

**TRAKYA BÖLGESİNDEN ELDE EDİLEN
BENTONİTİN AYÇİÇEK YAĞININ AĞARTMA
PROSESİNDE KULLANILMASI**

Gizem Çağla GÜRPINAR

Yüksek Lisans Tezi

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ümit GEÇGEL

2011

T.C.

NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TRAKYA BÖLGESİNDEN ELDE EDİLEN BENTONİTİN AYÇİÇEK
YAĞININ AĞARTMA PROSESİNDE KULLANILMASI**

Gizem Çağla GÜRPINAR

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEKİRDAĞ-2011

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Ümit GEÇGEL danışmanlığında, Gizem Çağla GÜRPINAR tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Murat TAŞAN *İmza :*

Üye :Yrd.Doç. Dr. Ümit GEÇGEL *İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN *İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı

kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fatih KONUKÇU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRAKYA BÖLGESİNDEN ELDE EDİLEN BENTONİTİN AYÇİÇEK YAĞININ AĞARTMA PROSESİNDE KULLANILMASI

Gizem Çağla GÜRPINAR

Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ümit GEÇGEL

Bu araştırmada Trakya Bölgesinden elde edilen ham bentonit killerinin uygun asit aktivasyon koşullarını belirlemek amacıyla 2 N, 4 N ve 8 N H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ çözeltileri kullanılarak 1 saat, 3 saat ve 5 saat sürelerinde aktivasyon işlemi yapılmıştır. Ayrıca ayçiçeği kabuklarından aktif karbon elde edilmiş, elde edilen asit aktive killerle, aktif karbonla ve karşılaştırma amacıyla ticari killerle ham ayçiçeği yağında ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağartma işlemi öncesi ve sonrasında ayçiçeği yağının Lovibond renk değerleri ve absorbans değerleri okunmuş, bu veriler yardımıyla adsorbanların ağartma verimleri hesaplanmıştır.

Asitle aktivasyon işleminde kullanılan üç asit için en yüksek ağartma verimleri, 4 N H₂SO₄ ile 5 saat, 4 N HCl ile 3 saat ve 8 N H₃PO₄ ile 5 saat aktivasyon uygulanan kilerde elde edilmiştir. Ağartma verimleri sırasıyla % 68,65, % 62,41 ve % 49,35 bulunmuştur. Ayçiçeği kabuklarından elde edilen aktif karbon ve ticari kil ile gerçekleştirilen ağartma işlemi sonucunda elde edilen ağartma verimleri ise sırasıyla % 59,51 ve % 55,59 olarak tespit edilmiştir. Ağartma verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verime 4 N H₂SO₄ ile 5 saat aktive edilmiş killerle ulaşılmıştır.

Seçilen aktif killer ve ticari killerle gerçekleştirilen ham ayçiçeği yağının ağartılması işleminde adsorban konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve işlem süresinin ağartma verimine, peroksit değerlerine ve serbest asitlik miktarlarına etkileri incelenmiştir. En uygun adsorban konsantrasyonunun % 1, en uygun işlem sıcaklığının 80 °C, en uygun sürenin ise 20 dakika olduğu tespit edilmiştir. Peroksit ve serbest yağ asitliği değerlerinde ise yağın fiziksel ve kimyasal yapısına etki edebilecek değişimlerin meydana gelmediği görülmüştür.

Asitle aktive edilen killer ve ticari ağartma topraklarının kullanıldığı ağartma işlemi için adsorpsiyon kinetikleri, termodinamikleri ve izotermeleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, seçilen süre ve konsantrasyonlarda H₂SO₄ ve HCl ile aktive edilen killerin ağartma verimlerinin ticari killere göre yüksek olduğu ayçiçeği kabuklarından elde edilen aktif karbonun ise ağartma veriminin ticari kile yakın bulunduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağartma, asit aktive bentonit, ayçiçeği yağı

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

USING BENTONITE, WHICH IS OBTAINED FROM THRACE REGION, IN BLEACHING PROCESS OF SUNFLOWER OIL

Gizem Çağla GÜRPINAR

Namık Kemal University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Main Science Branch of Food Engineering

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Ümit GEÇGEL

In this research, activation process took place in 1 hour, 3 hours and 5 hours by using 2 N, 4 N and 8 N H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ solutions to define the suitable acid activation circumstances for neutral bentonite clay from Thrace region. Moreover, active carbon was prepared from sunflower hull and the acid active clay, active carbon and commercial clays was used in bleaching of crude sunflower oil. Before and after the bleaching process, Lovibond colour values and absorbance values of sunflower oil had been read and with the help of the information the bleaching efficiency of the absorbents were calculated.

In the activation with acid process, for three acids, the highest bleaching efficiency were with the clay activated for 5 hours with 4 N H₂SO₄, 3 hours with 4 N HCl and 5 hours with 8 N H₃PO₄. Bleaching efficiency were found % 68,65, % 62,41, % 49,35, respectively. Besides, from the bleaching process which was with the active carbon from sunflower hull and the commercial clay the results were; % 59,51 and % 55,59, respectively. When the results were compared, the highest efficiency was with 4 N H₂SO₄ for 5 hours and with the activated clays.

In the process of bleaching crude sunflower oil with the activated clays and the commercial clays, adsorbent concentration, bleaching temperature, the time's effects on bleaching efficiency, peroxide values and free acid level were analyzed. The most suitable adsorbent concentration was %1, the most suitable heat was 80°C, and also the most suitable

time was 20 minutes. Peroxide value and free fatty acid values, it can be seen that there was no changes in oil's physical and chemical structure.

For the bleaching process which contained acid activated clay and commercial bleaching clay, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm was analyzed.

To sum up, in the chosen time and the concentration, it has been found out that clay activated with H_2SO_4 and HCl has better values than commercial clay and active carbon from sunflower hulls has similar values with commercial clay.

Key vocabulary: Bleaching, acid active bentonite, sunflower oil.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Materyal	16
3.2. Metot.....	16
3.2.1. Asit aktivasyonu.....	16
3.2.2. Ayçiçeği kabuklarından aktif karbon eldesi.....	18
3.2.3. Ham ayçiçek yağının ağartılma işlemi	20
3.2.4. Ağartma veriminin hesaplanması.....	21
3.2.5. Ağartma işlemi üzerine adsorban konsantrasyonu, ağartma süresi ve ağartma sıcaklığı etkisinin incelenmesi	21
3.2.6. Renk tayini	21
3.2.7. Serbest yağ asitleri miktarı tayini.....	22
3.2.8. Peroksit değeri tayini.....	22
3.2.9. Adsorpsiyon izotermi.....	22
3.2.10. Ağartma kinetiği.....	25
3.2.11. Ağartma termodinamiği	26
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Asit Aktive Bentonit İçin Aktivasyon Süresi ve Asit Konsantrasyonlarının Tayini	27
4.1.1. Lovibond renk değerleri	27
4.1.2. Absorbans değerleri	29
4.1.3. Ağartma verimleri	30
4.2. Adsorban Konsantrasyonunun Ağartma Verimine Etkisi	35
4.3. Sıcaklığın Ağartma Verimine Etkisi.....	36
4.4. Ağartma Süresinin Ağartma Verimine Etkisi	37

4.5. Adsorpsiyon İzotermi	38
4.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	42
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	44
4.8. Serbest Yağ Asitleri	47
4.9. Peroksit Değerleri	49
4.10. Aktif Karbonun Ağartma Materyali Olarak Kullanımının Değerlendirilmesi	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	52
6. KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57
TEŞEKKÜR	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	: Angström
°C	: Santigrat Derece
NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
Ca	: Kalsiyum
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Mg	: Magnezyum
Al	: Aluminyum

Kısaltmalar

CTAB	:Setiltrimetilamonyum bromür
LAS	:Lineer alkil sülfonat
ffa	:Serbest yağ asitleri
a/ h	: Ağırlık/ hacim

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere ağartma uygulanan ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı (K) ve sarı (S) renk değerleri.....	28
Çizelge 4.2. Ham ayçiçeği yağının ve ticari kil ile nötral kil kullanılarak ağartma uygulanan ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı (K) ve sarı (S) renk değerleri	28
Çizelge 4.3. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere ağartma uygulanan ayçiçeği yağının absorbans değerleri.....	29
Çizelge 4.4. Ham ayçiçeği yağının ve ticari kil ile nötral kil kullanılarak ağartma uygulanan ayçiçeği yağının absorbans değerleri.....	30
Çizelge 4.5. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere ağartma uygulanan ayçiçeği yağının ağartma verimleri.....	30
Çizelge 4.6. Farklı kil örnekleri ile ağartma işlemine ait Freundlich sabitleri	41
Çizelge 4.7. Farklı kil örnekleri ile ağartma işlemine ait hız sabitleri.....	42
Çizelge 4.8. Farklı kil örnekleri ile ham ayçiçeği yağının ağartma işlemine ait termodinamik parametreleri.....	47
Çizelge 4.9. Ağartma uygulanmış yağın serbest yağ asitliği (%ffa) değerleri	48
Çizelge 4.10. Ağartma uygulanmış yağın peroksit değerleri (meq gO ₂ /kg) değerleri.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Ham kilin asit aktivasyonu akım şeması	17
Şekil 3.2. Ayçiçeği kabuklarının aktivasyonu akım şeması	19
Şekil 3.3. Asitle aktifleştirilmiş killerle ayçiçek yağına uygulanan ağartma işlemi akım şeması	20
Şekil 4.1. Farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği.....	31
Şekil 4.2. Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği.....	32
Şekil 4.3. Farklı H ₃ PO ₄ konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği.....	33
Şekil 4.4. Adsorban konsantrasyonunun ağartma verimi üzerine etkisi.....	35
Şekil 4.5. Sıcaklığın ağartma verimi üzerine etkisi.....	36
Şekil 4.6. Ağartma süresinin ağartma verimi üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.7. H ₂ SO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi	39
Şekil 4.8. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi.....	39
Şekil 4.9. H ₃ PO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi.....	40
Şekil 4.10. Ticari kil ile ağartma işlemine ait izotermi	40
Şekil 4.11. H ₂ SO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği.....	42
Şekil 4.12. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği.....	43
Şekil 4.13. H ₃ PO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği.....	43
Şekil 4.14. Ticari kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği	44
Şekil 4.15. H ₂ SO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln Ke'$ ye karşı 1/ T grafiği	45
Şekil 4.16. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln Ke'$ ye karşı 1/ T grafiği	45
Şekil 4.17. H ₃ PO ₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln Ke'$ ye karşı 1/T grafiği	46
Şekil 4.18. Ticari kil ile ağartma işlemine ait $\ln Ke'$ ye karşı 1/ T grafiği.....	46
Şekil 4.19. Farklı ağartma materyallerinin ağartma verimleri.....	51

1.GİRİŞ

Ayçiçeği *Helianthus annuus* türüne ait olan önemli bir yağ bitkisi çeşididir. Ayçiçeğinin ana vatanı Amerika'nın batı kıyıları olmakla birlikte, yabancı olarak Meksika ve Peru'da yetişmektedir. Kazık köklü bir bitki olan ayçiçeğinin elliden fazla çeşidi olduğu bilinmektedir. Ayçiçeği, ticari amaçlı yağlı tohum olarak yetiştirildiği ilk yıllardan itibaren linoleik asit (C_{18:2}) içeriği son derece yüksek olan (% 75–78) bir yağ bitkisi konumundaydı. Fakat özellikle son yıllarda hız kazanan genetik modifikasyon çalışmaları sonucunda yüksek oleik asit (C_{18:1}) içeren (% 75–90) ve orta düzeyde oleik asit içeren (%43–72) yeni ayçiçeği çeşitleri de geliştirilmiştir (Kayahan 2006).

Ayçiçeği tohumundan ortalama % 38–50 civarında yağ elde edilmektedir. Ülkemizin bitkisel yağ tüketimindeki % 70'lik payı ve yüksek yağ oranı ile yağlı tohum bitkileri arasında ilk sırada gelmektedir. Ülkemizde ayçiçeği üretiminin yaklaşık % 75'i Trakya Bölgesi'nde yapılmakta olup, sırasıyla Tekirdağ, Edirne, Kırklareli bölge üretiminde en fazla paya sahip olan illerdir. Trakya bölgesinin dışında Çukurova yöresi ve Karadeniz Bölgesinde de ayçiçeği üretimi yapılmaktadır. Türkiye yıllık ortalama 900 bin tonluk ayçiçeği üretimi ile ortalama 31 milyon ton olan Dünya ayçiçeği üretiminin % 3'ünü karşılamaktadır. Ülkemiz en fazla ortalama 400–450 bin ton ham ayçiçeği yağı üretebilmekte, bu miktar ise yıllık ortalama 700 bin ton ham ayçiçeği yağı ihtiyacımızı karşılayamamaktadır. 2009 yılında dünyada ayçiçeği yağı üretim miktarı 11674 bin ton iken aynı yıl Türkiye'de ayçiçeği yağı üretim miktarı 544 bin tondur. Dünya ayçiçeği yağı üretiminde ilk sırayı Avrupa Birliği almakta, Avrupa Birliği'ni sırasıyla Rusya ve Ukrayna takip etmektedir (Anonim 2010a, 2010b).

Presleme, çözücü ekstraksiyonu ve kısmen de süper kritik ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak elde edilen ham yağların temel bileşeni trigliseritlerdir. Ham yağlar; trigliseritler dışında digliseritler, monogliseritler, fosfolipitler, renk maddeleri, serbest yağ asitleri, tat ve koku veren maddeler, doğal antioksidanlar gibi çok sayıda ve farklı miktarlarda bileşenleri içerirler (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu 2004).

Rafinasyon işlemi; yağın trigliserit yapısına ve tokoferollere mümkün olduğunca az zarar verecek şekilde, yağın belirtilen safsızlıklarından arındırılması ve yağa tüketilebilir özellikler kazandırılması amacıyla uygulanmaktadır (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu 2004). Yağlarda rafinasyon işlemi fiziksel rafinasyon ve kimyasal rafinasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki yöntem arasındaki tek fark; fiziksel rafinasyonda nötralizasyon (asitlik giderme) işleminin uygulanmayışı ve bunun dedorizasyon (koku giderme) aşamasında yapılmasıdır. Rafinasyon genel olarak birbirini takip eden beş aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: degumming (yapışkanlı maddelerin giderilmesi), nötralizasyon, ağartma (yağların renginin açılması), vinterizasyon (mumsu maddelerin giderilmesi) ve son olarak deodorizasyon aşamalarıdır (Başoğlu 2010).

Yağlara uygulanan rafinasyon aşamalarından renk açma; ham yağlarda farklı tip ve konsantrasyonlarda bulunan renk maddelerinin yağdan uzaklaştırıldığı işlemidir. Renk açma işleminde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar yardımıyla tutulması ve bunu takiben adsorbantın filtrasyon yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Yemeklik yağların rafinasyonunda önemli bir aşama olan renk açma işleminde kullanılan adsorbantlar doğal ağartma toprakları, aktif kömür ve aktive edilmiş ağartma toprakları olmak üzere üç grup altında toplanabilir. Bu amaçla asitle aktive edilmiş ağartma toprakları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu toprakların hazırlanmalarında, iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan montmorillonitleri yüksek oranda içeren killer kullanılmaktadır (Saygın ve Kayahan 1984, Mag 1990).

Teorik olarak renk açma işlemi; yağda çözülmüş durumda ya da kolloidal halde bulunan pigmentlerin kullanılan adsorbant tarafından fiziksel yöntemle tutulması durumunda, matematiksel olarak Freundlich eşitliği ($x/m = K \cdot c^n$) ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte; x adsorbe edilen renk maddesi miktarını, m adsorbant miktarını (%), c adsorbe edilmeyen renk maddesi miktarını, K ve n ise kullanılan adsorbantın aktivite sabitlerini ifade etmektedir. (Hoffmann 1989, Patterson 1992). Freundlich izotermine; K değeri adsorbantın renk açma gücünü, n ise toprağın adsorpsiyon karakterini, diğer bir ifadeyle adsorplama şeklini veren sabitlerdir (Wan 1991).

Yenilebilir bitkisel yağların ağartılması, istenilen rengin elde edilmesinin yanında fosfatitlerin, yağ asitlerinin, gamların, iz metallerin uzaklaştırılmasını da içermektedir. Bentonitlerin ağartma kapasiteleri aktivasyonla arttırılmaktadır. Bazı killer doğal halde ağartma sağlarken, bazılarının da mineral asitlerle muamele edilmesi gerekmektedir (Norris 1982, Patterson 1992, Rozic ve ark. 2010).

Ağartma killeri, sırasıyla sabunları ve triaçilgliserolleri serbest yağ asidine dönüştürme ve hidroperoksitlerin yıkımı gibi bazı kimyasal ve katalitik davranışlar sergilemektedir. 33 farklı özel kil minerallerinden ticari ağartma toprağı olarak en çok kullanılanı kalsiyum bentonittir. Bentonitin yapısı montmorillonit mineralinden oluşmaktadır. Asit aktivasyonu ile doğal ağartma topraklarının adsorpsiyon güçleri arttırılmaktadır. Montmorillonitin asitle aktifleştirilmesi işleminde; ağırlıkça % 25-30'luk kil su karışımına mineral asitler ilave edilerek sırasıyla kaynatma, süzme, kurutma ve öğütme işlemleri uygulanmaktadır. Mineral asit olarak genellikle sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanılmakta ve asit konsantrasyonun ağırlıkça % 45'den büyük olması ile daha aktif grupların elde edildiğı bilinmektedir. Asit aktivasyonu sırasında asidik protonlar montmorillonitin sekiz yüzlü tabakasından magnezyum, alüminyum ve demir iyonlarını çözmektedir. İç tabakada bulunan alkali ve toprak alkali kanyonlar (Ca^{+2} , Na^{+} , K^{+}) sekiz yüzlü tabakada bulunan daha asidik olan metal kanyonlarıyla (Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) yer değıştirmektedir. Çözünme prosesi kil yapısındaki ulaşılmaz bölgeleri açmakta ve böylelikle yüzey alanı ve gözenekliliğı arttırmaktadır (Taylor 2005).

Yenilebilir yağların ağartılması sırasında peroksitler yıkıma uğrar ve uzaklaştırılır, kalıntı sabun ve Cu ve Fe gibi metaller uzaklaştırılır, iz miktardaki fosfolipitler adsorplanır, yağın acılaşmaya karşı direnci düşer ve yağın kısmi hidrolizi gerçekleşir. Doğal, nötral ya da aktifleştirilmemiş ağartma killeri bentonit olarak adlandırılan kil mineral tabakalarından türetilmiştir. Yenilebilir yağ endüstrisinde kullanılan killer, doğal nötral killerden yüksek asit aktivasyonu uygulanmış killere kadar çeşitlilik gösterir. Karbonlaştırılmış adsorbantlar ise, kömürler ve aktif karbonlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar (Omar ve ark. 2003).

Bitkisel yağ endüstrisinde karbonlaştırılmış materyaller hazır ağartma toprağı karışımlarının içine ilave edilerek kullanılırlar. Ancak kil miktarının % 5–10 oranını geçmeyecek şekilde ilave edilirler ya da killerle ağartma yapılmadan önce aktif karbonlarla ağartma yapılmaktadır (Patterson 1992). Karbon, ağartma kilinin içine ilave edilmektedir çünkü karbonlar fosfolipitler için yüksek seçiciliktir ve böylece killerin adsorpsiyon yüzeylerinde renk pigmentlerinin tutulması için boşluklar kalmaktadır (Gnanasambandam ve ark. 1998). Aktif karbonlar aynı zamanda polisiklik aromatik hidrokarbonları yüksek kapasitede adsorplayıcı özellik göstermektedirler, killer ise bu etkiyi göstermemektedirler (Patterson 1992).

Daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde ağartma topraklarının asitle aktifleştirilmesinde değişik mineral asitlerin kullanıldığı görülmüştür. Ancak aktifleştirme işleminde uygulanan her bir toprak için uygun aktivasyon koşulları farklılık göstermektedir. Bu nedenle asitle aktifleştirilen toprakların üretiminde her hammadde için uygun aktivasyon koşullarının sağlanması gerekmektedir. Çalışmamızın amacı; farklı konsantrasyonlarda, farklı aktivasyon sürelerinde, farklı mineral asitler kullanarak yapılan aktivasyonlarla elde edilen toprakları ham ayçiçek yağının ağartılmasında kullanıp, yağın ağartma verimi, kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirerek, uygun aktivasyon metodunu belirlemektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Palm yağının ağartılmasında farklı asit konsantrasyonlarında aktifleştirilmiş montmorillonit kilinin ağartma mekanizması incelenmiştir. Montmorillonit kili % 10- 40 H₂SO₄ konsantrasyonunda aktifleştirilmiştir. Aktif killerin kimyasal kompozisyonu, ağartma verimi, spesifik yüzey alanı ve fosfor miktarı tespit edilmiştir. Çalışma, aktifleştirilen killere artan H₂SO₄ ilavesiyle ağartma kapasitesinde başlangıç artışı göstermekte, bu da asitlerin kildeki organik maddeleri ve safsızlıkları çözmesine bağlanmaktadır. Sonuç olarak asitle muamele, adsorpsiyon için aktif siteleri ortaya çıkarmaktadır. Aynı zamanda asitle muamele Al⁺³ iyonlarını uzaklaştırır bu da kil kafeslerinde yük eksikliğine neden olur, böylelikle kilin adsorpsiyon özellikleri iyileşir. Yüksek konsantrasyonlarda H₂SO₄ ilavesiyle elde edilen killerin ağartma verimlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum Al⁺³'ların aşırı uzaklaşmasına ve bunun sonucu olarak da killerin kafes yapılarının çökmesine bağlanmıştır (Kheok ve Lim 1982).

Ege adalarından Milos, Sakız ve Yunan adalarından elde edilen bentonitlere HCl ile asit aktivasyonu yapılmıştır. Aktivasyon işlemiyle killerin yüzey alanları 4-5 kat artırılmıştır. Aktive edilmiş killerin kanola yağının ağartılmasında β-karotenlerin uzaklaştırılmasına bağlı olarak uygun olduğu belirtilmiştir. Optimum ağartma kapasitesinin yüzey alanıyla bağlantılı olmadığı saptanmıştır. Aktivasyon orjinal simektit yapısının yıkımı, sekizyüzlü yapıdan kationların uzaklaştırılması, OH⁻ alınması, kristal yapısı olmayan silisyumca zengin fazların oluşmasına bağlı olarak karakterize edilir. Aktivasyonun eğilimini etkileyen Mg en çok uzaklaştırılan elementtir (Christidis ve ark. 1997).

Ertürk (1999) yerli hammaddelerimizin değerlendirilmesi amacıyla, Gümüşhane bölgesinden alınan killi toprağın ağartma toprağı olarak değerlendirilmesi ve aktifleştirilmesi üzerine çalışmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi, ithal ticari ağartma toprağının aktivitesiyle karşılaştırılarak yapılmıştır. Aktifleştirilmiş Gümüşhane toprağının ayçiçek yağı üzerindeki ağartma potansiyelini ölçmüştür. Çalışmanın parametreleri toprağın yağ içindeki konsantrasyonu, ağartma zamanı ve ağartma sıcaklığının ağartma kalitesi üzerine etkileridir. Yağın rengi, serbest asit miktarı, peroksit değerleri bu karşılaştırma için kalite ölçütleri olarak

alınmıştır. Kilin 95 °C de 1 M hidroklorik asit ile 90 dakika aktifleştirilmesi yapılmıştır. Gümüşhane toprağının 90 °C de % 1-2.5 toprak konsantrasyonu (ağırlıkça) ve 15-60 dakika ağartma süreleri içerisinde kullanımıyla, arzulanan renk ve serbest asit değerlerine ulaşılmıştır.

Mendoza ve Arjantin' den elde edilen farklı mineral kompozisyonuna sahip bentonit killeri farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ çözeltileri ile 90 °C' de 3,5 saat aktive edilmiştir. Aktive edilen killerin ağartma kapasiteleri hint yağı, pamuk yağı ve soya yağı için tespit edilmiş ve ticari ağarma killeriyle karşılaştırılmıştır. Ağartma kapasitesinin killerin aktivasyonunda kullanılan asit çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Aktive edilen killerin ticari killere aynı etkileri gösterdiği belirtilmiştir. Doğal killerin mineral kompozisyonunun aktive killerin özelliklerini etkilediği ve bu özelliklerin killerin ağartma kapasitelerini arttırdığı bildirilmiştir (Foletto ve ark. 2001).

Al- Zahrani ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada Sudi Arabistan yerel killerin H₂SO₄ ile aktivasyonunu ve aktifleştirilen killerin mısır yağının ağartılmasında kullanımını incelemişler ve aktifleştirilen killeri ticari killere karşılaştırmışlardır. Asit aktivasyonu için uygun koşulları; kütlece % 45 asit konsantrasyonu, 5 ml asit/ g kil oranı, kaynama sıcaklığında 15 dak süre ve 200 rpm karıştırma hızı olarak belirlemişlerdir. Düşük asit konsantrasyonları kullanıldığında aktivasyon süresinin uzun tutulması gerektiği yüksek asit konsantrasyonlarına göre karşılaştırılarak belirtilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, Eskişehir ve Ankara' dan elde edilen killer ayçiçeği yağının ağartılmasında adsorbant olarak kullanılmıştır. Ağartma uygulanmış yağın renk, serbest yağ asitliği ve peroksit sayısı ağartma sonrası yağın kalitesini belirlemek için tayin edilmiştir. Peroksit sayısı, ağartma toprağının katalitik aktivitesinin artmasıyla düşmüştür. Ancak serbest yağ asitleri miktarlarında belirli bir değişiklik bulunmamıştır. Kil miktarındaki artış, yağın peroksit ve serbest yağ asitleri değerlerini, ağartma işlemi süresinin artışından daha fazla etkilemiştir. Yağ analizlerinde elde edilen sonuçlara göre, ağartma parametreleri; %1 toprak konsantrasyonu, 30 dak. kontak zamanı ve 100 °C ağartma sıcaklığı olarak seçilmiştir. Asitle aktifleştirilmiş Eskişehir killerin ağartma kapasitesi, daha fazla yüzey alanına sahip asitle aktifleştirilmiş Ankara killere göre daha yüksek bulunmuştur. En düşük adsorbans değeri

asitle aktifleştirilmiş Eskişehir kiliyle 0,084 bulunmuş, aynı koşullarda Tonsil ile 0,083 değerine ulaşılmıştır. Bu iki kil için sırasıyla ağartma verimleri % 80 ve % 81 olarak hesaplanmıştır. Asitle aktifleştirilmiş Ankara killilerinin ağartma verimi seçilen ağartma koşullarında % 73 olarak hesaplanmıştır. 5 N HCl ile 1 saat yapılan aktivasyonla elde edilen Eskişehir killeriyle ağartma uygulanmış yağın Lovibond kırmızı ve sarı değerleri, Tonsil kullanılarak yapılan ağartma sonucu elde edilen yağın renk değerleriyle yakın bulunmuştur (Erten, 2004).

Farklı ticari ağartma topraklarıyla asitliği giderilmiş ayçiçeği yağından rengin uzaklaştırılması incelenmiştir. Yağın rengine, klorofil ve karoten konsantrasyonuna ve oksidasyon derecesine zamanın, sıcaklığın ve ağartma ajanı miktarının etkileri araştırılmıştır. Renk değişimleri Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılarak, adsorpsiyon izotermi yardımıyla açıklanmıştır. Ağartma işleminde kullanılan ağartma toprağı miktarı arttıkça rengin azaldığı gözlenmiştir. Ağartma toprağı miktarının oksidasyona etkisi karmaşık olduğu ve hem birincil hem de ikincil oksidasyon ürünlerine bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması klorofil ve karoten adsorpsiyonunu azaltıcı etki göstermekte olduğu bildirilmiştir (Kaynak ve ark. 2004).

Inhwan ve Eunok (2005) kavrulmuş susam yağının kalitesinin artırılmasını inceledikleri bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda, farklı asitle aktifleştirilmiş kil miktarlarında kavrulmuş susam yağına ağartma yapmışlardır. Ağartma işleminin sonucunda yağın renginin açıldığını, viskozitesinin düştüğünü ve dumanlanma noktasının arttığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda ağartma işlemi susam yağının linoleik asit miktarını düşürürken, palmitik asit miktarını yükseltmiştir. Ağartma sonrası yağın serbest yağ asidi ve konjuge dienoik asit miktarları ve karbonil sayıları da düşmüştür. Kavrulmuş susam yağının ağartılmasında kullanılan asitle aktifleştirilmiş kil miktarlarının yağın rengine, viskozitesine, dumanlanma noktasına, serbest yağ asidi ve konjuge dienoik asit miktarlarına ve karbonil sayılarına ağartma sıcaklığından daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Ağartmanın susam yağının tokoferol miktarına herhangi bir etkisi olmadığını, sesamol miktarlarında düşüşe, sesamol miktarlarında ise artışa neden olduğunu saptamışlardır.

Okwara ve ark. (2006) palm yağının ağartılmasında kullanılan Kaolin, bentonit ve Fuller toprağını kostikle aktive etmişlerdir. Ağartılmış palm yağının rengi değerlendirildiğinde NaOH aktivasyonu uygulanan Fuller toprağının en iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bildirmişlerdir. Bentonitin en düşük NaOH konsantrasyonu ile muamelesinin aktivasyon için yeterli olduğunu bildirmişlerdir.

Pamuk yağının ağartılmasında Çin' den elde edilen ham bentonitlerin sülfürik asitle aktivasyonunun uygun koşulları araştırılmıştır. 96-98 °C' de 1/2 katı-sıvı oranında 4 saatlik aktivasyon için uygun asit konsantrasyonu seçilmiştir. Asit aktivasyonu uygulanmış killerin pamuk yağından klorofil ve karotenleri uzaklaştırılmasıyla uygun bir renk açma işlemi gerçekleştirilmiştir. %25' lik H₂SO₄'le aktive edilen killer ile yapılan ağartma sonucunda farklı pigmentler için ağartma kapasiteleri %70,38, %73,10, %83,20, %81,80, %88,90 olarak saptanmıştır. Asitle aktifleştirilen bentonitlerle yapılan pamuk yağları için ağartma işlemi sonucunda düşük peroksit ve asit değerleri bulunmuştur (Zhansheng ve ark. 2006).

Kütahya kalsiyum bentonitine 6 saat 97 °C' de H₂SO₄ ile uygulanan asit aktivasyonunun, kilin kristal yapısında, kimyasal bileşiminde ve gözenek yapısında önemli değişikliklere neden olduğu tespit edilmiştir. Asit aktivasyonu ile bentonitin mezopor ve mikropor hacimlerinin arttığı buna dayanarak elde edilen poroz materyallerin adsorbant, ağartma toprağı, filtre elemanı ve katalizör olarak kullanılabilir olduğu bildirilmiştir (Önal ve Sarıkaya 2007).

Palm, pamuk ve mısır özü yağlarının ağartılmasında Kamerun killерinin kullanımı araştırılmıştır. Killere farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ ile farklı sıcaklık ve sürelerde aktivasyon uygulanmış ve killerin yağları ağartma kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetikleri saptanmıştır. Aktivasyon uygulanmış ağartma killерinin ağartma kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetikleri ticari ağartma topraklarıyla karşılaştırılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda palm yağı, pamuk yağı ve mısır özü yağı için optimum ağartma sağlamak amacıyla gerekli olan sıcaklık ve sürelerin farklı olduğu bildirilmiştir. Palm yağı ve mısır özü yağının ağartma kinetiklerine sıcaklığın etkisinin pamuk yağına göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Ayrıca pamuk yağının ağartılmasında aktive edilen yerel killер kullanıldığında uzun kontak

zamanının renkli bileşikler oluşturmasına neden olduğu belirtilmiştir. Ağartma denemeleri sonucunda aktivasyon için kullanılan H₂SO₄ konsantrasyonundaki artış adsorbantın ağartma gücünde kayda değer bir artış sağlamamıştır. Bunun nedeni; yüksek asitli ozeltilele killerin aktifleştirilmesi sırasında silika oluşumunun artması, silikanın bitkisel yağlar için zayıf ağartma gücüne sahip olması ve düşük miktardaki alüminyum oksitin ise çalışılan yağlarda bulunan pigmentler için zayıf afinite göstermesi olarak belirtilmiştir (Nguetnkam ve ark. 2008).

Yapılan bir çalışmada Cezayir kiline asit aktivasyonu uygulanmış ve aktifleştirilen killer kolza yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Çalışmada kilin ağartma kapasitesi üstüne asit konsantrasyonun, kontak zamanı ve zaman parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda asit konsantrasyonu diğer parametrelere göre daha etkili bulunmuştur. Bu parametrelerin birbirleriyle etkileşimlerinin ağartma kapasitesine etkileri tek başlarına gösterdikleri etkilere göre zayıf kalmakta olduğu aynı zamanda asit konsantrasyonu ve aktivasyon süresi arasındaki etkileşimin ağartma kapasitesini engellediği belirtilmiştir. Asit konsantrasyonu ve sıcaklık arasındaki etkileşim dışında bütün etkileşimlerin ağartma kapasitesine zararlı etkileri olduğu saptanmıştır (Makhoukhi ve ark. 2009).

Didi ve ark. (2009) kolza yağının üretiminde asitle aktifleştirilen Cezayir kilinin ağartma kapasitesinin arttırılması yönünde bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 80 C' yi optimum aktifleştirme sıcaklığı olarak seçmişler, bu sıcaklık için sulu ozeltide asit konsantrasyonunun, aktivasyon süresinin ve kil/asit oranının etkilerini incelemişlerdir. Bu parametreler içinde asit konsantrasyonunun diğer parametrelere göre daha güçlü bir etki yarattığını bildirmişlerdir. En yüksek ağartma verimini %99 olarak elde etmişler, bunu sağlayan parametreleri de %31 asit konsantrasyonu, 10 saat aktivasyon süresi ve kil/asit oranı 320 g/l şeklinde saptamışlardır. Asitle aktifleştirilen bentonitlerin, benzer miktarda kullanılan Tonsil ve Maghnia ticari killeriyle karşılaştırıldığında daha yüksek miktarda renk ve klorofil uzaklaştırdığı bulunmuştur. Kolza yağı için tavsiye edilen miktarlar asit aktivasyonu uygulanan killerin %1 oranında kullanılması, Tonsil'in %1,2-1,4 oranında ve Maghnia' nın ise %2 oranında kullanılmasıdır.

Çağlayan ve Otman'ın (2009) pamuk yağının ağartılmasında kullanılmak üzere yerel killere uygulanabilen farklı aktivasyon koşullarının araştırılması üzerine yaptıkları çalışmada, yerel killere asit aktivasyonunu, katyon muamelesini ve ısı muamelesini uygulamışlardır. Uygulanan üç metot için ağartma kapasitelerini değerlendirdiklerinde katyon ve ısı muamelesinin H₂SO₄ muamelesinden daha uygun olduğunu saptamışlardır. Aynı zamanda asit muamelesinde HCl kullanıldığında proton saldırılarının H₂SO₄ kullanımına kıyasla daha fazla olduğunu, mikro gözenek yapılarında çökmeler görüldüğünü böylece dörtyüzlü yapının bozulduğunu belirtmişlerdir. HCl aktivasyonuna kıyasla H₂SO₄ ile uygulanan aktivasyonla ağartma veriminde artışın sağlandığını bildirmişlerdir.

Soma bentonitinin asit aktivasyonunun ve ham soya yağını ağartma performansının incelendiği bir çalışma yapılmıştır. Soma bentoniti farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ ve HCl ile 70-90 °C ve 5-8 saat aktive edilmiştir. Aktifleştirilen topraklarla ticari ağartma toprakları ağartma uygulanan soya yağının ağartma verimi ve peroksit değerleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda H₂SO₄ ile aktive edilen topraklar ticari ağartma topraklarıyla aynı etkiyi gösterirken, HCl ile aktive edilen topraklar ticari topraklara göre daha etkili bulunmuştur (Sarioğlu ve ark. 2010).

Foletto ve ark. (2011) yaptıkları bir çalışmada farklı mineral kompozisyonlarına sahip iki farklı bentonit killere 4 ve 8 N sülfürik asit çözeltileriyle 90 °C' de 3,5 saat aktivasyon uygulamışlardır. Asitle aktifleştirilen bentonitler ve ticari ağartma toprağı Tonsil ile ayçiçeği yağına ağartma uygulamışlardır. Ağartma işlemi uygulanan ayçiçeği yağlarının renk değerlerine bakılmış ve ağartma verimi hesaplanmıştır. Ağartma verimleri karşılaştırıldığında, Tonsil ile elde edilen ağartma verimine en yakın değeri 8 N ile aktive edilen kil ile yapılan ağartma işlemi sonucunda ulaşmışlardır. Çalışma sonucunda yüksek konsantrasyonda asitlerle yapılan aktivasyon işlemi sonucunda elde edilen killerin ağartma kapasitelerinin artmış olduğu ve doğal killerin mineral kompozisyonu ile aktifleştirme işleminin ve ağartma veriminin birbirleriyle bağlantılı olduğunu bildirmişlerdir.

Topallar (1998) yaptığı bir çalışmada ayçiçeği yağının ağartılmasında adsorpsiyon izotermelerini incelemiştir. Çalışma sonucunda ayçiçeği yağının ağartılmasında Freundlich adsorpsiyon denkleminin uygulanabilir olduğunu bildirmiştir.

Bayrak (2003) fındık yağının ağartma prosesinde kullanılan kilin adsorpsiyon karakteristiklerini aydınlatmak amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermelerinin uygulanabilirliğini incelemiştir. Farklı kil konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklarda ağartma işlemini uygulamış ve ağartma verimliliğini spektrofotometrik olarak ölçmüştür. Freundlich sabitlerinin belirlenen yağ/ağartma ajanı oranında sıcaklıkla birlikte artışının nedeni olarak sıcaklıkla birlikte adsorbant yüzeyinde daha aktif yüzeylerin oluşumu olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda adsorbant ve pigmentler arasındaki kuvvetlerin van der Waals kuvvetleri olduğunu belirtmiştir. Bu tür adsorpsiyonların fiziksel ya da van der Waals adsorpsiyonu olarak tanımlandığını bildirmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermiş, yağlarda bulunan pigmentlerin adsorplanmasının adsorbant yüzeyinde tek tabaka oluşuyla gerçekleştiği bildirilmiştir.

Boukerroui ve Ouali (2002) amonyum klorür çözeltisi ile ıslatılmış killeri mikro dalga fırında aktive etmişlerdir. Yapışkan maddelerinden arındırılmış ve asitliği giderilmiş ham yemeklik yağların ağartma denemelerine bakılarak uygun aktivasyon koşullarını amonyum klorür (NH_4Cl) konsantrasyonunu 3 M, ısıtma süresini 15 dakika olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda elde edilen killerin ham ağartma killeriyle aynı etkiye sahip olduğunu saptamışlardır.

Endüstriyel olarak yapışkan maddelerinden uzaklaştırılmış Endonezya palm yağı, işlemenin yağın rengine, karotenoidlere ve tokoferollere etkisinin incelenmesi için pilot tesiste ağartılmış ve deodorize edilmiştir. Bir doğal iki tane aktive edilmiş killerin beş farklı konsantrasyonu belirli miktarda sentetik silikayla karıştırılmış ve ağartma için kullanılmıştır. Renk ölçümü Lovibond metodu ile CIE L^* , a^* , b^* metoduyla karşılaştırılmıştır. CIE L^* , a^* , b^* sonuçlarının tekrarlanabilir olduğu, elde edilen verilerin ağartma uygulanmış yağların karotenoid miktarlarıyla korelasyonlu olduğu bulunmuştur. Çeşitli killerin ve sentetik silika karışımlarının yapışkan maddeleri giderilmiş yağın karotenoidlerini kil konsantrasyonu ve

aktivitesine bağı olarak %20-50 oranında uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Aktifleştirilen iki kil içinde kil miktarı arttııa pigmentlerin adsorpsiyonun arttığı bildirilmiştir (Rossi ve ark. 2001).

Gunawan ve ark. (2010) ham palm yağının ağartılmasında kullanılacak bentonitleri setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ve lineer alkil sũlfonat (LAS) gibi yũzey aktif maddelerle aktive etmişlerdir. Çalışmada organo- bentonitleri normal ısıtma ve mikrodalga ışınlarıyla aktive etmişlerdir. Mikrodalga uygulamasının avantajını zaman tasarrufu olarak belirtmişlerdir. Çalışmada elde edilen tũm bentonit çeşitlerinin palm yağının rengini açtığını, ancak en iyi sonucun LAS ile mikrodalga uygulamasıyla elde edilen bentonitlerle sağlandığını saptamışlardır. Modifiye edilen bentonitlerle ağartma uygulanan palm yağının serbest yağ asitliği miktarlarında bir değişiklik gũrũlmemiř, ancak peroksit değerlerinde azalma gũzlemiřlerdir. Peroksit değerlerindeki azalmaları, peroksit bileşiklerinin adsorpsiyonuna ve peroksitlerin ikincil oksidasyon ũrũnlerine dũnũřmesine ve bu bileşiklerin organo- bentonit yũzeyine adsorplanmasına bağlamışlardır.

Önen ve Gũkay (2006) sepiyolit in ayçiçeği yağının ağartılmasında ağartma toprağı olarak kullanımını incelemişlerdir. Sepiyolit ve ticari ağartma toprağı; farklı ağartma sıcaklığı, sũresi ve yağ/kil oranları ile ağartma işlemi gerçekleştirilmiş yağın renk ve serbest asitlik değerleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Deneysel alışmalar, ham sepiyolit ve ticari ağartma toprağının yakın ağartma verimi sağladığı ancak sepiyolitte adsorpsiyon hızının daha yavaş olduğunu gũstermiřtir. Ayrıca sepiyolit ile çalışıldığında, artan ağartma sũresi ve toprak oranı ile birlikte yağın serbest yağ asitliği değeri azalırken, ticari ağartma toprağı ile çalışıldığında belirli bir sũre ve toprak oranından sonra serbest yağ asitliği değerlerinin artma eğilimine girdiği tespit edilmiştir.

Isı ve asit ile aktive edilen sepiyolit in zeytinyağının ağartılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ağartma yapılmış zeytinyağının serbest yağ asitleri, ağartılabilirlik yũzdeleri ve kalıntı karoten miktarlarına bakılarak aktifleştirilen sepiyolitler karşılaştırılmıştır. Isı ve asit ile aktive edilen sepiyolit in, yalnız ısı ile aktive edilen sepiyolitten daha etkili olduğu saptanmıştır. İki yũntemle de aktifleştirilmiş sepiyolitlerin serbest asitler ve karoten için

adsorpsiyon dengeleri Freundlich medeliyle açıklanmış, adsorpsiyon katsayıları ve renk ile karoten için elde edilen hız sabitleri dikkate alındığında asitle aktifleştirilmiş sepiyolitlerin bu değerlerinin ısıyla aktifleştirilen sepiyolitlere göre yüksek olduğu saptanmıştır (Uğurlu ve Kula 2007).

Huang ve ark. (2007) yağlarda bulunan pigmentlerin tutulmasında kullanılan atapulgit için önemli parametre olan por çapları dağılımını ve spesifik yüzey alanını belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Soya yağının ağartılmasında farklı por çapları dağılımına sahip üç farklı atapulgit kullanmışlardır. Sorpsiyon kapasitelerini Freundlich denklemleriyle hesaplamışlardır. Buna göre por dağılımı olan 8- 32 Å olan killerin pigmentlerin uzaklaştırılmasında daha etkili bulunduğunu bunun da por dağılımı çaplarının pigment çaplarına yakın olmasından dolayı olduğunu belirtmişlerdir.

Yapılan bir çalışmada aktifleştirilmiş atapulgit karakterize edilmiş ve soya yağının ağartılmasında adsorbant olarak kullanılmıştır. Yağın aktifleştirilmiş atapulgit üzerinde adsorpsiyon karakteristiğini aydınlatmak amacıyla Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanmış, deney sonuçları değerlendirildiğinde Freundlich modelinin daha uygun olduğu saptanmıştır. Yüksek Freundlich sabiti uygulanan yüksek sıcaklıkla birlikte daha etkili adsorpsiyonu belirtmektedir. Sıcaklıkla birlikte aktifleştirilmiş atapulgit miktarının artmasıyla ağartma veriminin de arttığı bunun sebebinin adsorbantın aktif sitelerinin de artmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Liu ve ark. 2008).

Chang ve ark. (2001) farklı zaman ve sıcaklıklarda üretilen pirinç kepeği küllerinin yüzey alanlarını, por boyutlarını ve ağartma verimlerini incelemiştir. Ağartma verimlerini susam yağının pirinç kepeği külleriyle ağartılması öncesi ve sonrası Lovibond renk değerlerini baz alarak hesaplamışlardır. Deneysel sonuçlar, sıcaklığın artışıyla yüzey alanının ve por çaplarının arttığını, maksimuma ulaştığını ve daha sonra düştüğünü göstermiştir. Külleştirme zamanının artışıyla spesifik yüzey alanının azaldığını ancak por boyutlarının arttığını tespit etmişlerdir. Ağartma veriminin külleştirme zamanıyla arttığını maksimuma ulaştığını ve daha sonra külleştirme sıcaklığında devam eden artışla düştüğünü belirtmişlerdir. Ağartma veriminin; por çapları 50 Å değerinden düşük olduğunda spesifik yüzey alanından

etkilenmediğini, por çapları 50 Å değerinden büyük olduğunda ise spesifik yüzey alanından etkilendiğini bildirmişlerdir.

Omar ve ark. (2003) pamuk tohumu, fıstık, ayçiçeği, bakla ve acı bakla kabuklarını karbonlaştırılmış materyal olarak ham soya yağının ağartılmasında kullanmışlardır. Bu farklı altı kabuk çeşidi karbonlaştırma, buhar aktivasyonu ve asit aktivasyonu yöntemleriyle aktifleştirilmiştir. Farklı yöntemlerle kabuklardan elde edilmiş aktif karbonlarla yapılan ağartma işlemlerinin yağın karakteristik özelliklerine etkileri; serbest yağ asidi ve peroksit değerlerindeki azalma yüzdesi, uzaklaştırılan fosfolipitlerin yüzde değeri, ağartılabilirlik yüzdesi ve oksidatif stabilitelerine bakılarak saptanmıştır. Asitle aktifleştirilmiş kabuklarla ağartma, yağda en düşük düzeyde serbest yağ asidini, en yüksek düzeyde oksidatif stabiliteyi en iyi renk ile birlikte sağlamıştır. Kabukların asitle aktifleştirilmesi sonucunda yüzey alanında ve por hacminde en yüksek düzeyde artış ve en düşük por boyutları sağlandığını bildirmişlerdir.

Asit ile hidrolize edilen talaşların yağların ağartılmasında kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen aktif adsorbantlarla yapılan ağartma işlemi ticari olarak kullanılan adsorbantlarla kıyaslandığında, kullanım miktarları ticari olanlardan fazla olmasına rağmen yağ kaybının önemli derecede azaldığı ve yağların ağartılması işleminde kullanılacak ekonomik bir adsorbant olduğu bildirilmiştir (Bera ve ark. 2004).

Suyla yapışkan maddeleri giderilmiş ve alkali ile asitliği giderilmiş soya yağının ağartılmasında fıstık kabuğu külleri kullanılmıştır. Çalışmada soya yağındaki peroksitlerin, fosfolipitlerin, pigmentlerin, β -karotenin ve serbest yağ asitlerinin adsorplanması değerlendirilerek yer fıstığı kabuğu külleri, pirinç kabuğu külü, aktif kil ve rejenere kil ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada kabukların yakılma süresi ile ağartma verimi arasında ilişki saptanamamış, ancak 500-700 °C’ de uygulanan yakmanın etkili adsorbant hazırlamada en uygun yöntem olduğu bulunmuştur. Değerlendirilen parametreler sonucunda serbest yağ asitlerinin adsorplanması dışında aktif killer ve rejenere killer iyi bir etki gösterirken, fıstık kabuğu küllerinin de etkili bir adsorbant olduğu ancak fıstık kabuklarının ise yetersiz olduğu bildirilmiştir (Lin ve Lin 2009).

Hassanein ve ark. (2011) ağartma topraklarına alternatif olarak fıstık kabuklarının ham soya yağının ağartılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada yer fıstığı kabuklarının farklı sıcaklıklarda ve sürelerde karbonlaştırmışlar, farklı konsantrasyonlarda ağartma topraklarına alternatif olarak değerlendirmişlerdir. Ağartılmış soya yağının serbest yağ asidi değerleri, peroksit değerlerinde ve fosfolipit miktarlarındaki azalma ve ağartılabilirlikleri değerlendirilmiştir. Ağartma uygulanmış soya yağının peroksit değeri ve fosfolipit miktarlarında en yüksek düşüş 500 °C’ de 30 dakika karbonlaştırma uygulanmış yer fıstığı kabuklarının %2 oranında kullanılmasıyla gerçekleştirilen ağartma işleminde elde edilmiştir. Aynı zamanda karbonlaştırılmış yer fıstığı kabuklarıyla ticari ağartma topraklarından karışımlar hazırlanmış ve değerlendirilmiştir. Ağırlıkça 1:2 oranında karbonlaştırılmış kabuk ve Tonsil- N karışımının en iyi ağartılabilirliği sağladığı bildirilmiştir.

Özsisli ve Serin (2011) ham pamuk yağının ağartılmasında ağartma ajanı olarak aktif karbon ve ağartma toprağı karışımlarının kullanımını araştırmışlardır. Nötralizasyon işleminden geçmiş yağa ilave edilen ağartma ajanı karışımındaki aktif kömür oranı arttıkça yağ kaybının azaldığı, ancak renkteki kırmızılığın arttığı, serbest asitlik değerlerinde ise belirgin bir farklılık gözlenmediğini belirtmişlerdir.

Wei ve ark. (2004) yapışkan maddelerin giderilmesi ve ağartma işleminin palm yağının bazı özelliklerine etkilerini araştırdıkları bir çalışmada; demir ve bakır gibi metallerin yağdan, nötral killere nazaran asitle aktifleştirilmiş topraklarla daha fazla miktarlarda uzaklaştırıldığı, serbest yağ asidi değerinin ise asitle aktifleştirilmiş topraklar kullanıldığında daha yüksek olduğu saptanmıştır. %0,8 oranının üzerindeki miktarlarda kil ilavesinin peroksit sayısında önemli bir azalmaya neden olduğu, eğer ham yağlarda peroksit değerinin yüksek ise belirtilen dozun üzerinde kullanılması gerektiğini bildirmişlerdir. Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının doğal killerden daha aktif bir ağartma ajanı olduğu ve uygun dozaj miktarının ise %0,5’ ten fazla olması gerektiği belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

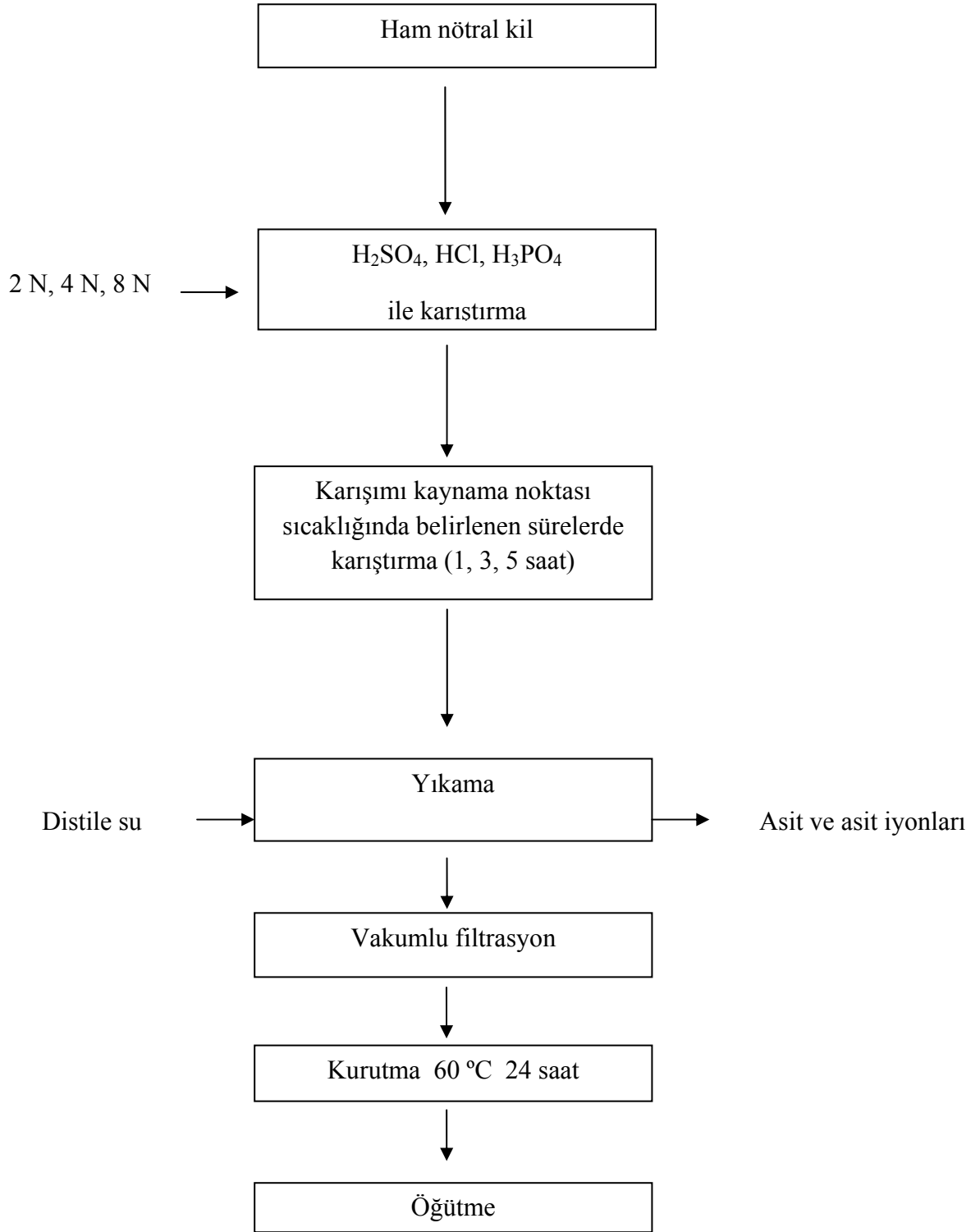
Ağartma işleminde kullanılan ham ayçiçek yağı ve ayçiçek kabukları Öztürkler Ham Yağ A.Ş.' den (Edirne, Türkiye) alınmıştır. Ağartma işleminde kullanılan Trakya Bölgesi Malkara ilçesine ait ham kil ve asitle aktifleştirilmiş ticari kil yerel bir üreticiden temin edilmiştir.

Asetik asit, kloroform, etanol, Tekkim (Türkiye), fosforik asit (%85), hidroklorik asit (%96), sodyum hidroksit (%37), sodyum tiyosülfat, sülfürik asit, potasyum iyodür Merck (Almanya)' dan temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Asit aktivasyonu

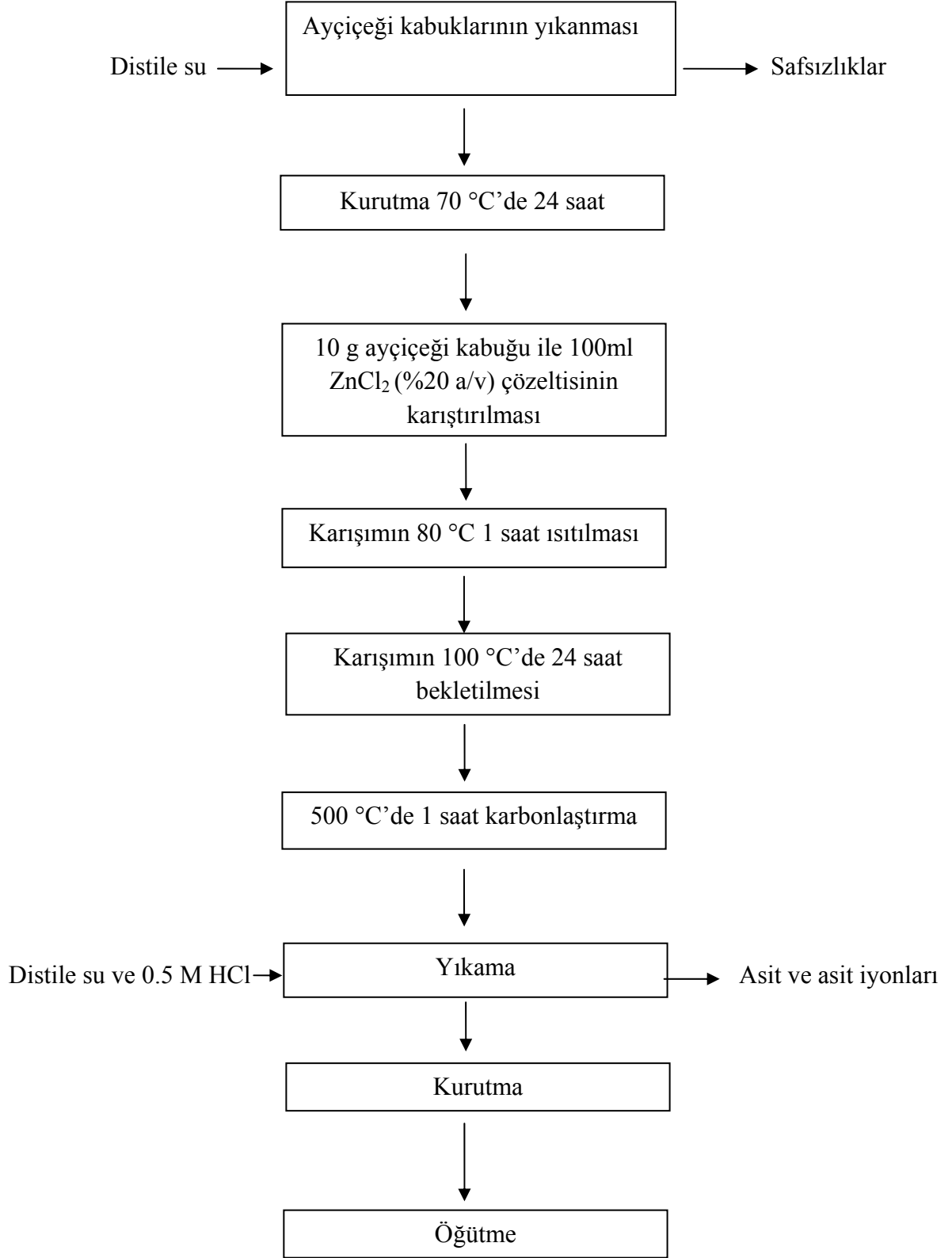
Şekil 3.1.' de asit aktivasyonu akım şeması verilmiştir. Asit çözeltileri derişik H_2SO_4 (d: 1,84 g/ml, 96 g H_2SO_4 / 100 ml), HCl (d: 1,15 g/ ml, 37 g HCl/ 100 ml) ve H_3PO_4 (d: 1,71 g/ ml, 85 g H_3PO_4 / 100 ml) çözeltileri kullanılarak 2 N, 4 N ve 8 N olacak şekilde hazırlanmıştır. Öğütölmüş ham killer ve asit çözeltileri ham kil/asit çözeltisi oranı ağırlık/hacim (a/h) 0,1 g/ml olacak şekilde balonlara aktarılmıştır. Aktivasyon işlemleri Çağlayan ve Otman (2009)'ın çalışmasında belirttiğı üzere ıslak aktivasyon metoduna uygun olarak, geri soğutucu altında mekanik karıştırıcılı ceketli ısıtıcıda kaynama noktası sıcaklığında 1 saat, 3 saat ve 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Süreler sonunda kil-asit karışımları vakum altında Whatman No.1 filtre kağıdından süzölmüş ve karışımın pH değeri 4,5-5,0 değerlere ulaşınca kadar distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif killer 60 °C' de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan killer porselen havanda öğütölmüştür. Elde edilen asit aktive edilmiş ağartma toprakları desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Ham kilin asit aktivasyonu akım şeması

3.2.2. Ayçiçeği kabuklarından aktif karbon eldesi

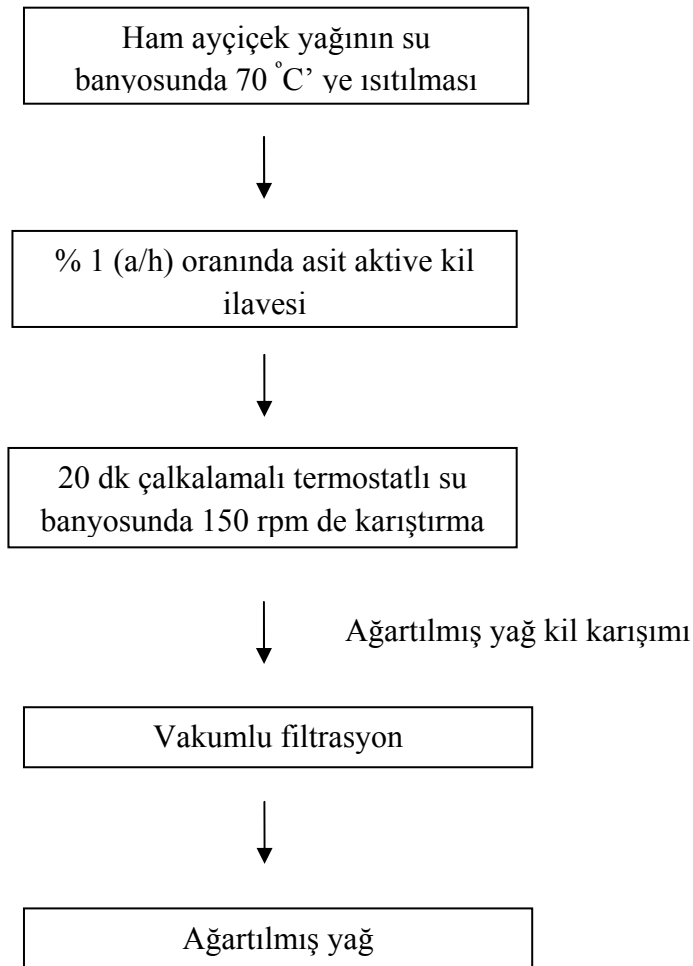
Şekil 3.2.' de ayçiçeği kabuklarının aktivasyonu akım şeması verilmiştir. Ayçiçeği kabukları safsızlıklardan uzaklaştırılması için distile suyla yıkandı. Yıkanan kabuklar 70 °C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Ayçiçeği kabuklarının kimyasal aktivasyonu ZnCl₂ (çinko klorür) çözeltisiyle gerçekleştirildi. 10 g ayçiçeği kabuğu 100 ml çözeltide 20 g ZnCl₂ içeren sulu çözeltiyle karıştırıldı. Karışım ceketli karıştırıcılı ısıtıcıda, geri soğutucu altında 80 °C 1 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra karışım etüvde 100 °C'de 24 saat bekletildi. Süre sonunda ZnCl₂ ile muamele edilen kabuklar programlanabilen elektrikli fırında (Severn Furnaces Ltd.) 500 °C'de 1 saat karbonlaştırıldı. Aktivasyon sonunda örnekler soğutuldu ve önce 0,5 M HCl çözeltisi ile daha sonra asitliğin uzaklaşması amacıyla distile suyla yıkandı. Örnekler etüvde kurutulduktan sonra öğütüldü ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklandı.



Şekil 3.2. Ayçiçeği kabuklarının aktivasyonu akım şeması

3.2.3. Ham ayçiçek yağının ağartılma işlemi

Ağartma işlemi, yukarıda anlatıldığı gibi elde edilen asit aktive edilmiş ağartma toprakları kullanılarak ham ayçiçeği yağına uygulanmıştır. Ağartma işlemi için 100 g ham ayçiçek yağı 250 ml' lik şilifli cam kapaklı erlenmayere konularak çalkalamalı termostatlı su banyosunda 70 °C' ye kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklık değerine gelen yağ numuneleri içerisine 1 g adsorbant ilave edilerek, 20 dk 150 rpm çalkalama hızında karışması sağlandı. Daha sonra bu karışım, vakum altında Whatman No 1 filtre kağıdından süzüldü ve süzülen yağ 3500 rpm' de 20 dk santrifüj (Awel Centrifugation C12) edilerek adsorban maddenin yağdan tamamen ayrılması sağlandı. Elde edilen ağartılmış ayçiçeği yağı örnekleri kahverengi numune şişelerine konularak karanlık ve serin bir ortamda muhafaza edildi.



Şekil 3.3. Asitle aktifleştirilmiş killere ayçiçek yağına uygulanan ağartma işlemi akım şeması

3.2.4. Ağartma veriminin hesaplanması

Ağartma veriminin hesaplanması amacıyla, UV-spektrofotometre kullanılarak (Mecasys Optizen POP) 450 nm' de ayçiçeği yağının absorbans değerleri okunmuştur. Absorbans değerleri kullanılarak aşağıda verilen formül yardımıyla ağartma verimleri hesaplanmıştır (Srasra ve ar 1989).

$$\text{Ağartma verimi (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

A_0 : Ham ayçiçeği yağının absorbans değeri

A : Ağartma uygulanmış yağın absorbans değeri

3.2.5. Ağartma işlemi üzerine adsorban konsantrasyonu, ağartma süresi ve ağartma sıcaklığı etkisinin incelenmesi

Yukarıda anlatılan deneysel metot kullanılarak ham ayçiçeği yağının ağartılmasına adsorban konsantrasyonu, ağartma süresi ve sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla: adsorban konsantrasyonunun etkisi ağartma sıcaklığı 70 °C, ağartma süresi 20 dk ve karıştırma hızı 150 rpm de sabit tutularak adsorbant miktarı % 0,25-2 (a/h) arasında değiştirilmesiyle; ağartma süresinin etkisi, adsorban konsantrasyonu % 1 (a/h), sıcaklık 70 °C ve karıştırma hızı 150 rpm de sabit tutularak ağartma süresi sıfırdan otuz dakikaya kadar ve sıcaklığın etkisi, adsorban konsantrasyonu % 1 (a/h), ağartma süresi 20 dk ve karıştırma hızı 150 rpm de sabit tutularak ağartma sıcaklığı 50-90 °C arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir.

3.2.6. Renk tayini

Ham ayçiçeği yağının ve ağartma uygulanmış ayçiçeği yağının renk değerleri Lovibond Tintometresinde (Lovibond PFX-880L) 5,25 inç ölçüm kuvvetleri kullanılarak yapılmıştır. Ağartma işleminden sonra süzülerek ve santrifüjlenerek ağartma materyallerinin tamamen yağdan ayrılması sağlandıktan sonra oda sıcaklığında bulunan ağartılmış yağ numunelerinin renk değerleri tayin edilmiştir (Mehlenbacher ve ark 1985).

3.2.7. Serbest yağ asitleri miktarı tayini

Serbest yağ asitleri miktarı AOAC (1995a) metodunda belirtildiği gibi tayin edilmiştir. Birkaç damla ayçiçek yağı ve 2 ml % 1 lik fenolftaleyn indikatörü 50 ml alkol bulunan balona eklenmiştir. Balon su banyosunda 60-65 °C' ye hafif ısıtıldıktan sonra 0,1 N NaOH çözeltisiyle uçuk pembe kalıcı renk elde edilinceye kadar titre edilmiştir. 56,4 g ayçiçeği yağı balonun içine tartılmış ve 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir. Serbest yağ asitleri miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Serbest yağ asitleri (oleik asit)} = 0,1 \text{ N NaOH' in sarfiyatı (ml)} \times 0,05 \quad (2)$$

3.2.8. Peroksit değeri tayini

Yağların oksidasyonu peroksit miktarının ölçülmesiyle değerlendirilmektedir. Peroksit sayısı 1 kg yağda miliekuvalen oksijen miktarı olarak ifade edilmektedir. Peroksit değeri AOAC (1995b) metodunda belirtildiği gibi tayin edilmiştir. 5,00± 0,05g ayçiçeği yağı şilifli kapaklı erlene tartılmış, 30 ml asetik asit-kloroform karışımı ilave edilerek yağın çözünmesi için çalkalanmıştır. 0,5 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisinden eklenmiş ve 1 dk hızlıca çalkalanmıştır. Daha sonra karışıma 30 ml saf su eklenmiş ve yavaşça 0,01 N Na₂S₂O₃ çözeltisiyle titre edilmiştir. Peroksit değeri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit Değeri} = \frac{S \times N \times 1000}{\ddot{O}} \quad (3)$$

S: Na₂S₂O₃ sarfiyatı (ml)

N: Na₂S₂O₃ çözeltisinin normalitesi

Ö: örnek miktarı (g)

3.2.9. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorplanan madde ve adsorban arasındaki etkileşimin en temel özelliğidir. Bu nedenle geri dönüşlü adsorpsiyonu açıklayan teorik ve ampirik modeller, termodinamik bir denge temelinde geliştirilmiştir (Proctor A ve Toro- Vazquez JF 1996).

Bitkisel yağların ağartılmasının adsorpsiyonla açıklanmasında en yaygın kullanılan modeller aşağıda verilen Langmuir ve Freundlich denklemleridir.

Freundlich:

$$q_e = KC^{1/n} \leftrightarrow \log q_e = \log K + 1/n \log C \quad (4)$$

Langmuir:

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{K'C}{1 + K'C} \leftrightarrow \frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K'q_{\max}} \frac{1}{C} \leftrightarrow \frac{C}{q} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{K'q_{\max}} \quad (5)$$

C : Denge anında çözültide kalan madde konsantrasyonu

q_e : Denge anında adsorban birim kütlelerinin adsorpladığı madde miktarı

q_{\max} : Bütün adsorpsiyon merkezleri dolu olduğunda adsorplanan madde yüzey konsantrasyonu, maksimum katı-sıvı faz konsantrasyonu

K ve n : Freundlich sabitleri

K' : Langmuir sabiti

Yağların ağartılma prosesinde Freundlich ve Langmuir denklemleri genellikle (4) ve (5) nolu denklemlerden türetilen (6) ve (7) nolu denklemlerle ifade edilir (Proctor A ve Toro-Vazquez JF 1996).

Freundlich:

$$\log \frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

Langmuir:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)C \quad (7)$$

X : adsorplanan madde miktarı

m : adsorban miktarı (g)

K ve $\frac{1}{n}$: Freundlich sabitleri

a ve b : Langmuir sabitleri

Ağartma işlemi sırasında absorban ölçümleri alınmış ve adsorplanan pigment miktarı (X) ve denge halinde kalıntı pigment miktarı (X_e) (8) ve (9) nolu denklemlerden hesaplanmıştır.

$$X = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \quad (8)$$

$$X_e = \frac{A_e}{A_0} \quad (9)$$

A_0 : Ham ayçiçek yağının 450 nm'de absorbanı

A_e : Denge halinde ayçiçek yağının 450 nm'de absorbanı

Denge halinde yukarıda verilen (6) ve (7) nolu denklemlerde C yerine X_e yazıldığında (10) ve (11) nolu denklemler elde edilir (Bayrak 2003).

$$\log X/m = K + \frac{1}{n} \log X_e \quad (10)$$

$$\frac{X_e}{X/m} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) X_e \quad (11)$$

K ve $\frac{1}{n}$ adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetiyle ilgili Freundlich sabitleridir. K adsorpsiyon katsayısı, denge konsantrasyonunda ağartma toprağı üzerine adsorplanan adsorbat konsantrasyonunu ifade eden ve bağlanma enerjisiyle ilgili bir sabittir. $\frac{1}{n}$ ise adsorpsiyon gücü ve adsorban merkezlerinin enerji dağılımı ile ilgili bir büyüklüktür (Gregorio ve ark. 2007).

K ve $\frac{1}{n}$ katsayıları $\log X/m$ ' e karşı $\log X_e$ grafiğı çizilerek hesaplanır. K ve N sabitleri y ekseninin kesim noktası ve linear doğrunun eğimi hesaplanarak elde edilir.

3.2.10. Ağartma kinetiğı

Beer-Lambert yasasına göre, adsorpsiyon aşağıda verilen (12) numaralı denklemde görüldüğü üzere konsantrasyonla orantılıdır.

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt \quad (12)$$

A : t zamanında renk maddesi absorbansını

A_0 : $t = 0$ zamanında renk maddesi absorbansını ifade eder.

(12) numaralı denkleme göre $\ln \frac{A}{A_0}$ 'a karşı t grafiğı çizilirse, doğrunun eğimi k değerini vermektedir (Uğurlu ve Kula 2007).

3.2.11. Ağartma termodinamiği

Termodinamik parametreler aşağıda verilen (13) numaralı van't Hoff denklemiyle hesaplanabilmektedir.

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H_a}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

T: Sıcaklık

ΔH_a : Adsorpsiyon entalpisi

ΔS : Adsorpsiyon entropisi

R ve K_e : Adsorpsiyon sabitleridir.

$K_e = \frac{A_0 - A_e}{A_0}$ şeklinde ifade edilir. $\ln K_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi

ΔH_a 'yı verirken, kesim noktası ise ΔS değerlerini vermektedir (Liu ve ark. 2008).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Asit Aktive Bentonit İçin Aktivasyon Süresi ve Asit Konsantrasyonlarının Tayini

4.1.1. Lovibond renk değerleri

Farklı asitler ile aktive edilen bentonitler kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilen ayçiçeği yağlarının Lovibond renk değerleri Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Farklı asit çözeltileri kullanılarak aktive edilen bentonitlerle yapılan ağartma işlemleri sonucunda en düşük 3,4 Lovibond kırmızı değerine 4 N H₂SO₄ çözeltisi ve 5 saat aktivasyon süresi ile ulaşılmıştır. HCl asit çözeltileriyle aktive edilen killerle uygulanan ağartma işlemi sonucunda en düşük Lovibond kırmızı renk değeri, 4 N HCl asit kullanılarak 3 saat aktive edilen kil numuneleri ile elde edilmiştir. H₃PO₄ ile aktive edilen killerde ise en düşük Lovibond kırmızı renk değerine 8 N H₃PO₄ ile 5 saat aktivasyon uygulanmış kil ile ulaşılmıştır. Aynı zamanda ulaşılan en düşük Lovibond kırmızı değeri olan 4 N H₂SO₄ ile 5 saat aktive edilen kille ulaşılan 3,4 değerinin, ticari kil ile ağartma yapılan ham ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı değeri olan 4,0' dan düşük olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.2.' de görüldüğü üzere ham ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı değeri 7,8, sarı değeri ise 70 olarak okunmuştur. Asitlerle aktive edilen killerle gerçekleştirilen ağartma sonucunda ham ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı değerlerinde düşüş sağlanmış, sarı renk değerlerinde ise sağlanamamıştır. Ham ayçiçeği yağı ve ağartma uygulanmış yağların Lovibond kırmızı değerleri kıyaslandığında yapılan farklı aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen tüm killerin istenen ağartmayı sağladığı görülmüştür.

Eren (2004)' ün yapmış olduğu çalışmada asitliği giderilmiş ayçiçeği yağının Lovibond renk değerleri 3,1 kırmızı, 40 sarı bulunmuştur. 5 N HCl ile 1 saat aktive edilmiş Eskişehir killeriyle ayçiçeği yağına uygulanan ağartma işlemi sonucu Lovibond renk değerleri 1,1 kırmızı, 20 sarı olarak elde edilmiştir. bu çalışmada elde edilen renk değerlerinin bizim çalışmamızda elde edilen renk değerlerinden düşük olması ağartma işleminin yapıldığı yağın asitliği giderilmiş ayçiçeği yağı olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 4.1. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere uygulanan ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı (K) ve sarı (S) renk değerleri

Aktivasyon koşulları	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
2 N 1 saat	4,5 K / 70 S	4,4 K / 70 S	4,6 K / 70 S
2 N 3 saat	4,4 K / 70 S	4,1 K / 70 S	4,5 K / 70 S
2 N 5 saat	4,3 K / 70 S	4,0 K / 70 S	4,5 K / 70 S
4 N 1 saat	4,4 K / 70 S	4,3 K / 70 S	4,4 K / 70 S
4 N 3 saat	4,0 K / 70 S	3,6 K / 70 S	4,4 K / 70 S
4 N 5 saat	3,4 K / 70 S	3,7 K / 70 S	4,3 K / 70 S
8 N 1 saat	4,2 K / 70 S	4,2 K / 70 S	4,5 K / 70 S
8 N 3 saat	4,0 K / 70 S	4,0 K / 70 S	4,2 K / 70 S
8 N 5 saat	3,7 K / 70 S	4,0 K / 70 S	4,1 K / 70 S

Çizelge 4.2. Ham ayçiçeği yağının ve ticari kil ile nötral kil kullanılarak ağartma uygulanan ayçiçeği yağının Lovibond kırmızı (K) ve sarı (S) renk değerleri

Ham kil	5,0 K / 70 S
Ticari Kil	4,0 K / 70 S
Ham yağ	7,8 K / 70 S

4.1.2. Absorbans değerleri

Farklı asit çözeltileri ve aktivasyon koşulları uygulanan bentonitlerle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonucunda ham ayçiçeği yağının absorbans değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. En düşük absorbans olan 0,216 değerine 4 N H₂SO₄ çözeltisiyle 5 saat aktive edilen killere gerçekleştirilen ağartma işlemi sonucu ulaşılmıştır. HCl ve H₃PO₄ çözeltileriyle yapılan aktivasyon sonucu elde edilen killere yapılan ağartma işlemi sonucunda ise en düşük absorbans değerlerine HCl için 4 N asit çözeltisi 3 saat aktivasyon süresi ile H₃PO₄ için 8 N asit çözeltisi ve 5 saat aktivasyon süresi ile ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere ağartma uygulanan ayçiçeği yağının absorbans değerleri

Aktivasyon koşulları	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
2 N 1 saat	0,511	0,479	0,562
2 N 3 saat	0,455	0,294	0,540
2 N 5 saat	0,387	0,311	0,524
4 N 1 saat	0,398	0,380	0,520
4 N 3 saat	0,291	0,259	0,477
4 N 5 saat	0,216	0,267	0,419
8 N 1 saat	0,339	0,324	0,494
8 N 3 saat	0,298	0,305	0,430
8 N 5 saat	0,255	0,304	0,349

Çizelge 4.4. Ham ayçiçeği yağının ve ticari kil ile nötral kil kullanılarak ağartma uygulanan ayçiçeği yağının absorbans değerleri

Ham kil	0,579
Ticari Kil	0,279
Ham yağ	0,689

Çizelge 4.4.' de görüldüğü üzere ticari killerle ağartma uygulanan ham ayçiçeği yağının absorbans değeri 0,279 okunmuştur. En düşük absorbans değerlerinin elde edildiği asitle aktifleştirilmiş bentonitlerle ağartma uygulanan ham ayçiçeği yağlarının absorbans değerleri ticari kille ulaşılan absorbans değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada Ankara killere 1 N HCl ile 2 saat süreyle asit aktivasyonu uygulanmış ve elde edilen asit aktive killerin asitliği giderilmiş ayçiçeği yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Ağartılmış yağın absorbans değeri 455 nm' de 0,230 olarak bulunmuştur (Eren, 2004). Bu çalışmada elde edilen absorbans değerlerinin Eren' in (2004) yaptığı çalışmada elde ettiği verilerle benzerlik gösterdiği görülmüştür.

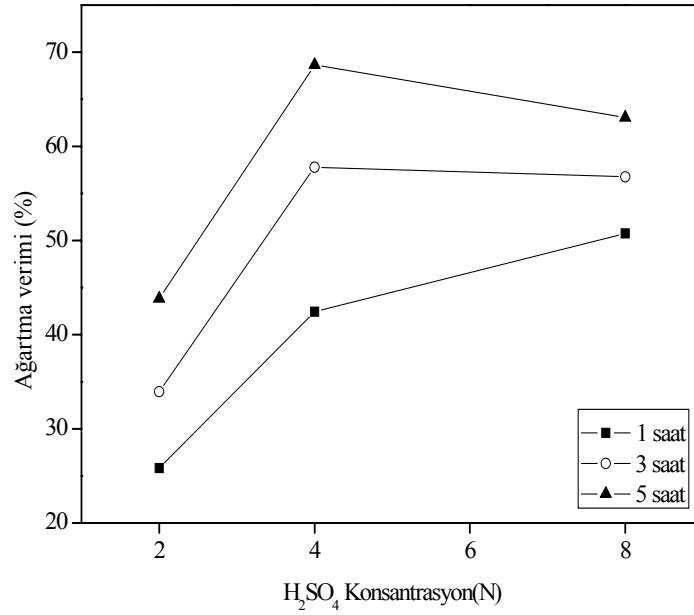
4.1.3. Ağartma verimleri

Çizelge 4.5. Farklı asit çözeltileriyle aktive edilen killere ağartma uygulanan ayçiçeği yağının ağartma verimleri

Aktivasyon koşulları	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
2 N 1 saat	25,83	30,48	18,50
2 N 3 saat	33,96	57,33	21,62
2 N 5 saat	43,83	54,38	23,95
4 N 1 saat	42,45	44,85	24,50
4 N 3 saat	57,76	62,41	30,67
4 N 5 saat	68,65	61,25	39,19
8 N 1 saat	50,75	52,98	28,30
8 N 3 saat	56,75	55,73	37,59
8 N 5 saat	63,05	55,88	49,35

Şekil 4.1.'de H_2SO_4 ile yapılan aktivasyon işleminde asit konsantrasyonu ve aktivasyon süresinin ağartmaya olan etkisi gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi en yüksek ağartma verimine 4 N H_2SO_4 çözeltisi ve 5 saat aktivasyon süre ile ulaşılmıştır (% 68,65). 2 ve 4 N H_2SO_4 konsantrasyonlarında aktivasyon süresi arttıkça, ağartma veriminin arttığı gözlenmiştir (2 N için % 25,83'den % 43,83'e, 4 N için % 30,19'dan % 68,65'e ve 8 N için % 50,75'den % 63,05'e).

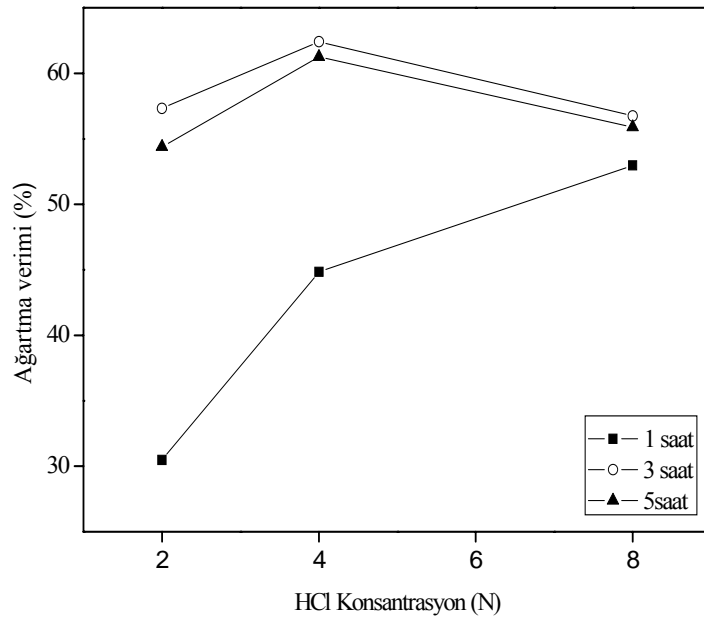
Ayrıca şekilden görüleceği gibi 1 saatlik aktivasyon süresi için asit konsantrasyonunun 2 N' den 8 N'e çıkması, ağartma verimini % 25,83'den % 54,72'ye arttırmış; diğer aktivasyon sürelerinde 4 N asit konsantrasyonuna kadar ağartma veriminde bir artış, bunun üzerindeki konsantrasyonlarda ise azalma tespit edilmiştir .



Şekil 4.1. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği

Şekil 4.2.' de 2, 4 ve 8 N HCl çözeltileriyle 1, 3 ve 5 saat aktivasyon uygulanan killerin ağartma verimleri incelenmiştir. En yüksek ağartma verimi olan % 62,41 değerine 4 N HCl çözeltisiyle 3 saat gerçekleştirilen aktivasyon işlemi uygulanmış killerle ulaşılmıştır. 1 saatlik aktivasyon süresi incelendiğinde HCl konsantrasyonu arttıkça ağartma veriminin % 30,48'den %52,98'e çıktığı görülmektedir. 3 ve 5 saatlik aktivasyon sürelerinde 4 N'e kadar olan asit konsantrasyonlarında ağartma verimi 3 saat için %57,33'den % 62,41'e, 5 saat için % 54,38'den % 61,25'e yükselmiştir. Bunun üzerindeki asit konsantrasyonlarında ise ağartma veriminde azalma gözlenmiş, sırasıyla 3 ve 5 saat için ağartma kapasitesi değerleri % 55,73 ve % 55,88'e düşmüştür.

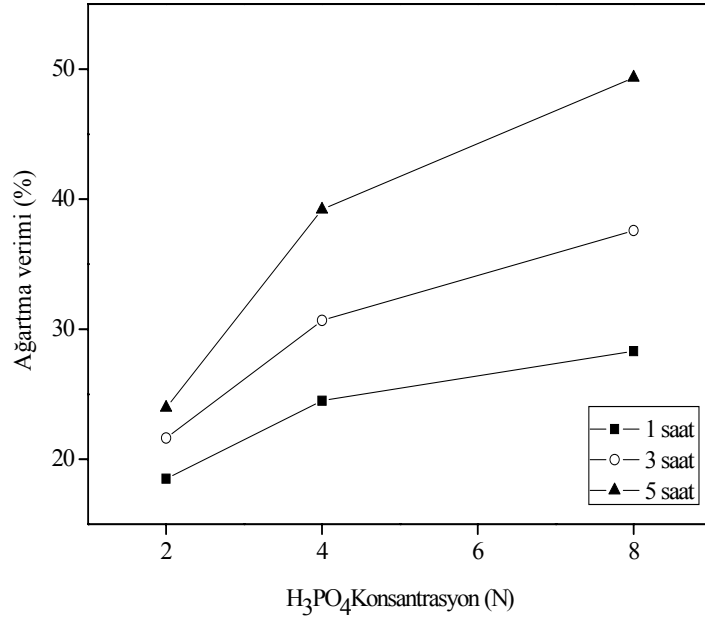
Ağartma verimi üzerine asit konsantrasyonu ve aktivasyon sürenin etkisi H₂SO₄ ve HCl asitleri için benzer olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği

Şekil 4.3.'de 2, 4 ve 8 N H₃PO₄ çözeltileriyle 1, 3 ve 5 saat aktivasyon uygulanan killerin ağartma verimleri incelenmiştir. En yüksek ağartma verimine, 8 N H₃PO₄ çözeltisiyle 5 saat süreyle gerçekleştirilen aktivasyon işlemi uygulanmış killerle ulaşılmıştır. 2 N H₃PO₄ çözeltileri ile farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma verimleri çok az miktarda

değişmektedir. Bu durum ortamdaki düşük asit konsantrasyonu ile açıklanabilir. Uygulanan aktivasyon süreleri incelendiğinde, H_3PO_4 konsantrasyonunun artması ile ağartma veriminin arttığı görülmektedir. 5 saat süre ile 8 N asitle yapılan aktivasyon işleminde elde edilen ağartma verimi % 49,35 olarak bulunmuştur.



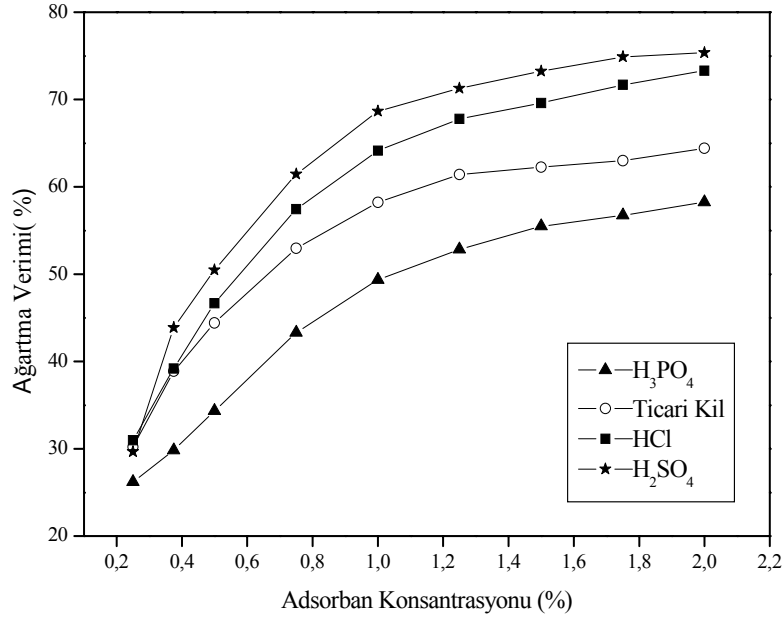
Şekil 4.3. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonu ve farklı sürelerde aktive edilen killerin ağartma kapasitesi grafiği

Genel olarak farklı asitlerle yapılan aktivasyon işlemiyle elde edilen killerin ağartma verimleri incelendiğinde, 4 N asit konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda ağartma veriminde düşüş gözlenmiştir. Kumar ve ark. (1995)'i düşük konsantrasyonlarda H_2SO_4 (1-2 N) çözeltilerinin kilin iç yüzey yapısında bulunan temel Na^+ ve Ca^{+2} katyonlarını ve kilin yapısında bulunan kafeslerdeki mineral safsızlıkları çözdüğünü bildirmişlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda asitle muamele, katyon konsantrasyonunun tükenmesi sonucunda, yüzeyler arasındaki boşluk ve yarıkların genişlemesine neden olmakta böylelikle sekiz yüzlü yapının bozulması gerçekleşmektedir. Aktivasyon işleminin başlangıç aşamalarında dörtyüzlü silika tabakalarına asit saldırısının olduğu ve serbest silikaların oluşumunun asit konsantrasyonu ile arttığını bildirmişlerdir (Çağlayan ve Otman 2009). Bu durum sonucunda konsantrasyonu artan silikaların yağlar için zayıf ağartma gücüne sahip olması ve killerin yapısının bozulması yüksek asit konsantrasyonlarında ağartma veriminin düşmesini açıklamaktadır (Nguetnkam ve ark. 2008).

2 N, 4 N, 8 N H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ çözeltileri ile 1 saat, 3 saat ve 5 saat süreyle aktivasyon işlemi uygulanmış killer ve ticari killer ile ham ayçiçeği yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Uygun asit aktivasyon işlemi ağartılan yağların Lovibond renk değerleri, 450 nm'de vermiş oldukları absorban değerleri ve ağartma verimleri incelenerek belirlenmiştir. H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak yapılan aktivasyon işleminde en uygun işlem koşullarının 4 N asit konsantrasyonu ve 5 saat aktivasyon süresi olduğu belirlenmiştir. HCl ve H₃PO₄ çözeltileri kullanılarak yapılan aktivasyon işleminin uygun işlem koşullarının sırasıyla 4 N asit konsantrasyonu 3 saat aktivasyon süresi ve 8 N asit konsantrasyonu 5 saat aktivasyon süresi olduğu tespit edilmiştir. 4 N H₂SO₄ ile 5 saat uygulanan aktivasyon sonucunda elde edilen kilin ağartma verimi % 68,65, 4 N HCl ile 3 saat işlem süresinde aktive edilen killerin ağartma verimi % 62,41, 8 N H₃PO₄ ile 5 saat aktive edilen killerin ağartma verimi %49,35, ticari killerin ise % 59,51 olarak hesaplanmıştır. Asitle aktifleştirilen killer ile ticari kilin ağartma verimleri karşılaştırıldığında, H₂SO₄ ve HCl ile aktive edilen killerin ağartma veriminin ticari kilin ağartma veriminden sırasıyla % 9,14, 2,90 daha fazla olduğu bulunmuştur. H₃PO₄ ile aktive edilen killerin ise ağartma verimi diğer asitle aktive kilerden ve ticari kilden düşük olduğu görülmüştür.

Eren (2004) yaptığı çalışmada, 5 N HCl ile 1 saat aktive edilen Eskişehir killerinin ayçiçeğinin ağartılmasında kullanılması sonucunda ağartma verimini % olarak 80 elde etmiştir. Ağartma işlemini ticari kil Tonsil ile gerçekleştirdiğinde ağartma verimini % 81 olarak elde etmiştir. Çalışmamızda H₂SO₄ ve HCl ile aktive edilen killerle yapılan ağartma işlemi sonucunda ağartma verimlerinin ticari kilerden yüksek olduğu, Eren' in (2004) yaptığı çalışmada elde ettiği ağartma verimlerinden ise düşük olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi olarak çalışmamızda ağartma işlemi uygulanan yağın ham ayçiçeği yağı olması gösterilebilir.

4.2. Adsorban Konsantrasyonunun Ağartma Verimine Etkisi



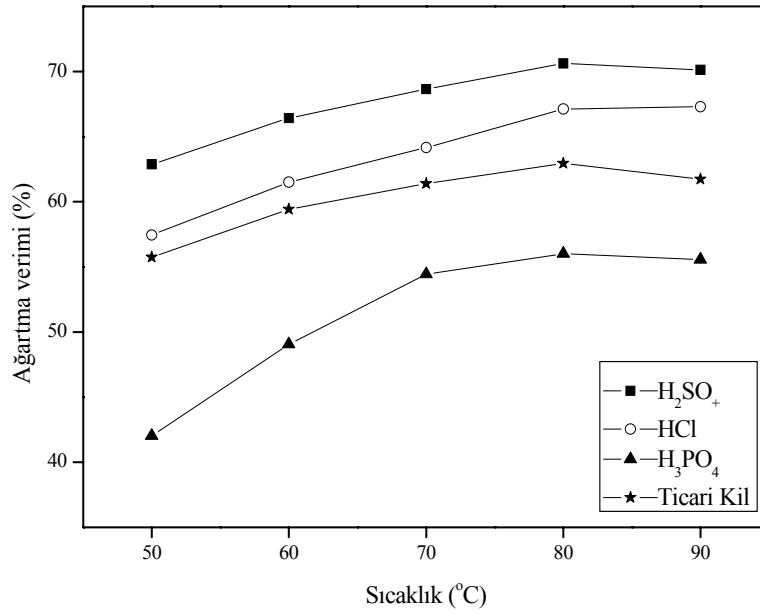
Şekil 4.4. Adsorban konsantrasyonunun ağartma verimi üzerine etkisi

Adsorban konsantrasyonunun ağartma verimine olan etkisi 70 °C sabit sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve 20 dk ağartma süresi için incelenmiştir. Şekil 4.4. üç farklı asidin en uygun konsantrasyonu ve aktivasyon süresi kullanılarak aktive edilmiş doğal bentonitin ve ticari olarak kullanılan aktif bentonit konsantrasyonunun ağartma verimi üzerine olan etkisini göstermektedir.

Şekilden görüldüğü gibi adsorban konsantrasyonundaki artış ile beraber ağartma verimi de artmaktadır. Adsorban konsantrasyonunun % 0,25'den % 2'ye artmasıyla ağartma verimleri sırasıyla H₃PO₄, ticari kil, HCl ve H₂SO₄ için % 26,18'den 58,26'ya, % 30,19'dan 64,40'a, % 30,97'den 73,31'e ve % 29,68'den 75,37'ye arttığı bulunmuştur. Bu durum artan adsorban konsantrasyonu ile birlikte adsorbanın yüzey alanının ve dolayısıyla aktif merkez sayısının artmasına bağlıdır.

Ancak her dört örnekte de adsorban konsantrasyonunun % 0,25'den % 1'e artmasıyla ağartma veriminde önemli bir artış meydana gelmiştir. % 1' in üzerindeki adsorban konsantrasyonlarında ağartma verimi çok az miktarda değişmiştir. Rafinasyon işleminde ağartma basamağında fazla miktarda ağartma toprağının kullanılması beraberinde yağ kaybına ve filtrasyon işleminde sorunlara yol açmaktadır. Bundan dolayı % 1 adsorban konsantrasyonu ağartma verimleri göz önünde bulundurulduğunda en uygun değer olarak önerilebilir. Eren (2004) yaptığı çalışmada ayçiçeği yağının ağartılması işleminde en yüksek ağartma verimine % 1 adsorban konsantrasyonu ile ulaştığını bildirmiştir.

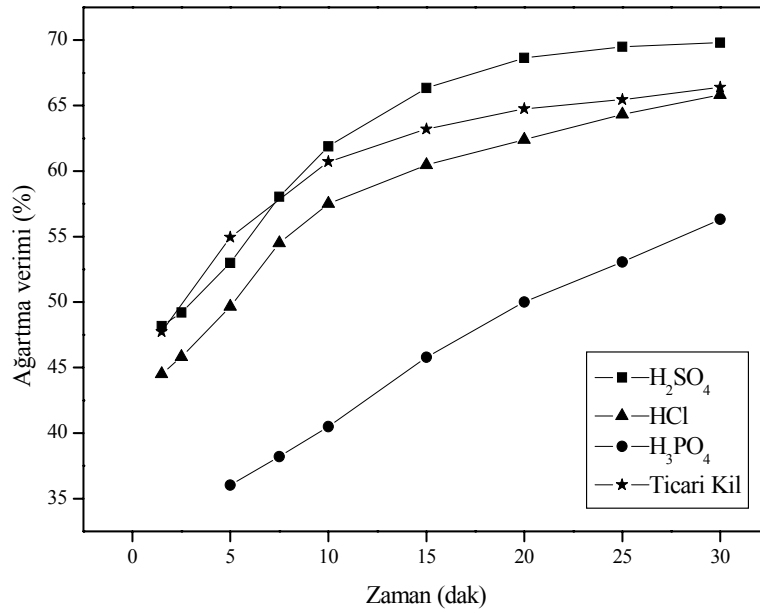
4.3. Sıcaklığın Ağartma Verimine Etkisi



Şekil 4.5. Sıcaklığın ağartma verimi üzerine etkisi

Sıcaklığın ağartma verimi üzerine olan etkisi %1 adsorban konsantrasyonu, 150 rpm karıştırma hızı ve 20 dakika ağartma süresi sabit tutularak H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 ve ticari kil kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.5. ağartma verimi üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi her bir ağartma materyali için sıcaklığın 50 °C'den 80 °C'ye artmasıyla ağartma veriminde bir artış gözlenmiş, ancak 80 °C'den 90 °C'ye gelindiğinde verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek ağartma verimi 80 °C'de sırasıyla H_2SO_4 , HCl, ticari kil ve H_3PO_4 için %70,63, %67,13, %62,95 ve %56,00 olarak ölçülmüştür. Eren (2004) yaptığı çalışmada ayçiçeği yağının ağartılması işleminde en yüksek ağartma verimine 100°C işlem sıcaklığında ulaştığını bildirmiştir.

4.4. Ağartma Süresinin Ağartma Verimine Etkisi



Şekil 4.6. Ağartma süresinin ağartma verimi üzerine etkisi

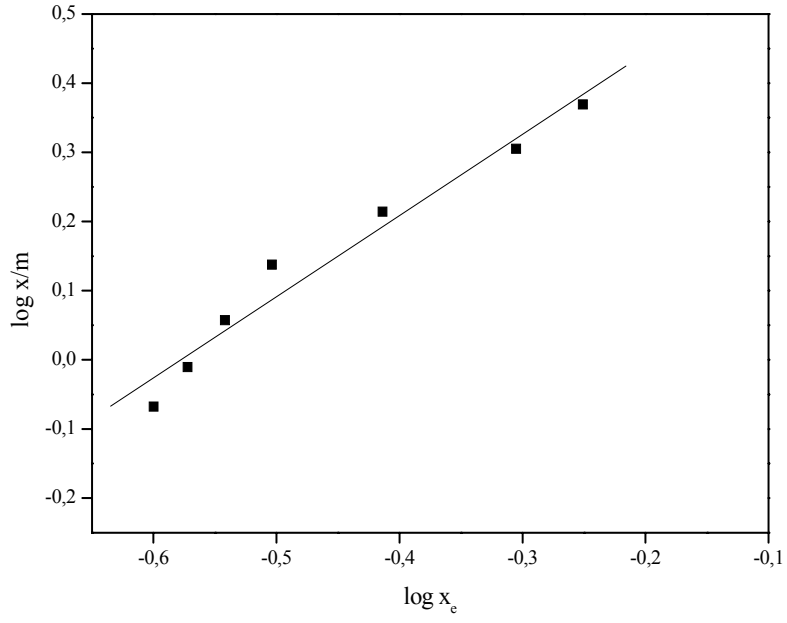
Ağartma süresinin ağartma verimi üzerine olan etkisi 70 °C sıcaklık, %1 adsorban konsantrasyonu ve 150 rpm karıştırma hızı sabit tutularak H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 ve ticari kil için incelenmiştir. Ağartma süresinin etkisi Şekil 4.6.'da gösterilmektedir. Bütün ağartma

materyalleri için ağartma süresinin artışıyla beraber ağartma veriminde de artış gözlenmiştir. Özellikle H_2SO_4 , HCl ve ticari kil için ilk 20 dakikalık zaman diliminde ağartma veriminde önemli bir artış meydana gelmekle beraber, bundan sonraki sürelerde ağartma verimindeki değişim çok az olmuştur. Bu durum başlangıçta adsorban yüzeyinde boş aktif merkezlerin sayısının fazla olması ve renk pigmentlerinin yüzeye hızlı bir şekilde bağlanmasıyla açıklanabilir. Daha sonra ağartma veriminin yavaş bir şekilde artması, yüzeye bağlı ve yağın içerisinde bulunan renk pigmentleri arasındaki itme kuvvetlerinin etkin olmasıyla açıklanabilir. Adsorpsiyon denge süresi bu üç örnek için şekilden de görüleceği üzere 20 dakika olarak tespit edilmiştir. H_3PO_4 ile aktive edilmiş killerde ise diğer örneklere göre aktif merkez sayısının az olması renk pigmentlerinin bağlanma hızını azaltmakta ve bu yüzden adsorpsiyon denge süresine ulaşılmasını da güçleştirmektedir.

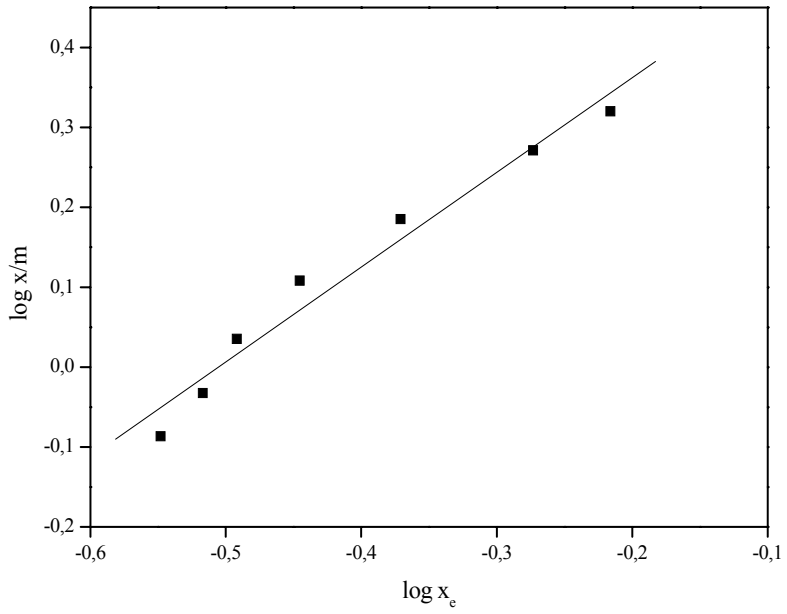
Eren (2004) yaptığı çalışmada ayçiçeği yağının ağartılması işleminde en yüksek ağartma verimine 30 dk işlem süresinde ulaştığını bildirmiştir.

4.5. Adsorpsiyon İzotermleri

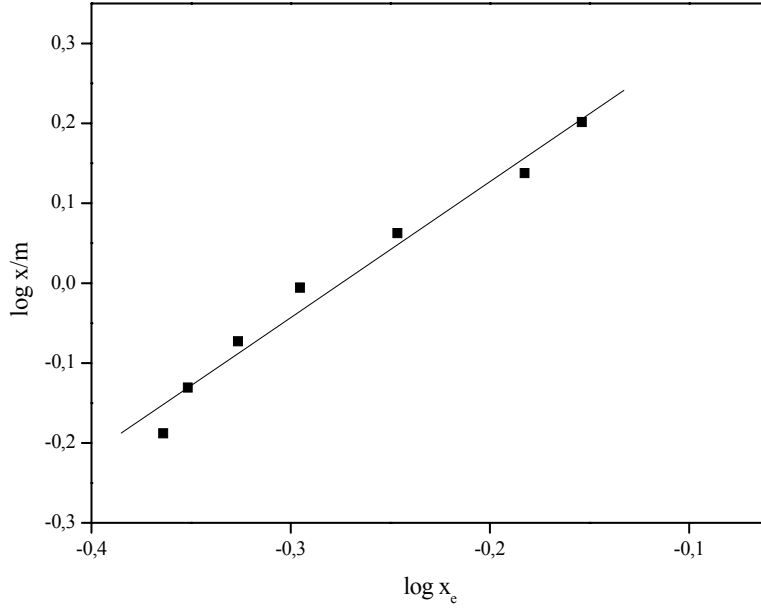
Yapılan çalışmalarda yağların ağartma materyalleri üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde bağlanmanın Langmuir izoterminden çok Freundlich izotermine göre meydana geldiği görülmüştür (Topallar 1998, Bayrak 2003, Liu ve ark. 2008). Bu nedenle çalışmamızda kullanmış olduğumuz dört farklı ağartma materyaliyle gerçekleştirilen ham ayçiçeği yağının ağartma işlemlerinin değerlendirilmesinde Freundlich izotermlerinden yararlanılmıştır.



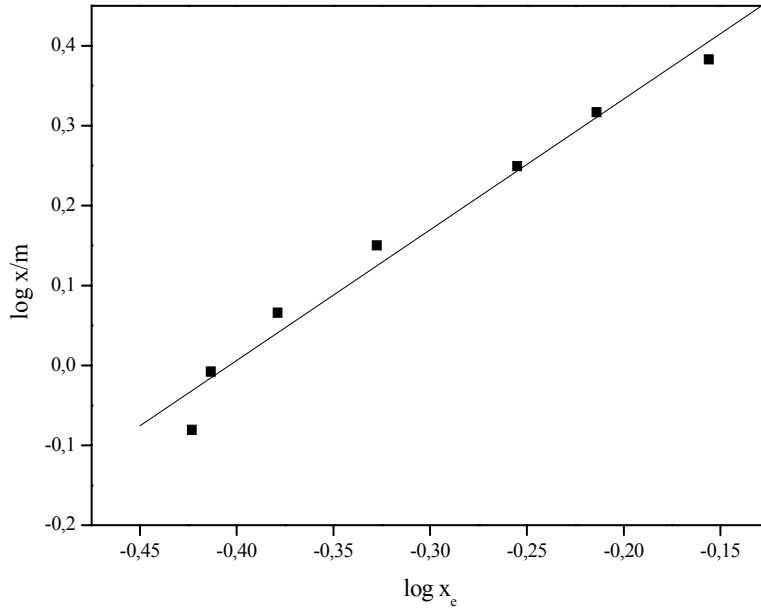
Şekil 4.7. H₂SO₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi



Şekil 4.8. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi



Şekil 4.9. H_3PO_4 aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait izotermi



Şekil 4.10. Ticari kil ile ağartma işlemine ait izotermi

Çizelge 4.6. Farklı kil örnekleri ile ağartma işlemine ait Freundlich sabitleri

Ağartma toprağı	K	n	R^2
H ₂ SO ₄	4,7654	1,1738	0,9816
HCl	3,9781	1,1863	0,9835
H ₃ PO ₄	2,9319	1,7006	0,9876
Ticari Kil	4,5793	1,6366	0,9877

10 No' lu eşitlik kullanılarak hesaplanan K ve n Freundlich sabitleri Çizelge 4.6.' da verilmiştir. Yüksek K değerlerine sahip adsorbanların ağartmada kullanımıyla düşük renk değerlerinde yağlar elde edilir. Aynı zamanda yüksek K değerlerine sahip adsorbanlar yağlarda bulunan renk maddeleri için yüksek afinite gösterirler. Adsorbanların K değerleri ne kadar yüksekse kullanılacak adsorban miktarı o kadar azalır, diğer bir ifadeyle ağartma toprakları daha fazla pigmenti adsorplar. Adsorbanların n değerleri ağartma işlemi sırasında rengin azalması sırasında değişim hızını vermektedir. n değeri yüksek adsorbanlarla yapılan ağartma işleminin başlangıç aşamasında, daha fazla pigment yağdan uzaklaşır. Aynı zamanda n değerlerinin 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir (Kaynak ve ark. 2004).

Elde edilen değerler incelendiğinde n değerlerinin yukarıda belirtilen aralıkta olduğu görülmektedir. Ayrıca K değerleri ticari kil ile karşılaştırıldığında H₂SO₄ için elde edilen değerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Kaynak ve ark (2004) doğal ağartma toprakları ile üç farklı ticari ağartma topraklarının ayçiçeği yağının ağartılması işlemi için Freundlich K ve n sabitlerini tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda doğal killin K değerini 0,787 n değerini 1,293, en yüksek K ve n değerine sahip ticari kilin K değerini 1,341 n değerini ise 1,293 olarak saptamışlardır. Çalışmamızda elde edilen K değerlerinin daha önce yapılmış olan çalışmada elde edilen K değerlerinden yüksek olduğu, n değerlerinin ise yakın olduğu saptanmıştır.

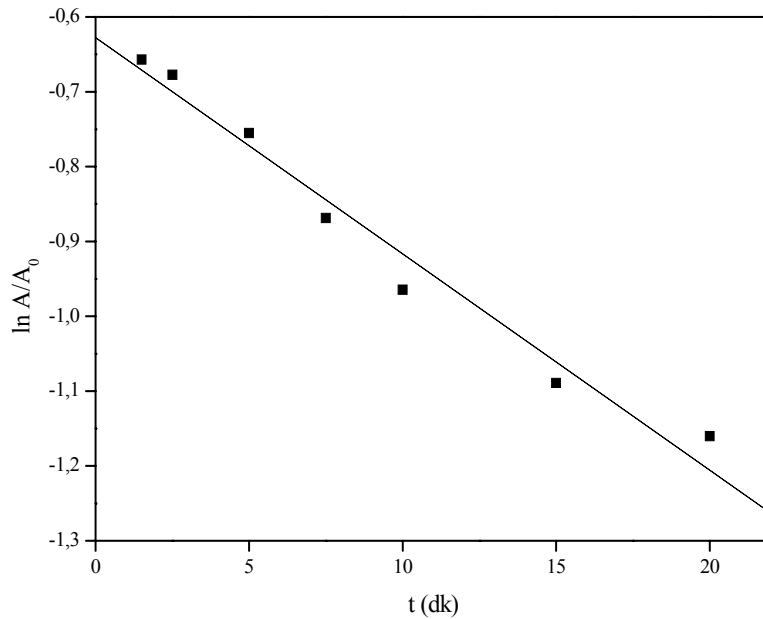
4.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

12 No' lu eşitlik kullanılarak her bir kil örneği ile gerçekleştirilen ağartma işleminin adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde H₂SO₄ ve HCl ile aktive killerle elde edilen hız sabiti değerlerinin ticari kil ile elde edilenden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç ayçiçeği yağının ağartılmasında kullanılabilir olduklarını göstermektedir.

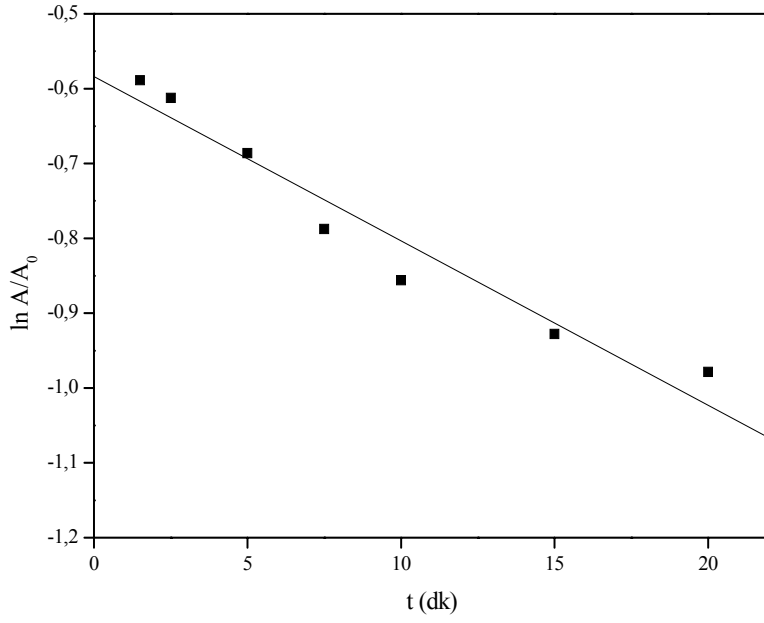
Uğurlu ve Kula (2007) ham zeytin yağının ağartılmasında sepiyolitlerin kullanılabilirliğini araştırdıkları çalışmada doğal sepiyolitlerin ve asitle aktifleştirilmiş sepiyolitlerin hız sabitlerini sırasıyla 0,01 ve 0,0241 dk⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen asitle aktifleştirilmiş kil numunelerinin ve ticari kilin hız sabitlerinin Uğurlu ve Kula' nın (2007) çalışmasında elde edilen değerlerle benzer olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.7. Farklı kil örnekleri ile ağartma işlemine ait hız sabitleri

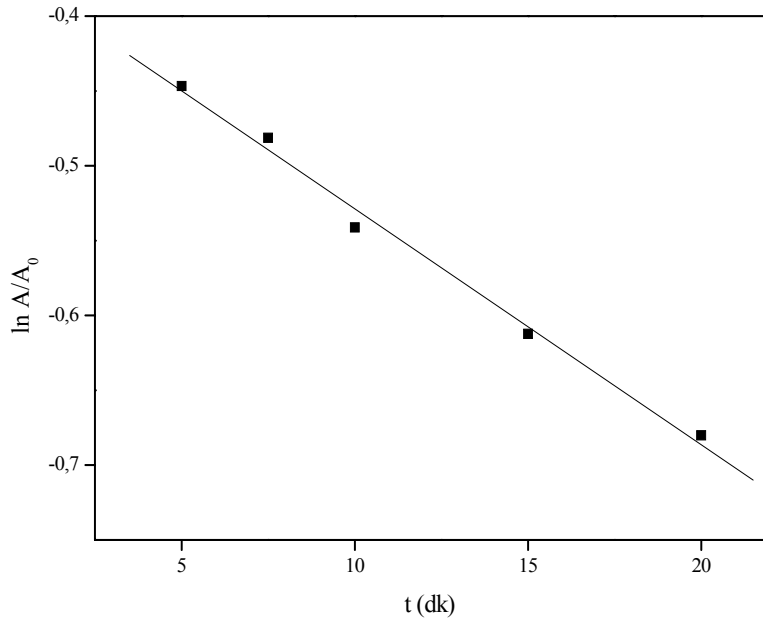
Ağartma Toprağı	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄	Ticari kil
k (dk ⁻¹)	0,02888	0,02196	0,01575	0,02073



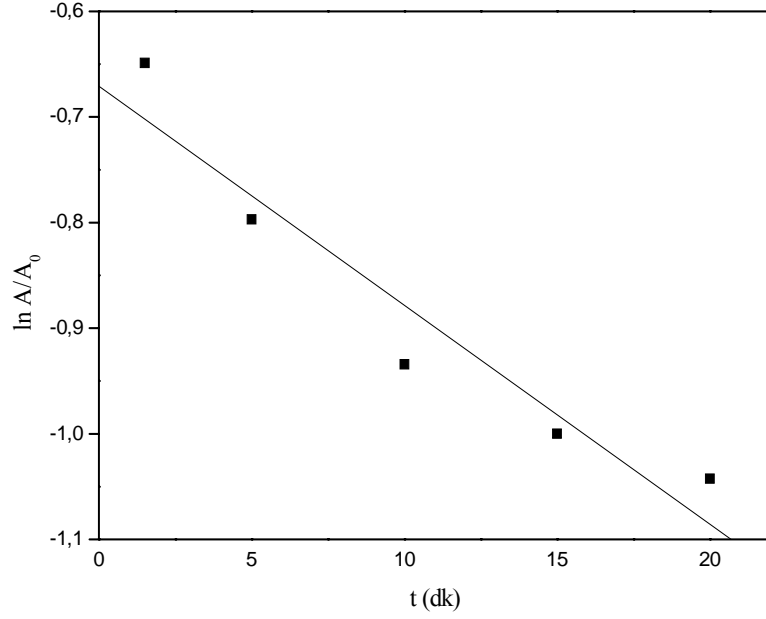
Şekil 4.41. H₂SO₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği



Şekil 4.12. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği



Şekil 4.13. H₃PO₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği

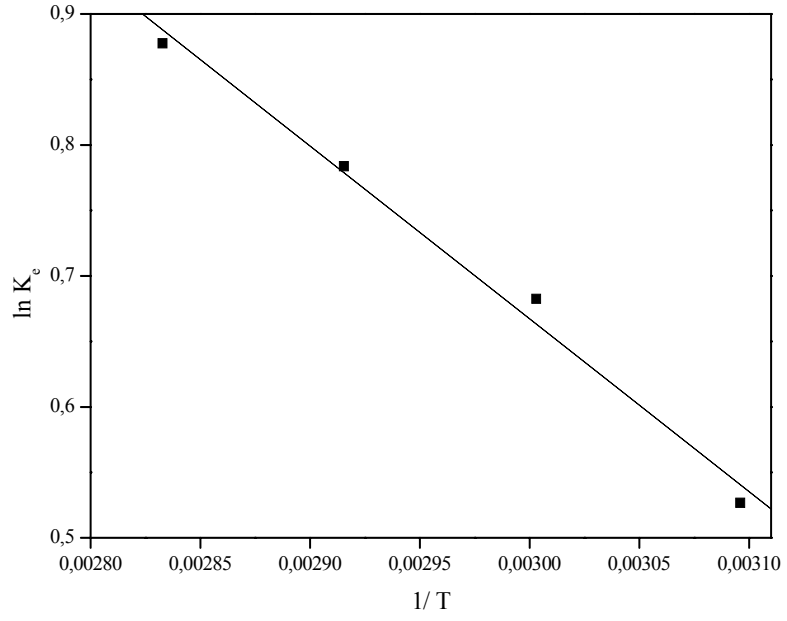


Şekil 4.54. Ticari kil ile ağartma işlemine ait $\ln A/A_0$ ' a karşı t (dk) grafiği

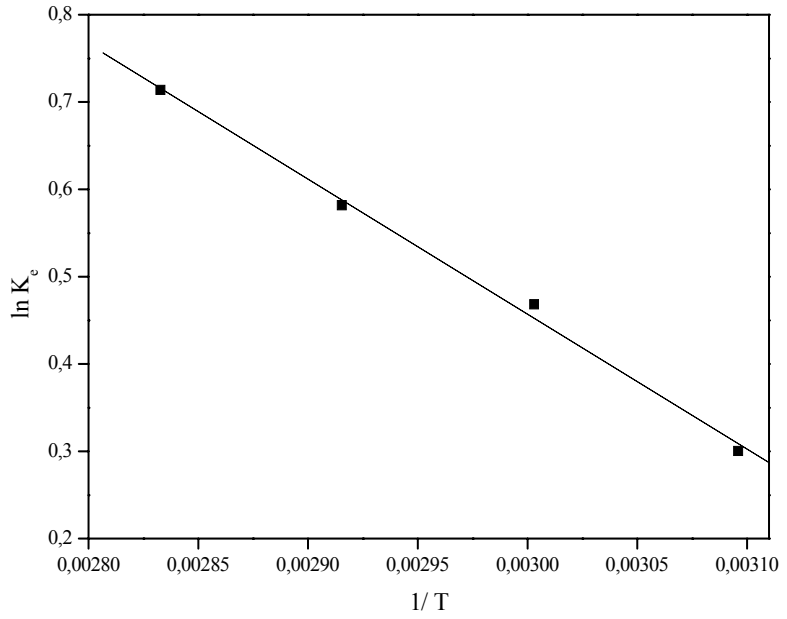
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

13 No' lu eşitlikte verilen denklemler kullanılarak farklı killerle yapılan ağartma işlemlerine ait $\ln K_e$ ' ye karşı $1/T$ grafikleri Şekil 4.15., 4.16., 4.17. ve 4.18.'de verilmiştir.

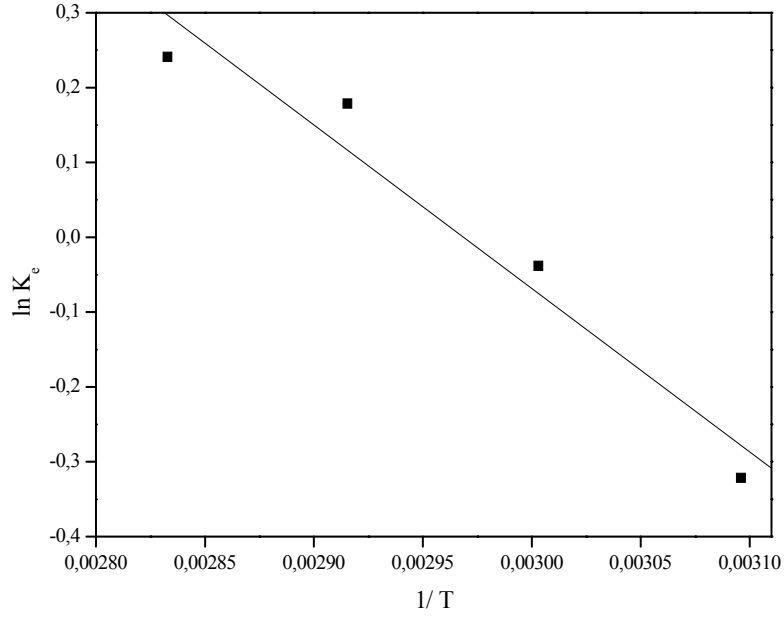
Entalpinin pozitif değerler alması yağın ağartılmasının endotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değerleri ayçiçek yağının aktive edilmiş bentonit ile ağartılmasında itici kuvvet olduğunu gösterir. Entropinin pozitif değerler alması ise yağların ağartılması sırasında adsorban-yağ ara yüzeyinde düzensizlik artışı göstermektedir (Liu ve ark 2008). Entalpinin 20 kJ/ mol' den düşük değerler alması adsorban ve pigment arasındaki kuvvetlerin van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler olduğunu göstermektedir (Topallar 1998).



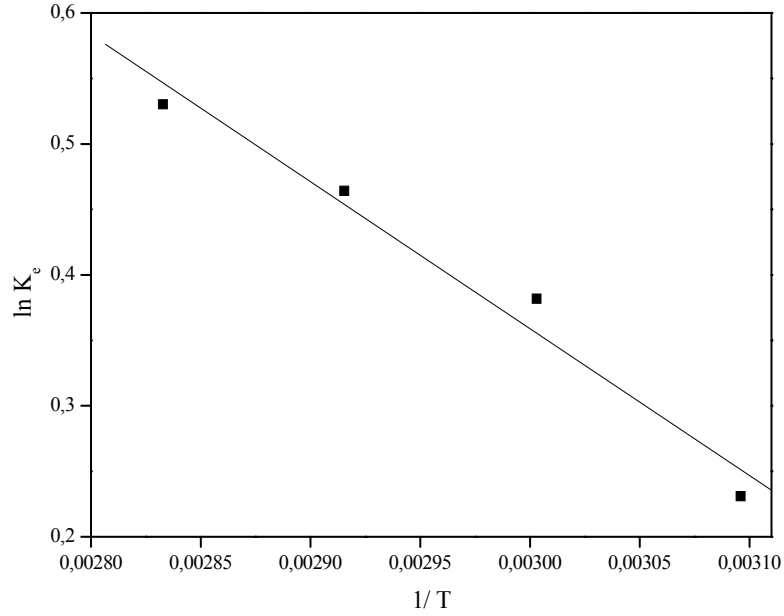
Şekil 4.15. H₂SO₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait ln K_c' ye karşı 1/ T grafiği



Şekil 4.16. HCl aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait ln K_c' ye karşı 1/ T grafiği



Şekil 4.17. H₃PO₄ aktive edilmiş kil ile ağartma işlemine ait ln Ke' ye karşı 1/T grafiği



Şekil 4.18. Ticari kil ile ağartma işlemine ait ln Ke' ye karşı 1/T grafiği

Çizelge 4.8. Farklı kil örnekleri ile ham ayçiçeği yağının ağartma işlemine ait termodinamik parametreleri

Kil Örnekleri	ΔH_a (kJ/ mol)	ΔS (J/ mol K)
H ₂ SO ₄	10,967	38,40
HCl	12,854	42,30
H ₃ PO ₄	18,166	56,40
Ticari Kil	9,329	30,90

Çizelge 4.8.' de gösterilen termodinamik parametreler incelendiğinde kullanmış olduğumuz ağartma toprakları ile ham ayçiçeği yağının ağartılması işleminin fiziksel bir adsorpsiyon sonucu endotermik olarak meydana geldiğini ayrıca bu işlemde entropinin yürütücü kuvvet olarak öne çıktığını söyleyebiliriz.

Liu ve ark (2008) aktifleştirilmiş atapulgit mineralleriyle soya yağının ağartılması işlemi için termodinamik parametreleri belirlemişlerdir. % 3 adsorban konsantrasyonunda entalpi değerini 32,07 kJ/mol, entropi değerini ise 112 j/molK olarak saptamışlardır.

4.8. Serbest Yağ Asitleri

Asitle aktive edilmiş killer ile yapılan ağartma işleminde nötral yağın serbest yağ asitliği değerlerinde değişimler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle birçok örnek ile yapmış olduğumuz denemelerden seçilmiş olanlar için ağartma işleminden önce ve sonra serbest yağ asitleri miktarı tayin edilmiştir. Ham yağın serbest yağ asitliği % 1,098 bulunmuştur. Asitle aktive killerle ağartma uygulanan ayçiçeği yağlarının serbest yağ asitliği değerleri Çizelge 4.9.'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. Ağartma uygulanmış yağın serbest yağ asitliği (%ffa) değerleri

Adsorban Konsantrasyonu(%)	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄	Ticari kil
0,25	1,107	1,100	1,122	1,138
1	1,106	1,102	1,290	1,133
2	1,095	1,105	1,245	1,134
Sıcaklık (C°)				
50	1,086	1,122	1,127	1,105
70	1,107	1,118	1,137	1,102
90	1,107	1,112	1,136	1,099
Zaman (dk)				
1.5	1,093	1,107	1,119	1,129
10	1,098	1,103	1,121	1,128
30	1,108	1,099	1,117	1,123

Ham yağ ile ağartma uygulanmış yağların serbest yağ asitliği değerleri incelendiğinde işlem koşullarının etkisinin olmadığı, ancak ağartma işlemiyle serbest yağ asitliği değerlerinin çok az bir miktar yükseldiği görülmektedir. Asitle aktive edilen killerle farklı ağartma koşullarının incelendiği bir çalışmada % serbest yağ asitleri değerlerinde önemli bir değişimin gözlemediği belirtilmiştir (Eren, 2004).

4.9. Peroksit Değerleri

Asitle aktive edilmiş killer ile yapılan ağartma işleminde çalışılan yüksek sıcaklık ve olası oksidasyon nedeniyle yağın peroksit değerlerinde değişimler meydana gelebilmektedir. Aynı zamanda rengi açmanın yanında asitle aktive edilmiş killer ile peroksit ve hidroperoksitlerin yıkımları gerçekleşebilmekte ve bu katalitik aktivite sonucunda peroksit değeri düşebilmektedir (Pettersson 1992). Bu nedenle birçok örnek ile yapmış olduğumuz denemelerden seçilmiş olanlar için ağartma işleminden önce ve sonra peroksit değerleri tayin edilmiştir. Ham yağın peroksit değeri 3,953 meq gO₂ /kg olarak saptanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.10.'da gösterilmiştir. Bu değerler incelendiğinde ham ayçiçeği yağının peroksit değerlerinde yağın fiziksel ve kimyasal yapısına etki edebilecek değişimlerin meydana gelmediği görülmüştür.

Çizelge 4.10.' da elde edilen peroksit değerleri incelendiğinde ham ayçiçeği yağının peroksit değerinin işlem koşulları ve kullanılan adsorbana bağlı olmaksızın bir miktar düştüğü görülmektedir. Aynı zamanda ağartma işleminde kullanılan adsorban konsantrasyonunun artışının peroksit değerlerini az bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir.

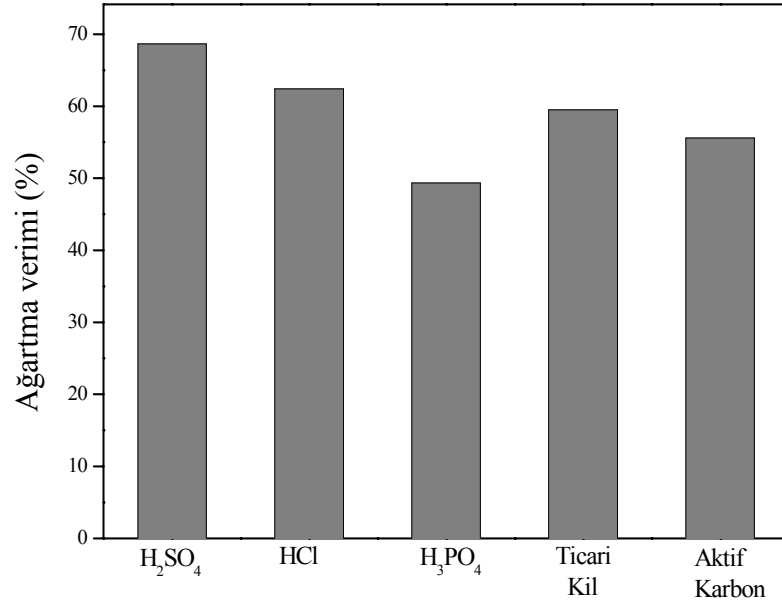
Sarioğlan ve ark.' ın 2010 yılında yaptığı çalışmada ham soya yağının peroksit değerinin 6,11 meq gO₂ /kg değerinden 2,10 meq gO₂ /kg değerine düştüğü ancak bunun kil çeşidi ve asit aktivasyon koşullarına bağlı olmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.10. Ağartma uygulanmış yağın peroksit değerleri (meq gO₂ /kg) değerleri

Adsorban Konsantrasyonu(%)	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄	Ticari kil
0,25	3,806	3,051	3,264	2,849
0,5	3,610	2,675	2,791	2,207
1	3,543	2,619	2,616	2,753
1,5	3,445	2,603	2,566	2,587
2	3,429	2,547	2,175	2,214
Sıcaklık (C°)				
50	2,908	2,912	2,897	2,597
70	2,305	2,760	2,655	2,747
90	2,510	2,74	2,643	2,975
Zaman (dk)				
1,5	2,906	2,397	2,395	3,500
10	2,831	2,344	2,476	3,288
30	2,757	2,359	2,573	3,211

4.10. Aktif Karbonun Ağartma Materyali Olarak Kullanımının Değerlendirilmesi

Şekil 4.19.'da %1'lik adsorban konsantrasyonu, 70 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve 20 dakika ağartma süresi için farklı ağartma materyallerinin ağartma verimleri görülmektedir. Atık biyo materyal olan ayçiçeği kabuklarından elde aktif karbon kullanılarak ham ayçiçeği yağının ağartma verimi %55,59 olarak bulunmuştur. Bu değer diğer adsorbanlar için elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında kabukların etkin bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Farklı ağartma materyallerinin ağartma verimleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yerel olarak Trakya bölgesinden elde edilen ham bentonitin farklı mineral asitler ile aktive edilerek ham ayçiçeği yağının ağartılmasında kullanılabilirliği incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlar ve farklı aktivasyon süreleri uygulanarak elde edilen aktif kil örnekleri içerisinde en yüksek ağartma verimine 4 N H₂SO₄ çözeltisi ile 5 saat aktive edilen kille ulaşılmıştır. Asitle aktifleştirilen killerin ağartma verimleri ticari kil ile karşılaştırılmış, H₂SO₄ ve HCl ile uygun aktivasyon koşulları belirlenen killerin ağartma verimleri ticari killerden yüksek bulunmuştur. H₃PO₄ ile aktive edilen killer arasında en yüksek ağartma verimi 8 N H₃PO₄ ile 5 saat aktivasyonla sağlanmış, ancak elde edilen verimin diğer asit aktive topraklar ve ticari kil ile elde edilen verimlerden düşük olduğu saptanmıştır.

Ayçiçeği kabuklarından elde edilen aktif karbonların ağartma işleminde kullanılmasıyla elde edilen verim ticari kil ile elde edilen ağartma verimine yakın bulunmuştur. Elde edilen asit aktive killere yapılan ağartma işlemine adsorban konsantrasyonunun, sıcaklığın ve ağartma süresinin etkisi araştırılmış ve en uygun adsorban konsantrasyonunun % 1, en uygun işlem sıcaklığının 80 °C, en uygun sürenin ise 20 dakika olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen veriler ışığında Trakya Bölgesinden elde edilen doğal bentonit kilinin H₂SO₄ ve HCl kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyonu sonucunda elde edilen asitle aktifleştirilmiş killerin ve ayçiçeği kabuklarından elde edilen aktif karbonların ağartma verimi açısından ayçiçeği yağlarının ağartılmasında ağartma toprağı olarak kullanılabilmesinin uygun olduğu saptanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Al- Zahrani AA, Al- Shahrani SS, Al- Tawil YA (2001). Study on the activation of Saudi natural bentonite, part: 1 Investigation of the conditions that give best results and kinetics of the sulfuric acid activation process. *J. King Saud Univ. Engineering Science* 13: 57-72.
- Anonim (2010a). T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Teşkilatlandırma Genel Müdürlüğü 2010 yılı Ayçiçeği Raporu, Ankara.
- Anonim (2010b). Sunflower Crude and Refined Oils. *Agribusiness Handbook*, <http://www.fao.org/docrep/012/a1375e/a1375e.pdf> (erişim tarihi, 18.07.2011).
- AOAC (1995a), Free Fatty Acids in Crude and Refined Oils. *AOAC Official Method* 940.28, 41; 10.
- AOAC (1995b), Peroxide Value of Oils and Fats. *AOAC Official Method* 965.53, 41; 9.
- Başoğlu F (2010). *Yemeklik Yağ Teknolojisi*. Dora Yayıncılık, 345; Bursa.
- Bayrak Y (2003). Adsorption isotherms in bleaching hazelnut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80: 1143-1146.
- Bera D, Lahiri D, Nag A (2004). Kinetic studies on bleaching of edible oil using charred sawdust as a new adsorbent. *Journal of Food Engineering*, 65: 33-36.
- Boukerroui A, Ouali MS (2002). Edible oil bleaching with a bentonite activated by micro wave irradiation. *Anneles de Chimie Science des Materiaux*, 27: 73-81.
- Chang YY, Lin CI, Chen HK (2001). Rice hull ash structure and bleaching performance produced by ashing at various times and temperatures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78: 657-660.
- Christidis GE, Scott PW, Dunham AC (1997). Acid activation and bleaching capacity bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science* 12: 329-347.
- Çağlayan MO, Otman B (2009). Optimization of activation conditions of locally available clays for cottonseed oil bleaching: characterization and performance evaluation. *Journal of Food Process Engineering*.
- Didi MA, Makhoukhi B, Azzouz A, Villemin D (2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, 42: 336-344.
- Erten Y (2004). Use of domestic minerals for vegetable oil bleaching. Msci. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey.
- Ertürk H (1999). Yerli killerin bitkisel yağların rafinasyonunda ağartma toprağı olarak kullanılması. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 67- 72, İzmir.

- Foletto EL, Volzone C, Morgado AF, Porto LM (2001). Castor, cottonseed, and soybean oil bleaching by activated bentonites. 12th International Clay Conference, 603-610, Argentina.
- Foletto EL, Colazzo GC, Volzone C, Porto LM (2011). Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28: 169-174.
- Gnanasambandam R, Mathias M, Proctor, A (1998). Structure and performance of soy hull carbon adsorbents as affected by pyrolysis temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 615–621.
- Gregorio C, Harmel N P, Frederic G (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation Purification Technology*, 5: 97-110.
- Gunawan NS, Indraswat N, Ju YH, Soetaredjo FE, Ayucitra A, Ismadji S (2010). Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil. *Applied Clay Science*, 47: 462-464.
- Gümüşkesen AS ve Yemişçioğlu F (2004). *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Asya Tıp Yayıncılık, 224, İzmir.
- Hassanein MMM, El- Shami SM, Taha FS (2011). Evaluation of peanut hulls as an alternative to bleaching clays. *Grasas Y Aceites*, 62: 299-307.
- Hoffmann G (1989). *The Chemistry and Technology of Edible Oil and Fat and Their Fat Product*, Academic Press, 416, London.
- Huang J, Liu Y, Liu Y, Wang X (2007). Effect of attapulgite pore size distribution on soybean oil bleaching. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84: 687-692.
- Inhwan K, Eunok C (2005). Effects of bleaching on the suitability of roasted sesame oil. *Journal of Food Science*, 70: 48-52.
- Kayahan M (2006). *Yağlı Tohumlardan Ham yağ Üretim Teknolojisi*. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:7, 244, Ankara
- Kaynak G, Ersoz M, Kara H (2004). Investigation of the suitability of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 131-138.
- Kheok SC, Lim EE (1982). Mechanism Of Palm Oil Bleaching By Montmorillonite Clay Activated At Various Acid Concentrations. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59: 129-131.
- Lin T, Lin C (2009). Performances of peanut hull ashes in bleaching water- degummed and alkali- refined soy oil. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 168-173.
- Liu Y, Huang J, Wang X (2008). Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgite. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 85: 979-984.

- Mag TK (1990). Bleaching Theory and Practice. Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practice, Ed: Erickson R, AOCS Press, Champaign Illinois, 107-116.
- Makhoukhi B, Didi MA, Villemin D, Azzouz A (2009). Acid activation of bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas Y Aceites*, 60: 343-349.
- Mehlenbacher VC, Walker R, Walker RO, Link WE (1985). Lovibond Method. Official methods & recommended practices of the American Oil Chemists Society.
- Nguetnkam JP, Kanga R, Villieras F, Ekodeck GE, Yvon J (2008). Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian calys on vegetable oils. *Applied Clay Science*, 39: 113-121.
- Norris FA (1982). Extraction fats and oils. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 2nd Edition, Daniel Swern (ed.), John Wiley & Sons, New York, 175-251.
- Okwara CA, Osoka EC (2006). Caustic activation of local clays for palm oil bleaching. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4: 526-529
- Omar S, Girgis B, Taha F (2003). Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. *Food Research International*, 36: 11-17.
- Önal M, Sarıkaya Y (2007). Preparation and characterization of acid- activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172: 14-18.
- Önen VÇ, Gökay MK (2006). Sepiyolitinin ayçiçek yağının ağartılmasında ağartma toprağı olarak kullanılması. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21; 1-2
- Özsisli B, Serin S (2011). Aktif Kömür ve Ağartma Toprağı Karışımının Ağartma Ajanı Olarak Ham Pamuk Yağının Rafinasyonunda Kullanım Potansiyelinin Araştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 14: 23-26.
- Patterson HBW (1992). Bleaching and Purifying Fats and Oils Theory and Practice, AOCS Press, 242, Champaign Illinois.
- Proctor A, Toro- Vazquez JF (1996). The freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 1627-1633.
- Rossi M, Gianazza M, Alamprese C, Stanga F (2001). The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78: 1051-1055.
- Rozic L, Novakovic T, Petrovic S (2010). Modelling and optimization process parameters of acid activation of bentonite by response surface methodology. *Applied Clay Science*, 48: 154-158.
- Sarioğlan Ş, Yüzer H, Koral M (2010). Acid activation and bleaching performance of Turkish (Somas) bentonite in crude soybean oil. *Particulate Science and Technology*, 28: 298-308.

- Saygın A, Kayahan M (1984). Yerli ağartma topraklarının asitle aktifleştirilmesi ve bu topraklarda renk açma etkinliklerinin saptanması üzerine araştırma. *Gıda*, 3: 179-185.
- Srasra E, Bergaya F, Van Damme H, Ariguib NK (1989). Surface properties of an activated bentonite-decolorisation of rapeseed oils. *Applied Clay Science*, 4: 411-121.
- Taylor DR (2005). Bleaching. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition, Volume:6, Ed: Freidoon Shahidi, John Wiley & Sons, Newyork, 285-339.
- Topallar H (1998). The adsorption isotherms of the bleaching of sunflower seed oil. *Turkish Journal of Chemistry*, 22: 143-148.
- Uğurlu M, Kula İ (2007). The removal of color, carotene and acidity from crude olive oil by using sepiolite. *International Journal of Food Science and Technology*, 42: 359-365.
- Wan PJ (1991). *Introduction to Fats and Oil Technology*, AOCS Press, 330, Champaign Illinois.
- Wei PC, May CY, Ngan MA, Hock CC (2004). Degumming and Bleaching: Effect on selected constituents of palm oil. *Journal of Oil Palm Research*, 2: 57-63.
- Zhanseng W, Chun L, Xifang S, Xiaolin X, Bin D, Jin'e L, Hongsheng Z (2006). Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14: 253-258.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem Çağla GÜRPINAR

1985 yılında Edirne’de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Edirne’de tamamladı. 2007 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2007-2009 yılları arasında özel sektörde Gıda Mühendisi olarak çalıştı. 2009 Eylül ayından itibaren Trakya Üniversitesi Arda Meslek Yüksekokulu’nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

TEŞEKKÜR

Araştırma konumun belirlenmesi, planlanması, yürütülmesi ve değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ümit GEÇGEL' e teşekkür ederim.

Araştırmamın tüm aşamalarında her türlü desteğini gördüğüm sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ünal GEÇGEL' e, arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Şafak YILDIRIM' a, Öğr. Gör. Gülce ÖZCAN ve Öğr. Gör. Hatice PALÜZAR' a teşekkür ederim.

Araştırmam sırasında laboratuvar çalışmalarında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Trakya Üniversitesi Arda Meslek Yüksekokulu Müdürlüğü'ne, bana bu imkanları veren ve yardımlarını esirgemeyen müdürüm Doç. Dr. Mesut KAÇAN' a, müdür yardımcım Yrd. Doç. Dr. Halide AYDOĞDU' ya teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Gizem Çağla GÜRPINAR