin, S., and Luo, Y., (2018). "Synthesis of high specific surface area silica aerogel from rice husk ash via ambient pressure drying", *Colloids and Surfaces A*, 539: 399-406.
- [150] Köksoy, O. (2001). *Taguchi ve Cevap Yüzeyi Felsefelerinin Birleştirilmesi: Problem ve Çözüm Teknikleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- [151]. Rouquerol, F., Rouquerol, J., and Sing, K., (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications*, 2nd ed., San Diego: Academic Press.
- [152] Taştan, Ö. ve Baysal, T. (2015). "Clarification of pomegranate juice with chitosan: Changes on quality characteristics during storage", *Food Chemistry*, 180: 211-218.
- [153] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B., & Guha, A. (2004). "Clarification of fruit juice with chitosan", *Process Biochemistry*, 39(12): 2229-2232.
- [154] Martín-Diana, A., Rico, D., Barat, J., & Barry-Ryan, C. (2009). "Orange juices enriched with chitosan: Optimisation for extending the shelf-life", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(4): 590-600.

- [155] Benli Tüfekci, H., & Fenercioğlu, H. (2010). "Türkiye'de Üretilen Bazı Ticari Meyve Sularının Kimyasal Özellikler Açısından Gıda Mevzuatına Uygunluğu", *Akademik Gıda*, 8(2): 11-17.
- [156] Özkan, M (2014). Çilek ve nar sularının sıcak durultma yöntemiyle durultulması, BAP PROJESİ, Ankara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü, Ankara.
- [157] Alighourchi, H., Barzegar, M., and Abbasi, S. (2008). "Anthocyanins characterization of 15 Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties and their variation after cold storage and pasteurization", *European Food Research and Technology*, 227(3):881-887.
- [158] Özkan, M (2005). Berrak Siyah Havuç Suyu Konsantresi Üretimi ve Antosiyaninlerin Isıl Stabilitesi, BAP PROJESİ, Ankara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü, Ankara.
- [159] Çapanoğlu Güven, E., Toydemir Otkun, G., & Boyacıoğlu, D. (2010). "Flavonoidlerin Biyoyararlılığını Etkileyen Faktörler", *GIDA*, 35(5): 387-394.
- [160] Cevallos-Casals, B. A., and Cisneros-Zevallos, L. (2004). "Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants", *Food Chemistry* 86: 69-77.
- [161] Cavalcanti, R. N., Santos, D. T., Meireles, M. A. A. (2011). "Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems—An overview", *Food Research International*, 44: 499-509.
- [162] Cao, X., Zhang, Y., Zhang, F., Wang, Y., Yi, J., and Liao, X. (2011). "Effects of high hydrostatic pressure on enzymes, phenolic compounds, anthocyanins, polymeric color and color of strawberry pulps", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 877-885.



## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

İletişim Bilgisi: ilkayturhan@gmail.com

### Makaleler

Turhan - Kara I., Yücel S., Arıcı M. (2020). Optimization Aging Parameters of Mg Silica Aerogel Using Box-Behnken Approach. Journal of Nano Research (62), 31-46.

### Konferans Bildirileri

Turhan - Kara I., Yücel S. (2020). "Effect of Aging Time and Temperature on Surface Properties of Metal Doped Silica Aerogel," *International Conference on Aerogels for Biomedical and Environmental Applications (AERoGELS COST ACTION)*.

### Projeler

Ytü Doktora Projesi; İçecek Endüstrisinde Safsızlıkların Giderilmesi için Yeni Nano Silika Filtre Malzemelerin Performanslarının İncelenmesi, Sevil YÜCEL, FDK-2017-3139, 2017-Devam ediyor.