



Investigation of the effects of ultrasonic bath application on the characteristic properties of biodiesel obtained from hazelnut oil

Fadime Şimşek*

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Atatürk University, 25030, Yakutiye, Erzurum, Türkiye

Highlights:

- Ultrasonication of biodiesel after transesterification.
- Detection of changes in the properties of biodiesel samples.
- Investigation of the effect of exposure time to ultrasonication on the properties of biodiesel by FTIR analysis.

Keywords:

- Biodiesel
- Hazelnut oil
- Ultrasonic bath
- Transesterification
- Sustainable energy

Article Info:

Research Article

Received: 05.01.2023

Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1230079

Acknowledgement:

This study was supported by Kastamonu University Scientific Research Coordination Office within the scope of project number KÜBAP01_2015-28. The authors would like to thank Dr. Lecturer Member Nuray EMİN, MSc Chemical Engineer Atike Özcan, MSc Bioengineer Havva Yazır and Ant Teknik Laboratory Devices Company for their support to the density measurement studies.

Correspondence:

Author: Fadime Şimşek

e-mail:

fadimesimsek@atauni.edu.tr

phone: +90 442 231 4843

Graphical/Tabular Abstract

Figure A shows from the FTIR spectra that the transesterification process did not occur with complete conversion in the biodiesel sample obtained from hazelnut oil. It was determined that keeping the F0 (Not ultrasonically treated) samples in the 80 Hz sonication bath for 1, 2, and 3 hours caused different changes in the structure of the biodiesel. Namely, while similar results were obtained with sonication for 1 and 2 hours, it was determined that the 3-hour sonication process essentially reversed these changes and brought the properties closer to F0. Primary alcohol and free fatty acid peaks observed in F0 and F3 (180 minutes ultrasonically) treated were not observed in F1 (60 minutes ultrasonically treated) and F2 (120 minutes ultrasonically treated) samples. It has been determined that applying sonication for 1 to 2 hours after obtaining biodiesel increases the reaction of glyceride, free fatty acid, and methyl alcohol structures that have completed their conversion in the medium and increased their conversion to methyl esters. It is seen in the F3 samples that with the prolonged sonication time, the rate of back reaction increases in these reactions and decomposes into re-entrants.

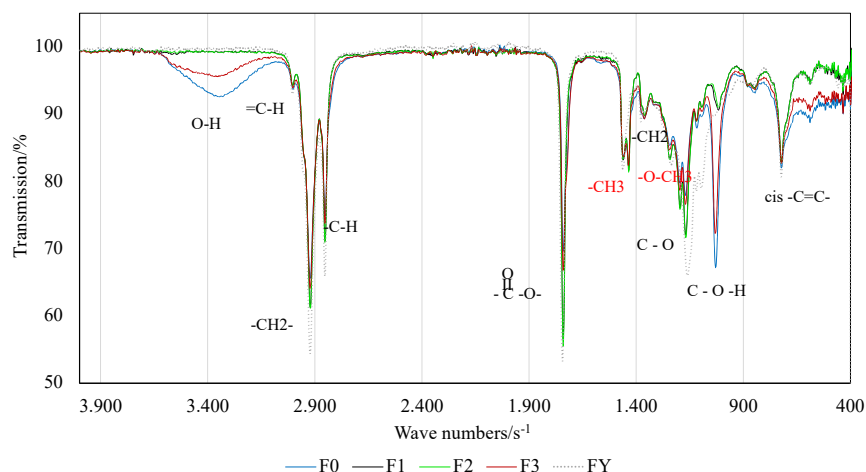


Figure A. Analysis of FTIR spectra of biodiesel samples produced from hazelnut oil
Biodiesel-specific peaks are shown in green, glycerol and vegetable oil-specific peaks in blue, and sonication-related peaks in red.

Purpose: After forming methyl esters of triacylglycerol with NaOH catalysis, various chemical and physical analyses investigated the changes in the chemical structure of biodiesel caused by using an ultrasonic bath.

Theory and Methods: Biodiesel was produced using hazelnut oil using the traditional method, and the ultrasonication method was tried to approximate the physical properties of biodiesel to natural diesel. Considering the properties of ultrasonic sound waves, a different application from the literature has been carried out.

Results: According to the FTIR results, Sonication of the samples after biodiesel production by transesterification process promoted the formation of fatty acid methyl esters by promoting the reaction of glyceride and methyl alcohol species that did not react in the medium at short-term exposure (1 and 2 hours). It was determined that the reactivity rate increased at sonication exposure over 2 hours.

Conclusion: The ultrasonication applied method resulted in the formation of shorter chain fatty acid-methyl esters with high efficiency and showed that it has fast and high application potential since it does not involve the removal of chemicals.



Fındık yağından elde edilen biyodizelin karakteristik özelliklerine ultrasonik banyo uygulamasının etkilerinin araştırılması

Fadime Şimşek*

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 25030, Yakutiye, Erzurum, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Transesterifikasyon sonrası biyodizelin ultrasonikasyona maruz bırakılması
- Biyodizel numunelerinin özelliklerindeki değişikliklerin tespiti
- Ultrasonikasyona maruziyet süresinin, biyodizelin özellikleri üzerine etkisinin FTIR analizi ile araştırılması.

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 05.01.2023

Kabul: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1230079

Anahtar Kelimeler:

Biyodizel
fındık yağı
ultrasonik banyo
transesterifikasyon
sürdürülebilir enerji

ÖZ

Bu çalışmada bitkisel kökenli fındık yağına baz katalizle transesterifikasyon işlemi uygulanarak, gliserinle biyodizelin ayrışması sağlanmıştır. Çalışmada üretilen biyodizele, saflaştırılmak ve reaksiyon verimini artırmak amacıyla ultrasonik banyo muamelesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyodizel numunelerine farklı sürelerde ultrasonikasyon uygulanarak, biyodizelin yapısında meydana gelen kimyasal değişikliklerin, fiziksel özelliklere etkisi araştırılmıştır. Öncelikle, serbest yağ asitliği tespit edildikten sonra rafine fındık yağı, NaOH katalizöründe 55°C'de metil alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Akabinde, biyodizel örneklerine belirli sürelerde ultrasonik banyo işlemi uygulanarak biyodizelin yapısına ve karakteristik özelliklerine etkisi test edilmiştir. Sonuç olarak, ultrasonik banyo işlemi görmüş fındık yağı biyodizel numunelerinin FTIR analizleri, sonikasyon uygulama süresinin transesterifikasyonu doğrudan etkilediğini göstermiş, düşük uygulama sürelerinde reaksiyon verimi artarken yüksek uygulama sürelerinden biyodizel veriminin düştüğü belirlenmiştir. Bu yöntem, biyodizel eldesinde en önemli sorun olan uzun yağ zincirlerinin kısaltılmasında kimyasal yöntemler kadar iyi bir etki göstermiştir. Yöntemin yüksek verim ile daha kısa zincirli yağ asidi-metil esterlerinin oluşumunu sağladığı ve yardımcı kimyasalların uzaklaştırılması adını içermemesi nedeniyle hızlı ve yüksek uygulama potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

Investigation of the effects of ultrasonic bath application on the characteristic properties of biodiesel obtained from hazelnut oil

H I G H L I G H T S

- Ultrasonication of biodiesel after transesterification
- Detection of changes in the properties of biodiesel samples
- Investigation of the effect of exposure time to ultrasonication on the properties of biodiesel by FTIR analysis

Article Info

Research Article

Received: 05.01.2023

Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1230079

Keywords:

Biodiesel
hazelnut oil
ultrasonic bath
transesterification
sustainable energy

ABSTRACT

This study synthesized plant-based biodiesel by applying a base-catalyzed transesterification process to hazelnut oil with high unsaturated fatty acid content. Ultrasonic bath treatment was carried out to purify the study's biodiesel and increase the reaction efficiency. The effects of chemical changes in the structure of biodiesel on physical properties were investigated by applying ultrasonication to the obtained biodiesel samples at different times. First, after the free fatty acidity was determined, a refined hazelnut oil transesterification reaction was carried out with methyl alcohol at 55°C under NaOH catalysis. Afterward, ultrasonic bathing was applied to biodiesel samples for specific periods, and its effect on the structure and characteristics of biodiesel was tested. As a result, FTIR analyses of ultrasonically treated hazelnut oil biodiesel samples showed that sonication application time directly affected transesterification; it was determined that while reaction efficiency increased at low application times, biodiesel yield decreased at higher application times. This method showed as good an effect as chemical methods in shortening the long oil chains, which is the most critical problem in biodiesel production. It has been seen that the process has a fast and high application potential because it provides the formation of shorter-chain fatty acids and fatty acid methyl esters with high efficiency and does not include the removal of auxiliary chemicals.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *fadimesimsek@atauni.edu.tr / Tel: +90 442 231 4843

1. Giriş (Introduction)

Dünya nüfusuyla birlikte enerji ihtiyacının hızla artması sonucu, insanoğlu fosil enerji kaynaklarına alternatif yeni enerji kaynaklarına yönelmektedir. Özellikle fosil enerji rezervlerinin hızla azalıyor olması ve çevre sağlığı bakımından sürdürülemez olması gibi temel sebeplerle, sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar artarak devam etmektedir [1]. Bu bağlamda dünyada, petrole dayalı olmayan sürdürülebilir alternatif kaynaklardan enerji ihtiyacının karşılanması üzerine çok sayıda çalışma yürütülmektedir. Akaryakıt sektörü için alternatif enerjinin temin edilebileceği en önemli kaynaklardan biri ise sürdürülebilir kaynaklardan biyodizel üretimidir. Genel olarak biyodizel, yağların mono-alkoller ile verdiği transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen yağ asidi-metil esteri karışımları için kullanılan bir terimdir. Biyodizel üretimde kullanılan yağlar, hayvansal yağlardan, geri dönüştürülmüş atık yağlardan, yenilebilir (kanola yağı, keten tohumu yağı, aspir yağı, zeytinyağı, palmye yağı, ay çiçek yağı, soya yağı vb.) ve yenilemez bitkisel yağlardan elde edilebilir [2, 3].

Biyodizel petrol kaynaklı motorine göre kükürt ve karbon salımı açısından çevreci bir yakıt olmakla birlikte, performans olarak yetersiz kalabilmektedir. Biyodizelin B100 (%100 biyodizel içeren yakıt) şeklinde saf olarak kullanılabilirdiği gibi dizel yakıtı örneğin B5, B20, B50 (sırasıyla %5, %20, %50 biyodizel, %95, %80, %50 dizel yakıt) gibi değişik oranlarda karıştırılmasıyla da kullanılabilirdiği bilinmektedir [4]. 2015 yılı verilerine göre benzine %3 etanol, motorine ise %2 biyodizel yakıt karıştırılması zorunluluğu mevcuttur [5]. Ardından 2017 yılında yayımlanan mevzuata göre ithal edilen ve kara tankeri dolum üniteleri hariç rafinericiden temin edilen petrol dizeli toplamına, en az %0,5 (v/v) oranında bitkisel atık yağlardan, yerli tarım ürünlerinden, vb. kaynaklardan üretilmiş biyodizelin karıştırılması zorunlu tutulmuştur [6]. 2022 yılında yayımlanan tbbliğ değişikliği ile ise benzine %3 (v/v) oranındaki etanol harmanlama yükümlülüğünün, %2 (v/v) olarak uygulanacağı şeklinde düzenleme getirilmiştir [7]. Bu sayede cari açığa sebebiyet veren petrol bağımlılığı sorununu azaltıcı bir tedbir uygulamaya konulmuştur [5]. Cari açık bakımından bitkisel kaynaklı enerjinin ülkemiz refahı için çok önemli bir ekonomik kaynak oluşturacağı muhakkak olup, kullanımının mutlak surette artırılması ve bu konuyla ilgili Ar-Ge çalışmalarının desteklenmesi önem arz etmektedir.

Literatürde bitkisel kaynaklı yağlardan elde edilen biyodizel çalışmalarına ilişkin yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Singh vd. yaptığı çalışmada, 52 çeşit hammadde kullanarak elde edilen biyodizellerin ve 31 ham yağın kimyasal bileşimi ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, farklı yağ asidi metil esterlerine ait yapıların, farklı davranış göstermesi nedeniyle yağ asidi metil esterlerinin optimum bileşimini elde edecek mükemmel bir yaklaşım geliştirmenin mümkün olmadığı belirtilmiştir. Sonuçta biyodizel hammaddesinin seçimine karar verirken performansının yeterliliğine, düşük sıcaklıkta çalışma potansiyeline, stok durumuna ve oksidasyon kararlılığına dikkat edilmesi gerektiği ifade edilmiştir [8]. Yaşar'ın yaptığı çalışmada, aynı transesterifikasyon reaksiyon şartlarında hammaddesi soya fasulyesi, ayçiçeği, mısır, pamuk tohumu, kanola, zeytin, aspir, fındık, kolza tohumu ve algler olan on farklı bitkisel yağdan metil ester biyodizel yakıtı üretilmiştir. Bu yağlardan elde edilen biyodizel yakıtlarının fizikokimyasal özellikleri, asit dağılımları ve bazı kritik yakıt özellikleri biyodizel üretimi için en iyi hammadde tipini belirlemek amacıyla birbirleriyle karşılaştırılmıştır. En yüksek ester içerik değeri alg (%98,7) ve zeytinyağından (%98,6) üretilen biyodizel yakıtları için ölçülmüş ve setan sayılarının da en yüksek değerler, alg biyodizeli için 59 ve zeytinyağı biyodizeli için 58 olacak şekilde tespit edilmiştir. En iyi soğuk akış özellikleri; alg, mısır ve kanola yağları için, filtre tıkanma noktası değerleri ise

sırasıyla -14°C, -13°C ve -13°C olarak elde edilmiştir [2]. Paul vd. yaptığı çalışmada, yenilebilir olmayan üç adet yağın (atık yemeklik yağ, hint yağı ve kauçuk tohumu yağı), bu yağların metil esterlerinin ve metil esterlerinin petrol dizeli ile karışımlarının (hacimce %5, %10 ve %15) fizikokimyasal özellikleri ve reolojik davranışları araştırılmıştır. Metil esterlerin ve petrol dizeli karışımlarının yakıt özelliklerinin, ASTM D6751 biyodizel yakıt standartlarına uygunluğu araştırılmıştır. Numunelerin dinamik viskozitelerinin yağ asidi zincir uzunluğuna, doymamışlığa ve sıcaklığa bağlı olduğu tespit edilmiştir [9]. Süzer vd. yaptığı çalışmada, biyodizelin yüksek viskozitesinin iyileştirilebilmesi amacıyla karbon nanotüp (MWCNT) katkı maddesinin kullanıldığı biyodizel-petrol dizeli karışımı ile çalışan bir dizel motorunda, performans ve emisyon karakteristikleri araştırılmıştır. Maksimum ısı verim, karbon nanotüp katkısının 100 ppm kullanılması durumunda, %39,3 olarak belirlenmiş olup, ayrıca karbonmonoksit, hidrokarbon ve is emisyonlarının azaldığı, NOx emisyonlarının arttığı tespit edilmiştir [10]. Eryılmaz vd. ketencik yağlı tohum bitkisinden ürettikleri B100, B20, B7, B2 oranlarındaki biyodizel-petrol dizeli karışımların yoğunluk, parlama noktası, kinematik viskozite, kalorifik değer, su içeriği, soğuk filtre tıkanma noktası, bakır şerit korozyonu gibi fizikokimyasal özelliklerini TS EN ISO 14214, TS EN ISO 16709, TS EN ISO 590 standartlarına göre incelemişlerdir [11]. Brahma vd. yapmış olduğu çalışmada; reaksiyonun, fizikokimyasal özelliklerin, yağ asidi bileşiminin ve karışık yağlardan elde edilen ürünün, yakıt kalitesinin biyodizel üretimine etkisi araştırılmıştır. Karışım oranının, biyodizelin dönüşümü ve kalitesi üzerinde önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel kalitesinin iyileştirilerek toplam maliyetinin düşürülmesi ve hammadde temini sıkıntısının giderilmesi durumunda, karışık yağ kullanımının biyorafineri sektörünü geliştireceği belirtilmiştir [12]. Alptekin vd. yaptığı çalışmada, atık ve bitkisel yağlardan üretilen (ayçiçek yağı, atık palm yağı, mısırozü yağı, kanola yağı, pamuk yağı, soya yağı) metil esterlerinin bazı yakıt özellikleri tespit edilip, bu değerlerin biyodizel standart değerlerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, yağ asidi esterlerinin üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserinin bazı özellikleri, saf gliserin ile karşılaştırılmıştır. Üretilen yağ asidi-metil esterlerin yoğunlukları ortalama 0,88 g/cm³, viskozitesi ise 3,97-4,34 mm²/s aralığında bulunmuştur. Bununla birlikte, bitkisel ve atık yağlardan elde edilen metil esterlerin yağlara göre viskozitelerinde yaklaşık dokuz kadar kat azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Atık palm yağından üretilen yağ asidi-metil esterinin, diğer yağ asidi metil esterleri arasında en yüksek akma-bulutulma noktasına sahip olduğu görülmüştür [13]. Veza vd. yaptıkları çalışmada, hurma yağından elde edilen biyodizel karışımlarının (B10 ve B20), dizel motor yakıt sisteminin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır [14]. Keskin'in yaptığı çalışmada tek silindri direkt püskürtmeli bir dizel motorda, pamuk yağından elde edilen metil esterleri ile eurodizel yakıtı karışımlarının kullanılmasının motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları üzerinde oluşturduğu etkiler araştırılmıştır. Pamuk yağı metil esterlerinin farklı oranlarda (%10, %20 ve %50) ilave edildiği eurodizel yakıt karışımlarının ısı yayılım oranlarının, saf eurodizelden daha yüksek olduğu ve tutuşma gecikmelerinin de daha uzun olduğu görülmüştür. Eurodizele ilave edilen metil ester karışım oranı arttıkça, özgül yakıt tüketiminin ve ısı verimliliğinin azaldığı tespit edilmiştir [15]. Fırat vd. yaptığı çalışmada, RCCI motorda biyodizel ve dizel karışımı kullanmanın yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerine etkisi araştırılmıştır. Hacimsel olarak B20 (%20 biyodizel ve %80 dizel) yakıt karışımı kullanılan deneylerde, düşük yüklerde çalışırken NOx emisyonunda azalış olduğu, motor yükünün artmasına bağlı olarak ise artış olduğu gözlenmiştir [16]. Sunulan çalışmada yenilebilir bitkisel kökenli yağlar grubuna giren fındık yağı, transesterifikasyon reaksiyonları ile biyodizel üretimi için tercih edilmiştir. Dizel motorlarda kullanılabilen, bitkisel ve hayvansal yağ endüstrilerinden elde edilen

biyodizelin üretim kapasitesi, dünyanın bugünkü ve gelecekteki dizel yakıt ihtiyacını karşılamakta oldukça zorlanmaktadır. Bu nedenle gıda maddelerinden elde edilebilecek biyodizel kaynaklarının da artan dizel yakıt talebini karşılamada devreye alınması gerekliliği söz konusudur. Bu bağlamda fındık yağı, biyodizel üretimi için çok ilgi çekici bir hammadde olarak görülmektedir [17]. Dünyadaki fındık üretim alanları dikkate alındığında, Türkiye'nin dünyadaki fındık ihtiyacını karşılama potansiyeli, hem üretim hem de ihracat anlamında oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Nitekim 2018 verilerine göre, dünya fındık üretiminin %74,48'i Türkiye tarafından karşılanmaktadır [18]. Türkiye, fındık ve fındık yağı piyasasında dünyada ilk sırada yer alacak kadar fazla tarımsal kaynak avantajına sahiptir. Bu nedenle hammadde temininin kolay olması, hasat edilen fındığın belirli bir kısmının (%4-7) rutinde yağ üretiminde kullanılması ve üretilen fındık yağının biyodizel üretimi için diğer bitkisel yağlara kıyasla üstün özellikler taşıması, yürütülen çalışmada fındık yağının tercih edilmesini sağlamıştır.

Ülkemizde ve dünyada ciddi manada gıda güvenliği konusu tartışılmaktadır. Gıdanın korunması hususu ile alternatif enerji kaynaklarının temini açısından fındık yağının biyodizel üretimine ayrılmayacağı hakkında irdelemeler incelenmiştir. Yenilebilir bitkisel yağlar grubuna giren fındık yağından elde edilen biyodizelin, sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle biyodizel üretimi için fındık yağının göz ardı edilemeyecek bir kaynak olduğu sonucuna varılmaktadır. Fındık biyodizelinin üstün özellikleri arasında, yapısında kükürt, aromatik hidrokarbonlar ve ham petrol atıkları bulunmaması, setan sayısı ve parlama noktasının yüksek olması, dizel yakıtta göre yağlama özelliğinin daha iyi olması, yoğunluk, akma noktası, ısıl değer ve viskozite değerlerinin petrol dizeli yakıtta yakın olması sayılabilmektedir [19]. Bununla birlikte yüksek oleik asit-linoleik asit oranı da yağın oksidasyon direncini artırmaktadır. Ayrıca fındık yağından geleneksel yöntemlerle biyodizel elde edilmesi üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur [20-21]. Bunlardan Çetin ve Yüksel'in yaptığı çalışmada fındık yağının, yakıtlarda herhangi bir değişiklik ve ön ısıtma olmaksızın performans ve emisyon parametreleri açısından çoğu dizel yakıt çalışması ile karşılaştırıldığında, dizel motorlar için alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği tespit edilmiştir [22]. Xu vd., içerdiği yağ asidi dolayısıyla, termal ve oksidatif stabilitesi kötü ve istenmeyen soğuk akış özelliklerine sahip olan soya yağı yerine, üstün yağ özelliklerine sahip hibrit bir fındık yağını araştırmışlardır. Yağ asidi bileşimini ve diğer bazı önemli özelliklerini araştırdıkları hibrit fındık yağının (*Corylus sp. L.*) 25 farklı örneğinin, yağ asidi profillerini gaz kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda incelenen hibrit fındık yağının oleokimyasallar için potansiyel bir hammadde olduğunu bildirmişlerdir [23]. Gümüş'ün yaptığı çalışmada, bir dizel motorda alternatif yakıt olarak kullanılmak üzere menşei Türkiye olan bir fındık (*Corylus avellana L.*) yağından metil ester elde edilmiştir. Transesterifikasyon işlemi katalizör olarak potasyum hidroksit kullanılan çalışmada, dizel motorun performans ve emisyonlarını incelemek için, elde edilen biyodizel yakıt ve karışımlarıyla deneysel araştırma yapılmıştır. Sonuçlar, söz konusu biyodizel yakıt ve karışımlarının genel olarak petrol dizeli ile karşılaştırılabilir olduğunu ve fiyatının petrol dizeli yakıttan daha düşük olacağını öngörülmesi belirtilmiştir [24]. Yine Xu vd. yaptığı başka bir çalışmada, transesterifikasyon yoluyla bir alkali katalizör kullanılarak üretilen fındık yağı bazı biyodizelin; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve katalizör konsantrasyonunun biyodizel verimi ve seçilmiş özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Biyodizelin veriminin, 25°C'den 65°C'ye artan sıcaklık ve ağırlıkça %0,1'den %0,7'ye artan katalizör konsantrasyonu ile arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca fındık yağı biyodizelinin ortalama yanma ısı değeri, 40,23 kJ/g olduğunu ve bu değerin dizel yakıtın enerji içeriğinin yaklaşık %88'ini oluşturduğunu belirtmişlerdir [17]. Keven vd. yaptığı çalışmada, ham fındık yağından transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen

fındık yağı etil esterinin, bir dizel motorunda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Fındık yağı etil esterlerinin viskozitesinin çok düşük olması nedeniyle saf olarak kullanılması yerine, motorin ile hacimsel olarak %50 oranında karıştırılarak kullanılması durumunda, fındık yağı etil esterinin ısıl değerinin dizel yakıtta göre daha yüksek olması nedeniyle, motor performans değerlerinde dizel yakıtta göre iyileşme sağlandığı görülmüştür. Fakat NO_x emisyonun da artış olduğu tespit edilmiştir [25]. Eliçin vd., dört zamanlı bir dizel motorda yakıt olarak, belirli oranlarda fındık yağı/petrol dizeli karışımlarını ve transesterifikasyon yöntemi ile üretilen fındık yağı etil ve metil esterlerini kullanmıştır. Gücün, özgül ve saatlik yakıt tüketimlerinin parametre olarak incelendiği çalışmada, fındık yağı alkil esterlerinin petrol dizeli yakıtta benzer bulgular ortaya koyduğunu belirtmişlerdir. Sonuçta üretim fazlası ham fındık yağlarının, saf olarak üretilen metil esterlerinin petrol dizeline alternatif yakıt olarak dizel motorlarda kısa süreli kullanılabilirliğini önermişlerdir. Ayrıca fındık yağı kullanıldığında NO_x emisyonlarının önemli oranda azaldığı, yağ asidi metil esterlerinin kullanılması durumunda ise ham fındık yağlarına oranla NO_x emisyonlarının kısmen arttığını tespit etmişlerdir [26]. Bilgin vd. yapmış olduğu çalışmada, fındık yağı metil esterinin bazı yakıt özellikleri üzerine, çeşitli transesterifikasyon parametrelerini (katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile molar metil alkol/yağ oranı) etkileri parametrik olarak değiştirilerek incelenmiştir. Sonuçta minimum viskozite değerinin 50°C sıcakta, 60 dakika reaksiyon süresinde %1 NaOH katalizör kullanımı ve 9:1 molar metil alkol/yağ oranında sağlandığı tespit edilmiştir [27]. İcingür vd., fındık yağı metil esterini dizel motorda yakıt olarak kullandıkları bir çalışmada; fındığın ortalama %62,7 oranında yağ içerdiğini, %83 oranında yüksek oleik asit içeren bir kimyasal yapıya sahip olduğunu ve bu kimyasal yapısı bakımından biyodizel üretimi için en uygun yağların başında geldiğini belirtmişlerdir. Petrol dizeli yakıtta göre daha pahalı olan fındık yağı metil esterinin, ısıl değerinin dizel yakıttan daha düşük ve karbonmonoksit emisyonunun, duman koyuluğunun, NO_x oluşumunun dizel yakıtta göre sırasıyla ortalama %24,67, %61,80, %1,44 oranında daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yakıt olarak dizel yakıt yerine, fındık yağı metil esteri kullanılması durumunda, özgül yakıt tüketiminde ortalama %11,58 oranında bir artış olduğunu belirtmişlerdir [28].

Sonuç olarak fındık biyodizeli ile ilgili yapılan literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler ve fındık yağının yukarıda belirtilen avantajlı özellikleri nedeniyle, hammaddesi gıda dışı olan bitkisel yağlar yerine, fındık yağının motor performans katkısının daha fazla olacağı öngörülmüştür. Ayrıca biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal kökenli yağların çoğu yenilebilir niteliktedir. Biyodizel üretimi için fındık yağının tercih edilmesinin öncelikli sebebi, yüksek yağ içeriği (%50-73 aralığında) olup, bunun da önemli bir kısmının biyodizel üretiminde tercih edilen doymamış yağ asitlerinden (~%80 oleik asit, ~%12 linoleik vd) oluşmasıdır [3, 29]. Çoklu doymamış bağ içeren linoleik asite göre tekli doymamış bağa sahip oleik asiti yüksek oranda içermesi oksidasyona karşı dirençli olmasını da sağlamaktadır [30]. Bu durumda oleik asitçe zengin olan fındık yağından üretilen biodizel için yapılan araştırmaların önemini ortaya koymaktadır. Türkiye'de fındık yağı üretimi toplam fındık ürünleri arasında %4-7'lik [29] paya sahip olup, halk arasında diğer bitkisel yağlar kadar tercih edilmemektedir [31]. Biyodizel üretim prosesi pahalı bir proses olup bu konuda en büyük pay yağlı tohumların maliyetidir. Maliyeteki artış yan ürün olarak elde edilen katma değeri yüksek gliserolün ve atık küspenin değerlendirilmesi ile önemli ölçüde geri kazanım sağlar. Söz konusu çalışma proje kapsamında (KÜBAP-2015-28) gerçekleştirilmiş olup, literatürde diğer yağlı tohumlar kadar kullanımı tercih edilmemiş olan ancak, yüksek yağ içeriğindeki (~%62) başta oleik asit olmak üzere yüksek oranda doymamış yağ asitlerini içermesi ve diğer sıvı yağlar içerisinde oksitlenmeye karşı en dirençli yağ olması [3, 29] nedeni ile

iyi bir biyodizel ham maddesi olabilecek fındık yağı tercih edilmiştir. Çalışmada biyodizel üretimindeki veriminin, elde edilen biyodizelin saflaştırılması ve ürünün özellikleri üzerine sonikasyon uygulamasının etkinliğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ultrasonik ses dalgalarının kullanımı ile fındık yağı biyodizelinin özelliklerinin geliştirilmesi ve biyodizelin özelliklerini etkileyen yağ asidi metil esterlerinin zincir uzunluklarının kısaltılması amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Literatürde ultrasonik banyo destekli biyodizel üretimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur [32-36]. Kentish vd. tarafından yapılan çalışmada, alkali transesterifikasyon yoluyla biyodizel üretimi için kolza tohumları kullanılmıştır. Doğrudan ve konvansiyonel transesterifikasyon sırasında doğrudan sonikasyonun (24 kHz) etkisi, harici ısıtma kullanılmadan incelenmiş ve mekanik karıştırma (600 rpm, 60°C) ile karşılaştırılmıştır. Kolza tohumu yağı metanoliz işleminin, doğrudan sonikasyon ve mekanik karıştırma yoluyla yapılan kinetik çalışması, reaksiyon hız sabitinin belirli koşullar altında karıştırma yönteminden etkilenmediğini göstermiştir. Kolza tohumu biyodizelinin belirlenen özelliklerinin, TS EN 14214 Avrupa Standardı'na uygun olduğu görülmüştür. Kısaca kolza tohumunun hem geleneksel hem de yerinde transesterifikasyonunda harici bir ısıtma olmadan ultrasonikasyon kullanımının, mekanik karıştırma ile karşılaştırıldığında, işlem hızını arttırdığı görülmüştür. Böylece ultrasonikasyon kullanarak doğrudan transesterifikasyon ile daha düşük miktarda metanol kullanarak (mekanik karıştırmaya kıyasla) daha kısa sürede ekstrakte edilmiş metil esterlerinden son derece yüksek bir verim elde edilmiştir [37]. Martinez-Guerra vd. tarafından algerden biyodizel üretiminde mikrodalga ve ultrasonik etkilerinin karşılaştırmalı olarak ele alındığı bir çalışma yürütmüştür. Çalışma sonucunda iki aşamalı bir ekstraksiyon ve transesterifikasyon yöntemini izleyen geleneksel tezgah üstü Bligh ve Dyer yöntemine göre, yağ asidi etil esteri (FAEE) verimleri ve dönüşümlerinin mikrodalga ve ultrasonik etkilerinin sırasıyla %13,9 ve %78,1 daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Tek kapla dönüştürme işlemlerinde reaksiyon ürünlerinin kayıpları ortadan kaldırıldığından, ekstraktif-transesterifikasyonda verim ve dönüşüm oranlarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle mikrodalga ve ultrasonik işlemlerinin kimyasal, enerji ve ekonomik açıdan tasarruf sağlayacağı belirtilmiştir [38]. Xu ve Hanna' nın yaptığı çalışmada fındık yağı bazlı biyodizelin (25°C'de 8,82 cP şartlarında), ticari soya bazlı biyodizelden (25°C'de 7,92 cP şartlarında) ortalama viskozitesinin biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Fındık yağı biyodizelinin yağ asidi bileşiminin doğal yağ ile aynı olduğu ve biyodizel üretimi için mükemmel bir hammadde olduğu belirtilmiştir [17].

Bir sıvının ultrasonik işleme maruz bırakılması sonucunda oluşan ultrasonik kavitasyon, etkili bir karıştırma sağlayarak sıvı-sıvı (alkol-yağ) kütle transferini iyileştirme şeklinde transesterifikasyona fayda sağlar. Bu sayede düşük sıcaklıklarda bile transesterifikasyon reaksiyonunu başlatmak için gerekli aktivasyon enerjisi sağlanarak, reaksiyon verimi ve hızı artırılır, dolayısıyla reaksiyon süresi de kısalmır [39-41]. Transesterifikasyon işleminin ultrasonik banyoda gerçekleştirildiği başka çalışmalarda ise bu yöntemin, hem daha basit olduğu hem de geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında daha az enerji tüketimine yol açması nedeniyle, gelecek vadeden bir üretim yöntemi olduğu belirtilmektedir [42, 43]. Gholami vd. tarafından yapılan çalışmada, kanola yağından ultrasonik kavitasyon yoluyla biyodizel üretiminin tekno-ekonomik açıdan değerlendirilmesi yapılmıştır. Geleneksel işleme biyodizel elde edilen yöntemle karşılaştırıldığında, ultrasonik sistem kullanımı ürün maliyetlerini %5,2 oranında düşürmüştür. Ultrasonik kavitasyon hem tüketilen enerjide hem de atıkların üretiminde anlamlı bir azalma sağlamıştır. Ultrasonik kavitasyon kullanıldığında, toplam enerji tüketimi %6,9 oranında azalmıştır. Ultrason destekli biyodizel üretiminde açığa çıkan atık miktarının, mekanik karıştırma işlemiyle açığa çıkan atık

miktarının beşte biri kadar olduğu belirtilmiştir [44]. Saatlerce sürebilen ve yavaş bir reaksiyon olarak tanımlanan transesterifikasyon işlemini kısaltmak, biyodizel üretimini arttırmak ve sürdürülebilir kılmak için yapılan çalışmalar önem arz etmektedir. Bu nedenle yürütülen çalışmada dizel yakıtı göre yağlama özelliği iyi olan, bununla birlikte viskozite, yoğunluk ve ısıl değer gibi fiziksel özellikleri dizel yakıtı oldukça yakın değerlerdeki fındık yağı kullanılarak, literatürden farklı olarak biyodizel üretildikten sonra, biyodizelin fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk vb.) doğal motorine yaklaştırılması için ultrasonikasyon işlemi uygulanmış ve fındık biyodizeli üzerine etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda, ultrasonik su banyosundaki ses dalgalarının özellikleri dikkate alınarak, literatürden farklı olarak ultrasonik banyo uygulaması biyodizelin transesterifikasyon reaksiyonunda kullanmak yerine, geleneksel yöntemle elde edilen biyodizele farklı maruziyet sürelerinde uygulanmış ve biyodizelin karakteristik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, NaOH katalizöründe triağılgiserolün metil esterleri oluşturulduktan sonra, ultrasonik banyo kullanımının biyodizelin kimyasal yapısında meydana getirdiği değişiklikler FTIR analizi ile incelenmiştir. Ayrıca, ultrasonik banyo muamelesi sonucunda yapısında oluşan değişikliklerin biyodizelin viskozite, yoğunluk, parlama noktası gibi fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Fındık yağı piyasadan, gerekli olan kimyasallar analitik saflıkta Sigma, ABD'den temin edilerek kullanılmıştır. Öncelikle biyodizel üretim prosesinde sabunlaşmayı arttırıcı etki göstermesi nedeniyle istenmeyen bir bileşen olan serbest yağ asidi miktarı, etil alkolde hazırlanan 0,1 N KOH ile titre edilerek yüzde oleik asit cinsinden Eş. 1 ile tespit edilmiştir. Harcanan her mililitre 0,1 N KOH, 0,028 g oleik aside eş değerdir. (Eş. 1)

$$(Oleik\ asit\ cinsinden)\ \%Serbest\ Yağ\ Asidi = \left[\frac{V}{m} \right] \times 0,028 \times 100 \quad (1)$$

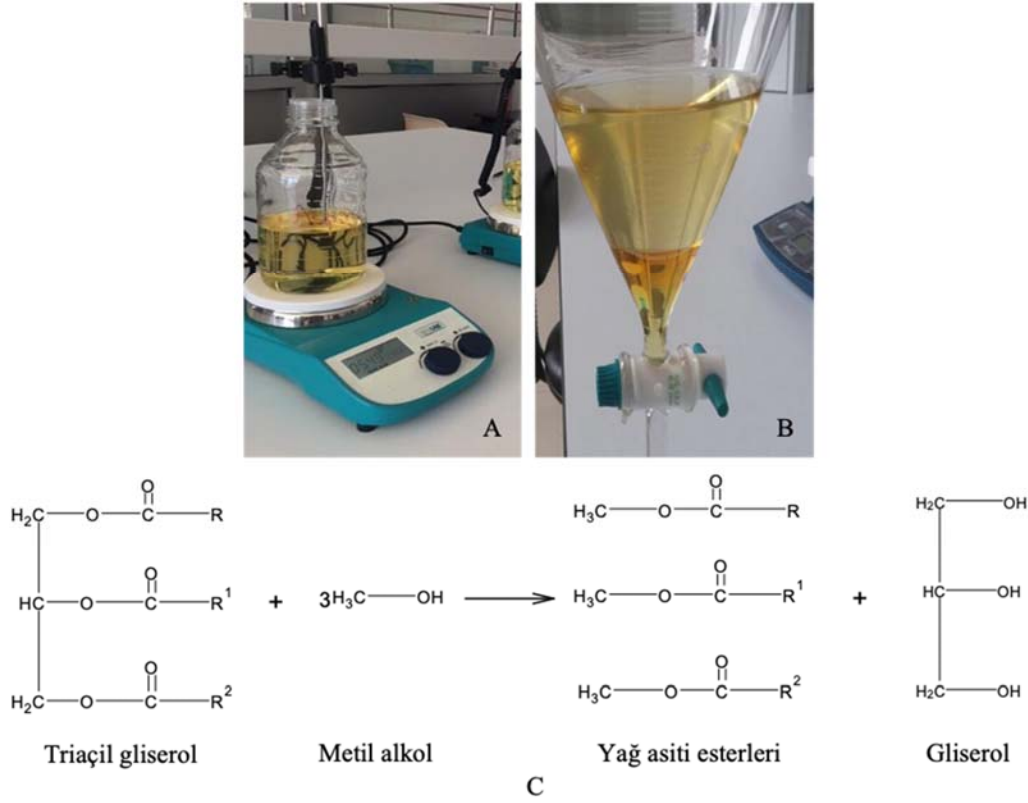
V = Harcanan 0,1 N KOH (etil alkolde) çözeltilisinin hacmi (ml)
m = Örneğin kütlesi (g)

TS EN14104 standardına uygun olarak serbest yağ asidi miktarı %0,33 değeri ile %0,5'i aşmadığından ek işlem uygulanmasına gerek kalmadan biyodizel üretimine geçilmiştir. Elde edilen biyodizel örneklerinin FTIR analiz sonuçlarının incelenmesi sonrasında sonikasyon uygulanmış örneklerin içerdiği serbest yağ asidi miktarları aynı volumetrik analiz metodu ile ölçülmüştür.

2.1. Biyodizel Üretimi (Biodiesel Production)

Biyodizel üretiminde esas, transesterifikasyon işlemi gerçekleşikten sonra bitkisel yağın (veya hayvansal yağın vb.) içerisinde oluşan, yağı kalın ve yapışkan yapan gliserolü esterden ayırmaktır. Böylece yağ daha fazla inceltilebilir, viskozitesinin düşürülmesi sağlanmış olur. Transesterifikasyon için mol kütlesi ve sterik engeli en düşük mono alkol olan metil alkol (CH₃OH) kullanılmıştır. Fındık yağı transesterifikasyon işlemi Şekil 1A, biyodizel-gliserol ayırma işlemi Şekil 1B ve gerçekleşen reaksiyon denklemi Şekil 1C'de verilmiştir.

Transesterifikasyon işlemi üç basamakta gerçekleştirilmiş olup, katalizör olarak kuvvetli bir baz olan NaOH kullanılmıştır. Biyodizel üretimi için literatür ve inkübasyon sürelerini içeren deneysel parametreler denenmiş olup en uygun üretim yöntemi belirlenmiştir (Verinin çokluğu nedeniyle data sunulmamıştır). Tespit edilen optimal yönteme göre öncelikle katalizörün, metil alkol içerisinde, oda sıcaklığında çözünmesi sağlandıktan sonra; 1000 ml fındık yağı, dar ağızlı bir boroksilat cam şişe içerisine konularak 55°C' ye



Şekil 1. Fındık yağına ait transesterifikasyon işlem basamakları: A. Transesterifikasyon işlemi B. Biyodizel-gliserol ayırma işlemi C. Transesterifikasyon reaksiyon denklemi (ChemSketch programı ile yazılmıştır) (Transesterification process steps of hazelnut oil: A. Transesterification process B. Biodiesel-glycerol separation process C. Transesterification reaction equation (Drawn with Chem Sketch program))

ısıtılmıştır. Sıcak yağın içerisine oda sıcaklığında alkol-katalizör karışımı molar olarak 5:1 alkol/yağ oranında kontrollü olarak eklenmiş ve şişenin kapağı kapatılmıştır. Elde edilen karışım manyetik karıştırıcı üzerinde 55°C sabit sıcaklıkta 1 saat süreyle karıştırılarak, reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından ürün olarak elde edilen gliserin ve biyodizel bir ayırma hunisine aktarılmıştır. Yoğunluk farkı nedeniyle gravite etkisi sonucu 2 fazlı bir sisteme ulaşılan kadar beklenmiştir (Şekil 1). Akabinde biyodizel ve gliserin birbirinden ayrılmıştır.

2.2. Sonikasyon İşlemi (Sonication Process)

Sonikasyon işleminin kontrollü olarak gerçekleştirilmesi istenmiştir. Prob tipi homojenizasyon sağlayan sonikatörlerde sonikasyon çok daha yüksek frekanslarda yapılabilen ancak ortamdaki kimyasal yapılara kontrolsüz olarak daha fazla etki etmektedir. Bu nedenle üretilen biyodizel, sonikasyon banyosu kullanılarak işleme tabi tutulmuş ve sonikasyonun etkisini artırabilmek için standart bir sonikasyonlu su banyosu ile elde edilen en yüksek frekans değeri olan 80 Hz uygulama frekansı olarak tercih edilmiştir. 1000 ml fındık yağı biyodizeli, ağzı kapalı cam kaplar içerisine konulduktan sonra, 80 Hz' de %100 güçte ultrasonik ses dalgaları uygulanarak, 60, 120 ve 180 dakikalık farklı maruziyet sürelerinde işleme tabi tutulmuştur (Tablo 1). Sonikasyon işlemi Elmasonic P marka ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır. Elde edilen biyodizel numunelerinin kimyasal yapısındaki değişim Bruker Optics ALPHA model FT-IR spektrometre ile test edilerek karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Sonikasyona tabi tutulan biyodizel numuneleri ve kontrol numunesi (Sonicated biodiesel samples and control sample)

<i>F0</i> : Ultrasonik işlem görmemiş fındık yağı biyodizeli
<i>F1</i> : 60 dakika ultrasonik işlem görmüş fındık yağı biyodizeli
<i>F2</i> : 120 dakika ultrasonik işlem görmüş fındık yağı biyodizeli
<i>F3</i> : 180 dakika ultrasonik işlem görmüş fındık yağı biyodizeli
<i>FY</i> : Fındık Yağı

2.3. Analizler (Analyzes)

ASTM D975 standartlarına göre, daha düşük uçuculuğa sahip damıtılmış gaz yağlarını içerdiği için nispeten daha yüksek yükler ve tek tip hızlı motorlarda kullanımı uygun olduğu için dizel motorlarda yakıt olarak petrol türevi dizel yakıtı esas alınmaktadır. Bundan dolayı biyodizel genelde bu yakıtla karşılaştırılmaktadır [45]. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, dizel ile biyodizel yakıt için oluşturulan ve Türkiye'de geçerli olan Avrupa Birliği dizel yakıt standardı TS EN ISO 590 ve biyodizel için TS EN ISO 14214 standartları dikkate alınmıştır.

Fındık yağından sentezlenen biyodizel numunelerinin serbest yağ asidi miktarı biyodizel üretim deneylerine başlanmadan önce gerçekleştirilmiştir. Fındık yağından sentezlenen biyodizel numunelerinin kimyasal yapıları ve ultrasonikasyon süresine bağlı olarak meydana gelen değişimler, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (Bruker ALPHA ATR-FTIR, Almanya) ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} okuma hızında spektroskopik

olarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Biyodizel numuneleri içerisindeki Na (11)-U (92) aralığındaki element içeriği ve kükürt yüzdesi Spectro Xepos II marka (Almanya) X- ışını floresans spektroskopisi (XRF) cihazı ile tespit edilmiştir. Sonuçlar, dizel içeriği ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve ilgili standartlara uygunluğu belirlenmiştir.

Biyodizel için en önemli özelliklerden biri olan vizkozite tayini testleri, Herzog HVM 472 (ABD) marka, otomatik kinematik viskozite tayin cihazı (ASTM D445, ASTM D446, IP 71, ISO 3104, ISO 3105, GOST 33 standartlarına sahip) ile ölçülmüştür.

Parlama noktası tayini, Tablo 1’de verilen biyodizel numuneleri için TS EN ISO 2719:2016 parlama noktası tayini Pensky-Martens kapalı kap metodu ile Pensky-Martens marka FP93 5G2 model parlama noktası analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

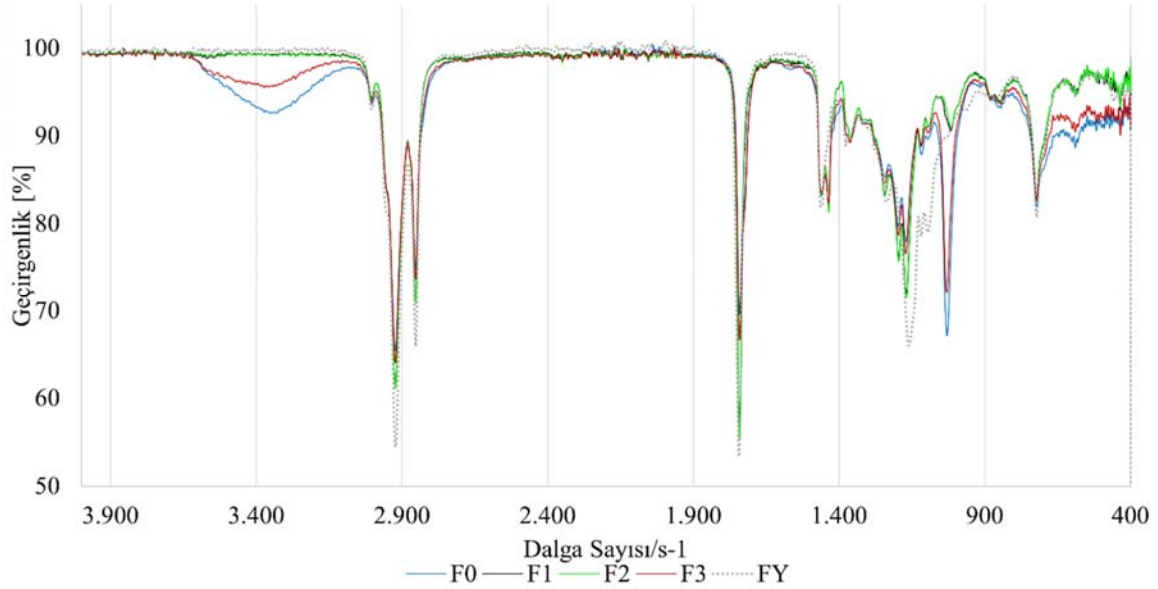
Ultrasonik banyoda işlem görmemiş kontrol grubu ve 60, 120 ve 180 dakika işlem görmüş fındık yağına ait biyodizel numunelerinin yoğunluğu, 15°C’de Kem Kyoto 640B marka otomatik yoğunluk ölçer cihazı ile ölçülmüştür. Yoğunluk değerleri ve API Gravite

değerleri, ilgili standartlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TS EN ISO 590:2013+A1 standartlarına ve EN 23015 deney yöntemine göre dizelin bulutlanma-akma noktası (soğuk filtre tıkanma noktası) analizi Koehler (Almanya) marka cihaz kullanılarak 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. FTIR Analizi Sonuçları (FTIR Analysis Results)

Yapılan ön çalışmada, ultrasonik banyo işlemi görmemiş fındık biyodizeli için elde edilen FT-IR spektrumu incelendiğinde, numuneye ait spesifik pik bölgelerinde kayma gözlemlenmiş olup, pik şiddetlerinde kısmen de olsa artış olduğu dikkat çekmiştir. Ultrasonik banyo işlemi görmemiş biyodizel numunesiyle, farklı maruziyet sürelerinde işlem gören biyodizel numunelerinin, FTIR Analizi karşılaştırmasının yapıldığı bu çalışmada, fındık yağına uygulanan transesterifikasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiği görülmüştür. Biyodizel eldesinden sonra farklı sürelerde uygulanan ultrasonikasyonun, örneklerin kimyasal yapısında değişimlere neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Fındık yağından elde edilen biyodizel numunelerine ait FTIR spektrumları (FTIR spectra of biodiesel samples produced from hazelnut oil)

Tablo 2. FTIR spektrumunda gözlemlenen pikler (Peaks observed in the FTIR spectrum)

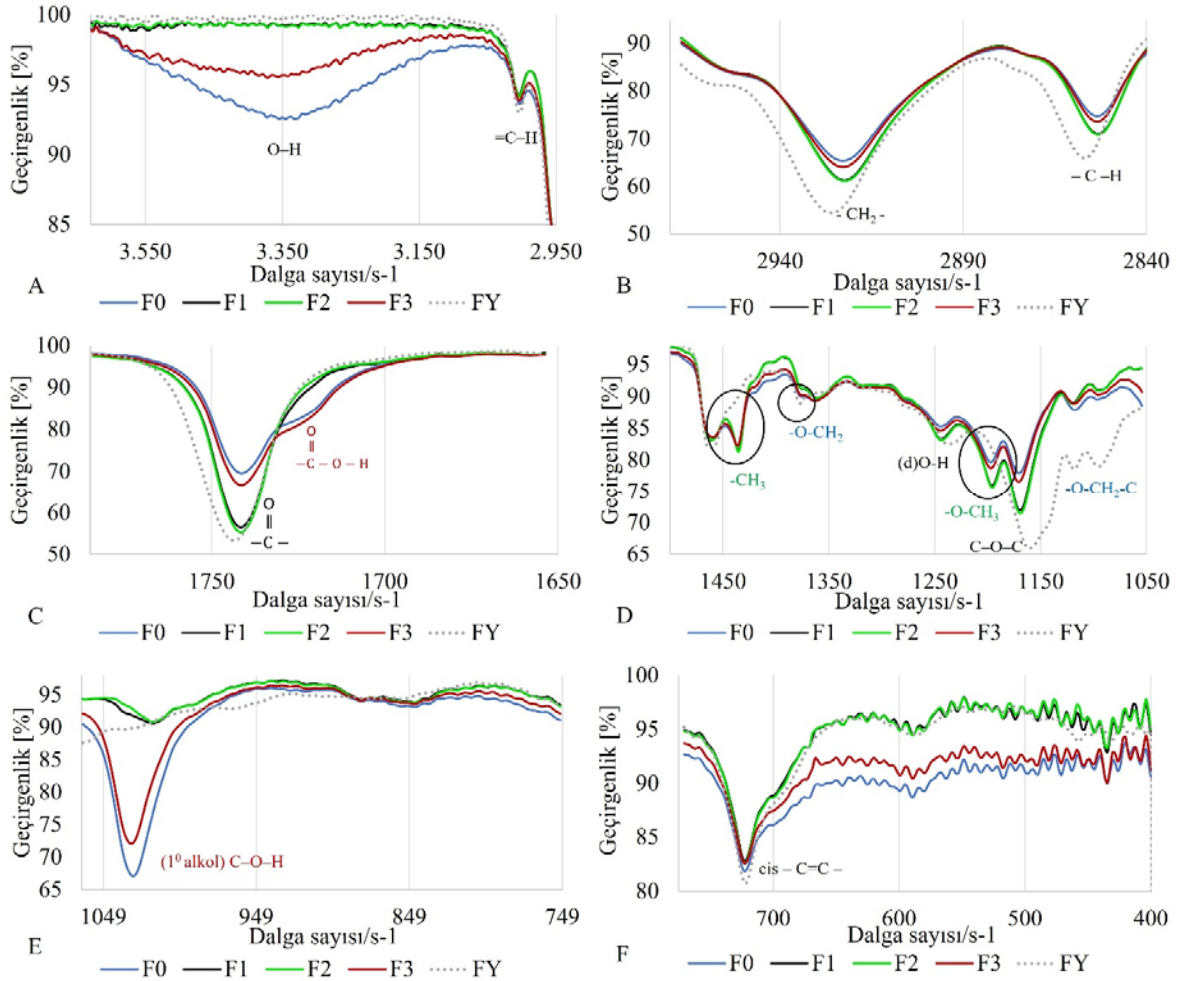
Bant Konumu (cm ⁻¹)	Atanan Bağlar
3600-3200	-OH Gerilmesi
3000-3050	=CH Doymamış bağ esnemesi
2950-2840	Simetrik -CH ₂ gerilmeleri
2950-2840	Asimetrik -CH ₂ , -CH ₃ gerilmeleri
1735-1750	-C(=O)- Doymuş asiklik ester esnemesi
1700-1725	-C(=O)-OH doymamış alifatik karbonil esnemesi
1425-1449	-CH ₃ asimetrik bükülme, <i>biyodizel spesifik</i>
1370-1390	-O-CH ₂ - gliseritler
1230-1250	O-H deformasyonu
1188-1200	-O-CH ₃ gerilme <i>biyodizel spesifik</i>
1170	C-O-C simetrik gerilmesi, C-C gerilmesi
1097-1115	Asimetrik -O-CH ₂ -C
1031	-C-OH (primer alkol)
700-750	Cis -C=C-

Fındık yağından sentezlenen biyodizel numunelerinin genel FTIR spektrumları Şekil 2’te verilmiş olup, detaylı olarak Şekil 3’te incelenmiştir. Genel olarak ultrasonik işlem gören ve görmeyen numunelere ait spesifik pik bölgelerinde kayma gözlemlenmiş olup, pik şiddetlerinde kısmen de olsa farklılıklar dikkat çekmektedir. Ayrıca FTIR analizleri, oluşan yağ asidi-metil esterleri oranının sonikasyon süresi ile değiştiğini göstermiştir. Aynı zamanda zincir yapısının da sonikasyon işlemi sırasında değişime uğradığı tespit edilmiştir. Fındık yağından hazırlanan örneklerin parmak izi bölgelerindeki pik değerlerinde de değişiklik olmamakla birlikte bazı piklerin şiddetinde kısmen değişim gözlemlenmiştir. Gözlemlenen önemli pikler, Tablo-2’de sunulmuştur.

Transesterifikasyon sonunda elde edilen ham biyodizel örneğine ait (F0) FTIR spektrumlarının detaylı incelemesi Şekil 3’te verilmiştir. Şekil 3’te fındık biyodizeline ait spesifik pikler yeşil, gliserol ve bitkisel yağa bağlı spesifik pikler mavi, sonikasyon ile değişime uğrayan pikler kırmızı ile gösterilmiştir. FTIR spektrumunun 3000-3500 cm^{-1} aralığında gözlemlenen O-H gerilmeleri (Şekil 3A) ve 1031 cm^{-1} ’deki primer alkole ait -OH titreşimleri (Şekil 3E) reaksiyon sonunda ortamda reaksiyona girmeden kalan metil alkol moleküllerini göstermektedir. Doymamış yağ asitlerine ait pikler; 3000-3050 cm^{-1} =CH doymamış yağ esnemesi (Şekil 3A) ve 700-750 cm^{-1} ’de görülen

cis C=C (Şekil 3F) alkil zincirlerindeki alken yapılarını göstermektedir. Cis- yapısındaki doymamış zincirler FY’ de daha fazla görülmektedir. Alifatik zincirlere ait simetrik -CH₂ ve asimetrik C-H, -CH₂, -CH₃ gerilmeleri 2950-2840 aralığında (Şekil 3B) tüm örneklerde gözlemlenmiştir [46-48].

Saf fındık yağında (FY) gliserole bağlı olarak artan konsantrasyonları nedeniyle bu pikler daha geniş ve şiddetli görülmüştür. Triaçilgliserollerde 1370-1390 cm^{-1} aralığında gözlemlenen trigliseritlere özgü pik (Şekil 3D), incelenen tüm örneklerde izlenmektedir [46-48]. Ancak bu pik, FY örneğinde şiddetli olarak gözlemlenirken, biyodizel örneklerinde şiddetinde azalma ile birlikte pikte yarıma dikkati çekmektedir. Bu durum, transesterifikasyon reaksiyonuna tamamen giremeyen mono- ve di-gliseritlerden kaynaklandığı kanaati oluşturmaktadır. Gliseritlere özgü 1097-1115 cm^{-1} de gözlemlenen asimetrik -O-CH₂-C ve -CH₂-OH piklerinin (Şekil 3D), biyodizel örneklerinde düşük şiddette gözlemlenmesi bu kanaati desteklemektedir. Mono- ve di-gliseritlere ait piklerin düşük şiddette de olsa, genel olarak biyodizel örneklerinde gözlemlenmesi transesterifikasyon reaksiyonunun %100 dönüşümle tamamlanmadığını göstermektedir. Buna karşın gliserole ait piklerin çok düşük şiddette biyodizel örneklerinde gözlemlenmesi, biyodizelin ortamdaki ayrırma işlemi sırasında, yöntemin hassasiyetinin düşük olmasından



Şekil 3. Fındık yağından elde edilen biyodizel numunelerine ait FTIR spektrumlarının detaylı incelemesi: A. 4000-2950 cm^{-1} B. 2950-2840 cm^{-1} C. 1790-1650 cm^{-1} D. 1495-1045 cm^{-1} E. 1059-749 cm^{-1} F. 770-400 cm^{-1}

(Detailed analysis of FTIR spectra of biodiesel samples produced from hazelnut oil. A. 4000-2950 cm^{-1} B. 2950-2840 cm^{-1} C. 1790-1650 cm^{-1} D. 1495-1045 cm^{-1} E. 1059-749 cm^{-1} F. 770-400 cm^{-1})

kaynaklanmaktadır. Ester yapılarına özgü olarak 1735-1750 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pik (Şekil 3C), esterin türünden bağımsız olarak gözlenmektedir. Bu nedenle tüm örneklerde bu bölgede ester piki gözlenmiştir. Ancak, F0 ve üç saat sonikasyona tabi tutulmuş F3 örneğinde pik şiddetindeki azalma, ester miktarlarının bu örneklerde daha düşük konsantrasyonda olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, 1700-1725 cm^{-1} aralığında, diğer örneklerden farklı olarak F0 ve F3 örneklerinde gözlemlenen doymamış alifatik karbonil esnemesine (-C(=O)-OH) ait pik, serbest yağ asitlerinin varlığını göstermektedir [46-48].

Biyodizel örneklerinde 1425-1449 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{CH}_3$ asimetric bükülme titreşimlerine ait pik (Şekil 3D), tüm örneklerde yaklaşık olarak aynı çıkmış olup, F2 örneğinde en fazladır. Bu pik biyodizel spesifik olmakla birlikte, ortamda bulunan alkol ve/veya alkol kaynaklı diğer metil türlerini de kapsamaktadır. Bu nedenle transesterifikasyonun birincil belirteci kabul edilmemektedir. Bununla birlikte 1188-1200 cm^{-1} aralığında görülün $-\text{O}-\text{CH}_3$ gerilme titreşimlerine ait pik (Şekil 3D), metil esterlerine ait olup, transesterifikasyon ürünlerini dolayısıyla biyodizeli tam olarak temsil etmektedir. FY' de görülmeyen, F1 ve F2 örneklerinde ise daha yüksek şiddette gözlemlenen bu pik yağ asidi metil esterlerinin konsantrasyonunun bu örneklerde daha fazla olduğunu kanıtlamaktadır. Bu frekans değerinde, F1 ile F2 ve F0 ile F3 örneklerinde benzer şiddette gözlemlenen metil esterleri pikler arasındaki fark, ester yapısında olmayan metil yapılarının konsantrasyon farkını göstermektedir. En şiddetlisi FY örneğinde gözlenen 1170 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilmelerine ait pik (Şekil 3D), genel olarak gliseritleri ve esterleri de içeren karbonil yapılarına atfedilir. Bu bölgede, biyodizel örneklerinde görülen pik şiddetindeki düşüş, transesterifikasyon ile gliserit yapıların bozulması ve 1188-1220 cm^{-1} 'de metil esterlerine ait pikin [46, 47] (Şekil 3D), oluşması ile doğrulanmış konsantrasyon azalmasına bağlıdır.

Fındık yağından elde edilen biyodizel örneğinde transesterifikasyon işleminin tam dönüşümle gerçekleşmediği, FTIR spektrumlarından açıkça görülmektedir. F0 örneklerinin 80 Hz'e ayarlı sonikasyon banyosunda 1, 2 ve 3 saat süreyle bekletilmesinin biyodizelin yapısında farklı değişiklikler yaptığı belirlenmiştir. Şöyle ki, 1 ve 2 saat süreli sonikasyon işlemleri ile benzer sonuçlar elde edilmişken, 3 saatlik sonikasyon işleminin bu değişimleri büyük oranda geri döndürerek özellikleri F0'a yaklaştırdığı belirlenmiştir. F0 ve F3'te gözlemlenen primer alkol ve serbest yağ asidi pikleri F1 ve F2 örneklerinde gözlenmemiştir. Buna karşın metil esterlerine ($-\text{O}-\text{CH}_3$ gerilme titreşimlerine) ait 1188-1200 cm^{-1} aralığında görülen [28, 29] (Şekil 3D) pik şiddeti F1 ve F2 örneklerinde daha fazladır. Ayrıca, F1 ve F2 örneklerinin ester bağı konsantrasyonu FY örnekleri ile hemen hemen aynı olup, sadece ester bağı türünün değişiminden kaynaklı bir pik kayması görülmektedir. Bu durum, fındık yağından biyodizel elde edilmesinde, düşük sıcaklık kullanılarak yağ asitlerinin geometrik izomeri dönüşümlerinin azaltılmasının biyodizel verimini düşürdüğünü göstermektedir. Bununla birlikte biyodizel elde edildikten sonra 1 ila 2 saatlik sonikasyon uygulanmasının ortamda dönüşümünü tamamlamamış gliserit, serbest yağ asidi ve metil alkol yapılarının reaksiyona girmesini ve metil esterlerine dönüşümünü arttırdığı belirlenmiştir. Ancak, uzayan sonikasyon süresi ile bu reaksiyonlarda geri tepkime hızının artarak yeniden girenlere parçalandığı F3 örneklerinde açıkça görülmektedir.

3.2. Serbest Yağ Asidi Ölçüm Sonuçları (Free Fatty Acid Measurement Results)

Fındık yağının serbest yağ içeriği biyodizel üretimi öncesinde 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilerek volumetrik olarak ölçülmüş ve sonuç %0,33 olarak bulunduğundan ek bir işlem uygulanmadan biyodizel üretimine geçilmiştir. Üretilen fındık yağı biyodizel örneklerinin

FTIR spektrumları incelendiğinde ortamdaki serbest yağ asidi değerlerinde değişim olduğu görüldüğünden sonikasyon işlemi uygulanmamış (F0), ve sonikasyon işlemi uygulanmış (F1, F2, F3) örneklerindeki serbest yağ asidi miktarı % oleik asit cinsinden Denklem 1'e göre hesaplanmış ve Tablo 3'te sunulmuştur. Oleik asit cinsinden en yüksek serbest yağ asidi miktarı %1,008 ile F3 'de ölçülmüş olup, F1 ve F2 örneklerinde birbirine çok yakın değerler elde edilmiştir. Sonikasyon uygulanan örneklerden F1 örneğinin oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği F0'a en yakın olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3. Biyodizel numunelerinin oleik asit türünden yüzde serbest yağ asidi miktarları
(Percent free fatty acid amounts from oleic acid type of biodiesel samples)

Numune	Serbest Yağ Asidi Miktarı (%)
Fındık Yağı (FY)	0,33
F0	0,56
F1	0,789
F2	0,784
F3	1,008

3.3. Viskozite Analiz Sonuçları (Viscosity Analysis Results)

TS 3082 EN590 [49] ve TS EN14214 (EN ISO 3104 deney yöntemine göre) [50] standartlarıyla karşılaştırılan fındık biyodizel numune viskozite değerleri, Tablo 4'te verilmiştir. Bu standartların dışında ayrıca ASTM D975 standardına [51] göre dizel yakıt viskozite değeri aralığı 1,9-4,1 mm^2/s , ASTM D6751-08 standardında (D 445 metoduna göre) [52] bu aralık 1,9- 6 mm^2/s olarak kabul edilmektedir. Keskin vd. yaptığı çalışmada, fındıktan elde edilen biyodizelin kinematik viskozitesi (38°C'da) 5,1 mm^2/s , Efe vd. yaptığı çalışmada (40°C'de) 4,54 mm^2/s olarak tespit edilmiştir. [19, 53]. Bu çalışmada sonikasyonla işlem görmüş ve görmemiş fındık biyodizel numuneleri için elde edilen viskozite değerlerinin, Keskin vd. elde ettiği viskozite değerine göre yaklaşık %25,4, Efe vd. elde ettiği viskozite değerine göre ise %16,29 oranında daha düşük olduğu görülmüştür. Ultrasonik banyo süresi uygulamanın biyodizelin bünyesinde oluşturduğu kimyasal faydaların yanında, viskozite fiziksel özelliğini de maruziyet süresi 1 ve 2 saat olanlarda çok azda olsa artırdığı, 3 saat olanlarda ise kısmen de olsa azalttığı görülmüştür. 1 saat maruziyetle başlayan viskozitedeki artışın, sonraki saatlerde azalışa dönüşü, ultrasonik kaviteyondan kaynaklanan etkileşmelerin, ilk saatte biyodizelin yapısında esterleşmeyi ve düzenli konformasyonu destekleyen trans geometrik izomeriyi artırdığı FTIR spektrumunda görülmektedir. Bunun sonucunda, molekül kütlelerinde nispi artışın ve moleküler hacimdeki daha sıkı paketlenmenin viskoziteyi artırıcı etki oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca fındık biyodizelinin 3 saat süreyle sonikasyona maruz bırakılması sonucu ortamdaki mono alkol miktarında artış olduğu FTIR spektrumunda görülmektedir. Bu durum yağ asidi metil esterlerinde nispi bir bozulma olduğunu göstermekte olup, sonucunda viskozite değerinin kısmi olarak düşmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Fındık biyodizeli örneklerinin yoğunluk ölçüm sonuçları da bu savı güçlendirmektedir.

Tablo 4. Biyodizel numunelerine ait viskozite değerleri
(Viscosity values of biodiesel samples)

Fındık Yağı Biyodizel Numuneleri	Kinematik Viskozite (mm^2/s , 40°C)
F0	3,8007
F1	3,8287
F2	3,8207
F3	3,8107
Dizel Yakıt (TS 3082 EN590) [49]	2 – 4,5
Biyodizel B100 (TS EN14214) [50]	3,50 – 5,00

3.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları (Density Measurement Results)

Hazırlanan biyodizel numunelerinin yoğunluk analiz sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. API gravitesi de yine aynı cihaz ile ölçülmüş olup, sonuçlar aynı tabloda verilmiştir. Petrol yoğunluğunun, su yoğunluğuna oranını ifade eden API gravitesi, yoğunluğun artması ile düşmektedir. Bu nedenle, elde edilen biyodizellerin yoğunluğunun nispi ölçüde daha yüksek olması API gravitesinde, doğal motorinin API değeri olan 37,56'dan daha düşük olmasına neden olmuştur. Keskin vd. yaptığı çalışmada, fındık yağından üretilen biyodizelin yoğunluk değeri 0,863 kg/m³ tespit edilmişken, Efe vd. yaptığı çalışmada ise fındık biyodizeli için yoğunluk değeri 0,8619 kg/m³ olarak tespit edilmiştir [19, 53]. Bu çalışmada ultrasonik işlem görmemiş fındık biyodizeli için yoğunluk değeri, 0,8743 kg/m³ olarak elde edilen analiz sonucunun, Keskin ve Efe'nin aynı yağdan elde ettiği değerlerden %1 oranında fazla olduğu görülmüştür.

Fındık yağından biyodizel elde eden Keskin ve Aydın, üretilen biyodizeli, dizel yakıtı göre motorda tork, güç ve özgül yakıt tüketimi yönünden araştırmışlardır. Sonuç olarak, fındıktan elde edilen biyodizelin motor performans değerlerinin dizel yakıt değerlerine yakın olduğunu bulmuşlardır [19]. Oğuz yaptığı çalışmada, fındık yağından biyodizel elde etmek için bir tesis oluşturmuş ve elde ettiği biyodizelin yakıt özellikleri dizel motorda incelemiştir. Araştırma sonucunda elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri, dizel yakıtınki ile karşılaştırılmış ve fark olmadığı belirtilmiştir [54]. Sunulan bu çalışmada ise elde edilen viskozite ve yoğunluk değerlerinin, Oğuz'un çalışmasında olduğu gibi dizel yakıt aralığında bulunmuştur. Başka bir çalışmada da, bitkisel kaynaklı yağlardan biyodizel elde etmede en uygun yağların tespiti için, dizel motorlar üzerinde yapılan deneme çalışmaları ve yakıt özellikleri dikkate alınarak 55°C'de NaOH katalizöründe metil alkol ile biyodizel elde edilmesinin uygun olduğu bildirilmiştir [55]. Sunulan bu çalışmada ise 55°C sıcaklıkta ve NaOH katalizöründe metil alkol kullanımıyla başarılı bir transesterifikasyon işlemi gerçekleştirildiği görülmüştür. Gogate ve Pandit, optimum çalışma şartları altında biyodizel üretimi için hidrokinamik ve ultrasonik kaviteasyon ile mekanik karıştırma tekniği üzerine benzer deneyler gerçekleştirmişlerdir [56]. Söz konusu çalışmada olduğu gibi, sunulan bu çalışmada da ultrasonik kaviteasyonun olumlu etkiler gösterdiği görülmüştür. Hanh vd. da biyodizel üretmek için kısa zincirli alkollerle serbest yağ asidini esterleştirmede daha verimli, ekonomik ve zamandan tasarruf sağlayan ultrasonikasyon yöntemini denemişlerdir. Ultrasonik dalgalarla muamele sonucu, kısa zincirli alkollerle oleik asitten, yağ asidi etil ester üretimi incelemiştir. Biyodizel yakıtı üretiminde ultrasonik dalgaların kullanımının, verimli olduğu ve zamandan tasarruf sağladığı ayrıca kısa zincirli alkollerle serbest yağ asidinin esterleştirilmesinde ekonomik olarak fonksiyonel olduğu görülmüştür [57].

Ultrasonik dalgalar altında etil ester üretimi için optimum şartların, ağırlıkça %5 H₂SO₄ konsantrasyonuyla, etanolün oleik asite molar oranının 3:1 ve maruziyet süresinin 60°C'de 2 saat olduğu

belirtilmiştir. Molar artış oranının yanı sıra sonik dalgalara maruziyet süresindeki artışın dönüşüm ve ester kalitesine katkıda bulunduğu görülmüştür. Sonuç olarak ultrasonik maruziyet altında, yağ asidinin etanol ile esterleştirilmesi işleminin, ucuz alternatif yakıtlar üretme olanağı sağladığı, hava kirliliğini azaltabilir olduğu ve çevreyi koruyabileceği önerilmiştir [57]. Stavarache vd. ultrasonik dalgaları kullanarak, gerekli katalizör miktarını iki ila üç kat düşüren ve reaksiyon süresini mekanik karıştırıcıya göre (10-40 dakika) daha kısaltan bir yöntemle biyodizel üretmeyi denemişlerdir [58]. Sunulan bu çalışmada da transesterifikasyon işleminin ultrasonik dalgalar yardımıyla gerçekleşmesinin sağlanması yerine, transesterifikasyonu geleneksel yöntemle tamamlanarak üretilen biyodizelin bu aşamadan sonra ultrasonik dalgalara maruz bırakılmasının etkisi, ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak uygulamanın elde edilen biyodizelin kimyasal yapısına olumlu neticeler sağladığı özellikle FTIR analizleriyle açıkça belirtilmiştir.

Kesgin vd. yaptığı bir çalışmada, fındık yağının sürdürülebilir bir biyodizel hammadde olarak kullanılabilirliği ve fındık biyodizelinin elde etmede, ultrasonik dalgalar kullanarak transesterifikasyon işlemi gerçekleştirilmesinin, hızlı bir sentez yöntemi olabileceği görülmüştür. Bu çalışmada fındık yağının transesterifikasyonu, hem ultrasonik maruziyetin iki farklı tipi olarak bir prob (20 kHz, 200 W) ve bir banyo (35 kHz, 400W) ile metanol, etanol, potasyum hidroksit ve sodyum metoksit katalizöründe; hem de geleneksel yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik dalgaların bir prob kullanılarak uygulanmasının, enerji tüketimini azalttığı ve transesterifikasyonda metanol kullanımının etanolde daha yüksek bir yağ asidi alkil ester verimi sağladığı görülmüştür. Geleneksel üretim yöntemiyle elde edilen metil ester yağ asidi veriminin, ultrasonik destekli yöntemden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Ultrasonik dalgaların prob kullanımı ile sağlanması durumunda en yüksek metil ester veriminin, 20 dakikada ağırlıkça %1 KOH konsantrasyonu ve 5:1 metanol yağ molar oranı kullanıldığında sağlandığı bulunmuştur [59]. Ultrasonik prob ve ultrasonik banyo kullanılan Kesgin vd. çalışması da incelenerek, söz konusu çalışmadan farklı olarak ultrasonik ses dalgalarının kullanımı üzerine yürütülerek sunulan bu mevcut çalışmanın sonuçlarının da ultrasonik banyoda ses dalgalarının etkisinin olumlu netice verdiği görülmüştür. Martinez-Guerra ve Gude mekanik bir karıştırıcı ve dışardan bir ısıtma mekanizması olmadan, atık sebze ve meyve transesterifikasyonu üzerine doğrudan darbeli sonikasyonun ve alkol türünün (etanol ve metanol) etkilerini araştırmışlardır. Biyodizelin verimini iyileştirmek ve optimum proses koşullarını belirlemek üzere yapılan bu çalışmada, değişken numune hacimleri ve farklı reaktör boyutları için ultrasonik güç yoğunluklarının etkilerini etanol, metanol ve bunların karışımı (%50-50) için incelemiştir. Etanol veya metanol bazlı transesterifikasyonun optimum proses koşullarının 9:1 alkol/yag oranı, ağırlıkça %1 katalizör miktarı ve 75 ile 150 W arasında bir güç çıkış hızında, 1-2 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Etanol-metanol karışımlarının kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonlarının, düşük sıcaklıklarda >%99'a kadar yüksek biyodizel verimleri ile sonuçlandığını bildirmişlerdir

Tablo 5. Ultrasonik işlem görmüş biyodizel numunelerine ait yoğunluk değerleri (Density values of ultrasonically treated biodiesel samples)

Biyodizel Numunesi	Yoğunluk (kg/m ³ , 15°C)	15°C Fuel API Yoğunluğu	15°C Fuel API Gravitesi
F0	0,8743	0,87423	30,21
F1	0,8789	0,87881	29,37
F2	0,8800	0,87978	29,19
F3	0,8742	0,87416	30,22
Dizel Yakıt (TS 3082 EN590) [49]	0,820-0,845		
Biyodizel B100 (TS EN14214) [50]	0,860 – 0,900		

[60]. Sunulan bu mevcut çalışmada da mekanik bir karıştırıcı ve dışardan bir ısıtma mekanizması olmadan, ultrasonik ses dalgalarının numune maruziyet süresinden nasıl etkilendiği açıklanmış ve FTIR analiz sonuçlarında belirtildiği gibi biyodizelin kimyasal yapısı üzerine olumlu etki sağladığı görülmüştür.

Ultrasonik ses dalgaları, insan kulağının işitebileceğinin üzerindeki frekansa sahip ses dalgalarıdır ve materyalin yüzeyine çarptıklarında bir güç yaratırlar. Ultrasonik ses dalgaları, içerisinden geçtikleri materyaldeki moleküllerin bazı sıkışma ve basınçlarının azalması halleri sonucu açığa çıkan dalgalar şeklinde oluşurlar. Ultrasonik ses dalgalarının yukarıda açıklanan özellikleri dikkate alınarak, literatürden farklı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Biyodizel örnekleri elde edildikten sonra ultrasonik banyo uygulaması, farklı sürelerde tatbik edilerek kimyasal yapıdaki değişimler ve buna bağlı olarak fiziksel özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

3.5. Bulutlanma-Akma Noktası Analiz Sonuçları (Cloud and Pour Point Analysis Results)

TS EN 590:2013+A1 standartlarına ve EN 23015 deney yöntemine göre dizelin akma-bulutlanma noktası iklim tiplerine göre en çok -10 ile -34°C arasında değişkenlik gösterebilir. Tablo 6'de ultrasonik banyoda 0, 60, 120 ve 180 dakika işlem görmüş fındık yağı biyodizel örneklerine ait akma-bulutlanma noktası ve donma noktası değerleri verilmektedir. Elde edilen sonuçlar her örnek için benzer değerler vermiştir. Bulutlanma-akma noktası her örnekte aynıyken donma noktası $-13\pm 1^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Tablo 6. Ultrasonik banyoda 0, 60, 120 ve 180 dakika işlem görmüş fındık biyodizel numunelerinin akma-bulutlanma noktası değişimleri.

(Cloud and pour point changes of hazelnut biodiesel samples treated in ultrasonic bath for 0, 60, 120 and 180 minutes.)

Biyodizel Numunesi	Akma Bulutlanma Noktası	Donma Noktası
F0	-11	-12
F1	-11	-13
F2	-11	-14
F3	-11	-13

Fındık yağından biyodizel elde edilmesi üzerine Gümüş'ün [24] yaptığı çalışmada bulutlanma-akma noktası -14°C , Xu vd. [17] yaptığı çalışmada ise fındık yağı metil esterinin bulutlanma-akma noktası $-14,7 \pm 0,5^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar literatür ile uyumluluk göstermektedir.

3.6. Parlama Noktası Analiz Sonuçları (Flash Point Analysis Result)

TS EN 590 dizel standartlarına göre en az 55°C 'nin üstünde, ASTM standardına göre de 93°C ve biyodizel için TS EN 14214 standartlarına göre 55°C 'nin üstünde olması belirtilen parlama noktası değeri, fındık yağı biyodizel örneklerinin hepsi için $90\pm 2^\circ\text{C}$ aralığında ölçülmüştür. Fındık yağı metil esterleri oluşturularak elde edilen fındık biyodizeli için, İncingür vd. yaptığı çalışmada [28] parlama noktası 180°C olarak, Gümüş'ün [24] yaptığı çalışmada ise parlama noktası $182,5^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Literatürden elde edilen bu değerler petrol dizeline göre çok yüksektir. Ancak, fındık yağının transesterifikasyonu sonrası uygulanan ultrasonikasyon işleminin parlama noktasına etki ederek, bu değeri belirtilen literatürlere göre yaklaşık %50 düşürdüğü ve hem petrol dizeline hem de ilgili standartlardaki parlama noktası değerlerine yaklaştırdığı açıkça görülmektedir.

3.7. Kükürt İçeriği (Sulfur Content)

Fındık yağından elde edilen biyodizel örneklerinin XRF cihazı ile yapılan element analizlerinde önemli olarak kükürt miktarına bakılmış olup, beklenildiği üzere değerler %0 civarı elde edilmiştir.

Fındık yapı oranında protein içermekte olup, bileşimindeki -SH içeren amino asit kalıntılarının ortamda bulunması halinde kükürt salımları neden olabilirler. Elde edilen biyodizellerin kükürt oranı petrokimyasal dizel numunesi ile karşılaştırıldığında, petrol dizeli %0,2579 oranında kükürt [28] içerirken fındık biyodizeli için bu değerler sıfırdır. Yakıtlarda kükürt miktarının fazla olması istenmez ve petrokimya ürünü dizelerde çevre kirliliği açısından en önemli problem kükürt oranıdır. Bu bakımdan biyodizel örneklerinin kükürt içermemesi çevresel kirlilik faktörlerinin bertarafı için önem arz etmektedir [45]. Bu sonuçlar fındık yağının ayrıştırılması ve saflaştırılması sırasında protein bileşenlerinden yüksek saflıkta ayrıldığını da göstermektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Üretimi gerçekleştirilen biyodizel bir yakıtın, petrol türevi dizel yakıt özelliklerini taşıması dışında sadece biyodizelle özgül olan bazı özellikleri de içeriyor olması gerekmektedir. Türkiye'de TS EN14214 Standardı esas alınarak TSE Standardı hazırlanmıştır. Amerikan biyodizel ASTM D6751 standardına göre, daha hassas ve katı aralıklara sahip olan TS EN 14214 Avrupa Birliği standardına göre biyodizel yakıtların (B100) içermesi gereken değer aralıkları ilgili tablolarda verilmiştir. Bu çalışmada fındık biyodizelinin incelenen özellikleri, dizel yakıt ve biyodizel ile ilgili standartlara göre karşılaştırmalı olarak incelenmiş olup, özetle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Sonikasyon banyosunda 80 Hz frekansa sahip sonik dalgaların kullanımı ile doymamış yağ metil esterlerine sahip biodizel numunesinin zincirlerinde kısmi olarak kısaltmaların gerçekleştirilmesi ve viskozite gibi değerlerin petrol dizeline yakınlaştırılması, ortamda reaksiyona girmemiş türler açısından ileri reaksiyon hızının artırılması ile daha yüksek verimde biyodizel elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu frekansa sahip sonik kaviteasyon işleminde inkübasyon süresine bağlı olarak belirli bir aşamaya kadar ortamda kalan metil alkol ve yağ asidi kalıntıları ile transesterifikasyonun ilerlediği, biyodizelle özgül bazı özelliklerin iyileştiği görünmesine karşın yüksek maruziyet sürelerinde transesterifikasyon reaksiyonunun geri tepkime hızının kısmen arttığı ve metanol ile serbest yağ asidi miktarında artış olduğu FTIR analizi ile belirlenmiştir.
- FTIR sonuçlarına göre; transesterifikasyon işlemi ile biyodizel üretiminden sonra örneklerin sonikasyona tabi tutulması, kısa süreli (1 ve 2 saat) maruziyette ortamda reaksiyona girmemiş olan gliserit ve metil alkol türlerinin reaksiyonunu ilerleterek yağ asidi metil esterlerinin oluşumunu desteklemiştir. Buna karşın sonikasyona 2 saatin üzerindeki maruziyetlerde geri tepkime hızının arttığı belirlenmiştir.
- Tüm fındık biyodizel numunelerinde, petrol yoğunluğunun su yoğunluğuna oranını ifade eden API gravitesi, yoğunluğun eser düzeyde artması ile düşmektedir. Bu nedenle, elde edilen biyodizellerin yoğunluğunun nispi ölçüde daha yüksek olması API gravitesinin de doğal motorinden düşük olmasına neden olmuştur.
- Biyodizel numunelerinin kinematik viskozite değerlerinin $3,8007-3,8287 \text{ mm}^2/\text{s}$ aralığında, yoğunluk değerlerinin ise $0,8742-0,8800 \text{ kg/m}^3$ aralığında ulusal ve uluslararası standartlara uygun olarak değiştiği ölçülmüştür. Viskozite ve yoğunluk parametrelerinde kısmen de olsa değişim olduğu ve bu değerlerin F0 ile F3 ve F1 ile F2 örneklerinde benzer ve biyodizel ile petrol dizeline ait veriler arasında yer aldığı tespit edilmiştir.
- Ultrasonik kaviteasyon uygulanmış fındık biyodizel örneklerinin filtre tkama değerlerini belirlemede kullanılan bulutlanma-akma değerlerinin literatürdeki geleneksel yöntemlerle üretilen fındık biyodizeli örnekleri ile benzer olduğu belirlenmiştir.
- Ultrasonik kaviteasyon uygulanmış örneklerin parlama noktası değerleri, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında çok daha

düşük değerlerde elde edilmiş ve petrol dizeline daha yakın değerlerde sonuç elde edilmiştir.

- Sonik dalgalar su yüzeyinde belirli bir frekans oluşturmakta ve artan frekans ortamdaki bileşiklerin kimyasal bağları üzerinde ısı enerjisi artışına (kavitasyona) neden olmaktadır. Bağların artan enerjisi bağ kırılmalarına neden olarak zincir kısaltmaları meydana getirebildiği gibi, ortamda reaksiyon verebilecek türlerin bulunması durumunda, bu türlerin etkin çarpışmaya uğrayarak reaksiyona girmesini kolaylaştırmıştır. Bu aşamada bağlarda artan frekansla birlikte yükselen enerji bağ kopmasını ve farklı türlerin (metil alkol) ortamda olması (kalıntılar) durumunda yeni bağların (ester bağları) oluşmasını sağlamaktadır. Artan maruziyet sürelerinde ise geri tepkime etkinliği artarak bağ kırılmaları sonucu yağ asitleri ve metil alkol oluşumu da gözlemlenmiştir. Bu aşamada ortamda gliserol bulunmadığından yağ asidi metil eserlerinin geri tepkimesi ile triaçilgliseroller oluşmamış, bunun yerine serbest yağ asidi ve metil alkole dönüşümü gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak 1 ve 2 saat süreyle uygulanan sonikasyon işleminin yağ asidi-metil esteri oluşum oranını artırarak biyodizel verimini artırdığı ve ortamdaki daha kısa zincirli bileşikler artırarak biyodizelin kimyasal özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte ultrasonik işlem gören biyodizel numunelerinin motorine yakın olan fiziksel özelliklerinin de ultrasonik banyo uygulamasından olumsuz etkilenmediği tespit edilmiştir. İlgili uluslararası standartlara uygun özelliklere sahip olduğu belirlenen fındık yağı biyodizel örneklerinin genel olarak petrol kaynaklı dizele yakın özellikler taşımakla birlikte, en uygun sonuçlar 2 saatlik sonikasyona maruz kalan F2 örneğinde tespit edilmiştir. Bu bakımdan sürdürülebilir bir bitkisel kaynak olan fındıktan elde edilen F2 örneğinin hem çevreci yapısı hem de petrol kaynaklı dizele yakın özellikleri nedeniyle alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği önerilmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü tarafından KÜBAP01_2015-28 proje numaralı kapsamında desteklenmiştir. Çalışma kapsamında analizlerde gerekli laboratuvar alt yapısı ve cihazların kullanımı hususunda vermiş oldukları destek için Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN'e, Yüksek Kimya Mühendisi Atike Özcan'a, Yüksek Biyomühendis Havva Yazar'a ve yoğunluk ölçüm çalışmalarına verdiği destek için Ant Teknik Laboratuvar Cihazları Firmasına teşekkür ederim.

Kaynakça (References)

1. Acaroglu M., Oguz, H., Energy farming and standardization of using biomass – biofuel. Proceedings of the 8th International Congress on Mechanization And Energy in Agriculture Congress Book, Kuşadası-Turkey, 168 – 174,15-17 October, 2002.
2. Yaşar F., Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type, Fuel, 264, 116817, 2020.
3. Şimşek A., Aslantaş R., Fındığın bileşimi ve insan beslenmesi açısından önemi, Gıda, 24 (3), 1999.
4. Zhang Y., Dub M.A., McLean D.D. and Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology, 89, 1–16, 2003.
5. Çelebi A.K., Uğur A., Biyoyakıtlara Yönelik Mali Teşvikler: Türkiye açısından bir değerlendirme, Hacettepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 33 (2), 25-45, 2015.
6. <https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=23661&mevzuatTur=Teblig&mevzuatTertip=5> Erişim tarihi Aralık 12, 2022.
7. <https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=16346&mevzuatTur=Teblig&mevzuatTertip=5> Erişim tarihi Aralık 12, 2022.
8. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Kumari D., Chemical compositions, properties and standards for different generation biodiesels: A review, Fuel, 253, 60–71, 2019.

9. Paul A.K., Borugadda V.B., Reshad A.S., Bhalerao M.S., Tiwari P., Goud V.V., Comparative study of physicochemical and rheological property of waste cooking oil, castor oil, rubber seed oil, their methyl esters and blends with mineral diesel fuel, Materials Science for Energy Technologies, 4 (3) 148-155, 2021.
10. Süre E., Solmaz H., Yılmaz E., Alper C.A., İpci D., Investigation of the effect of carbon nanotube addition to diesel-biodiesel blend on engine performance and exhaust emissions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (2), 1055-1064, 2023.
11. Eryılmaz T., Şahin S., Ertuğrul M., Çelik S.A., Ketencik [camelina sativa (L) crantz] yağı biyodizelinin ve karışım yakıtlarının fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması, Konya Journal of Engineering Sciences, 10 (2), 287-300, 2022.
12. Brahma S., Nath B., Basumatary B., Das B., Saikia P., Patir K., Basumatary S., Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production, Chemical Engineering Journal Advances, 10, 100284, 2022.
13. Alptekin E., Çanakcı M., Determination of some properties of methyl ester and glycerin produced from different feedstocks, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 23 (3), 549-556, 2008.
14. Veza I., Zainuddin Z., Tamaldin N., Idris M., Irianto I., Rizwanul Fattah I.M., Effect of palm oil biodiesel blends (B10 and B20) on physical and mechanical properties of nitrile rubber elastomer, Results in Engineering, 16, 100787, 2022.
15. Keskin A., The effect of cottonseed oil methyl ester-eurodiesel fuel blends on the combustion, performance and emission characteristics of a direct injection diesel engine, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34 (2), 915-927, 2019.
16. Fırat M., Altun Ş., Okcu M., Varol Y., Investigation of the effect of gasoline premixed ratio and engine load on the combustion and exhaust characteristics of an RCCI Engine, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 37 (1), 541-554, 2022.
17. Xu Y.X., Hanna M.A., Synthesis and characterization of hazelnut oil-based Biodiesel, Industrial crops and products, 29, 473–479, 2009.
18. FAO, 2020. Food and Agriculture Organization., www.fao.org. Erişim tarihi Aralık 17, 2022.
19. Keskin A., Aydın K., Fındık yağı biyodizel üretimi ve dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımının araştırılması, Ç. Ü. J. Fac. Eng. Arch., 20 (1), 75-83, 2005.
20. Koçak M. S., İleri E. and Utlu Z., Experimental study of emission parameters of biodiesel fuels obtained from canola, hazelnut, and waste cooking oils. Energy&Fuels, 21 (6), 3622–3626, 2007.
21. Moser, B.R., Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleicpeanut and walnut oil sand evaluation as biodiesel, Fuel, 92, 231–238, 2012.
22. Çetin M. and Yüksel F., The use of hazelnut oil as a fuel in pre chamber diesel engine. Applied Thermal Engineering, 27, 63–67, 2007.
23. Xu Y.X., Hanna M.A., Josiah S.J., Hybrid hazelnut oil characteristics and its potential oleochemical application, Ind. Crops Prod., 26, 69–76, 2007.
24. Gümüş M., Evaluation of hazelnut kernel oil of Turkish origin as alternative fuel in diesel engines, Renewable Energy, 33, 2448–2457, 2008.
25. Keven A., Öner C., Altun Ş., Fındık yağı biyodizelinin alternatif yakıt olarak dizel motorunda kullanılması, Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi, 6 (2), 102-106, 2008.
26. Eliçin A.K., Erdoğan D., Fındık yağı metil ve etil esteri ile dizel yakıtı karışımlarının küçük güçlü bir dizel motorda yakıt olarak kullanım olanaklarının belirlenmesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 13 (2), 137-146, 2007.
27. Bilgin A., Gulum, M., Effects of various transesterification parameters on the some fuel properties of hazelnut oil methyl ester, Energy Procedia, 147, 54–62, 2018.
28. İçingür Y., Koçak M.S., Fındık yağı metil esterinin dizel yakıtı alternatif olarak performans ve emisyon parametrelerinin incelenmesi, Journal of Polytechnic, 9 (2), 119-124, 2006.
29. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Fındık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Gıda olarak Fındığın Değeri. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/findik/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=29>. Erişim tarihi Ocak 17, 2024.
30. Turan A., Mincane fındık çeşidinde klon seleksiyonu: yağ asitleri bileşimi. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 11 (2), 600-612, 2021.

31. Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, 2020 Yılı Fındık Sektör Raporu, Ankara, 2021. URL: <https://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/sectorraporlari/findik2020.pdf>, Erişim Tarihi Nisan 29, 2023.
32. Bayramoğlu M.R., Korkut İ. and Ergan B.T., Reusability and regeneration of solid catalysts used in ultrasound assisted biodiesel production, *Turkish Journal of Chemistry*, 45 (2), 342-347, 2021.
33. Sharma A., Kodgire P., and Kachhwaha S.S., Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation, *Journal of Cleaner Production*, 259, 1-20, 120982, 2020.
34. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Sharma P.K., Jhalani A., A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel, *Fuel*, 262, 116553, 2020.
35. Patil A., Dhanke P., Kore V., Kanse N., Thumba methyl ester production using prepared novel TiO₂ nano-catalyst in ultrasonic cavitation reactor, *Materials Today: Proceedings*, 18, 4322-4329, 2019.
36. Bokhari A., Yusup S., Asif S., Chuah L.F., and Michelle L.Z.Y., Process intensification for the production of canola-based methyl ester via ultrasonic batch reactor: optimization and kinetic study, *Bioreactors*, 27-42, 2020.
37. Kentish S., Wooster T.J., Ashokkumar M., Balachandran S., Mawson R., Simons L., The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9 (2), 170-175, 2008.
38. Martinez-Guerra E., Gude V. G., Mondala A., Holmes W. and Hernandez R., Microwave and ultrasound enhanced extractive-transesterification of algal lipids, *Applied Energy*, 129, 354-363, 2014.
39. Parida S., Sahu D. K. and Misra P. K., Preparation of biodiesel using ultrasonication energy and its performance in CI engine. *International Journal of Green Energy*, 9 (5), 430-440, 2012.
40. Yu D., Tian L., Wu H., Wang S., Wang Y., Ma D. and Fang X., Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435. *Process Biochemistry*, 45, 519-525, 2010.
41. Fan X., Wang X. and Chen F., Ultrasonically assisted production of biodiesel from crude cotton seed oil. *International Journal of Green Energy*, 7 (2), 117-127, 2010.
42. Jianbing J., Jianli W., Yongchao L., Yunliang Y. and Zhichao X., Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation, *Ultrasonics*, 44, 411-414, 2006.
43. Siatis N.G., Kimbaris A. C., Pappas C. S., Tarantilis P.A. and Polissiou M.G., Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 53-57, 2006.
44. Gholami A., Pourfayaz F., Maleki A., Techno-economic assessment of biodiesel production from canola oil through ultrasonic cavitation, *Energy Reports*, 7, 266-277, 2021.
45. Knothe G., Dunn R. O. and Bagby M. O., Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels ACS Symposium Series, 666, 10, 172-208, 1997.
46. Miglio R., Palmery S., Salvalaggio M. et al. Microalgae triacylglycerols content by FT-IR spectroscopy, *Journal of Applied Phycology*, 25 (6), 1621-1631, 2013.
47. Petibois C., Cazorla G., Délérès G., Triglycerides and glycerol concentration determinations using plasma FT-IR spectra, *Applied Spectroscopy*, 56 (1), 10-16, 2002.
48. Forfang K., Zimmermann B., Kosa G., Kohler A., Shapaval V., FTIR spectroscopy for evaluation and monitoring of lipid extraction efficiency for oleaginous fungi, *Plos One* 12 (1), 0170611, 2017.
49. TS3082/EN590/Eylül2005/ <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2009/08/20090807-7-1.pdf> Erişim tarihi 3 Aralık 2021.
50. TS EN14214/ <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2009/11/20091121-7-1.pdf>, Erişim tarihi, 3 Aralık 2021.
51. ASTM D975/ https://kupdf.net/download/astm-d975_59a57118dc0d60ca1f568edb_pdf, Erişim tarihi, 3 Aralık 2021.
52. ASTM D6751-08/ ASTM Biyodiesel Specs_Nov08. pdf Erişim tarihi: 5 Aralık 2021.
53. Efe Ş., Ceviz M.A., Temur H., Comparative engine characteristics of biyodiesel from hazelnut, corn, soybean, canola and sun flower oils on DI diesel engine, *Renewable Energy*, 119, 142-151, 2018.
54. Oğuz H., Tarım kesiminde yaygın olarak kullanılan dizel motorlarında fındık yağı biyodizelinin yakıt olarak kullanım imkanlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2005.
55. Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., A review on biyodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87 (4), 1083-1095, 2010.
56. Gogate P.R., and Pandit A.B., A Review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 21-27, 2005.
57. Hanh H.D., Dong N.T., Okitsu K., Nishimura R. and Maeda Y., Biyodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohol under ultrasonic irradiation condition, *Renewable Energy*, 34, 780-783, 2009.
58. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, *Ultrasonic Sonochemistry*, 12, 367-372, 2005.
59. Kesgin C., Yücel S., Özçimen D., Terzioğlu P., Attar A., Transesterification of hazelnut oil by ultrasonic irradiation, *International Journal Of Green Energy*, 13, 328-333, 2016.
60. Martinez-Guerra E., Gude V.G., Transesterification of waste vegetable oil under pulse sonication using ethanol, methanol and ethanol-methanol mixtures, *Waste Management*, 34 (12), 2611-2620, 2014.

