



**GÖNEN (BALIKESİR) HALLOYSİT KİLİNİN  
AYÇİÇEK YAĞI AĞARTILMASINDA  
KULLANILMASI**

**Şafak KARAURGAN**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı  
Prof. Dr. Ömer LAÇİN  
2019**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÖNEN (BALIKESİR) HALLOYSİT KİLİNİN AYÇİÇEK YAĞI  
AĞARTILMASINDA KULLANILMASI**

**Şafak KARAURGAN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

GÖNEN (BALIKESİR) HALLOYSİT KİLİNİN  
AYÇİÇEK YAĞI AĞARTILMASINDA KULLANILMASI

Prof. Dr. Ömer LAÇİN danışmanlığında, Şafak KARAUĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 06/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ömer LAÇİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İ. Hakkı KARAKAŞ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu .12./09.2019.. tarih ve . 36. / ... 66. .... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntılarının, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### GÖNEN (BALIKESİR) HALLOYSİT KİLİNİN AYÇİÇEK YAĞI AĞARTILMASINDA KULLANILMASI

Şafak KARAURGAN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer LAÇİN

Bu çalışmanın amacı, Balıkesir ili Gönen ilçesinde çıkarılmakta olan halloysit kilinin, ayçiçek yağının rengini açmada (ağartılmasında) gösterdiği performansı incelemektir. Genel olarak halloysit kili, döküm, seramik ve porselen sanayiinde kullanılmaktadır. Ayrıca petrol ve yağ endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ağartma performansında parametre olarak ağartma süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve karıştırma hızı parametreleri seçilmiştir. Ayrıca halloysit kilinin renk açma performansı ticari ağartma toprağı Tonsil Optimum 210 FF ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden faydalanarak adsorpsiyon izotermi, kinetiğı ve termodinamiğı incelenmiştir. Ağartma sürecinde adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline Langmuir izoterm modelinden daha uygun olduğı belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarında, partikül içi difüzyon, yalancı 1. ve 2. mertebeden hız modelleri uygulanmış ve yalancı 2. mertebe kinetik modelinin bu süreç için uygun bir model olduğı belirlenmiştir. Termodinamik incelemeler, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve istemli olduğunu göstermektedir.  $\Delta H^\circ < 40$  kJ/mol'den az olması, adsorbat ile adsorban arasındaki etkin kuvvetlerin zayıf olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

**2019, 81 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Halloysit, Ağartma, Bitkisel yağ, İzoterm, Kinetik, Termodinamik

## **ABSTRACT**

M.Sc. Thesis

### **THE USE OF GÖNEN (BALIKESİR) HALLOYSITE CLAY FOR BLEACHING SUNFLOWER OIL**

Şafak KARAURGAN

Ataturk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering  
Division of Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. Ömer LAÇİN

In this experimental study, the performance of natural state of halloysit clay, which is extracted in Balıkesir, Gönen, on the bleach of sunflower oil was examined. Halloysit clay is mostly used in the casting, ceramic, petroleum, porcelain and oil industry. To measure the bleach performance, the following parameters were taken into account: adsorbent amount, temperature, bleaching time and stirring speed. Besides, the bleaching capacity of halloysit clay was compared with Tonsil Optimum 210 FF (commercial bleaching soil).

According to the data obtained in the experiments, adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics were examined alongside with bleaching capacity. The conclusion of this examine showed that Freundlich isotherm and pseudo second order kinetics model are convenient for the process of sunflower oil's bleach with halloysit. In addition, this experiment showed that the bleaching process is occurs with endothermic, spontaneous and physical adsorption.

**2019, 81 pages**

**Keywords:** Halloysite, Bleaching, Vegetable oil, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında tüm bilgi ve birikimleriyle destek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer LAÇİN'e,

Araştırmamın tüm aşamalarında her türlü desteğini gördüğüm Sayın Araş. Gör. M. Selim ÇÖĞENLİ ve Dr. Öğr. Üyesi Kader DAĞCI KIRANŞAN'a,

Deneysel çalışmaların yürütülmesi aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı Eczacıbaşı ESAN'da görevli Tuğba UÇAR DEMİR'e, Alinda Öykü AKAR'a ve Turna Yağ – Sayınlar A.Ş.de görevli Hüseyin Bey'e,

Beni her zaman, her kararında destekleyen, ayakta durmamı, mutluluğumu, huzurumu, kısaca her şeyimi sağlayan anneme ve babama; beni kollayan, fikirlerine başvurduğum, hayatı anlamamı sağlayan abim Barış KARAURGAN'a,

Sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

**Şafak KARAURGAN**

**Ağustos, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURUMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Killer.....	3
2.1.1. Killerin yapısı .....	3
2.1.2. Kil mineralleri .....	6
2.1.2.a. Simektit.....	6
2.1.2.b. Vermikülit .....	10
2.1.2.c. Talk.....	10
2.1.2.d. Klorit .....	11
2.1.2.e. Kaolin .....	12
2.3. Bitkisel Yağlar.....	15
2.3.1. Yağ asitleri .....	16
2.3.2. Serbest yağ asitleri (FFA).....	17
2.3.3. Karotenler .....	17
2.3.4. Tokoferoller ve tokotrienoller .....	18
2.4. Ham Yağların Rafinasyonu .....	19
2.4.1. Yapışkan maddelerin giderilmesi (Degumming) .....	22
2.4.2. Nötralizasyon.....	24
2.4.3. Fiziksel deasidifikasyon.....	26
2.4.4. Ağartma (Renk açma) .....	27
2.4.4.a. Ağartma yöntemleri.....	29
2.4.4.b. Adsorpsiyon ile ağartmada kullanılan adsorbanlar .....	33
2.5. Literatür Özetleri .....	37

<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>42</b>
3.1. Kullanılan Maddeler.....	42
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	42
3.3. Deney Yöntemi.....	42
3.3.1. Ağartma süresinin etkisi.....	43
3.3.2. Adsorban miktarının etkisi.....	43
3.3.3. Sıcaklığın etkisi.....	44
3.3.4 Karıştırma hızının etkisi.....	45
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>46</b>
4.1. Halloisit Kilinin Morfolojisi.....	46
4.1.1. XRD analizi.....	47
4.1.2. Temas açısı analizi.....	48
4.1.3. Zeta potansiyeli.....	50
4.1.4. SEM görüntüleri.....	50
4.1.5. EDX analizi.....	51
4.1.6. Tane boyutu analizi.....	52
4.1.7. Özgül yüzey alanı (BET) analizi.....	53
4.2. Ağartma Süresinin Etkisi.....	54
4.3. Adsorban Miktarının Etkisi.....	55
4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	57
4.5. Karıştırma Hızının Etkisi.....	58
4.6. Ağartma (Adsorpsiyon) Kinetiği.....	59
4.6.1. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli.....	60
4.6.2. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli.....	61
4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	62
4.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	64
4.7.1. Langmuir izotermi.....	64
4.7.2. Freundlich İzotermi.....	65
4.8. Ağartma Termodinamiği.....	68
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>



EKLER.....	80
EK 1.....	80
EK 2.....	81
ÖZGEÇMİŞ .....	82



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
R	İdeal Gaz Sabiti (8,31434 J/mol.K)
$\Delta\text{H}^{\circ}$	Entalpi Değişimi (kJ/mol)
$\Delta\text{S}^{\circ}$	Entropi Değişimi (kJ/mol.K)
$\Delta\text{G}^{\circ}$	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
$\text{R}^2$	Korelasyon katsayısı
k	Hız Sabiti
T	Sıcaklık (K)
Å	Angstrom
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama

### Kısaltmalar

A	Absorbans
UV	Ultraviyole
rpm	Dakikada Dönüş Hızı
% w/w	Ağırlıkça Yüzde
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
CVD	Kimyasal Buhar Depozisyonu
XRD	X-ışını Kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. SiO <sub>4</sub> dört yüzlüsü ve Al(OH) <sub>6</sub> sekiz yüzlüsü.....	4
Şekil 2.2. 1:1 ve 2:1 katmanlı kil mineralleri modelleri .....	6
Şekil 2.3. 2:1 katmanlı bir montmorillonitin yapısı.....	8
Şekil 2.4. Bentonitin yapısal düzeni .....	9
Şekil 2.5. Vermikülit yapısal düzeni.....	10
Şekil 2.6. Talk mineralinin yapısal düzeni .....	11
Şekil 2.7. Klorit minerali yapısal düzeni .....	12
Şekil 2.8. Kaolinitin yapısı (Rivera <i>et al.</i> 2016) .....	13
Şekil 2.9. Halloysitin yapısı (Eser 2010) .....	14
Şekil 2.10. Trans ve cis yağ asitlerinin kimyasal yapısı .....	16
Şekil 2.11. β-karotenin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.12. Tokoferoller ve tokotrienol yapısı .....	18
Şekil 2.13. Bitkisel yağ rafinasyonundaki kimyasal ve fiziksel adımlar .....	21
Şekil 2.14. En yaygın fosfatitlerin kimyasal yapısı ve çeşitli fosfolipaz enzimleri tarafından hidrolize olan bağların gösterimi . .....	23
Şekil 2.15. Su ve asit ile yapışkan maddelerin giderilmesi işlemleri basamakları .....	24
Şekil 2.16. Serbest yağ asitlerinden sabunun oluşumu .....	25
Şekil 2.17. Yağlarda serbest asitliğin giderilmesi işlemi .....	26
Şekil 2.18. Peroksitler ile ikincil ürünlerin ayrışması ve dehidrasyonu .....	28
Şekil 2.19. Bronsted ve Lewis asit bölgelerinde karotenoit adsorpsiyonu mekanizması.....	31
Şekil 2.20. Kilin asitle aktivasyonu ve pigment moleküllerinin adsorpsiyonu.....	32
Şekil 2.21. Asitle aktive edilmiş ağartma toprağı .....	34
Şekil 2.22. Doğal ağartma toprağı .....	35
Şekil 2.23. Aktif karbon.....	36
Şekil 2.24. Sentetik silikat .....	37
Şekil 3.1. Ağartma süresi akış şeması.....	43
Şekil 3.2. Adsorban miktarı akış şeması.....	44
Şekil 3.3. Sıcaklığın etkisi akış şeması .....	45

Şekil 3.4. Karıştırma hızının etkisi akış şeması .....	45
Şekil 4.1. Halloysit kili XRD modeli .....	48
Şekil 4.2. Halloysit kili temas açısı .....	49
Şekil 4.3. Halloysit kili zeta potansiyeli .....	50
Şekil 4.4. Halloysit kili numunesine ait SEM görüntüleri .....	51
Şekil 4.5. Halloysit kili EDX spektrumları .....	52
Şekil 4.6. Halloysit kili tane boyutu analizi grafiği .....	53
Şekil 4.7. Değişik sürelerde ağartma kapasiteleri .....	55
Şekil 4.8. Değişik adsorban miktarına karşı kapasite .....	56
Şekil 4.9. Değişik sıcaklıklara karşı kapasite .....	57
Şekil 4.10. Değişik karıştırma hızlarına karşı kapasite .....	59
Şekil 4.11. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli .....	61
Şekil 4.12. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli .....	62
Şekil 4.13. $\ln A/A_0$ 'a karşı $t^{0.5}$ grafiği .....	63
Şekil 4.14. Langmuir izoterm modelinin uygunluğu .....	65
Şekil 4.15. Ayçiçek yağının halloysit kili ile ağartılması için Freundlich izotermi .....	66
Şekil 4.16. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_e$ grafiği .....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Düzlemsel sulu fililosilikatların sınıflandırılması .....	5
Çizelge 2.2. Yağ asidi türüne göre bitkisel yağlar .....	15
Çizelge 2.3. Rafinasyon işlem basamakları ve bu işlem basamaklarında yağdan uzaklaştırılan maddeler .....	22
Çizelge 2.4. Bitkisel yağlarda fosfatit içeriği.....	23
Çizelge 4.1. Kuru bazda halloysit kimyasal analizi .....	46
Çizelge 4.2. Tonsil optimum 210 FF fiziksel/kimyasal özellikleri.....	47
Çizelge 4.3 Tonsil optimum 210 FF kimyasal analizi .....	47
Çizelge 4.4. Halloysit kili tane boyutu dağılımı sonuçları.....	53
Çizelge 4.5. Ağartma süreleri için okunan absorbans ve pH değerleri.....	54
Çizelge 4.6. Değişik sürelerde ağartma kapasiteleri .....	55
Çizelge 4.7. Adsorban miktarı değişimi için absorbans ölçüm ve pH değerleri.....	56
Çizelge 4.8. Değişik sıcaklıklarda elde edilen absorbans ve pH değerleri .....	57
Çizelge 4.9. Değişik karıştırma hızlarında absorbans ve pH değerleri.....	58
Çizelge 4.10. Kinetik modelleri parametreleri değerleri .....	63
Çizelge 4.11. Grafikselleştirilerek elde edilen adsorpsiyon izotermi sonuçları .....	67
Çizelge 4.12. Termodinamik verileri .....	69

## 1. GİRİŞ

Rafinasyon işlemi, bitkisel yağların üretiminde önemli bir yere sahiptir. Temel olarak, bitkisel yağ üretim endüstrisinde, fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri olmak üzere iki tür rafinasyon vardır (Rossi *et al.* 2003). Bu işlemler, kullanılan kimyasalların cinsine ve serbest yağ asitlerinin (FFA) alınma şekline göre farklılık gösterir. Bir rafinasyon süreci, yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming), nötralizasyon, ağartma (renk açma) ve deodorizasyon (koku giderme) gibi birkaç basamaktan oluşur (AL-Zahrani and Daous 2000). Dört aşama arasında ağartma, son yağ ürünlerinin rengini, lezzetini, tadını ve dengesini geliştirmeye yardımcı olduğu için en kritik aşamadır (Foletto *et al.* 2006; Nguetnkam *et al.* 2008).

Ağartma killерinin kullanımında temel hedef, üç başlık altında toplanabilecek kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır. Bunlar birincil, ikincil ve üçüncül kirleticilerdir. Birincil kirleticiler proteinler, steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar ve doğal pigmentlerden oluşan, yağda çözünebilen maddelerdir. İkincil kirleticiler serbest yağ asitleri, peroksitler, ketonlar ve aldehitlerden oluşan organik bileşiklerdir. Üçüncül kirleticiler ise çözücüler, biyositler, sabunlar,  $Fe^{+3}$  ve  $Cu^{+2}$  gibi ağır metaller, fosforik asit, sitrik asit ve diğer maddelerden oluşan kimyasal bileşiklerdir (Valenzuela Diaz and Souza Santos 2001).

Ağartma işlemini gerçekleştirmek için farklı tipte adsorbentler kullanılır. Aktifleştirilmiş killер, aktif karbon ve silika bazlı adsorbentler yaygınca kullanılmaktadır. Bentonit, geniş yüzey alanı, yüksek şişme ve katyon değişim kapasitesinden dolayı ağartma işlemi için en çok tercih edilen kildir (Joy *et al.* 2007). Ağartma toprakları, renkli maddeler için nispeten yüksek adsorpsiyon performansı göstermeleri ve düşük satın alma maliyetlerinden dolayı en çok tercih edilen adsorbentlerdir (Wu and Li 2009). Ağartma toprağı, yağın kalitesini artırır ve yağın kimyasal özelliklerini değiştirmeden yağdaki temel renk birimlerini değiştirerek renkli yağın renk tonunu daha açık hale getirir (Okwara and Osoka 2006). Ayrıca, pigmentler, sabun, iz metaller, fosfolipitler, oksidasyon ürünleri ve poliaromatikler gibi diğer safsızlıkların uzaklaştırılmasını da sağlarlar (Kaynak vd 2004). 18. yüzyılın sonlarından bu yana bitkisel yağların

ağartılmasında ağartma toprakları kullanılmaktadır. Bugüne kadar, ağartma toprağı ya da ağartma kili olarak da bilinen Fuller Toprağı, ağartma işleminde en yaygın kullanılan maddedir (Sabah 2007).

Ağartma toprağının kimyasal ve fiziksel özelliklerini arttırmak için aktivasyon gereklidir. Bu özellikleri arttırmak için en yaygın kullanılan teknikler asidik, bazik, organik veya ısı işlemlerdir (Gunawan *et al.* 2010). Bu işlemler sırasında, kil minerallerinin yapısı ve dokusal özellikleri, ağartma toprağının spesifik özelliklerini geliştirmek için kontrollü bir şekilde değiştirilmektedir (Valenzuela Diaz and Souza Santos 2001).

Bitkisel yağların ağartılması veya renk giderilmesi, bir adsorpsiyon işlemidir. Aktif karbon veya başka bir adsorban vasıtasıyla renklendirici maddeler (adsorbat) uzaklaştırılırlar. Molekülleri adsorbanın yüzeyinde tutan çekim kuvvetlerinin büyüklüğüne göre fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde sınıflandırılırlar. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonda entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), 40 kJ / mol'den azdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın sıcaklığından ve konsantrasyonundan etkilenen hızlı ve geri dönüşümlü bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat, adsorbana kimyasal bağlarla tersinmez olarak bağlanır. İşlem kolay geri dönüşlü değildir ve sıcaklığa bağlıdır.  $\Delta H^\circ$  80 kJ / mol'den fazladır (Achife and Ibemesi 1989).

## 2. KURUMSAL TEMELLER

### 2.1. Killer

Kil, su ile karıştırıldığında plastikleşebilen ve kalıplanabilir hale gelen doğal topraklı ve ince taneli bir malzemedir (Wilson 1987). Kil mineralleri, yer yüzeyinde veya yer yüzeyinin yakın bölgelerinde uzun süre periyotlarında hidrotermal etkiden veya atmosfer tarafından kimyasal yıpranmaya maruz kalarak oluşurlar (Sposito 1989).

Killer, toprak, tortu, kaya ve sudan oluşan koloidal alüminyum silikatlardır. Killer, ince taneli kil mineralleriyle birlikte kuvars, feldspat, karbonatlar, metal oksitler gibi diğer maddelerin karışımlarından oluşurlar (Bhattacharyya and Gupta 2008).

Kil tanecik boyutlarının üst sınırı yaklaşık 4 mikrondan ( $\mu$ ) azdır. Ancak kil, su ile ıslatıldığında 2 mikrondan daha küçük bir boyutta elde edilebilir. Çok sayıda analiz kil dışı minerallerin 1 – 2 mikrondan küçük olmadığını göstermiştir. Kil ve kil dışı minerallerin partikül boyutu arasında kesin bir evrensel sınır olmamasına rağmen bunların ayrımı için en iyi üst sınır 2 mikrondur (Grim 1962).

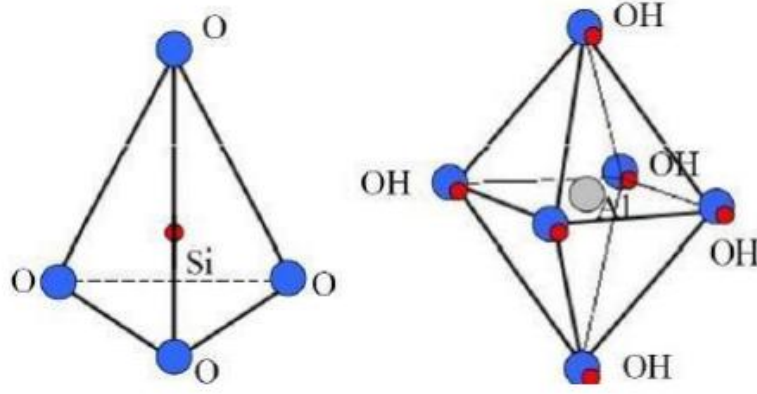
Killer her zaman yüzeye tutunmuş halde değiştirilebilir katyonları ve anyonları içerirler. Kil yüzeyinde bulunan önemli katyonlar ve anyonlar;  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $NO_3^{-}$  dir. Bu iyonlar, kil mineral yapısını etkilemeden diğer iyonlarla kolay bir şekilde yer değiştirebilirler. Geniş yüzey alanı, kimyasal ve mekanik stabilite, katmanlı yapı, yüksek katyon değişim kapasitesi (KDK) ve benzeri özellikleri killeri mükemmel adsorban malzemeler haline getirmiştir (Bhattacharyya and Gupta 2008).

#### 2.1.1. Killerin yapısı

Çoğunlukla silisyum, alüminyum, oksijen ve hidroksil grubundan meydana gelirler ancak ciddi miktarda demir, alkali ve toprak alkali metaller de içerebilirler. Şekil 2.1'de



görüleceği üzere, silisyum atomu dört yüzlü bir şekilde dizilmiş dört oksijen veya hidroksilden eşit uzaklıktadır. Dört yüzlüler bir araya gelerek altıgen bir ağ oluşturmuştur ve alüminyum da altı oksijenden veya hidroksilden oluşan bir sekiz yüzlünün merkezindedir. Silika katmanları arasındaki sekiz yüzlü ağı, hidroksil atomlarını paylaşmaktadır.



**Şekil 2.1.**  $\text{SiO}_4$  dört yüzlüsü ve  $\text{Al(OH)}_6$  sekiz yüzlüsü

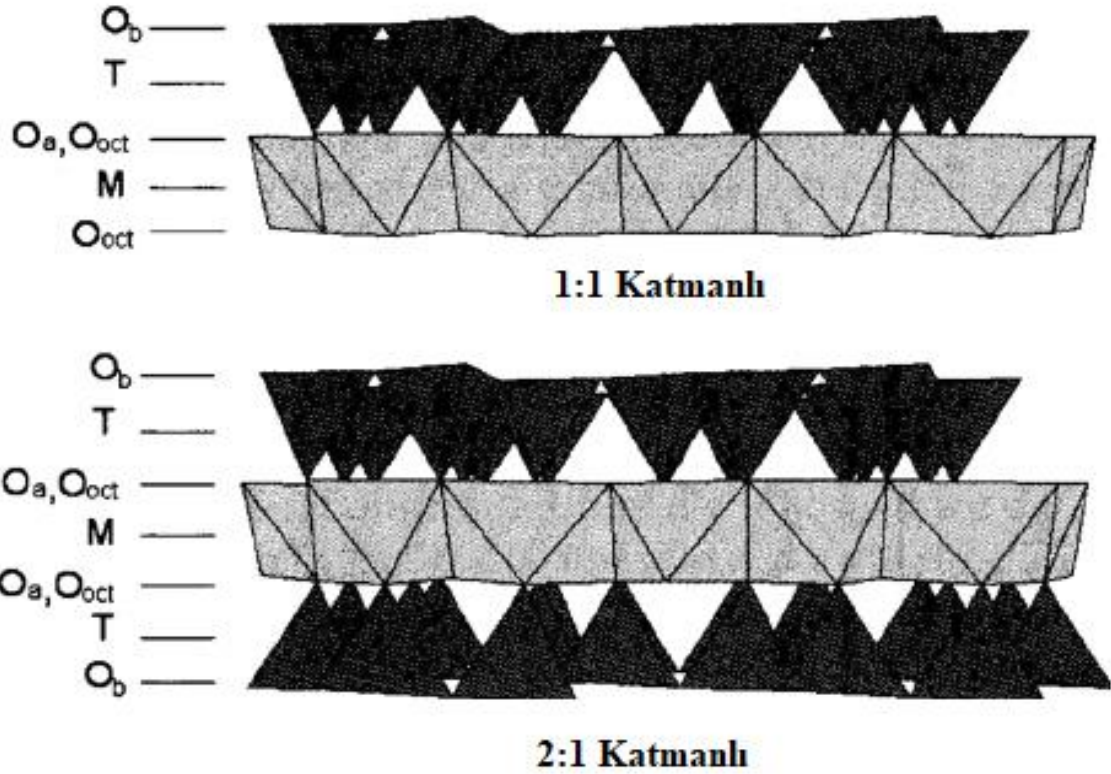
Kil malzemelerinin özelliğini etkileyen en önemli unsur, meydana geldikleri silikatların kimyasal ve yapısal özellikleridir. Silikat mineralleri tabakaları Çizelge 2.1’de gösterilen özellikleriyle sınıflandırılabilir. Yapısal düzenler, silikat tabakasının tipi ve birim formül başına hem net tabaka yükü (x) hem de tabaka içi malzeme tipini içeren kimyasal bileşimlerinden oluşmaktadır.

**Çizelge 2.1.** Düzlemsel sulu fililosilikatların sınıflandırılması (Martin *et al.* 1991)

Tabaka Tipi	Ara Tabaka Maddesi	Grup	Oktahedral Karakteri	Türler
1:1	Yok veya sadece H <sub>2</sub> O (x ~ 0)	Serpantin - Kaolin	Trioktahedral Dioktahedral	Lizardit v.b. Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
2:1	Yok (x ~ 0)	Talk Pirofilit	Di - Trioktahedral Dioktahedral Trioktahedral	Odinit Talk, kerolit v.b. Pirofilit v.b.
	Hidratlı değiştirilebilir kationlar (x ~ 0,2 – 0,6)	Simektit	Dioktahedral Trioktahedral	Saponit v.b. Montmorillonit, nontronit v.b.
	Hidratlı değiştirilebilir kationlar (x ~ 0,6 – 0,9)	Vermikülit	Trioktahedral Dioktahedral	Trioktahedral vermikülit Dioktahedral vermikülit
	Susuz tek değerli kationlar (x ~ 0,6 – 1,0)	Gerçek Mika	Trioktahedral Dioktahedral	Biyotit Muskovit, illit v.b.
	Susuz tek değerli kationlar (x ~ 1,8 – 2,0)	Kırılğan Mika	Trioktahedral Dioktahedral	Klintonit, anandit Margarit
	Hidroksit tabakası (x değişken)	Klorit	Di - Trioktahedral Dioktahedral Trioktahedral	Sudoit Donbasit Kamosit
2:1 Düzenli				Alietit v.b.
Ara tabakalı				Rektorit v.b.

Kil mineralleri, oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşurlar. Katmanın bir yüzeyi tamamen tetrahedral tabakaya ait oksijen atomlarından (Ob) oluşurken, diğer yüzey oktahedral tabakadan (Ooct'tan) oluşur (Şekil 2.2). 2:1 veya TMT tabakasında, tetrahedral

tabakalar ters çevrilir ve oktahedral hidroksil gruplarının üçte ikisi, tetrahedral apikal oksijen atomları ile değiştirilir (Brigatti *et al.* 2006).



**Şekil 2.2.** 1:1 ve 2:1 katmanlı kil mineralleri modelleri (Brigatti *et al.* 2006)

Şekil 2.2’de Oa, Ob ve Ooct sırasıyla tetrahedral bazal, tetrahedral apikal ve oktahedral anyonik konumu belirtir. M ve T sırasıyla oktahedral ve tetrahedral katyonları belirtmektedir.

## 2.1.2. Kil mineralleri

### 2.1.2.a. Simektit

Simektit kil minerali grubu birkaç farklı kil mineralinden oluşur ve bunlar için endüstriyel olarak en önemlileri sodyum montmorillonit ile kalsiyum montmorillonittir (Murray

2000). Sodyum iyonları tek değerlidir ve şişme kapasiteleri daha yüksektir. Kalsiyum iyonları ise iki değerlidir ve şişme kapasiteleri daha düşük olduğu için bitkisel, hayvansal ve madeni yağların renginin açılmasında kullanılırlar.

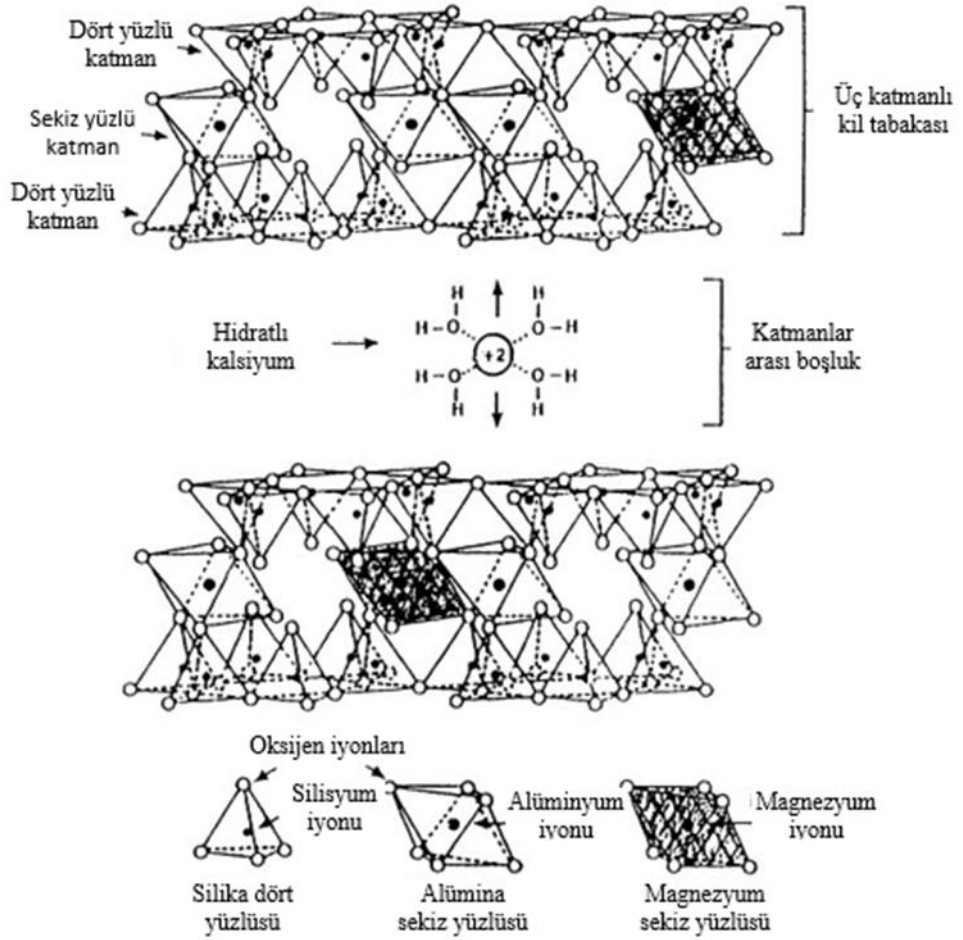
Kil mineralinin kimyasal içeriği hidroksil-alüminosilikat çerçeve üzerine kuruludur ve levha benzeri partiküllerden, 1:1, 1:2 ve 2:1:1 katmanlı olmak üzere üç katman türünden ve yarık şeklindeki gözeneklerden oluşur (Mounts 1981). Katmanlar Van der Waals çekim kuvveti, hidrojen bağları veya zayıf elektrostatik çekim kuvveti gibi yöntemlerle bir arada tutulmaktadır (Rouquerol *et al.* 1999).

Killerin asitle aktivasyonu, şişmeyen simektitlerle yapılmaktadır (Ca-bentonit). Çünkü şişen bentonitler, asitle aktivasyon sürecinde viskozite dağılımının yüksek olması ve kütle iletiminin zor olması gibi işleme zorluklarına neden olabilir (Valenzuela Diaz and Souza Santos 2001).

### **1. Montmorillonit**

Doğal montmorillonitin özellikleri, katmanlar arasındaki bölgede yer alan değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesi veya katyonların sekizyüzlü bölgede çözülmesi sayesinde alkali aktivasyonu, organik modifikasyon ve asit aktivasyonu yoluyla artırılabilir. Modifiye montmorillonitin özellikleri yapısal parametrelerine ve değiştirilmiş kimyasal içeriğine bağlıdır (Lu *et al.* 2003).

Sekiz yüzlü tabakadaki ( $Al^{+3}$  yerine  $Fe^{+2}$  ve / veya  $Mg^{+2}$ ) ve dört yüzlü tabakadaki ( $Si^{+4}$  yerine  $Al^{+3}$ ) yer değiştirmeler, dıştaki bazal oksijenler üzerinde negatif yük oluşturur (Bray and Redfern 1999). 2:1 katmanlı bir montmorillonitin yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. 2:1 katmanlı bir montmorillonitin yapısı (Chitnis and Sharma 1997).

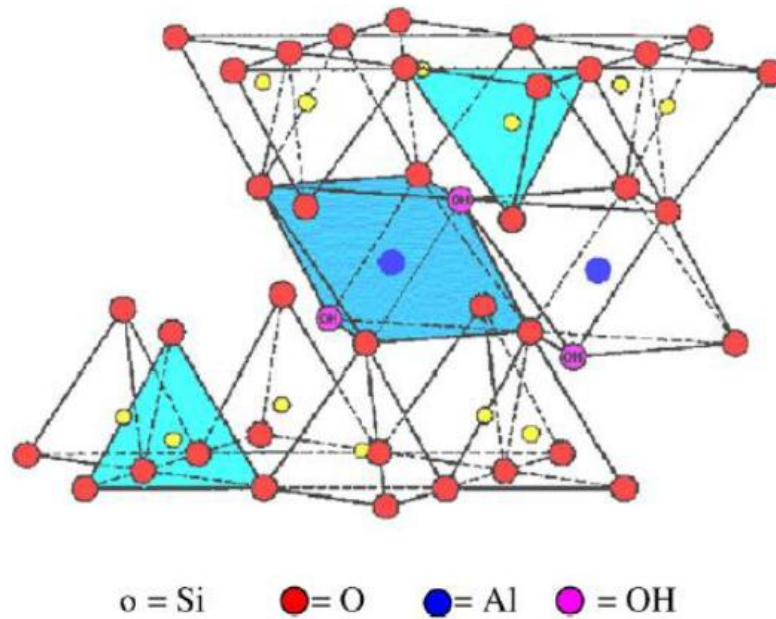
Yer değiştirmeler kristal yüzeyi üzerinde negatif yük bırakır. Bu da  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$  ve  $H^+$  gibi pozitif iyonlar tarafından nötrale edilir. Bu iyonlara değiştirilebilir katyonlar da denir (Morgan *et al.* 1985). Yer değiştirmeler nedeniyle 2:1 şeklindeki katmanlar elektriksel olarak nötr değildir. Katmanlar arasındaki değiştirilebilir katyonlar tarafından dengelenen negatif bir yükleri vardır ve bunların miktarı, kilin katyon değişimi kapasitesini belirler (Valenzuela Diaz and Souza Santos 2001).

Asit aktivasyonu ile alüminyum iyonlarının yerini hidrojen iyonları alır. Bu sayede montmorillonitin ağartma gücü artar. Böylelikle alüminosilikat tabakaları arasındaki suyu ve organik molekülleri kolaylıkla içine alır (Bray and Redfern 1999).

Bentonit, doğada bulunan önemli bir kil mineralidir. Doğada önemli bir montmorillonit kaynağıdır. Özellikle montmorillonitten oluşan yüksek koloidal ve plastik killerden oluşan bir mineraldir.

Bentonit dünyanın her yerinde bulunan doğal bir kildir ve temel kil minerali montmorillonittir (Ninova-Kovatcheva *et al.* 2002). Montmorillonit, tüm üyelerin üç katmanlı bir yapıya sahip olduğu simektit kil grubunun bir parçasıdır (Karnland *et al.* 2006). Her katman yaklaşık 1 nm kalınlığındadır ve merkezi bir oktahedral koordineli kation tabakasından oluşur.

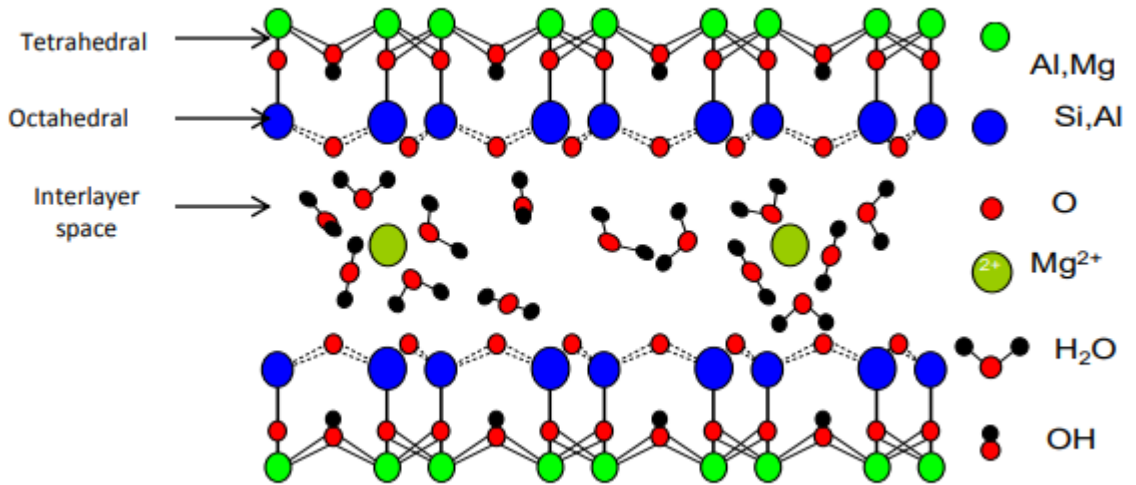
Bentonitin yapısal çerçevesi, bir araya getirilip üst üste yığılmış silika ve alümina tabakalarından oluşan katmanlardan oluşur. Bentonitin atomik kafesleri, bir tetrahedral tabaka ve bir oktahedral tabaka olmak üzere iki yapı birimine sahiptir. Tetrahedral tabaka silika tetrahedronlardan oluşmaktadır. Her bir tetrahedron, yapıyı dengelemek için dört oksijen atomundan veya hidroksil gruplarından ve bir silika atomundan oluşur. Oktahedral tabaka, oksijen atomlu veya hidroksil gruplu alüminyum veya magnezyumdan oluşur (Luckham and Rossi 1999). Bentonitin yapısal düzeni Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Bentonitin yapısal düzeni (Bhattacharyya and Gupta 2008)

### 2.1.2.b. Vermikülit

Vermikülit, ayrışma veya hidrotermal alterasyon etki altında biyotit ve flogopitlerin hidrasyonu ile oluşur (Basset 1961; Grim 1968). Bu süreç, hidrotermal sıvısının (genellikle sıcak su) reaksiyonuyla biyotit veya flogopitlerin yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Mika minerallerinden vermikülit oluşum süreci sırasında, güçlü bağlarla birbirine bağlı olan ve düşük nem içeriğine sahip olan kristal kafes yapıları yeniden düzenlenir. Ardından su moleküllerinin ara tabakaya yerleşmesi gerçekleşir. Mikada ara tabakada bulunan  $K^+$  iyonları,  $Mg^{+2}$  veya  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  iyonlarının kombinasyonu ile yer değiştirir. Bu süreçle oluşan vermikülitin katmanlar arası boşlukları hidratlanmıştır ve zayıf Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmıştır. Vermikülitin ara tabakasında bulunan suyun varlığı, şişme ve pullu bir yapı özelliklerini kazanmasına neden olmaktadır (Grim 1968). Vermikülitin yapısal düzeni Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

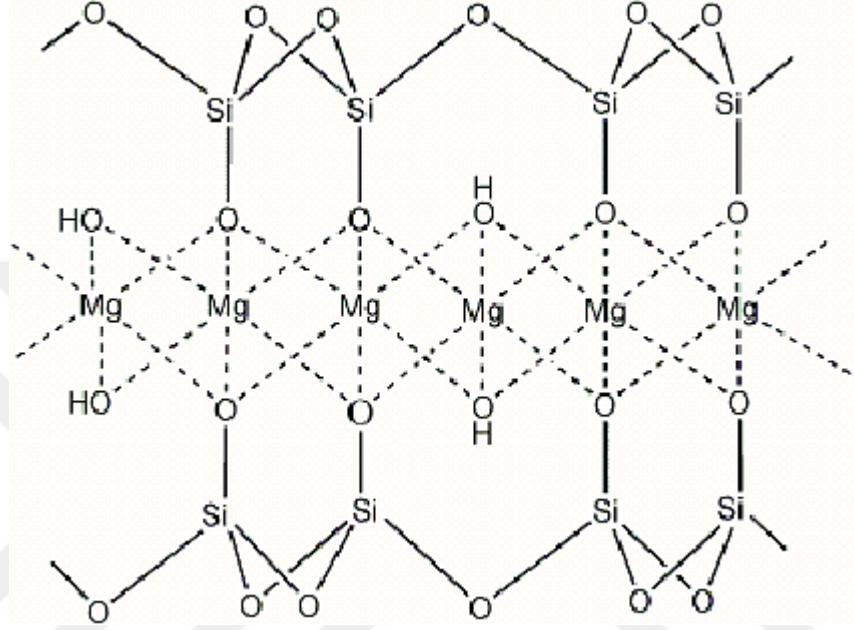


Şekil 2.5. Vermikülit yapısal düzeni

### 2.1.2.c. Talk

Talk,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  ideal formülü ile bilinen bir filosilikattır. Yapısı, iki düzlemsel Si tetrahedral tabaka arasında bulunan düzlemsel bir Mg oktahedral tabaka ile karakterize edilir. Oktahedral tabaka, bu tabakaların apikal oksijenlerini paylaşarak iki tetrahedral

tabakaya tutturulur. Bu haliyle, genel yapı 2:1 katmanlı bir silikat yapı olarak düşünülebilir (Schulze 2002). Şekil 2.6’da talk mineralinin yapısı gösterilmiştir.

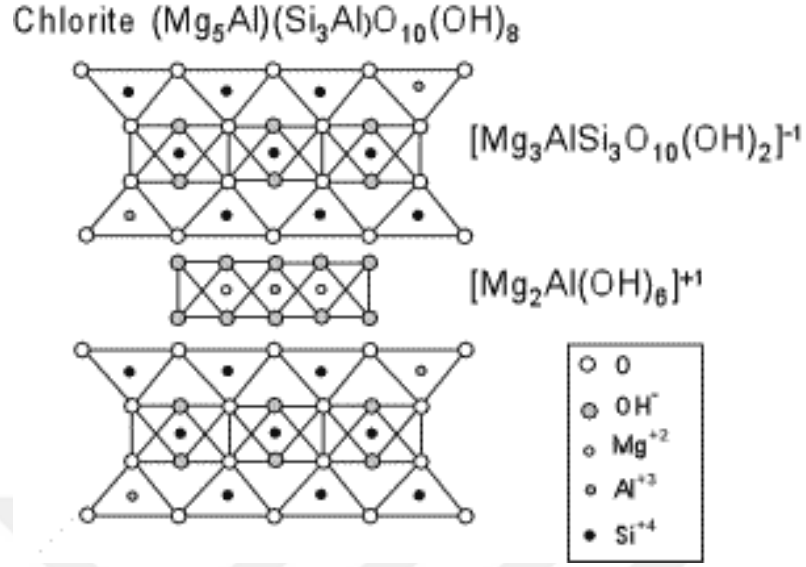


Şekil 2.6. Talk mineralinin yapısal düzeni (Wallqvist *et al.* 2008)

#### 2.1.2.d. Klorit

Klorit grubu mineraller  $(\text{Mg, Zn, Fe, Li})_{4-6}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  kimyasal formülüne sahiptirler. Sudoit, donbasit, kamosit gibi mineraller bu grupta yer almaktadır. Klorit grubu minerallerin endüstriyel kullanımları, fiziksel özelliklerinden dolayı çok yaygın değildir. Klorit grubu mineraller 2:1 katmanlı yapıya sahiptirler. Şekil 2.7’de yapısal düzeni gösterilmiştir.





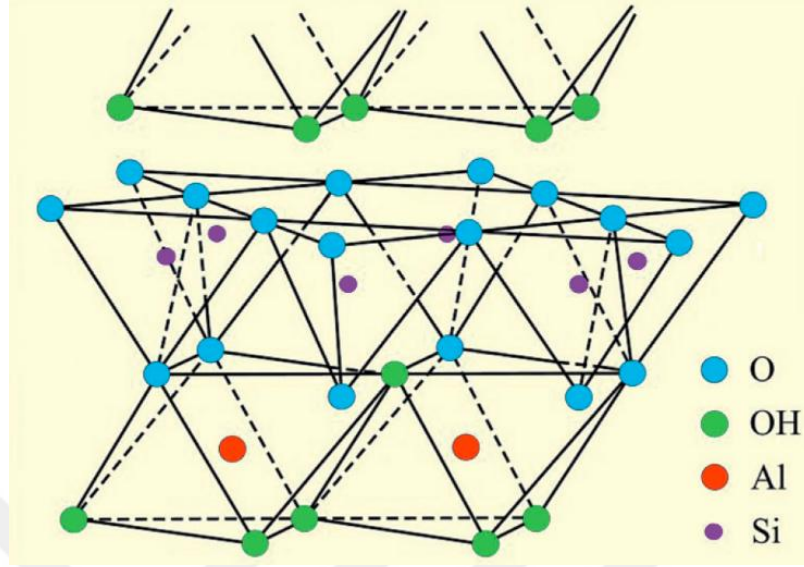
Şekil 2.7. Klorit minerali yapısal düzeni

### 2.1.2.e. Kaolin

Kaolin,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  bileşimine sahip olan kaolinit, halloysit, dikrit ve nakrit folisilikat minerallerinin oluşturduğu bir gruptur. Bu minerallerin tümü, 1:1 dioktoedral katman yapısına sahiptirler. Kaolinlerin yapısı, bir  $SiO_4$  tetrahedral tabakaya birleştirilmiş bir  $Al(O_2OH)$  oktahedral tabakadan oluşan birimlerin tekrarı olarak tarif edilebilir.

#### 1. Kaolinit

Kaolin, geleneksel olarak porselen üretiminde kullanılan ince, beyaz, kil mineralidir. Kaolinit, hidratlanmış alüminyum silikatlardan oluşan kaolin kollarının adlandırıldığı mineralojik terimdir. Yapısal formülü  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  olan kaolinit, teorik olarak %46,54  $SiO_2$ , %39,5  $Al_2O_3$  ve %13,96  $H_2O$  bileşimine sahiptir (Prasad *et al.* 1991).



Şekil 2.8. Kaolinitin yapısı (Rivera *et al.* 2016)

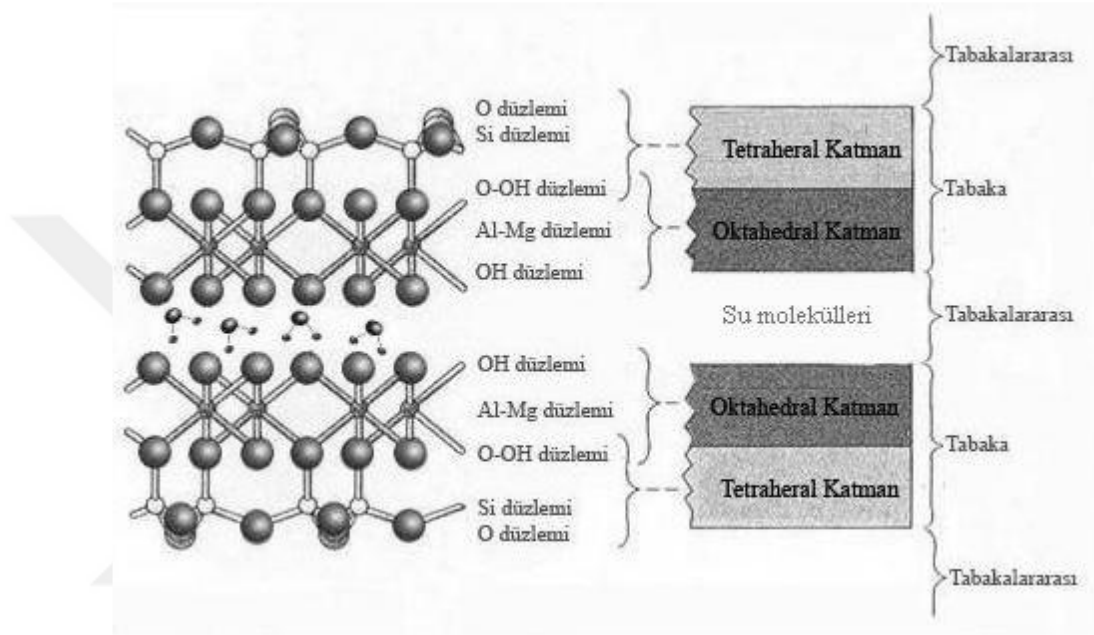
## 2. Halloysit

Halloysit, aralarında su bulunan iki molekül katmanından oluşan bir kil mineralidir. Halloysit,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kimyasal formülüne sahiptir. Burada  $n$ , katmanlar arasındaki su moleküllerinin sayısını temsil eder (Sakiewicz *et al.* 2011). Halloysit için genellikle  $n$  değeri 4'tür.

Halloysitin yapısı, kaolin alt grubundan mineralleri andırır. Kaolinit ile tek farkı, halloysitin molekül tabakaları arasında suya sahip olmasıdır. Kaolinit için  $n$  değeri sıfırdır. Halloysit, tabakalar arası suyunu bir miktar kolaylıkla kaybedebilir. Bu nedenle genellikle kısmen susuz bir durumda bulunur. Bu nedenle, tamamen dehidrasyona uğramış halloysit, kaolinit mineraliyle aynıdır (Hillier and Ryan 2002).

Halloysit molekülü Si-tetrahedral ve Al-oktahedral tabakalarından oluşur (Lutynski *et al.* 2014).  $\text{SiO}_2$ 'den oluşan Si-tetrahedral tabaka dış yüzeyde oksijene sahiptir. Bu nedenle negatif yüke sahiptir. Hidratlanmış  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ten oluşan oktahedral tabaka, en dışında hidrojen atomunun bulunduğu hidroksil gruplarına sahiptir ve bu nedenle oktahedral tabakaların yükü pozitifdir. Oktahedral katmanın içinde bulunan alüminyum atomları,

magnezyum veya demir gibi iki değerli atomlarla yer değiştirebilir (Sakiewicz *et al.* 2011). Bu nedenle katyon değişimi hem oktahedron tabakasında hem de hidroksil gruplarında, bir hidrojenin yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşebilir (Chaikum *et al.* 1981).



Şekil 2.9. Halloysitin yapısı (Eser 2010)

Halloysitin bentonit ile benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bentonit terimi biraz geniştir. Çoğunlukla montmorillonit mineralinden oluşan ve simektit grubuna ait olan farklı killeri ifade eder. Bentonit, halloysitten biraz farklı bir yapıya sahiptir. Bentonit katmanları moleküller arasında zayıf bağlara sahiptir (Sakiewicz *et al.* 2011). Halloysit moleküllerinin tabakaları kolayca dağılır, ancak suya maruz bırakılması halloysitin bentonit gibi şişmesine neden olmaz. Halloysit, ağır metaller gibi bazı maddelere karşı yüksek emme kapasitesine sahip çok ince bir malzemedir. Ayrıca sıvılar için geçirgenliği düşüktür.

### 2.3. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, margarin, salata yağları, mayonez, ekmek ve ev yapımı ürünler gibi birçok sayıda endüstriyel ürünler için önemli bileşenlerdir (O'Brien 1998). Bitkisel yağlar, ürünlere kayganlık, yapı, lezzet sağlama yeteneklerinden dolayı çok yaygın kullanılmaktadırlar. Ayrıca kızartma işlemlerinde kullanılan yağlar ısı transferini sağlar (Stanton 1996).

Katı ve sıvı yağların iki ana gruba ayrılabilen bileşikleri mevcuttur. Bu iki ana kısım gliseritler ve gliserit olmayan bileşiklerdir. Gliseritler, yağ asitlerinin gliserin esterlerinden oluşur ve yağların en önemli kısmıdır. Yemeklik bitkisel yağlar esas olarak trigliseridlerden oluşur (Moretto and Fett 1998). Bitkisel yağlar, doymamış yağ asitlerinin varlığından dolayı oda sıcaklığında genellikle sıvılardır (Watkins *et al.* 1996). Gliserit olmayan kısımlar, fosfatitler, vitaminler, hidrokarbonlar gibi küçük bileşiklerden oluşur (Moretto and Fett 1998).

Yağ asitleri, zincir uzunluğu, çift bağların sayısı ve konumu nedeniyle farklı adlandırmalarla ifade edilirler. Yenilebilir katı ve sıvı yağların göstermiş olduğu kimyasal ve fiziksel değişkenliklere bu karakteristik farklılıklar neden olmaktadır (O'Brien 2008).

Bu nedenle bitkisel yağlar, ana yağ asitleri bakımından bileşimine göre Çizelge 2.2'de gösterildiği gibi sınıflandırılırlar. Temel yağ asitleri palmitik, oleik ve linoleiktir. Bazen linoleik asit ile stearik asit birlikte bulunabilmektedir (Gunstone 2005).

**Çizelge 2.2.** Yağ asidi türüne göre bitkisel yağlar (Gunstone 2005)

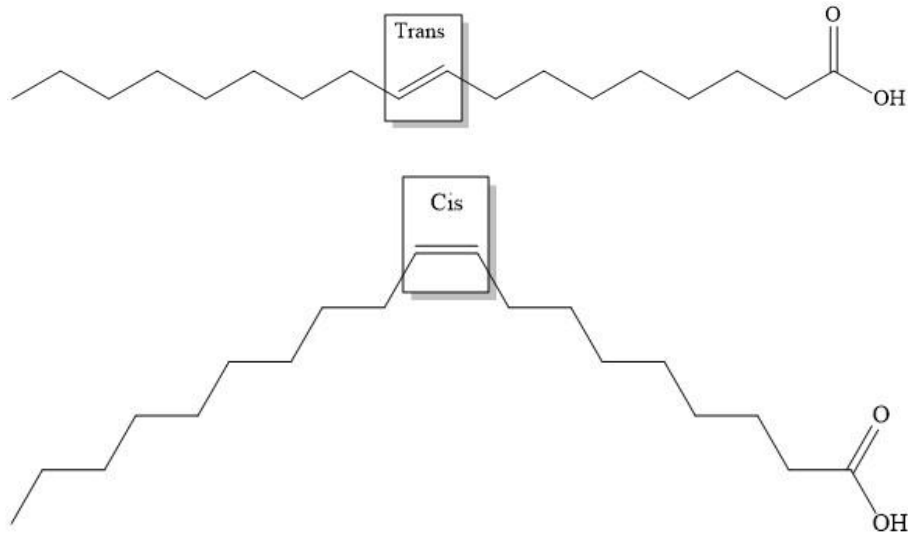
Yağ Asidi	Bitkisel Yağ
Laurik	Palm çekirdeği ve hindistan cevizi
Palmitik	Pamuk tohumu ve palm yağı
Linoleik / Oleik	Ayçiçek, soya, kanola, susam, pamuk
Yüksek Oleik	Ayçiçek, zeytin, soya, kanola
Linoleik	Soya, kanola, keten tohumu

Günümüzde doymamış yağ asitleri yönünden zengin olan yağlara talep artmaktadır. Yağları yağ asidi bileşimine göre sınıflandırmak elverişli olsa da besin değerlerinin veya oksidatif stabilitelerinin tek göstergesi bu değildir (Gunstone 2005).

Nutrosötik değeri olan arzu edilen bileşikler arasında esansiyel yağ asitleri ve A,D,E,K gibi yağda çözünen vitaminler dikkate değer bir öneme sahiptir (Kitts 1996). Ekstraksiyon aşaması serbest yağ asitlerinin oluşumunu destekler ve hidrokarbonlar, ağır metaller, glikolipitler, protein parçaları, reçineler ve müsilaajlar gibi istenmeyen bileşikleri yağlı tohumdan uzaklaşmayı destekler. Rafinasyon aşamaları, trigliseritlere ve beslenme bileşiklerinin kaybına en az zarar verecek şekilde istenmeyen bileşiklerin çıkarılması için tasarlanmıştır (De Greyt and Kallons 2000).

### 2.3.1. Yağ asitleri

Yağ asitleri, bir hidrofilik polar grubuna sahip olan zincir tarafından oluşan alifatik karboksilik asitlerdir. Bu zincirin karakteristiği, yağ asitlerinin ve türevlerinin farklı özelliklerinden ileri gelmektedir. Bir trans çift bağ, zincir şeklini hafif değiştirebilir. Buna karşın cis çift bağ yağ asidinin fiziksel özelliklerini değiştirerek zincirde bir eğilme meydana getirir (Şekil 2.10) (Scrimgeour 2005).



**Şekil 2.10.** Trans ve cis yağ asitlerinin kimyasal yapısı

Trans yağ asitleri, mono veya poli doymamış bağ içerir. Şekilleri doymuş bir yağ asidine benzer, bu nedenle erime noktaları bir cis izomerinden çok daha yüksektir (De Greyt and Kallons 2005).

En bol miktarda bulunan yağ asitleri 4-22 karbonludur. En yaygın olanları 16 ve 18 karbonlu olanlar; doymuş yağ palmitik(C16:0), stearik (C18:0), doymamış oleik (C18:1), doymamış linoleik (C18:2) ve linolenik (C18:3) asitlerdir (Scrimgeour 2005). Çok miktarda esterleşmemiş yağ asitleri (serbest yağ asitleri) varsa, yağın kalıcı olarak hasar gördüğünü işaret eder (Christie 2003).

### **2.3.2. Serbest yağ asitleri (FFA)**

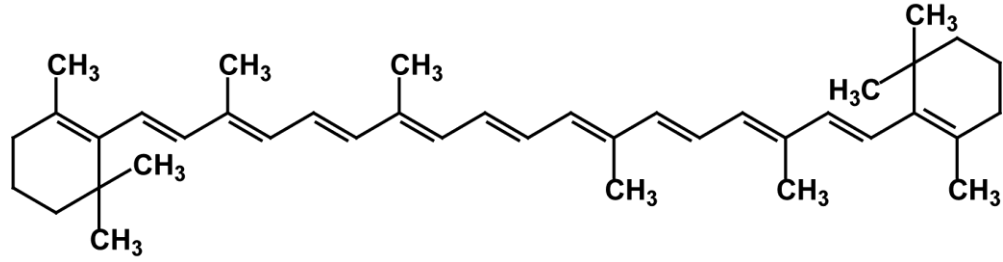
Serbest yağ asitleri, doku ölümünden veya hasattan sonra enzimatik etki ile salınabilirler.

14-22 karbon içeren yağ asitleri duyusal olarak inaktifdirler. Fakat 4-10 karbon içeren yağ asitleri gıdalarda kendine özgü bir tat vermez. Serbest yağ asitlerinin varlığı hızlı bir oksidasyona neden olmaktadır (Frankel 2005).

Serbest yağ asitleri trigliseritler ve kısmi gliseritlerden (mono ve diğliseritlerden) daha uçuculardır. Serbest yağ asitlerini yüksek sıcaklarda (260°C'ye kadar) ve düşük mutlak basınçta (5 mbar'a kadar) fiziksel ayırma ile uzaklaştırmak mümkündür.

### **2.3.3. Karotenler**

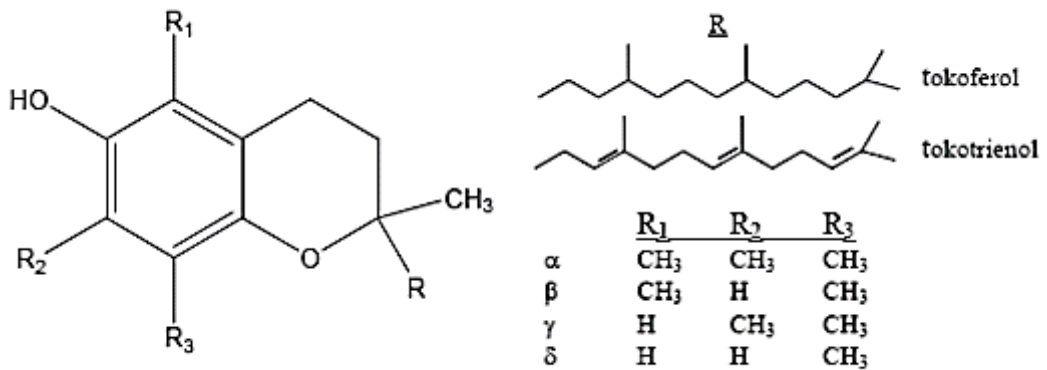
Karotenler, A vitamini öncüsü olan sebzeler tarafından sentezlenen pigmentlerdir. Sarı, kırmızı veya mor renkte olabilirler. Karotenler doğal ortamlarında kararlıdır. Ancak ekstrakt edildiğinde veya ısıtıldıklarında kararsızdır (Nawarr 1996). Rafinasyon işlemlerinde ağartma kısmında karotenin çoğu uzaklaştırılır (Taylor 2005). Aynı zamanda deasidifikasyon adımı sırasında da karoten kaybı olur (Sampaio *et al.* 2013).



Şekil 2.11.  $\beta$ -karotenin kimyasal yapısı

### 2.3.4. Tokoferoller ve tokotrienoller

Tokoferoller bitkisel yağların sabunlaşmayan kısmında bulunan çeşitli antioksidan aktiviteye sahip olan  $\alpha$ -, $\beta$ -, $\delta$  ve  $\gamma$  tokoferollerden oluşurlar (Kitts 1996). En önemli antioksidanlar fenolik yapıya sahip olanlardır. Bileşimi her bir bitkisel yağ için spesifikdir ve bazen yağları tanımlama için kullanılabilirler. Tokoferoller, (özellikle  $\alpha$  – tokoferol) E vitamini aktivitesi gösterirler (De Greyt and Kallons 2005).



Şekil 2.12. Tokoferoller ve tokotrienol yapısı

Çalışmalar, tokoferollerin uçucu hale gelmesinin ve termal bozunmasının deasidifikasyon (nötralizasyon) aşamalarında gerçekleştiğini ayrıca toplam kaybının yaklaşık üçte ikisinin bu basamaklarda meydana geldiğini göstermiştir (Gogolewski *et al.* 2000). Ayçiçek

yağının rafinasyon işlemi sırasındaki kayıplar, mevcut olan tokoferollerin %25'ine ve  $\alpha$ -tokoferollerinin %70'ine ulaşabilmektedir (Gogolewski *et al.* 2000).

Tokoferollerin kaybını etkileyen faktörler uçuculuğunu doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bunlar; deodorizasyon sıcaklığı, vakum yoğunluğu ve buhar miktarıdır (De Greyt and Kallons 2005).

#### **2.4. Ham Yağların Rafinasyonu**

Yağlar genellikle bitkilerden ve hayvansal dokulardan elde edilir. Bitkisel yağların çoğu tohum ve meyvelerden elde edilir. Yağların enerji içeriği oldukça yüksektir ve yağlarda çözünen vitaminlerin taşıyıcılarıdır.

Yağlar, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinin dışında oleokimyasal, deri, boya, kauçuk, tekstil ve ilaç sanayisinde de kullanılmaktadır (Gunstone 2002).

Dünyada üretilen bütün yağların %70'i bitkisel kaynaklıdır. Soya fasulyesi, zeytin, ayçiçeği, pamuk, palmye, hindistan cevizi kolza, sert kabuklu yemişler, mısır, gibi bitkilerden ve tohumlarından yağ çıkarılır. Ayçiçeği yağı, yağ içeriği %22-36 olan tohumundan çıkarılır. Ham ayçiçeği yağının rengi açık kehribar rengidir. Ağartma işlemi uygulandığında rengi açık sarıya döner (Sontag 1979).

Rafinasyon işlemi yemeklik yağ ve katı yağ ürünlerinin üretimi için gerekli bir basamaktır. Rafinasyon işleminin amacı, ürünün bozulmasına ve kısa ömürlü olmasına neden olan, oksidasyon ürünleri üretebilen, renk veren maddeleri, yapışkan maddeleri (fosfatitler), iz metalleri ve yağ asitlerini uzaklaştırmaktır (Usman *et al.* 2013).

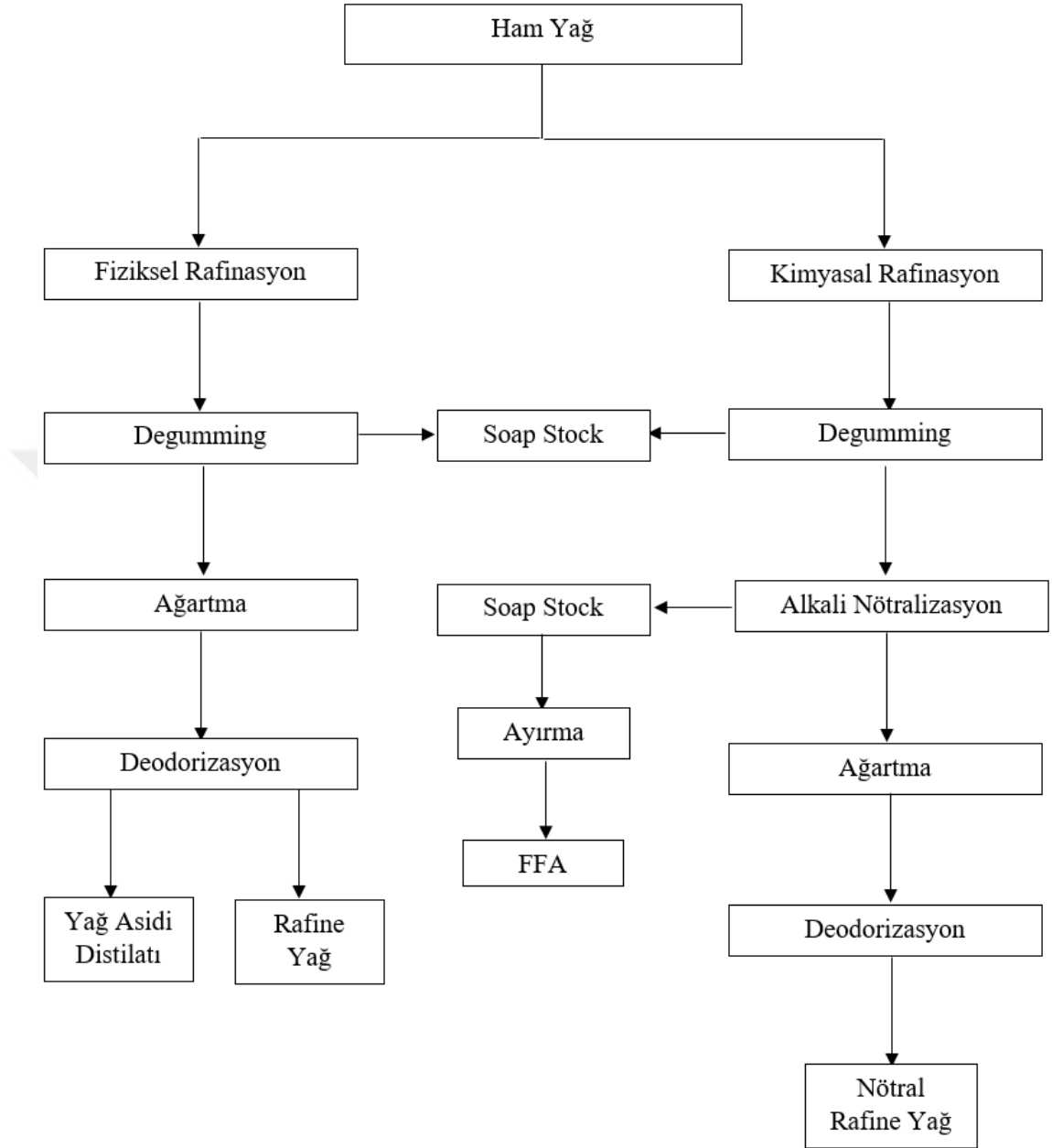
Yağdaki belli başlı yabancı maddeler su, serbest yağ asitleri, pigmentler, fosfatitler, kısmi gliseritler, oksidasyon ürünleri ve kükürt, demir, bakır, halojenler gibi iz elementlerdir



(Subramanian *et al.* 1998). Bu yabancı maddeler, yapışkan madde giderme (degumming), nötralizasyon, yıkama, kurutma, ağartma, süzme ve deodorizasyon gibi çeşitli aşamalardan oluşan geleneksel rafinasyon işlemiyle uzaklaştırılır (Subramanian *et al.* 1998). Yapışkan madde giderme, fosfatitleri uzaklaştırmak için yapılır. Hidratlanabilir fosfatitler yağa su ilave edilerek çöktülebilir, hidratlanamayan fosfatitler ise asit eklenerek imha edilmelidir. Serbest yağ asitleri alkali hidroksitlerle nötrleştirilip sabunlara dönüştürülerek uzaklaştırılır. İstenmeyen renkli yabancı maddeler, adsorbanlar ile ağartmada uzaklaştırılır. Son aşama ise istenmeyen uçucu ve kokulu maddelerin uzaklaştırıldığı deodorizasyondur (Haas and Mittelbach 2000).

Yüksek kaliteli ve tüketicinin gereksinimlerini karşılayabilecek şekilde belirlenmiş kalite aralığında ürün elde edilebilmek için uygun bir rafinasyon yöntemi belirlenmesi oldukça önemlidir. Temel olarak bitkisel yağ üretiminde fiziksel ve kimyasal rafinasyon olmak üzere iki tür rafinasyon yöntemi vardır (Farihahusnah *et al.* 2011).

Bu işlemler, kullanılan kimyasalların cinsine ve serbest yağ asidinin giderilme biçimine göre değişir. Bu işlemler degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon (koku giderme) gibi çeşitli aşamalardan oluşmaktadır (Berbesi 2006). Kimyasal ve fiziksel rafinasyon basamakları Şekil 2.13'te gösterildiği gibidir.



**Şekil 2.13.** Bitkisel yağ rafinasyonundaki kimyasal ve fiziksel adımlar

Bu aşamalar arasında, ağartma, son yağ ürünlerinin görünümünü, lezzetini tadını ve kararlılığını arttırmaya yardımcı olduğundan en kritik aşamadır (Rossi *et al.* 2003).

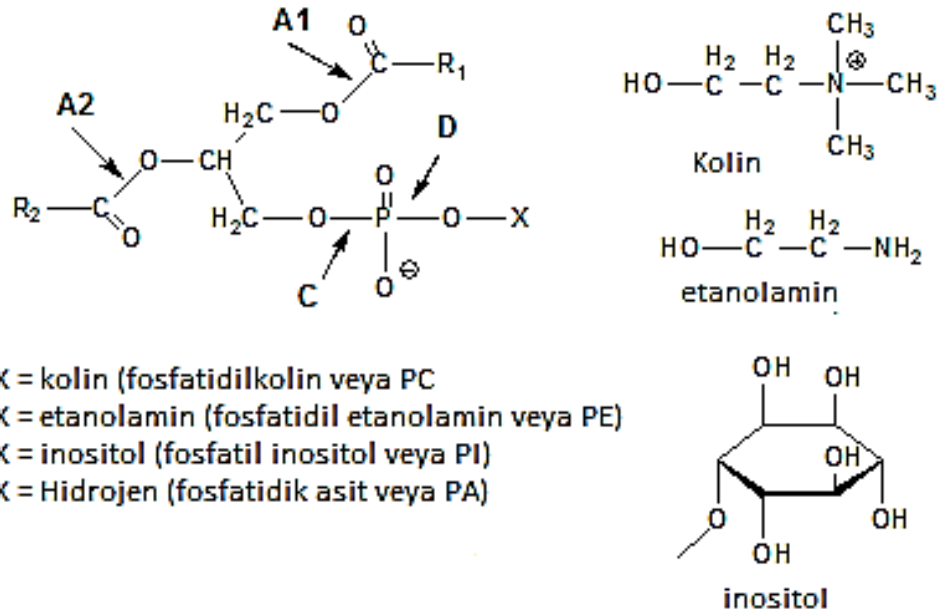
Ham yağlardan uzaklaştırılması gereken madde miktarları oldukça fazladır. Çizelge 2.3'te rafinasyon işlem basamakları ve yağlardan uzaklaştırılan maddeler gösterilmiştir (Kayahan 2008).

**Çizelge 2.3.** Rafinasyon işlem basamakları ve bu işlem basamaklarında yağdan uzaklaştırılan maddeler (Kayahan 2008)

Rafinasyon İşlem Kademesi	Yağdan Uzaklaştırılan Maddeler
Ön işlemler ya da ham yağların berraklaştırılması (Klarifikasyon)	Yağda çözünmeyen ve bulanıklığa neden olan değişik kaynaklı çözünmeyen maddeler, dekantasyon, filtrasyon veya santrifüjleme gibi ayırma tekniklerinin birisinden ya da kombinasyonlarından yararlanarak ham yağlardan uzaklaştırılmaktadır.
Yapışkan maddelerin alınması (Degumming)	Yağlarda bulanıklığa neden olan ve büyük bir çoğunluğunu fosfatitlerin oluşturduğu maddeler hidrasyonla ham yağlardan uzaklaştırılmasıdır.
Ham yağlardaki serbest asitliğin giderilmesi (Nötralizasyon)	Ham yağlarda değişik nedenlerle yükselmiş olan serbest asitlik, nötralizasyon ya da kızgın su buharı destilasyonu tekniklerinden yararlanılarak yağlardan uzaklaştırılmaktadır.
Renk açma (Ağartma)	Ham yağlarda doğal olarak bulunan karotenler, klorofil gibi renk maddeleri ile kimi renk pigmentleri veya bunların bozulma tepkimeleri sonucu verdikleri değişik türevleri olup, ağartma toprakları ile adsorbe edilip, daha sonra filtrasyon uygulanarak uzaklaştırılmaktadır.
Koku alma (Deodorizasyon)	Yağlara nötr bir tat ve koku kazandırmak üzere, ham yağların bileşiminde bulunabilen değişik tat ve koku maddeleri, su buharı destilasyonu tekniği ile ham yağlardan uzaklaştırılmaktadır.
Parlatma (Vinterizasyon)	Yağda, normal oda sıcaklığında kristalize olarak bulanıklık yaratan mum ve yüksek ergime noktasına sahip olan trigliseritler, önce soğukta kristalize edilmekte ve daha sonra filtre edilerek yağdan alınmaktadır.

#### 2.4.1. Yapışkan maddelerin giderilmesi (Degumming)

Yemeklik yağların rafinasyon işlem basamaklarından ilki olan yapışkan maddelerin giderilmesi, fosfolipidleri, iz metalleri ve müsilaj materyallerini çıkarmak için uygulanmaktadır. Fosfatitler, iki yağ asidi ve bir yan zinciri olan bir fosfat esteri ile oluşturulan trigliseritlerdir (Şekil 2.14). Hidratlanabilir fosfatitler (lesitin, sefalin v.b.) su ile giderilebilirler. Diğer fosfatit türleri (fosfatidik asitin kalsiyum ve magnezyum tuzları, fosfat dieatanolamin, v.b.) hidratlanamayan türlerdir ve bunları uzaklaştırmak için su yerine asitlerden yararlanılır (Zufarov *et al.* 2008).



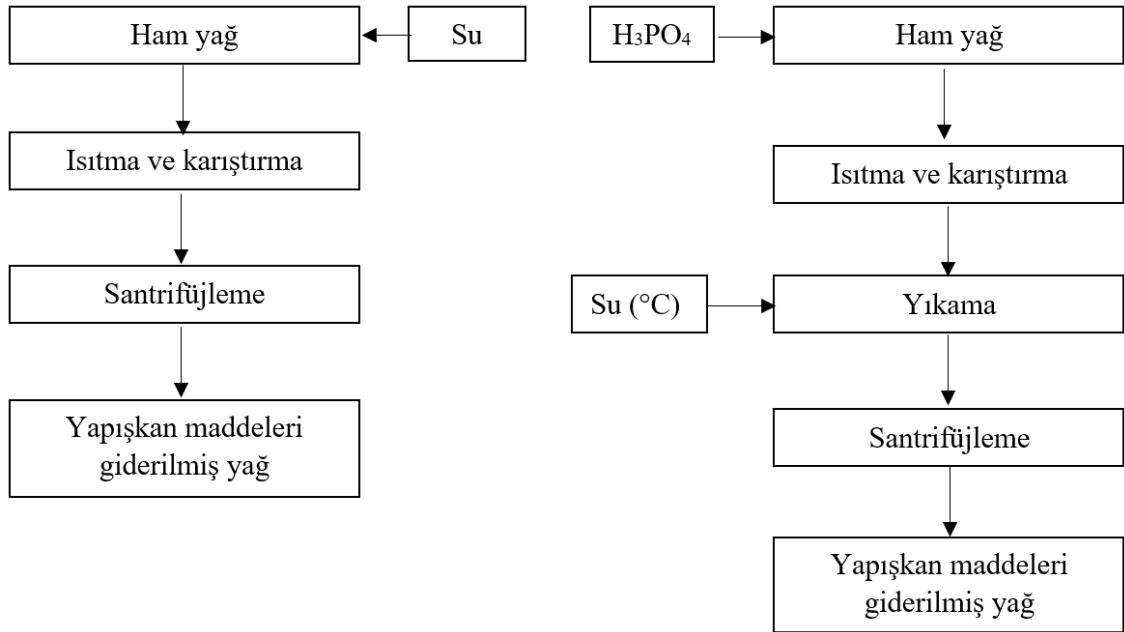
**Şekil 2.14.** En yaygın fosfatitlerin kimyasal yapısı ve çeşitli fosfolipaz enzimleri tarafından hidrolize olan bağların gösterimi (Dijkstra 2018).

Fosfatitler, ham yağ depolanması sırasında çökelti oluşturma, işleme sırasında emülsiyon oluşturma ve rafinaj kayıplarında artışa yol açmalarından dolayı ham yağlardan uzaklaştırılırlar. Çözünür fosfatitler ayrıca depolama sırasında ham yağların koyulaşmasına neden olurlar. Koku giderilmeden önce yağlardan uzaklaştırılmazlarsa, koku giderilmiş yağlarda koyu renk oluşumuna yol açabilir ve yağların tadının değişmesine neden olabilirler (Shahidi *et al.* 2007). Çizelge 2.4, farklı bitkisel yağlarda bulunan fosfatitlerin miktarının özgül değerlerini göstermektedir.

**Çizelge 2.4.** Bitkisel yağlarda fosfatit içeriği (Xu and Diosady 2004)

Yağ	Fosfatit içeriği (%)
Soya	< 3,2
Kanola	0,1
Pamuk	1,5 – 1,8
Mısır	0,04 – 0,05
Ayçiçek	< 1,5
Keten tohumu	0,3

Yapışkan maddelerin giderilmesinde iki geleneksel metot vardır. Bunlar; sudan (water degumming) ve asitten (acid degumming) yararlanılarak yapılan yapışkan madde giderme işlemleridir. Bu prosedürler, ham yağlarda fosfatit seviyelerini minimize etmek için kullanılır. Su ile yapışkan maddelerin giderilmesi işleminde, %2 su ilavesi ile 15-30 dakikalık çalkalama yapılır. Böylelikle hidratlanabilir fosfatitler, yağda çözünmeyen ve santrifüjleme ile ayrılabilen hidratlanmış sakızlara dönüşür (Erickson 1995). Asit ile yapışkan maddelerin giderilmesi işleminde, su ve asitten (ağırlıklı olarak fosforik veya sitrik asit) yararlanır. Bu işlemde, hidratlanamayan fosfatitler, yaklaşık %0,1 fosforik asit ilave edilerek ve yaklaşık 20 dakika boyunca yağla karıştırılarak uzaklaştırılabilirler (Segers 1982). Şekil 2.15’de yapışkan maddelerin giderilmesi işleminin basamakları gösterilmiştir.



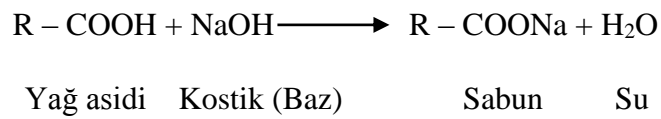
**Şekil 2.15.** Su ve asit ile yapışkan maddelerin giderilmesi işlemleri basamakları

#### 2.4.2. Nötralizasyon

Yağları nötralize etmek için en iyi bilinen ve en çok kullanılan yöntem kimyasal nötralizasyon yöntemidir. 1840’lı yıllarda kostik soda ile nötralizasyon işlemi Avrupa’da ortaya çıkmıştır (Dijkstra and Segers 2007). Geleneksel nötralizasyon işleminin birinci

aşamasında, ham veya yapışkan maddeleri giderilmiş yağlara %0,02 - %0,5 aralığında konsantre fosforik veya sitrik asit eklenir. 60-90 °C'de 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra, hidrasyona uğramış fosfolipitler çöker ve demir, bakır gibi iz elementler de uzaklaştırılır (Johnson 2008).

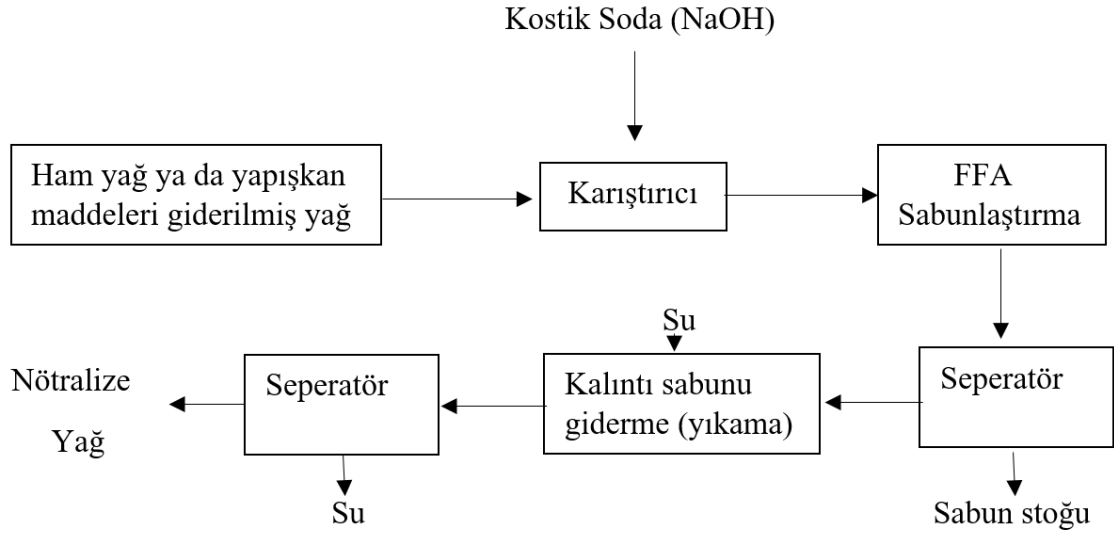
Uygun miktarda NaOH'in ham yağlara eklenmesi ile yağda sodyum sabunları oluşumu meydana gelmektedir (Dumont and Narine 2008). Diğer fiziksel reaksiyonlar, örneğin, alkali tarafından fosfatitlerin emilmesi ve koagülsasyonu, renklendirici maddelerin (klorofil ve karotenler) kısmen degradasyonu ve adsorpsiyonu, karbonhidratların ve metal iyonlarının hidratlanmış fosfolipidlere bağlanması da bu aşamada gerçekleşir. Serbest yağ asitlerinin sabun stoklarına dönüştürülmesi, uzun süreli veya kısa süreli nötrleştirme sistemlerinde yağın 75°C'ye ısıtılmasından sonra santrifüjlenerek veya yığın kazanları içerisinde çökeltilerek gerçekleştirilir. Şekil 2.16'da serbest yağ asitlerinden sabunun oluşumunu gösteren tepkime verilmiştir. Nötralizasyonun ikinci aşamasında, ısıtılmış nötrleştirilmiş yağ (85 - 90 °C), sıcak ve yumuşak suyla (90 - 95 °C) yağda kalan sabunları gidermek için yıkanır. Atık su, ikinci santrifüjle ayrılır ve yıkanmış yağ, nemi uzaklaştırmak için vakum (70-75 mm Hg) kurutucusuna gönderilir. Kurutmadan sonra nötralize edilmiş yağ 50 - 55 °C'ye soğutulur ve depolanır.



**Şekil 2.16.** Serbest yağ asitlerinden sabunun oluşumu

Nötralizasyon sırasında, kostik soda, ısıl işlemler, temas süresi ve ayırma verimliliğinin tümü, nötr yağın sabuna dönüştürülmesinden dolayı sadece trigliserit miktarında değil, aynı zamanda küçük bileşenlerin (fitosteroller ve tokoferoller gibi) miktarında da bazı değişikliklere neden olabilir. Geçmişte, nötrleştirme kaybının miktarını azaltmak için, sodyum karbonat ve amonyum hidroksit gibi daha zayıf alkali çözeltileri kullanılmıştır. Bununla birlikte, sonuçlar kötü renklenme ve proses hattındaki yeni ekipman için ek

sermaye yatırımı nedeniyle tatmin edici bulunmamıştır. Buna karşın, bu işlemler, nötr yağın daha az sabunlaştırılması ve daha az yağ kaybı gibi bazı avantajlara sahiptir (Sullivan 1955). Şekil 2.17’de nötralizasyon basamakları gösterilmiştir.



**Şekil 2.17.** Yağlarda serbest asitliğin giderilmesi işlemi (Nötralizasyon)

#### 2.4.3. Fiziksel deasidifikasyon

Fiziksel rafinasyonda deasidifikasyon, 3-5 saat boyunca yüksek sıcaklıklarda (220 - 240°C) ve düşük basınçlarda (0.4-0.6 kPa) gerçekleştirilir. Bu prosedür, maksimum % 1 serbest yağ asidi içeren ham yağlar için tavsiye edilmektedir. Bu yöntemde, rafine yağların kalitesini korumak için, ham yağların bünyesindeki yapışkan maddeler iyice giderilmeli, fosfatitler ve demir yeterince uzaklaştırılmalıdır. Fiziksel deasidifikasyon, yüksek miktarda linolenik asit içeren yağlar için uygun bir yöntem değildir. Linolenik asit, diğer yağ asitlerine kıyasla daha düşük oksidasyon kararlılığına sahiptir. Bu tür yağlara bu yöntemin uygulanması durumunda yüksek miktarlarda tokoferol kaybı meydana gelmektedir (Cmolik *et al.* 2008).

#### 2.4.4. Ağartma (Renk açma)

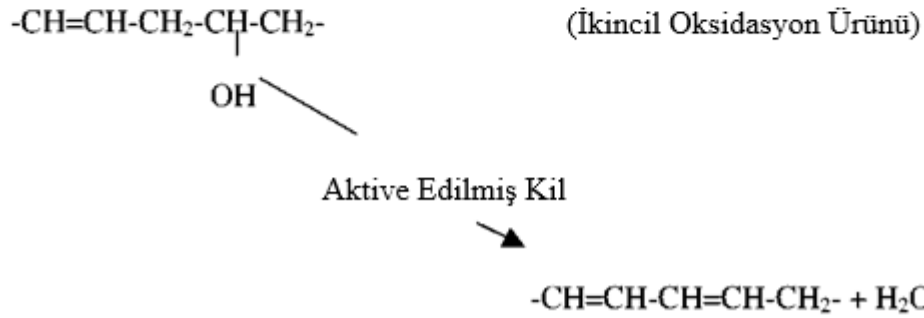
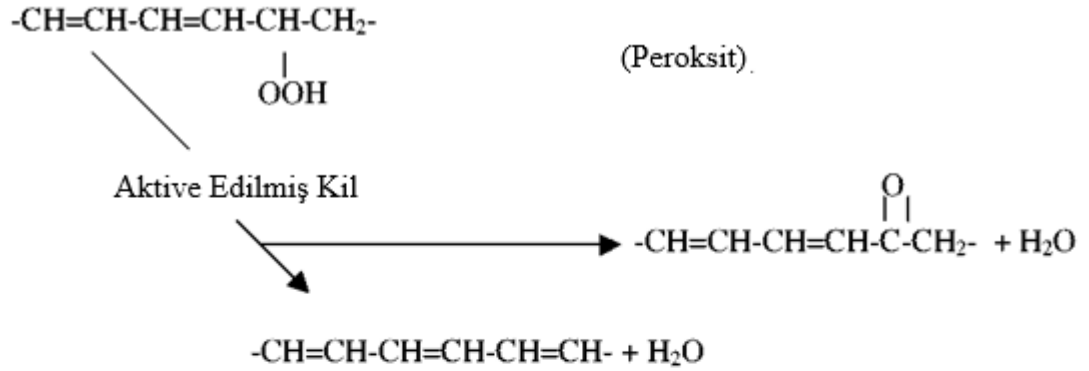
Ağartma işlemi, rafinasyon sürecinde yapışkan madde giderme ve nötralizasyon aşamalarından sonra uygulanır. Yağların ağartılması, istenmeyen renkli maddelerin ve diğer maddelerin uzaklaştırılması amacıyla adsorban kilin belli koşullar altında yağla karıştırılması sürecidir (Richardson 1978).

Yemelik yağların renkleri pigmentlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu pigmentler karoten, klorofil, gossipol ve bağlantılı bileşiklerinden ibarettir (Reddy *et al.* 2001). Bunlara ilave olarak, yemelik ham yağlarda eser miktarda sabun artıkları, fosfatitler ve metaller de bulunur. Bu maddeler son ürünün tadını ve rengini, ayrıca işleme verimliliğini değiştirerek kalitesini ve piyasa değerini etkilerler (Boukerroui and Ouali 2002). Ağartma sürecinde bu maddeler uzaklaştırılarak yenilebilir yağların arzu edilen özellikleri elde edilmektedir (Zschau 2001; Bockish, 1998). Mevcut karotenlerin azaltılması rengin açılmasını sağlar ve renkte en fazla açılma, ağartma veya deodorizasyon adımıyla görülür (Subramanian *et al.* 1998; Reddy *et al.* 2001).

Ağartma işlemi başlamadan önce yağın kuru olması şarttır. Çünkü yağda nem olduğunda serbest yağ asidi içeriği artacaktır. Nötralizasyon aşamasında oluşan sabun mutlaka uzaklaştırılmalıdır. Çünkü yağın sabun içeriği, adsorbanın kapasitesini etkiler (Mounts 1981).

Ağartma sürecinin temel işlevi, peroksitleri ve ikincil oksidasyon ürünlerini uzaklaştırmaktır (Wiedermann 1981). Bu süreç, rengin ciddi miktarda açılmasını sağlar. Peroksitler devam eden oksidasyon sonucu uçucu aldehitlere ve ketonlara ayrışır. Peroksitler ile ikincil ürünlerin ayrışması ve dehidrasyonu Şekil 2.18'de gösterilmiştir. Bu ürünler de ağartma topraklarının yüzeyine tutunur (Subramanian *et al.* 2001).





**Şekil 2.18.** Peroksitler ile ikincil ürünlerin ayrışması ve dehidrasyonu (Wiedermann 1981).

Ağartma işleminde sıcaklık yüksek olduğu için, azot ortamı veya vakum altında gerçekleştirilmesi gerekir. Çünkü aktive edilmiş kil, yüksek sıcaklıkta oksijenin varlığında oksidasyon katalizörü işlevi görebilir. Bu durumda oksidasyon ürünleri son ürünün kalitesinin düşmesine ve raf ömrünün kısılmasına neden olur (Reddy *et al.* 2001).

Ağartma sürecinde vakum altında temas sıcaklığı genellikle 80-120 °C aralığında ve temas süresi de 20-40 dakika aralığındadır. Ağartma toprağının dozajı yağ türüne göre değişebilir. Kimyasal rafinasyonda genellikle ağırlıkça %0,5 ile %2'si kullanılır. Ama istenen rengi elde etmek için %2-4 oranında ağartma toprağı da kullanılabilir (Valenzuela Diaz and Souza Santos 2001).

Aktive edilmiş killerin yağ tutma özelliği vardır. Asit aktivasyonu, doğal kilin yoğunluğunu azaltır ve yağ tutma özelliğini artırır. Yoğunluk daha düşük olduğunda ve boş alan daha fazla olduğunda, kullanılan kilde daha fazla yağ tutulur. Bu yüzden, aktive edilmiş killer kullanıldığında net yağ kaybını azaltmak için kil miktarı daha düşük olmalıdır (Wiedermann 1981). Yağ kaybı genellikle filtre çamurunda olur (Bera *et al.* 2004).

Yağ tutma oranı genellikle %40 civarındadır. Filtreleme sonunda buhar veya azot kullanımı gibi uygun yöntemler kullanılarak bu değer %20-30'a kadar düşürülebilir. Yani 100 kg taze ağartma toprağı başına 25 ila 45 kg yağ kaybı olur (Baranowsky *et al.* 2001).

#### **2.4.4.a. Ağartma yöntemleri**

Yemeklik yağ sektöründe ısıyla, kimyasal oksidasyonla ve adsorpsiyonla olmak üzere kullanılan üç tür ağartma yöntemi vardır (Gunstone and Norris 1983).

##### **1. Isı ile ağartma**

Karotenler gibi bazı pigmentler, yeterince ısıtıldıklarında renklerini kaybederler. Ancak bu yöntem pigment moleküllerini yağın içinde bırakır ve yağ kalitesi üzerinde olumsuz bir etki yapabilir. Yağ havayla temas ederse, mevcut  $\gamma$ -tokoferolden oluşan kroman-5,6-kinon gibi renkli bozulma ürünleri oluşabilir. Bunları uzaklaştırmak son derece zordur (Ceriani and Meirelles 2006).

##### **2. Kimyasal oksidasyon ile ağartma**

Karotenler gibi bazı pigmentler oksidasyon sonucu renklerinin tamamını veya bir kısmını kaybederler. Fakat oksidasyon gliseritleri de etkiler ve doğal antioksidanları tahrip eder. Bu yüzden yemeklik yağlarda kullanılmaz, sadece sabun yapımı gibi teknik amaçlarla kullanılan yağlarda kullanılır (Oli *et al.* 2017).

### 3. Adsorpsiyon ile ağartma

Yemeklik yağların ağartıcı kullanılarak ağartılmasında en yaygın kullanılan yöntem, adsorpsiyondur. Ağartıcılara örnek olarak ağartma toprakları, aktive edilmiş karbon ve silika jel verilebilir. Ağartıcıların özellikle pigment türü moleküllerle birleşme eğiliminde olan geniş yüzeyleri vardır. Bu sayede yağa zarar vermeden bu molekülleri uzaklaştırmaya yararlar (Oli *et al.* 2017).

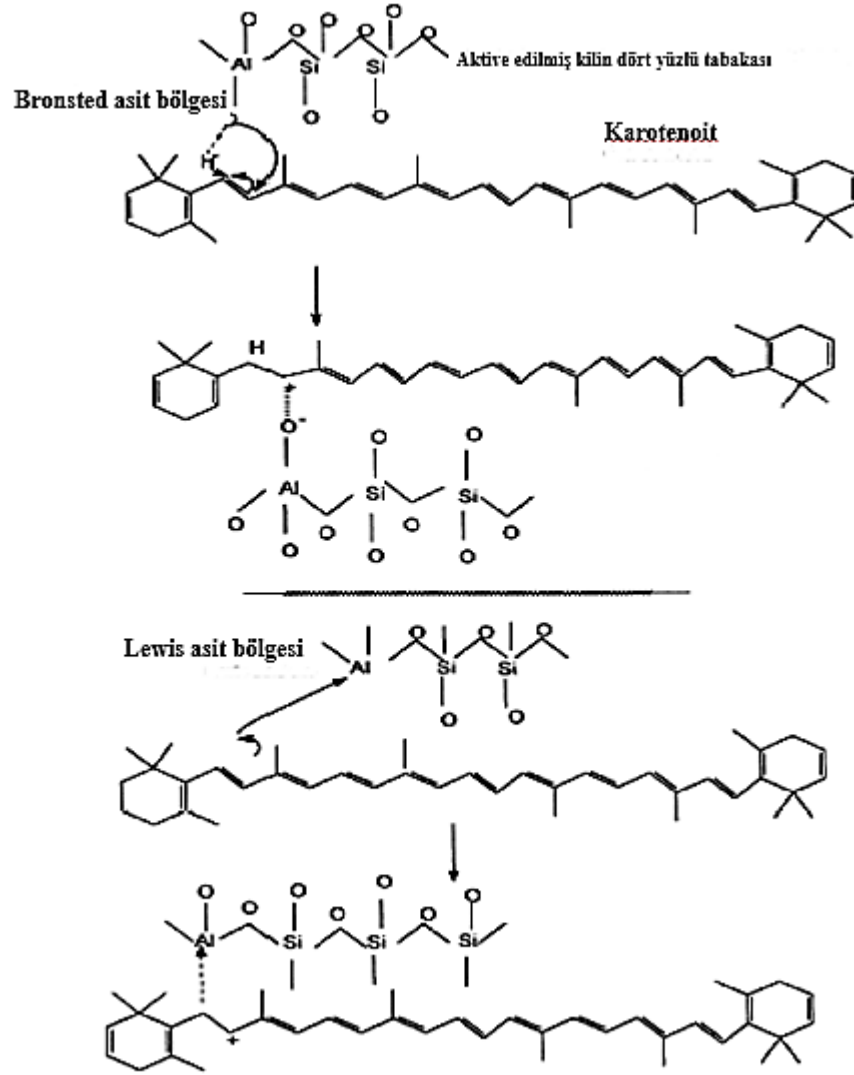
Bitkisel yağların ağartılmasında, fosfatitler, renklendiriciler, oksidasyon ürünleri, sabunlar ve kirletici maddeler gibi bileşiklerin yağdan uzaklaştırılması gerçekleşir. Yenilebilir yağların arzu edilen özelliklerini elde etmek için uygulanan bir rafinasyon aşamasıdır.

Adsorpsiyonun etkin olması için, büyük yüzey alanlı ve heterojen yapıya sahip bir adsorban kullanılmalıdır. Moleküllerin bu yüzeye ulaşmasını sağlayacak sitelerin büyüklüğü söz konusu moleküllerin içinden geçebileceği nitelikte olması gerekir. Bu sürecin ayrıca, adsorban ile adsorbat (yüzeye tutunan) arasındaki kimyasal veya fiziksel bağların yeterince kuvvetli olmasına izin vermesi gerekir (Patterson 1992). Böylelikle, yağ içerisindeki pigmentler ve safsızlıklar seçici bir şekilde uzaklaştırılabilir (Brooks 1999).

Karotenler, A vitamince zengin olduklarından ve vücuttaki antioksidan özelliklerinden dolayı beslenme açısından değerli maddelerdir.  $\beta$ -karoten, ışığa veya oksijene maruz kaldığından hızlı bir şekilde bozunabilmektedir.  $Fe^{+3}$  ve  $Cu^{+2}$  gibi metalik iyonlar da  $\beta$ -karotenin parçalanmasını katalize eder. Adsorbanın yüzeyinde bu metalik iyonların bulunması çok yüksek bir olasılıktır. Bu metalik iyonlar, reaksiyonu katalize eder veya  $\beta$ -karotenin kemisorpsiyonu için aktif nokta işlevi görürler (Khoo *et al.* 1978).

Pigmentler yağda ya çözülmüş halde ya da askıda kalmış parçacıklar halinde bulunur. Asidik gruplar tarafından protonlanabilecek olenifik grupları vardır (Hui 1996). Karoten adsorpsiyonu Şekil 2.19'da gösterildiği gibi Bronsted ve Lewis asitliği tarafından katalize

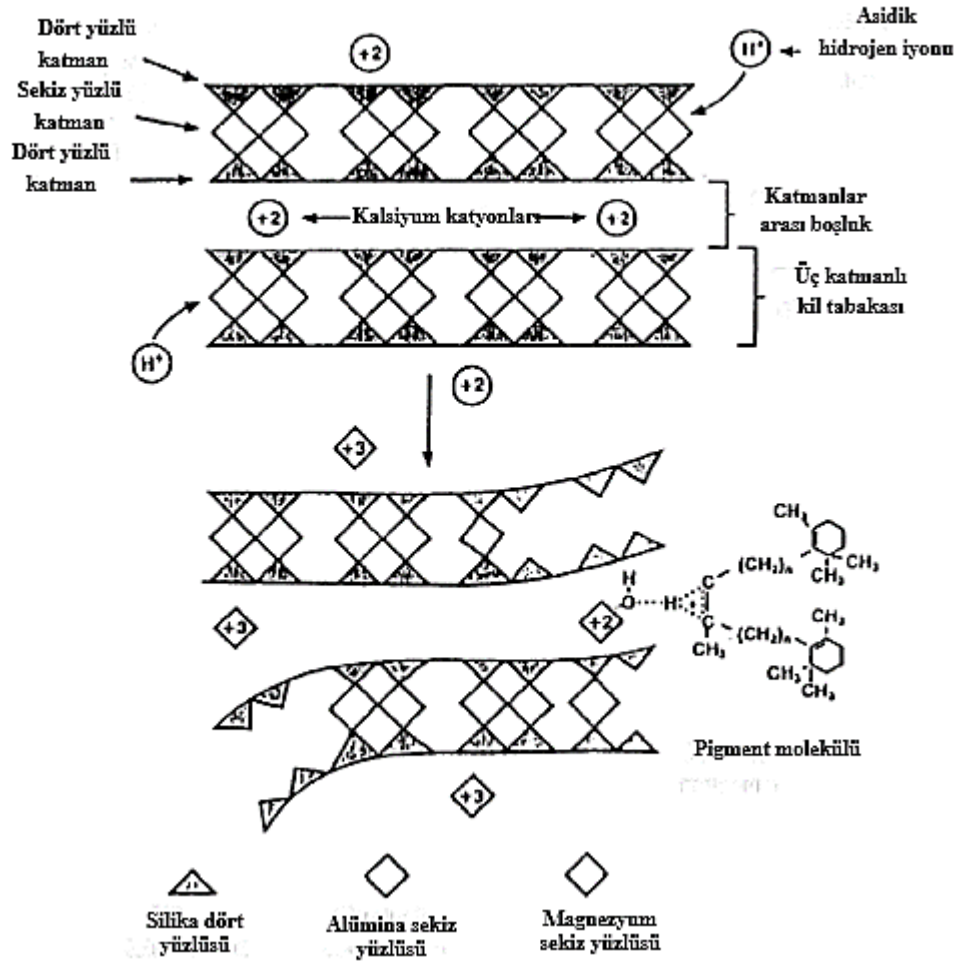
edilebilir (Srasra and Trabelsi-Ayedi 2000).  $\beta$ -karoten, aktive edilmiş kil malzemenin Bronsted bölgeleriyle hidrojen bağları kurarak veya Lewis bölgeleriyle koordinasyon bağları kurarak kil yüzeyine karbonyum iyonu şeklinde tutunur (Sarier and Güler 1989).



**Şekil 2.19.** Bronsted ve Lewis asit bölgelerinde karotenoit adsorpsiyonu mekanizması (Srasra and Trabelsi-Ayedi 2000).

$\beta$ -karoten hem elektron vericisidir hem de elektron alıcısıdır ve yedinci karbon atomu vasıtasıyla, aktive edilmiş kil yüzeyindeki asit merkezleriyle tepkimeye girer (Richardson 1978). Güçlü asit bölgelerindeki kanyonlar, pigment moleküllerine proton vermeye hazırdır. Pigment molekülleri de elektroliflik bağ içerdiklerinden proton almaya hazırdır.

Sonuç olarak, pigment molekülleri elektrostatik çekim yoluyla kil yüzeyine tutunurlar (Patterson 1992). Kilin asitle aktivasyonu ve pigment moleküllerinin adsorpsiyonu Şekil 2.20'de temsilen gösterilmiştir.



**Şekil 2.20.** Kilin asitle aktivasyonu ve pigment moleküllerinin adsorpsiyonu (Chitnis and Sharma 1997).

Renk pigmentlerinin uzaklaştırılması hem raf ömrü hem de estetik değer açısından gereklidir (Reddy *et al.* 2001). Takip eden deodorizasyon adımı, termal olarak parçalanabilen bütün pigmentler uzaklaştırılır (Subramanian *et al.* 1998).

#### 2.4.4.b. Adsorpsiyon ile ağartmada kullanılan adsorbanlar

##### 1. Asitle aktive edilmiş ağartma toprağı

Asitle aktive edilmiş ağartma toprakları (Şekil 2.21) genellikle doğada bulunan yüksek saflıktaki killerden üretilir. Asitle işlem gören kilin yapısal özellikleri değişir. Bu süreç esnasında belli özellikleri en üst düzeye çıkarmak için kilin fiziksel yapısı ve kimyasal içeriğı kontrollü bir şekilde değiştirilir (Howes *et al.* 1991). Asit aktivasyonu sonucunda alüminyum iyonlarının bir kısmı asitteki hidrojen iyonları ile yer değiştirir. Bunun sonucu olarak ayrıca kilin örgü yapısında net negatif yük oluşur ve asitle aktive edilmiş ağartma topraklarının veya killerinin katyon adsorpsiyonu özellikleri ortaya çıkar (Hymore 1996).

Ağartma toprağı, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliğine bağlı olarak faaliyet gösterir. Adsorpsiyon süreci aşağıdaki faktörlerden etkilenir:

- Partikül boyutu
- Adsorbanın polaritesi
- Yüzey alanı
- Gözenek hacmi
- Gözenek boyutu.



**Şekil 2.21.** Asitle aktive edilmiş ağartma toprağı

## **2. Doğal/Nötr ağartma toprağı**

Ağartma için doğal ağartma toprakları da kullanılır. Aşağıdaki özelliklerinden dolayı bu maddeler mükemmel birer adsorbantlardır (Rossi *et al.* 2003).

- Klorofil ve renkli madde seviyesini azaltma
- Sabunları ve fosfolipidleri uzaklaştırma
- Ağartma esnasında serbest yağ asitlerinin artışını en düşük seviyede tutma.

Doğal ağartma toprakları, çoğunlukla magnezyum-alüminyum silikatlardan oluşmuşlardır ve atapuljit ve montmorillonit mineralleri formundadır (Kheok and Lim 1982).



**Şekil 2.22.** Doğal ağartma toprağı

### **3. Aktif karbon**

Aktif karbon, odun kömürü ve turba kömürü gibi farklı kömürlerden elde edilebilir. Aktive edilmiş bütün karbonlarda (Şekil 2.23) mezo ve makro gözenekler bulunur, ama bunların birbirine oranı başlangıç maddesinin türüne ve üretim yapılırken izlenen yöntemeye göre büyük farklılık gösterir (Patterson 1992). Ağartma etkisi karbonun adsorban yüzeyinin büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Küçük bir hacimde bulunan bu büyük yüzey, temas ettiği bileşiklerin yüzey gerilimlerini etkilemekte ve adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Gazların, buharların, kokuların ve boya malzemelerinin adsorpsiyonu için kullanılan çok sayıda aktive edilmiş ticari karbon türü mevcuttur (Bernardini 1983).





**Şekil 2.23.** Aktif karbon

#### **4. Sentetik silikat**

Sentetik silikatlar günümüzde yemeklik yağların ağartılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Pigment uzaklaştırma kapasitesi orta düzeyde olmakla birlikte, az miktarda sentetik silikat ağartma kili ile bir arada kullanılmakta ve sinerjik etkileri sayesinde ağartma sürecinin optimize edilmesi için gereken ağartma kili miktarı azalmaktadır (Rossi *et al.* 2003). Silika, ağartma toprağının renkli maddeleri, fosforu ve yağın renk istikrarını etkileyen diğer küçük maddeleri uzaklaştırma etkisini artırır (Siew *et al.* 1994).



**Şekil 2.24.** Sentetik silikat

## 2.5. Literatür Özetleri

Theng and Wells (1995), doğal asidik ve hidrotermal kökenli Yeni Zelanda killeri ile buğday yağı ve tereyağının renklerini açma kapasiteleri üzerine çalışmışlardır. Çalışmada kullandıkları ağartma toprakları montmorillonit, allofan, kaolinit ve halloysit killeri yönünden zengin topraklardır. Ağartma topraklarının doğal hali ile renk açma kapasitelerinin halloysit > kaolinit > montmorillonit > allofan şeklinde azaldığı görülmüştür. Doğal pedojenik halloysit kili, araştırılan killer arasında en etkili ağartma kapasitesine sahip kil olmasına rağmen, ticari kil olan Tonsil'e göre ağartma kapasitesinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Pedojenik halloysit kilinin HCl ile aktifleştirilmesi (pH 1,5) sonrasında ağartma performansının ticari kil ile aynı olduğu tespit edilmiştir.

Topallar (1998) çalışmasında, Bentonit – EY09 ile ayçiçek yağının ağartılması üzerine ağartma toprağı oranı ve sıcaklık parametrelerini seçmiş ve adsorpsiyon izotermelerini incelemiştir. Ağartma toprağı oranı ve sıcaklık arttıkça ağartma veriminde artış olduğu görülmüştür. Deneysel verilerden entalpi değişiminin  $0,33 - 1,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$  aralığında olduğu hesaplanmıştır. Ağartma işleminde adsorbat ile adsorban arasındaki etkin kuvvetin Van der Waals kuvveti olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu

gözlemlemiştir. Bentonit – EY09 ile ayçiçek yağı ağartılmasında, Freundlich izoterminin Langmuir izoterminine göre daha uygulanabilir olduğu görülmüştür.

Yemişoğlu ve Gümüskesen (2004) çalışmalarında, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ve sentetik silika kullanarak pamuk yağının rengini açma üzerine çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda, %0,05 ve %1 oranında hazırlanmış olan %5'lik sentetik silika sulu çözeltisi ağartma işlemi öncesinde yağa eklenmiştir. Yağ ve sentetik silika çözeltisi karışımı çalışma sıcaklığına getirilerek 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş ve ardından ağartma toprağı eklenerek renk açma işlemine devam edilmiştir. Pamuk yağına renk veren pigmentlerin giderilmesinin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini ve sentetik silika ilavesinin renk açma kapasitesini arttırdığını tespit etmişlerdir. Özellikle sabun içeriği yüksek yağlarda, sentetik silikanın renk açma kapasitesini daha çok arttırdığını belirlemişlerdir.

Achife and Ibemesi (1989) çalışmalarında, Freundlich ve Langmuir izotermelerinin bitkisel yağların ağartılmasında uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda, kauçuk ağacı (*Havea brasiliensis*) tohumu ve kavun tohumu yağlarının renklerini açmak için Fuller Toprağı, aktif kömür ve bunların eşit miktarda karışımlarını kullanmışlardır. Ağartma kapasitesi spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Elde ettikleri deneysel sonuçların Freundlich ve Langmuir izotermeleri ile iyi bir uyum gösterdiğini belirlemişlerdir. Adsorpsiyonun adsorban yüzeyi üzerinde tek tabaka oluşumuyla ilerlediğini, Freundlich ve Langmuir sabitlerinin sabit yağ/adsorban oranında sıcaklığın artmasıyla artış gösterdiklerini ve sıcaklık artışıyla adsorban üzerinde daha çok aktif alan oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Siew *et al.* (1994), ağartma toprağı, silika (Trisyl) ve bunların karışımını kullanarak palm yağının ağartılması üzerine çalışmışlardır. Ağartma toprağı ve silika karışımı için optimum koşulları, 30 – 40 dakika ve 95 – 105°C olarak belirlemişlerdir. %0,12 silika ile %0,4 ağartma toprağı karışımı ile gerçekleştirilen deneyde rafine yağın renginde 1,7 Lovibond kırmızı birimi bir iyileşme gerçekleştiğini gözlemlemiştirlerdir. Ağartma toprağına silika eklenmeden gerçekleştirilen çalışmada yağın fosfor içeriği 36,2 ppm

iken, ağartma toprağına %0,12 ve %0,24 silika ilavesiyle yapılan çalışmalarda fosfor içeriğı sırasıyla 18,4 ve 16,9 ppm olarak bulmuşlardır. Silika ile işlemden geçirilmiş yağlarda daha iyi renk kararlılığı olduğunu, filtrasyon süresinin kısaldığını ve rafinasyon işlemlerinde daha yüksek verim elde ettiklerini tespit etmişlerdir.

Foletto *et al.* (2011) çalışmalarında, farklı mineralojik bileşimlere sahip iki farklı bentonit kil ile ayçiçek yağı ağartma kapasitelerini belirlemiştir. Çalışmada kullanılan killer, 90°C'de, 4N ve 8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile 3,5 saat boyunca aktifleştirilmişlerdir. Ağartma kapasitelerinin, kil aktivasyonu için kullanılan asitin konsantrasyonu ile etkilendiğini gözlemlemiştir. Asit konsantrasyonunun artmasıyla ağartma kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Guliyev *et al.* (2018), pirolizle elde edilen aktif karbon ürünlerini kullanarak nötralize ayçiçek yağının ağartılmasında sıcaklık, nem, zaman ve dozaj parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Aktif karbon ürünleri manganosen ve ferrosen katalizörleri eşliğinde sırasıyla MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyinde, CVD ünitelerinde elde edilmişlerdir. Analiz sonuçları, aktif karbonların istenmeyen renk pigmentleri ve safsızlıkları ayçiçek yağından uzaklaştırdığını göstermiştir. Aktif karbon numunelerinin 20 °C sıcaklıktaki adsorpsiyon yeteneğinin, bu amaç için kullanılan ağartma topraklarından daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Ferrosen katalizörü varlığında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyinde elde edilen aktif karbon numunesinin daha başarılı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu adsorban için optimum çalışma koşullarını %1 adsorban, 20 °C sıcaklık, 30 dakika temas süresi ve %0,01 ayçiçek yağı nemi olarak belirlemiştir.

Dülger ve Geçgel (2014), doğal bentonit killerini, değişik konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktifleştirerek ham ayçiçek yağının rengini açma performanslarını araştırmışlardır. Çalışmalarında, ağartma süresi, sıcaklık ve adsorban miktarının etkilerini incelemiştir. Deneysel verilerden, ağartma işleminin Freundlich izotermine uyum gösterdiğini gözlemlemiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl ile aktifleştirilen killerin, ticari kilden daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Termodinamik olarak, ağartma işleminin endotermik olduğunu, entropi değişiminin yürütücü kuvvet olduğunu, adsorbat ile

adsorban arasında etkin kuvvetlerin Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Nwabbane *et al.* (2018), Nando Bölgesi'nden elde ettikleri kil ile palm yağının ağartılması üzerine çalışmışlardır. Kil, HCl asit ile aktifleştirilmiştir. Çalışmalarında adsorban miktarı, sıcaklık ve partikül boyutu parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Deneysel veriler, sıcaklık ve adsorban miktarının artmasıyla ağartma kapasitesinin arttığını, partikül boyutu arttıkça da ağartma kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Kinetik çalışmalarında yalancı 1. mertebe ve 2. mertebe kinetik modellerine uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Nando kili ile gerçekleştirilen adsorptif ağartma işleminde partikül içi difüzyon mekanizmasının sınırlayıcı tek adım olmadığını belirtmişlerdir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine oldukça iyi uyum gösterdiklerini belirlemişlerdir. Termodinamik incelemelerinde, entalpi değişimini 6,127 kJ/mol, entropi değişimini 3,982 kJ/mol ve aktivasyon enerjisini 15,281 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Serbest enerjinin -3,999 ile -3,76 kJ/mol arasında değiştiğini görmüşlerdir. Kullandıkları Nando kili ile %96 ağartma kapasitesi elde ettiklerini göstermişlerdir.

Ignasi *et al.* (2019), termomekanik işleme yayın balığı kafasından çıkarılan yağın denge, kinetik, termodinamik ve adsorpsiyon özelliklerini ağartma işlemi ile belirlemişlerdir. Ağartma aşamasında, ağırlıkça %95 aktif toprak ve %5 karbondan oluşan adsorban kullanmışlardır. Çalışmalarında adsorpsiyon kinetiğini yalancı 1. ve 2. mertebe kinetik modellerinin en iyi şekilde temsil ettiğini belirlemişlerdir. Termodinamik incelemelerinde, karotenlerin ve peroksitlerin adsorpsiyon için aktivasyon enerjilerini sırasıyla 47,47 ve 44,82 kJ/mol olarak belirlemiş, sürecin endotermik ve istemli olduğunu ve adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel olduğunu tespit etmişlerdir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiğini belirlemişlerdir.

Pohndorf *et al.* (2016), pirinç kepeği yağının ağartılmasında karotenlerin, klorofillerin ve peroksitlerin adsorpsiyonu için farklı miktarlar adsorban türlerini (aktif toprak, kitin ve kitosan) test etmişlerdir. Ağartma kinetiği, 20 dk ağartma süresinde, %1 miktarında aktif toprak kullanıldığında, peroksit ve pigment içeriklerinde uygun bir azalma olduğunu

göstermiştir. Ağırlıkça %2 miktarında biopolimerik adsorbanlar ile yapılan ağartma çalışmalarında, peroksit değerinde %40 oranında bir azalma gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Aktif toprak miktarının artmasıyla adsorpsiyon hız sabitinin arttığını belirlemişlerdir. Aktif toprak ile yağ ağartma işleminde elde edilen deneysel verilerin yalancı 2. mertebe kinetik modeline uygun olduğunu, kitin ve kitosan ile elde edilen verilerin ise yalancı 1. mertebe kinetik modeline uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Okafor *et al.* (2019), Ibusa kaolinitinin palm yağını ağartmasındaki etkinliğini incelemişlerdir. Kaolinit HCl asit ile aktifleştirilmiştir. Kilin yüzey alanı, asit konsantrasyonunun artmasıyla artış gösterdiğini, kation değişim kapasitesinde ise asit konsantrasyonunun artmasıyla azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir. Ağartma işlemi için deneysel parametreleri kil miktarı, asit konsantrasyonu ve sıcaklık olarak seçmişlerdir. 7 M HCl konsantrasyonu, 4 g kil, 100 °C sıcaklık ve 80 dk ağartma süresi şartlarında %97,4 oranında pigment uzaklaştırabildiklerini tespit etmişlerdir. Deneysel verileri, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich izoterm modellerine uygulamışlardır. Deneysel verileri en iyi Temkin izoterm modelinin temsil ettiğini belirlemişlerdir. Kinetik çalışmalarında, Elovich, partikül içi difüzyon, yalancı 1. ve 2. mertebe kinetik modellerini incelemişlerdir. Deneysel verileri, yalancı 2. mertebe kinetik modeline uygun olduğunu ve partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon modelini kontrol eden tek faktör olmadığını tespit etmişlerdir. Adsorpsiyonun, endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Maddeler**

Bu çalışmada kullanılan ham yağ, ayçiçek tohumundan elde edilmiş ve nötralizasyon işlemi basamağından sonra alınmış olan nötr yağdır ve Sayınlar A.Ş. (Turna Yağ) firmasından temin edilmiştir.

Adsorban olarak Balıkesir ili, Gönen ilçesindeki halloysit madeninden çıkarılmış halloysit kili, ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.

Referans karşılaştırma için Sayınlar A.Ş. firmasından temin edilen ticari kil Tonsil Optimum 210 FF (SÜD Chemie) kullanılmıştır.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

Isıtıcı (IKA Yellowline MSH Basic)

Mekanik karıştırıcı

pH metre (Thermoscientific Orion 2 Star Benchtop pHmeter)

Spektrofotometre (Thermo Elektron Evolution 500 Spektrophotometer)

Hassas terazi (Denver Instrument APX-200)

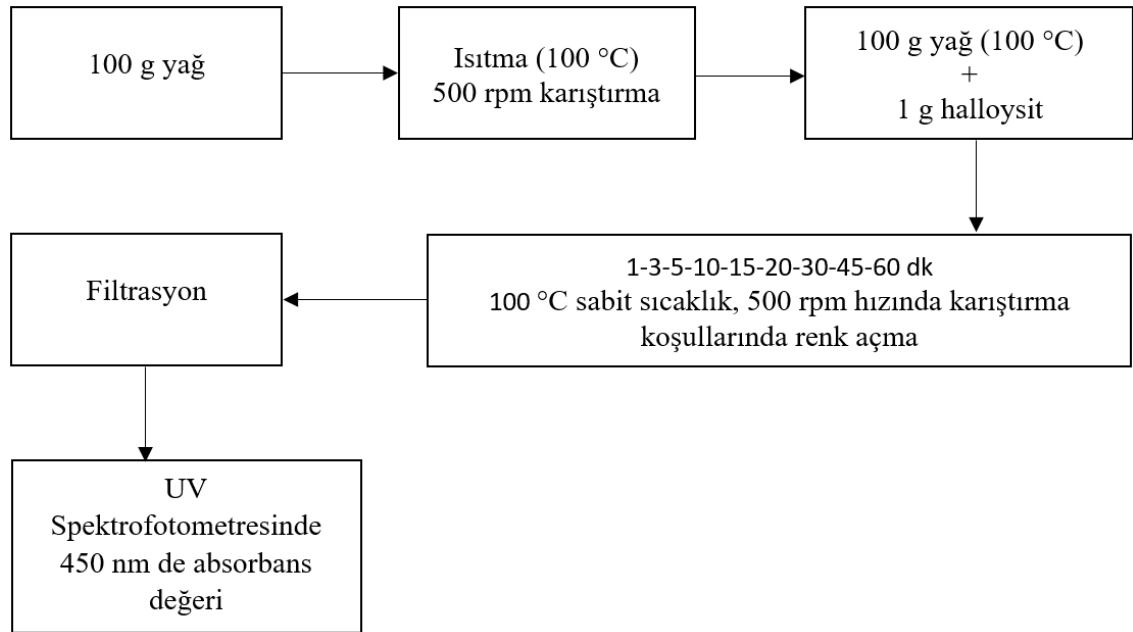
#### **3.3. Deney Yöntemi**

Ağartma deneylerinde, 250 ml'lik beherde 100 g nötr yağ, çalışma için belirlenen sıcaklığa ısıtma süresince mekanik karıştırma uygulanarak getirilmiştir. Belirlenen adsorban miktarı ön ısıtılmış yağa eklenmiş ve işlem süresi sonrasında filtre edilmiştir. Deneylerde elde edilen numunelerin UV – spektrofotometresinde, 450 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Her bir numunenin pH ölçümü yapılmıştır.

Bu çalışmada temas süresi, adsorbent miktarı, sıcaklık ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiştir.

### 3.3.1. Ağartma süresinin etkisi

100 g nötr yağ tartılarak behere konulmuştur. Yağ 100°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Isıtılmış yağ üzerine ağırlıkça %1 halloysit eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemi 1 – 60 dakika zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında sıcaklık sabit tutulmuştur. Karıştırma işlemi mekanik karıştırıcı ile 500 rpm'de yapılmıştır. Şekil 3.1'de ağartma süresine ait akış şeması verilmiştir.

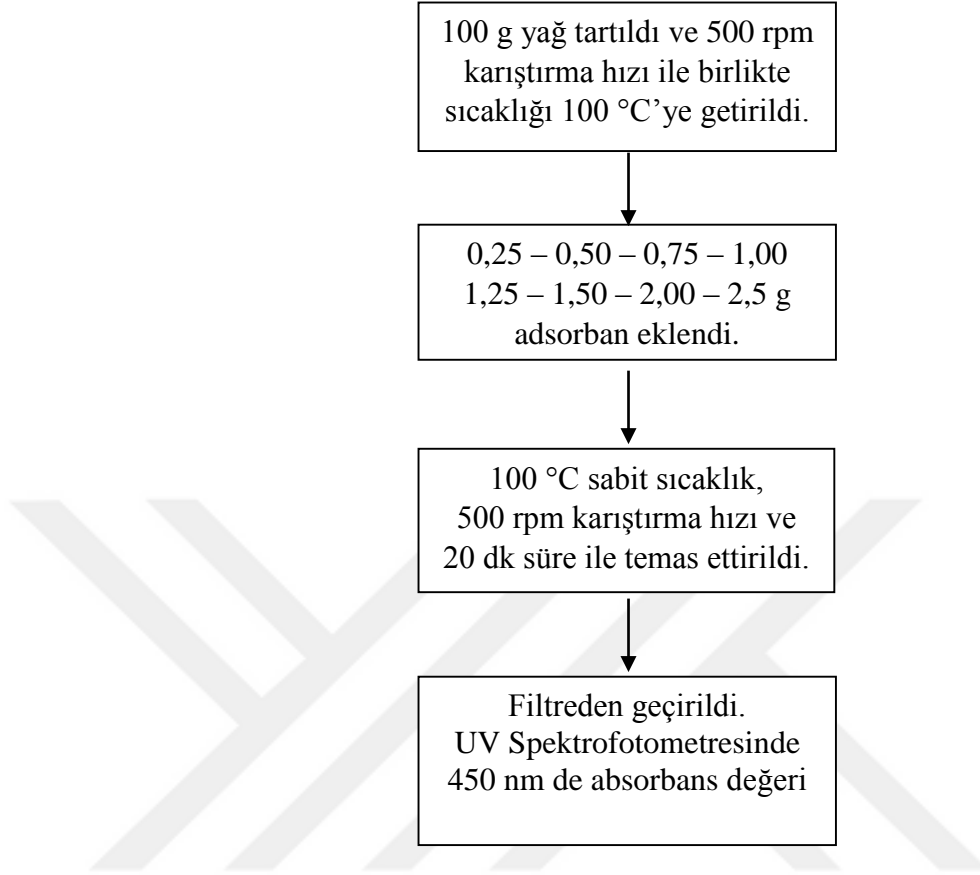


Şekil 3.1. Ağartma süresi akış şeması

### 3.3.2. Absorban miktarının etkisi

Yapılan çalışmada 0,25–2,5 (%w/w) aralığında sekiz farklı adsorban miktarı kullanılmıştır. Çalışma süresince sıcaklık, karıştırma hızı ve ağartma süresi sabit tutulmuştur. Şekil 3.2'de süreçle ilgili akış şeması gösterilmiştir.

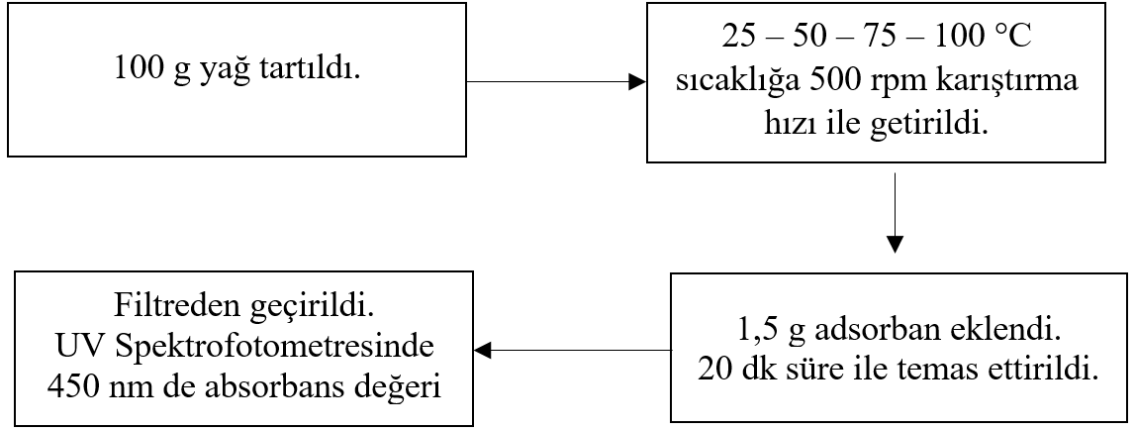




**Şekil 3.2.** Adsorban miktarı akış şeması

### 3.3.3. Sıcaklığın etkisi

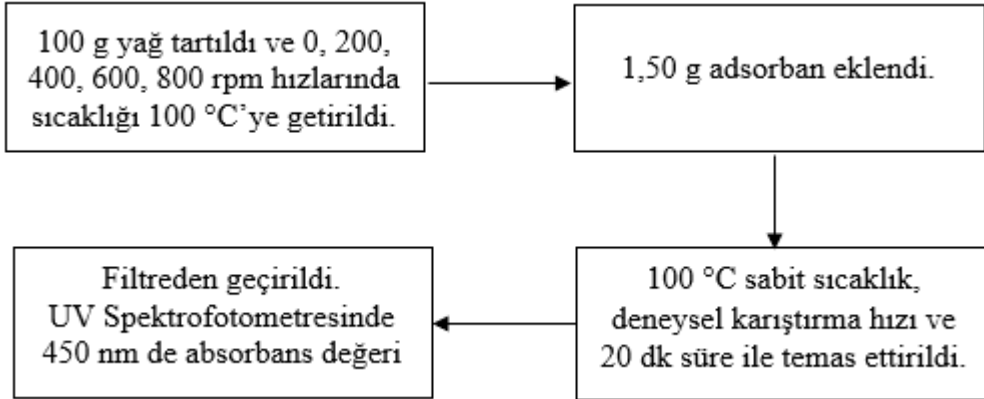
Bu çalışmada dört farklı sıcaklık değeri kullanılmıştır. Adsorban miktarı 1,5 g, karıştırma hızı 500 rpm, temas süresi 20 dk, olarak belirlenmiş ve sabit tutulmuştur. İşlem basamakları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sıcaklığın etkisi akış şeması

### 3.3.4 Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı 0, 200, 400, 600 ve 800 rpm olmak üzere beş farklı karıştırma hızı üzerinde çalışılmıştır. Ağartma süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Şekil 3.4'te deneyin akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Karıştırma hızının etkisi akış şeması

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Halloysit Kilinin Morfolojisi

Deneysel çalışmalarda Eczacıbaşı Esan firmasından öğütülerek gönderilmiş olan doğal halloysit kili kullanılmıştır. Halloysitin kimyasal analizi Çizelge 4.1’de, Tonsil Optimum 210 FF’nin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.2 ve kimyasal analizi Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Halloysit kilinin morfolojisini belirlemek için XRD, temas açısı, özgül yüzey alanı, tane boyutu, SEM–EDX ve zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır.

**Çizelge 4.1.** Kuru bazda halloysit kimyasal analizi (Eczacıbaşı Esan)

<b>Kimyasal Analiz (%)</b>	
Akkor kaybı	16,00 ± 2,00
SiO <sub>2</sub>	46,00 ± 2,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,00 ± 2,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70 ± 0,10
TiO <sub>2</sub>	max. 0,30
CaO	max. 0,15
MgO	max. 0,45
Na <sub>2</sub> O	max. 0,10
K <sub>2</sub> O	max. 0,30

**Çizelge 4.2.** Tonsil optimum 210 FF fiziksel/kimyasal özellikleri (SÜD Chemie)

<b>Fizikokimyasal Özellikleri</b>		
Görünür kütle yoğunluğu	g/l	550
Serbest nem (2 h, 110 °C)	%	~ 10
Akkor kaybı (2h, 1000 °C)	%	8,0
pH (%10 süspansiyon)	-	2,2 – 4,8
Asidite	mg KOH/g	4,5
Klorür içeriği	mg Cl/g	0,5
Yüzey alanı (B.E.T.)	m <sup>2</sup> /g	200
<b>Mikropor hacmi</b>		
0 – 80 nm	ml/g	0,29
0 – 25 nm	ml/g	0,25
0 – 14 nm	ml/g	0,23
<b>Partikül boyutu</b>		
>150 µm	%	5
>100 µm	%	17
>63 µm	%	29
>45 µm	%	40
>25 µm	%	60

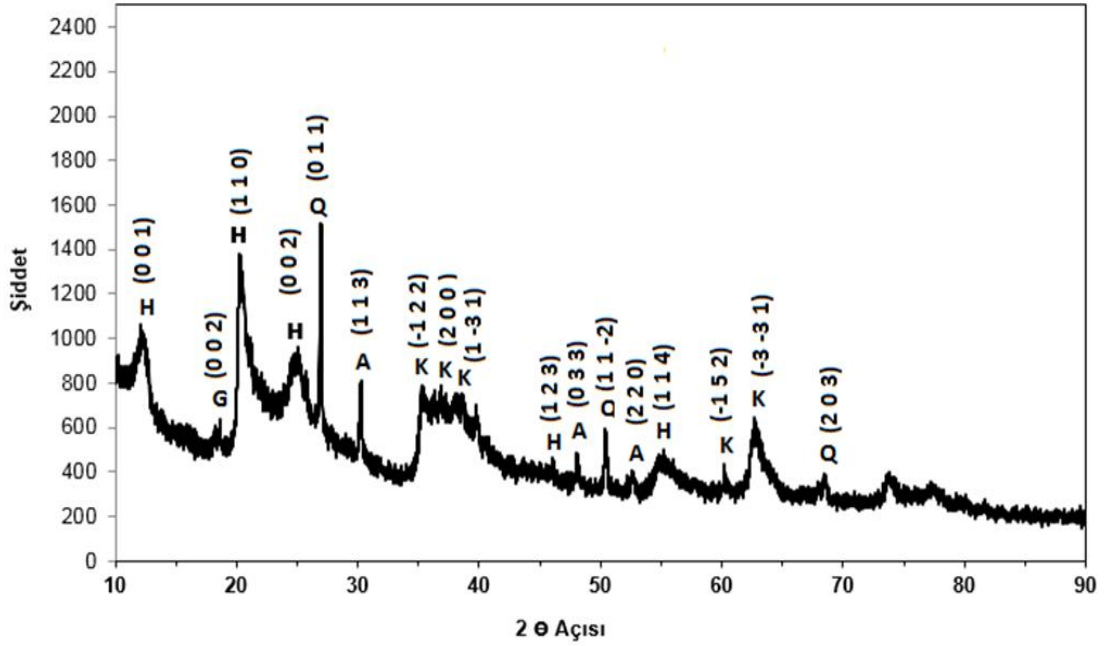
**Çizelge 4.3** Tonsil optimum 210 FF kimyasal analizi (SÜD Chemie)

SiO <sub>2</sub>	%	66,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,7
CaO	%	1,1
MgO	%	2,3
Na <sub>2</sub> O	%	0,8
K <sub>2</sub> O	%	2,2
Akkor kaybı	%	8,0

#### 4.1.1. XRD analizi

X-ışını kırınım yöntemi, killerin yapısını açıklamak için en yaygın kullanılan analiz yöntemidir. Killer doğal olarak oluştuklarından, bünyelerinde kil dışı mineraller de bulunabilmektedir. Halloysit kilinin XRD analizi, PANalytical-Empyrean cihazında

yapılmıştır. Analiz, Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5405$  Å) X-ışını kullanılarak  $2\theta = 10 - 90^\circ$  açı aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD kırınım modeli Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Halloysit kili XRD modeli

Şekil 4.1’de; H: halloysit, K: kaolinit, G: gibbsit, A: alunit ve Q: quartz’ı ifade etmektedir.

Halloysit kilinin XRD modeli incelendiğinde, halloysit mineralinden farklı olarak kaolinit, alunit, gibbsit ve quartz gibi mineralleri de bünyesinde barındırdığı görülmektedir.

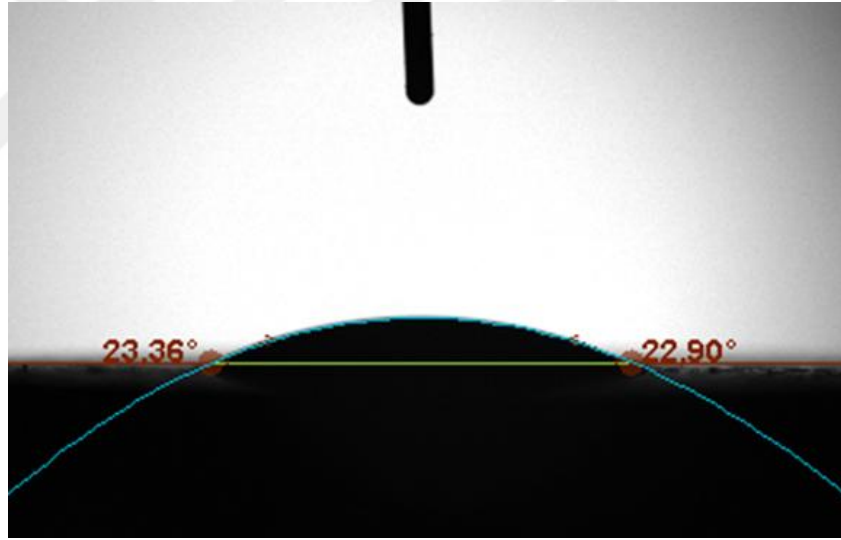
#### 4.1.2. Temas açısı analizi

Temas açısı, bir yüzeyin ıslanabilirliğini ölçülmesinde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Islatma işlemi, adhesif ve kohesif kuvvetlerinin bir kombinasyonu olarak üç fazlı (katı-sıvı-buhar) temas noktası ile karakterize edilebilir. Üç fazlı temas noktası bir temas açısı oluşturur. Büyük temas açısı yüzeyin az ıslandığını gösterir. Küçük temas açısı ise yüzeyin büyük ölçüde ıslandığını, yani sıvının yüzeye daha fazla yayıldığını

gösterir. Adhesif kuvvetler, kohesif kuvvetlerden daha baskın olduğu durumlarda, katının ıslanabilirliği artmaktadır. Bu durumda katının ıslanma eğiliminin yüksek olduğu ve sıvı molekülleri ile etkileşiminin iyi bir düzeyde olduğu söylenebilir. Temas açısı ( $\theta$ ) ile ıslanma arasındaki ilişki;

- $\theta < 10^\circ$  ise süper hidrofilik,
- $10^\circ < \theta < 90^\circ$  ise hidrofilik,
- $90^\circ < \theta < 150^\circ$  ise hidrofobik,
- $150^\circ < \theta$  ise süper hidrofobik şeklindedir.

Biolin Scientific Attension Theta cihazında gerçekleştirilen temas açısı analizi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



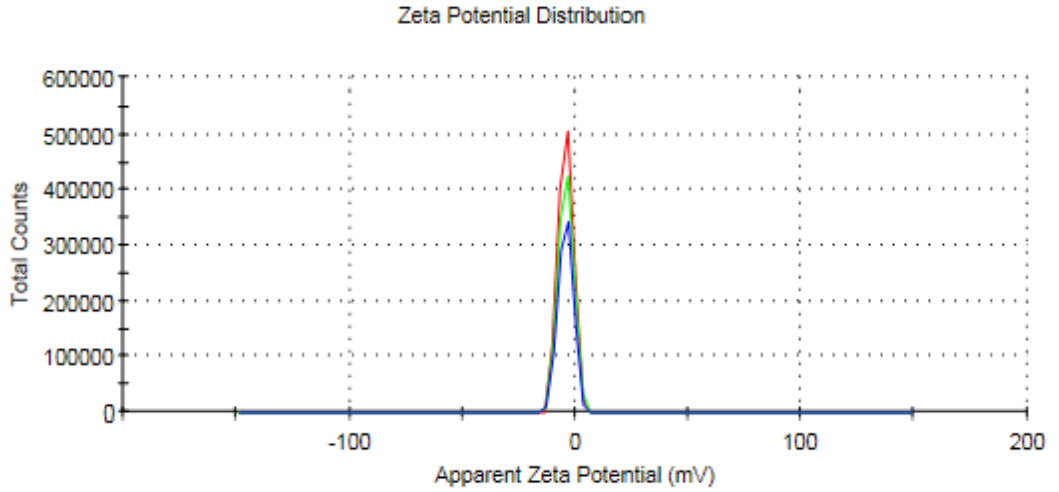
**Şekil 4.2.** Halloysit kili temas açısı

Analiz sonucu, halloysit kilinin temas açısını  $23,36^\circ$  olduğu tespit edilmiştir. Bu temas açısına bakarak, halloysit kilinde adhezyon kuvvetlerinin kohezyon kuvvetlerine göre daha etkin olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç, halloysit kilinin adsorban olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

### 4.1.3. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, kayma düzlemindeki potansiyel olarak bilinir. Zeta potansiyeli arttıkça, partiküller arasındaki itmenin büyüklüğü de artmaktadır. Dolayısıyla, partiküller birbirini itme eğiliminde olur ve topaklanma eğilimi olmaz. Zeta potansiyeli, +30 mV'dan daha pozitif ve -30 mV'dan daha negatif olan kolloidal dispersiyonların kararlı olduğu kabul edilmektedir.

Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazında gerçekleştirilmiş olan halloysit kilinin zeta potansiyeli analizi Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



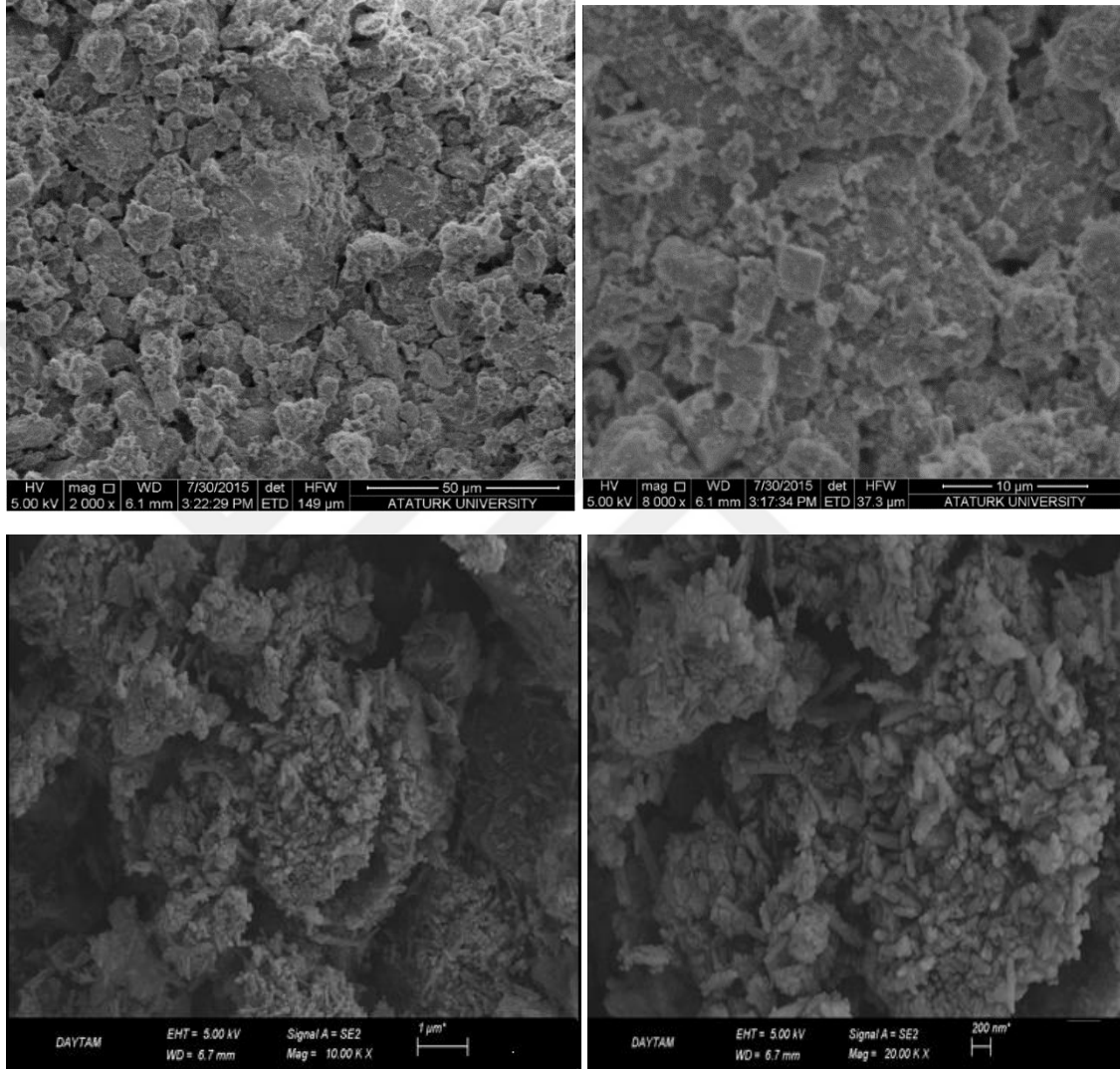
**Şekil 4.3.** Halloysit kili zeta potansiyeli

Şekil 4.3'te bulunan analiz sonucu incelendiğinde, halloysit kilinin zeta potansiyelinin -30 mV ile +30 mV arasında olduğu görülmektedir. Bu nedenle, halloysit kilinin taneciklerinin kararsız olduğunu kabul edebiliriz.

### 4.1.4. SEM görüntüleri

Halloysit kiline ait SEM fotoğrafları Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi'nde bulunan taramalı elektron mikroskopla ve A Zeiss Sigma 300 cihazından elde edilen görüntüleri

Şekil 4.4'te verilmiştir. Halloysit, iletken özellik göstermediğinden dolayı görüntüler, altın kaplanarak elde edilmiştir.

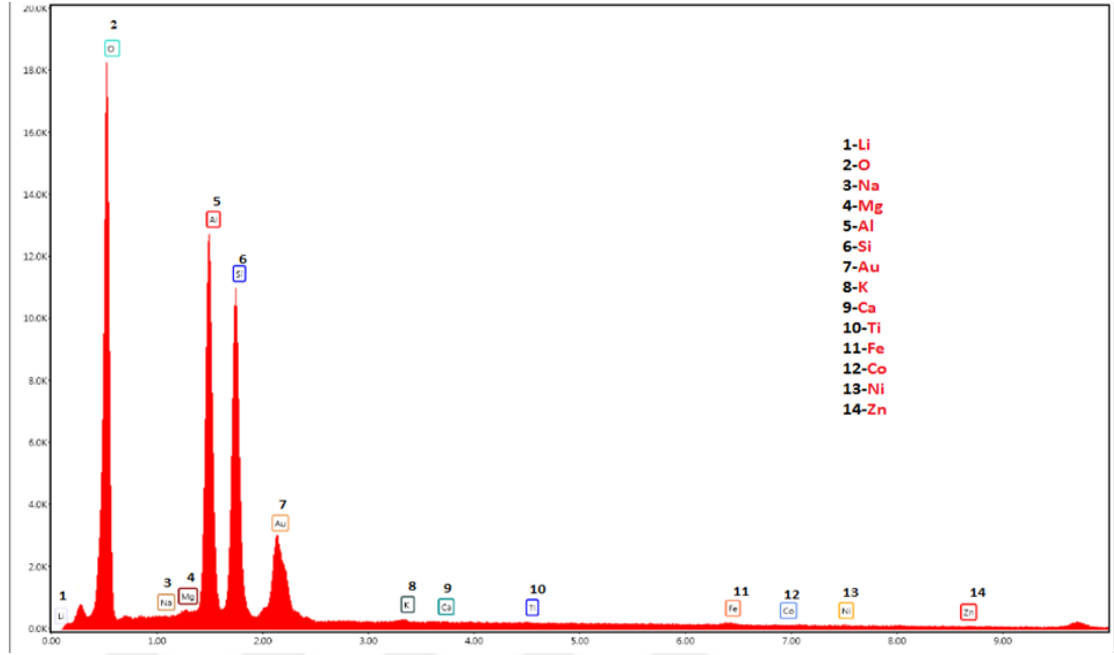


Şekil 4.4. Halloysit kili numunesine ait SEM görüntüleri

#### 4.1.5. EDX analizi

Zeiss Sigma 300 cihazından elde edilmiş olan halloysit kili EDX spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir.





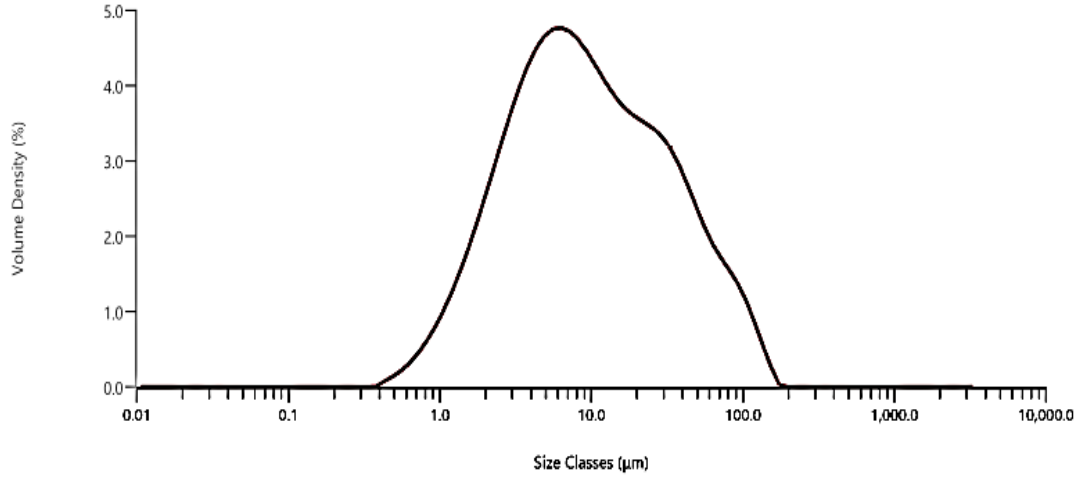
**Şekil 4.5.** Halloysit kili EDX spektrumları

EDX spektrumları kil içeriğinde bulunan elementler hakkında bilgi vermektedir. EDX analizi, halloysit kili numunesinin  $50 \mu \times 50 \mu$  alanının taranması ve kilin farklı noktalarında  $2,5 \mu$ 'luk derinliğinde yapılmıştır. Şekil 4.5'teki spektrumlardan görüldüğü üzere Si, O ve Al elementlerinin, kilin her bölgesinde homojen bir şekilde yer aldığı görülmektedir.

#### 4.1.6. Tane boyutu analizi

Bitkisel yağların ağartılmasında, tane boyutu küçük olan ağartma topraklarının kullanılması ağartma kapasitesini artırmaktadır. Fakat ağartma toprağının boyutunun küçülmesi filtrasyonda probleme neden olmaktadır. Bu nedenle ağartma topraklarının tane boyutu, bu iki parametre göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

Halloysit kilinin tane boyutu analizi, ESAN laboratuvarlarında Malvern Mastersizer 3000 cihazında yapılmış ve tane boyutu dağılım sonuçları Çizelge 4.4'te ve grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.



**Şekil 4.6.** Halloysit kili tane boyutu analizi grafiği

**Çizelge 4.4.** Halloysit kili tane boyutu dağılımı sonuçları

İncelenen Özellik	Sonuç (µm)
Dv (10)	2,03
Dv (50)	8,90
Dv (90)	50,62
Dv (98)	103,11
Dv (100)	163,11

#### 4.1.7. Özgül yüzey alanı (BET) analizi

Toz numunelerde ölçülmesi gereken en önemli özelliklerden biri özgül yüzey alanıdır. Bir gram katının sahip olduğu yüzey alanı olarak tanımlanan bu özellik, maddelerin yüzey enerjilerinden dolayı atmosferdeki gazları adsorplaması prensibi üzerine kurulmuş bir ölçüm tekniğidir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir tabaka halinde kaplamak için gerekli olan gaz miktarını belirlemekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisinden faydalanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Halloysit kili numunesinin özgül yüzey alanı ESAN laboratuvarlarında, Micromeritics Gemini VII cihazında belirlenmiştir. Gerçekleştirilen BET analizi sonucunda halloysit kilinin özgül yüzey alanınının 79,27 m<sup>2</sup>/g olduğu belirlenmiştir.

## 4.2. Ağartma Süresinin Etkisi

Ağartma süresinin etkisi için yapılan deneylerden elde edilen veriler Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Çizelge 4.5'te 20 dk'dan sonra değişim çok az olduğu ve endüstride genellikle ağartma süresi 20 dk olduğu için diğer çalışmalarda ağartma süresi 20 dk olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.5.** Ağartma süreleri için okunan absorbans ve pH değerleri

Süre (Dakika)	Absorbans (A)	pH
0 (İşlem görmemiş yağ)	0,271	7,32
1	0,131	7,12
3	0,127	6,91
5	0,119	6,76
10	0,109	6,52
15	0,103	6,43
20	0,093	6,37
30	0,083	6,75
45	0,081	6,80
60	0,080	6,92

Ticari kil Tonsil Optimum 210 FF ile yapılan karşılaştırma çalışmasında 20 dk'da absorbans değeri 0,037 ve pH değeri 5,61 olarak okunmuştur.

Ağartma kapasitesi hesaplamaları Eşitlik (4.1) kullanılarak yapılmıştır (Usman *et al.* 2013):

$$\text{Ağartma kapasitesi (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (4.1)$$

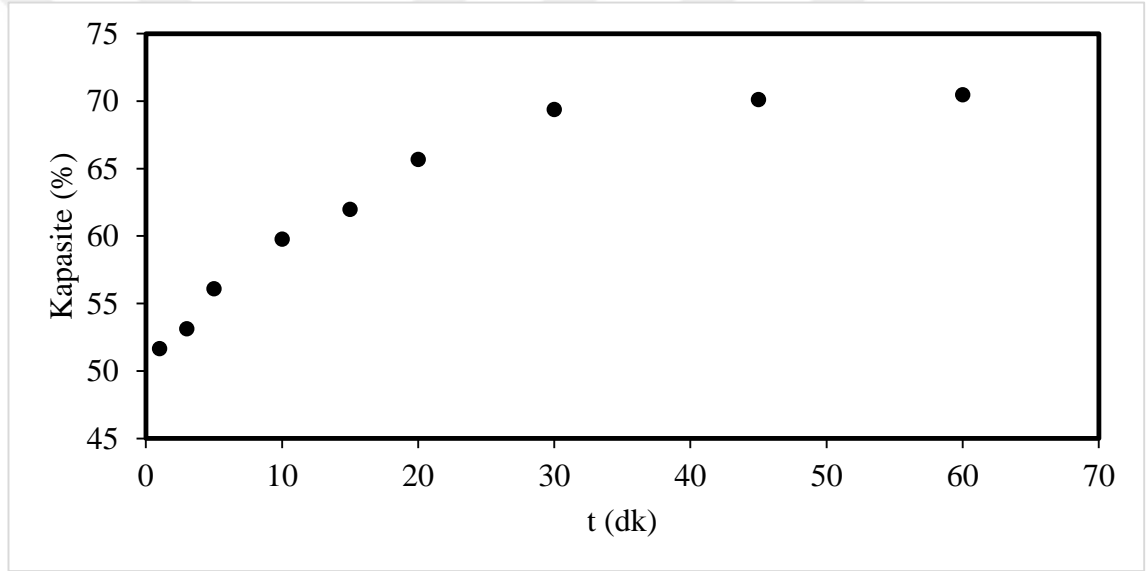
Bu eşitlikte;

$A_0$ : İşlem görmemiş ayçiçek yağının absorbans değerini

$A$ : İşlem görmüş ayçiçek yağının absorbans değerini ifade etmektedir. Çizelge 4.6'da ağartma kapasiteleri verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Değişik sürelerde ağartma kapasiteleri

Süre (Dakika)	Kapasite (%)
0 (Ham yağ)	0
1	51,66
3	53,14
5	56,09
10	59,78
15	61,99
20	65,68
30	69,37
45	70,11
60	70,48

**Şekil 4.7.** Değişik sürelerde ağartma kapasiteleri

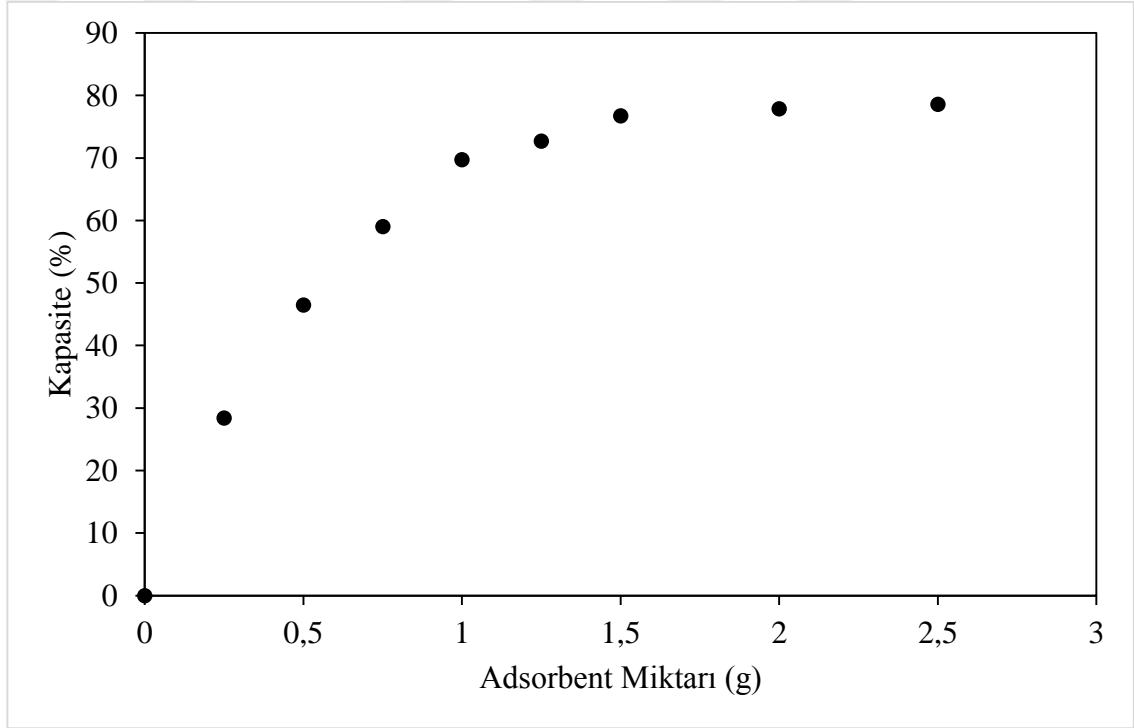
Ticari kil Tonsil ile yapılan deneyde ağartma kapasitesi %86,35 olarak bulunmuştur.

### 4.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının değişmesiyle ölçülen absorbans değerleri ve pH ölçümleri Çizelge 4.7'de, ağartma kapasitesi grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Adsorban miktarı değişimi için absorbans ölçüm ve pH değerleri

Adsorban Miktarı (%w/w)	A	pH
0	0,271	7,32
0,25	0,194	7,02
0,5	0,145	6,79
0,75	0,111	6,71
1	0,087	6,62
1,25	0,074	6,54
1,5	0,063	6,48
2	0,06	6,45
2,5	0,058	6,40

**Şekil 4.8.** Değişik adsorban miktarına karşı kapasite

Ticari kil Tonsil ile yapılan deneysel çalışma %1,5 adsorban miktarı kullanılarak aynı şartlarda UV spektrofotometresinde absorbans 0,027 ve pH 5,14 bulunmuştur. %90,04 renk açma kapasitesi olduğu hesaplanmıştır.

Şekil 4.8 incelendiğinde adsorpsiyon miktarı 0,25 g'dan 1,0 g'a artırıldığında ağartma kapasitesi %28,41'den %67,90'a artmıştır. Bu iki aralık arasındaki adsorban miktarı

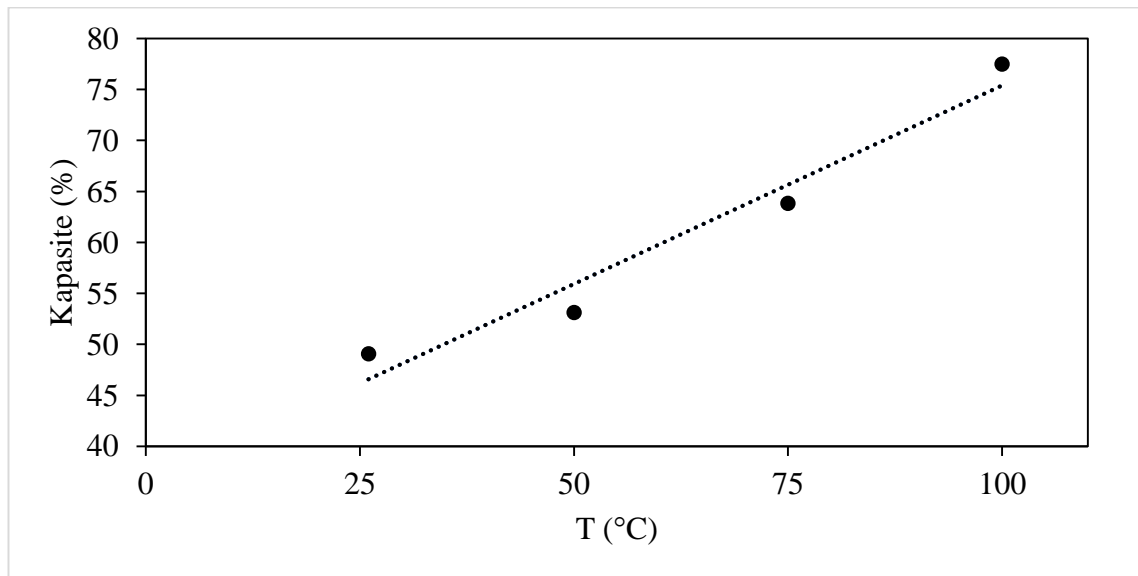
arttikça ağartma kapasitesi hızında değişim de çok olmaktadır. Adsorban miktarı 1 g'ı geçtikten sonra ağartma kapasitesi hız değişimi azalmaktadır. Özellikle adsorban miktarı 1,5 g üzerine çıkarıldığında ağartma kapasitesinde ciddi bir artış görülememiştir. Bu sebeple halloysit kili için adsorban miktarı 1,5 g olarak belirlenmiştir.

#### 4.4. Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışmada sıcaklığın etkisini gözlemleyebilmek için 25, 50, 75 ve 100 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklık seçilmiştir. Çalışma koşulları 500 rpm karıştırma hızı, %1,5 (%w/w) toprak oranı ve 20 dakika ağartma süresi olarak belirlenmiştir. Deney süresince bu koşullar sabit tutulmuştur. Çizelge 4.8'de elde edilen absorbans ve pH değerleri verilmiştir. Şekil 4.9'da ağartma kapasitesi grafiği verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Değişik sıcaklıklarda elde edilen absorbans ve pH değerleri

T (°C)	A	pH
25	0,138	6,33
50	0,127	6,43
75	0,098	6,61
100	0,061	6,53



**Şekil 4.9.** Değişik sıcaklıklara karşı kapasite

Şekil 4.9 incelendiğinde sıcaklık arttıkça ağartma kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Ağartma kapasitesi 25°C’de %49,08 olarak ölçülmüş ve sıcaklığın 100°C’ye çıkarılmasıyla da %77,49’a çıktığı görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışma için sıcaklık 100°C olarak belirlenmiştir.

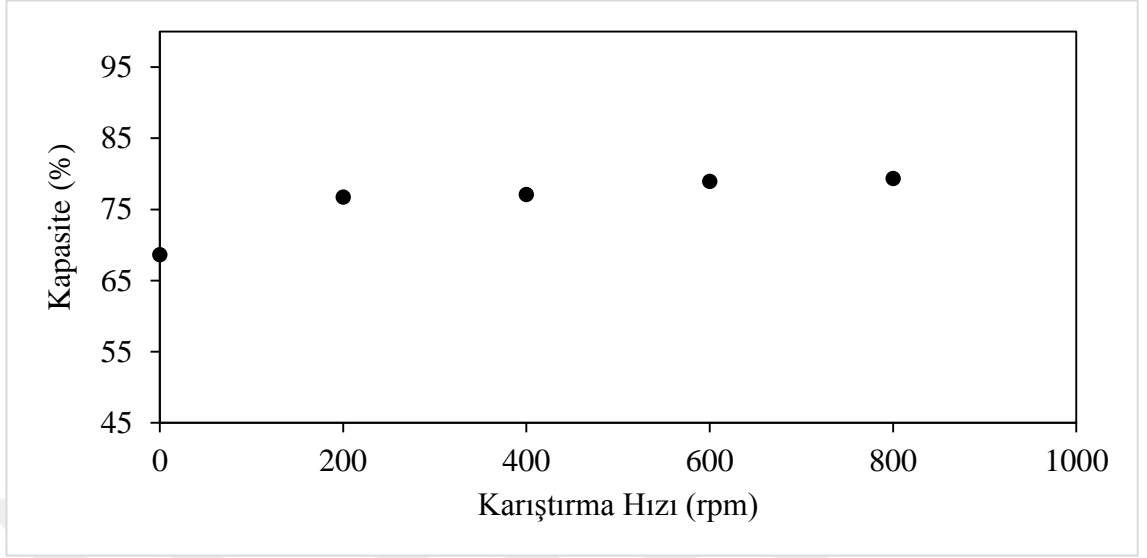
Ticari kil Tonsil ile aynı şartlarda absorbans 0,027 olarak ölçülmüş ve ağartma kapasitesi %90,04 olarak hesaplanmıştır. Tonsil ve halloysit kili ile aynı şartlarda yapılmış olan analizler incelendiğinde, halloysit kilinin renk açma kapasitesinin Tonsil’in renk açma kapasitesine %86,06 oranında yaklaştığı hesaplanmıştır.

#### 4.5. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının ağartma verimi üzerine etkisini belirlemek amacı ile 0, 200, 400, 600 ve 800 rpm karıştırma hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık 100 °C’de sabit tutulmuştur. Ağartma süresi 20 dakika ve adsorban miktarı %1,5 kullanılmıştır. Çizelge 4.9’da absorbans ve pH değerleri, Şekil 4.10’da ise ağartma kapasitesi grafiği verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Değişik karıştırma hızlarında absorbans ve pH değerleri

Karıştırma Hızı (rpm)	A	pH
0	0,085	6,07
200	0,063	6,08
400	0,062	6,20
600	0,057	6,21
800	0,056	6,22



**Şekil 4.10.** Değişik karıştırma hızlarına karşı kapasite

Şekil 4.10 incelendiğinde karıştırma hızının ağartma kapasitesine çok fazla etki etmediği görülmektedir. 200 rpm karıştırma hızında verim %76,75 iken 800 rpm karıştırma hızında verim %79,34 ölçülmüştür. Bu nedenle uygun karıştırma hızı olarak homojen bir süspansiyonun oluştuğu 500 rpm değeri seçilmiştir.

Tonsil ile aynı şartlarda 500 rpm karıştırma hızında absorbans değeri 0,026 ve pH 5,23 ölçülmüştür. Ağartma verimi de %90,41 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.6. Ağartma (Adsorpsiyon) Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için önerilen bazı matematiksel modeller bulunmaktadır. Bu modeller, adsorpsiyon reaksiyon modelleri ve adsorpsiyon difüzyon modelleri olmak üzere iki tipte sınıflandırılabilirler. Adsorpsiyon difüzyon modelleri;

- (1) adsorbent partikülü çevreleyen sıvı film boyunca difüzyon,
- (2) partikül içi difüzyon adı verilen gözeneklerde ve / veya gözenek duvarları boyunca sıvı içerisinde difüzyon,
- (3) adsorbat ile aktif bölgeler arasında adsorpsiyon ve desorpsiyondur (Qiu *et al.* 2009).



Bu nedenle, sıvı film difüzyonu veya partikül içi difüzyon, her zaman adsorpsiyon prosesi için sınırlayıcı adımlardır ve adsorpsiyon difüzyon modelleri çoğunlukla bu süreçlerden birini veya her ikisini tanımlamak için yapılır. Adsorpsiyon reaksiyonu modelleri, yukarıda belirtilen adımları göz önünde bulundurmadan, tüm adsorpsiyon işlemlerine uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada iki reaksiyon modeli ve bir difüzyon modeli üzerine çalışılmıştır.

#### 4.6.1. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli

Yalancı 1. mertebe kinetik modeli eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_t = q_e - (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte;

$q_t$  : herhangi bir anda adsorplanmış renk pigmenti miktarı (mg/g)

$q_e$  : denge anında adsorplanan renk pigmenti miktarı (mg/g)

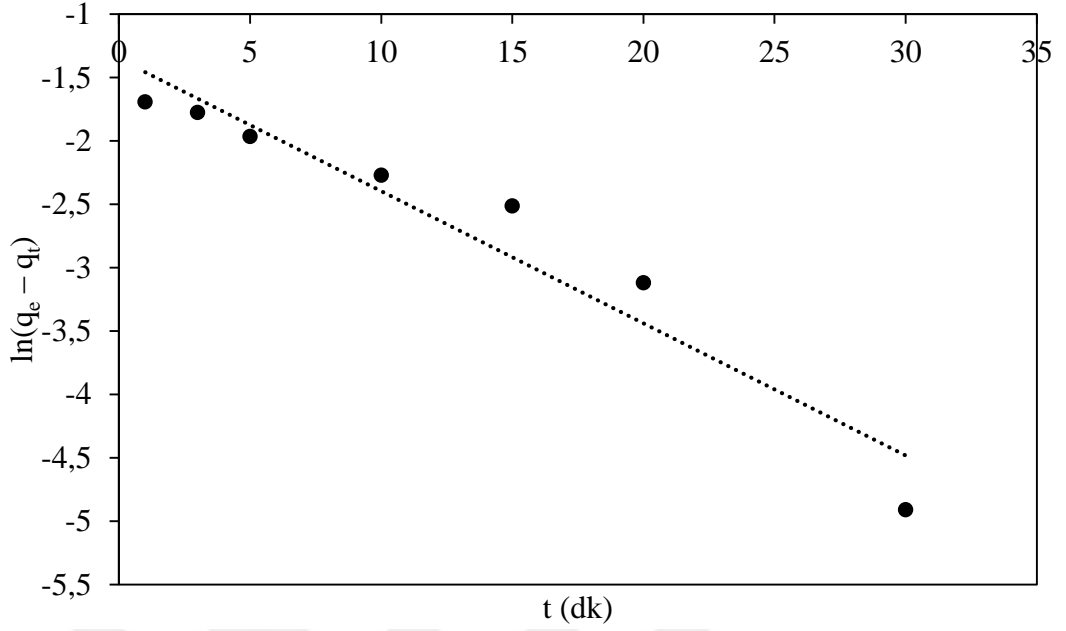
$k_1$  : yalancı 1. Mertebe hız sabitini ( $dk^{-1}$ )

$t$  : adsorpsiyon süresini (dk)

ifade etmektedir. Eşitlik (4.2) aşağıdaki gibi yazılabilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.3)$$

Yalancı 1. mertebe hız etkinliğinin belirleyebilmek için Eşitlik 4.3 kullanılmış ve zamana karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafik edilmiştir (Şekil 4.11). Grafiğin eğiminden hız sabiti ( $k_1$ ), kesme noktasından ise denge anında adsorplanmış teorik madde miktarı ( $q_e$ ) hesaplanarak Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.11. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli

#### 4.6.2. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli

Yalancı 2. mertebe kinetik modeli eşitliğinin lineer formu aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte;

$q_t$  : herhangi bir anda adsorplanmış renk pigmenti miktarı (mg/g)

$q_e$  : denge anında adsorplanan renk pigmenti miktarı (mg/g)

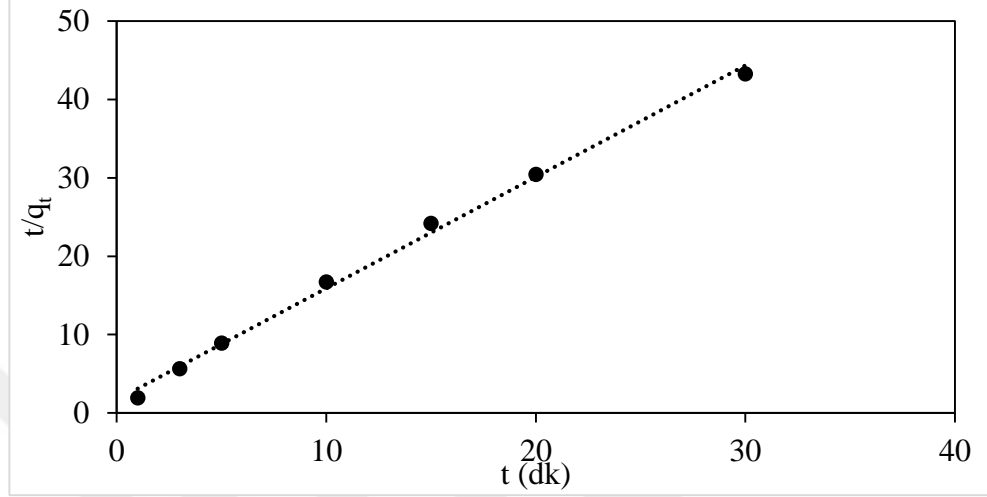
$k_2$ : yalancı 1. Mertebe hız sabitini (g/mg.dk)

$t$  : adsorpsiyon süresini (dk)

ifade etmektedir.

Yalancı 2. mertebe hız etkinliğinin belirleyebilmek için Eşitlik 4.4 kullanılmış ve zamana karşı  $t/q_t$  grafik edilmiştir (Şekil 4.12). Grafiğin kesme noktasından hız sabiti ( $k_2$ ),

eğiminden ise denge anında adsorplanmış teorik madde miktarı ( $q_e$ ) hesaplanarak izelge 4.10’da verilmiştir.



şekil 4.12. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli

#### 4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli

Brimberg (1982), bitkisel yağlarda renk açma hızının aşağıdaki eşitlikle hesaplanabileceğini ifade etmiştir:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k\sqrt{t} \quad (4.5)$$

Burada;

t: Adsorban ile yağın temas süresini ( $\text{mg/g.dk}^{1/2}$ )

C: t zamanında pigmentlerin konsantrasyonu ( $\text{mg/g}$ )

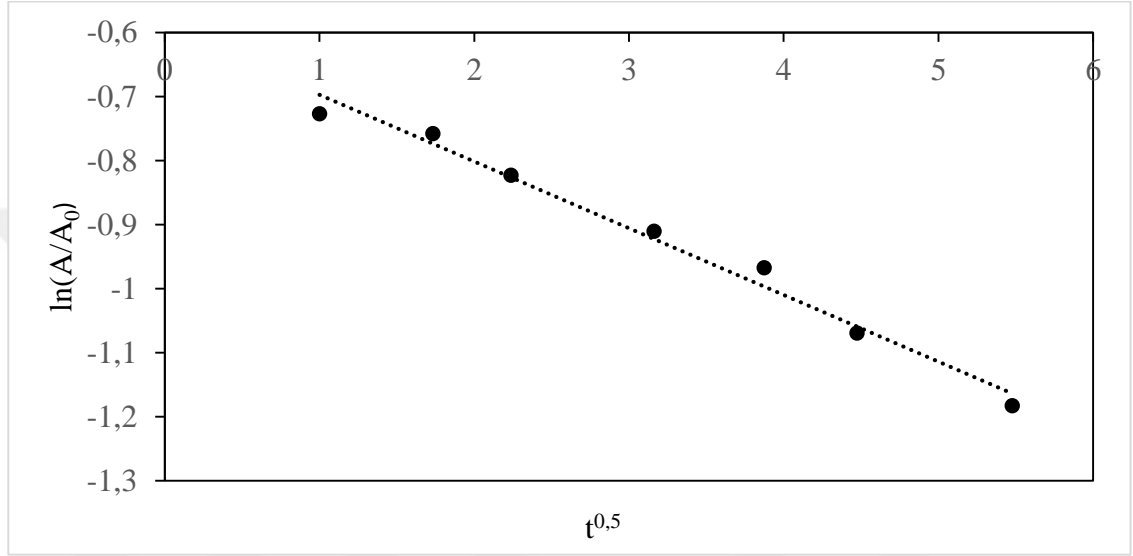
C<sub>0</sub>: Başlangıçtaki pigment konsantrasyonu ( $\text{mg/g}$ )

k: Hız sabitini

ifade etmektedir. Lambert – Beer kanununa göre absorbans, yağdaki pigmentlerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bundan dolayı Eşitlik 4.5 aşağıdaki gibi yazılabilir (Nwabbane and Ekwu 2013).

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k\sqrt{t} \quad (4.6)$$

$(t^{0,5})$  karşı  $\ln \frac{A}{A_0}$  grafik edilirse eğimden k değeri bulunur (Şekil 4.13).



**Şekil 4.13.**  $\ln A/A_0$ 'a karşı  $t^{0,5}$  grafiği

Şekil 4.13'te gösterilen grafiğin eğiminden hız sabiti (k) nın değeri  $0,10 \text{ mg/g.dk}^{-0,5}$  olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.10.** Kinetik modelleri parametreleri değerleri

Kinetik Modeli	Parametreler	
Yalancı 1. Mertebe	$k_1$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	0,10
	$q_e$ (mg/g)	3,87
	$R^2$	0,929
Yalancı 2. Mertebe	$k_2$ (g/mg.dk)	1,98
	$q_e$ (mg/g)	0,60
	$R^2$	0,996
Partikül içi difüzyon	$k$ ( $\text{mg/g.dk}^{0,5}$ )	0,10
	$R^2$	0,984

## 4.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, ayçiçek yağında bulunan safsızlıkların (renk veren maddelerin) sabit sıcaklıkta adsorban üzerinde birikmesi dengesini açıklamaktadır. Tersinir adsorpsiyonu açıklayan modeller termodinamik denge esasına göre oluşturulmuştur (Proctor and Toro Vazquez 1996). Deneysel verileri değerlendirebilmek için birçok adsorpsiyon izoterm modeli geliştirilmiştir. Bitkisel yağlarda renk açma işlemini açıklamak için literatürde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri yaygınca kullanılmıştır. Bu çalışmada 373,15 K sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanacaktır. Korelasyon katsayılarına göre ağartma işlemine uygunlukları tespit edilecektir.

### 4.7.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorbanın dış yüzeyinde tek tabakalı bir adsorbat oluşumunu kantitatif olarak açıklar. Bu tabakadan sonra başka bir adsorpsiyon gerçekleşmez. Langmuir izotermi adsorban yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan Langmuir izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir (Achife and Ibemesi 1989).

$$\frac{X_e}{x/m} = \frac{1}{a \cdot b} + \left( \frac{X_e}{a} \right) \quad (4.7)$$

Bu denklemde;

x: Adsorplanmış madde miktarı

$X_e$ : Denge halinde adsorplanmamış madde miktarı

m: Adsorban miktarı

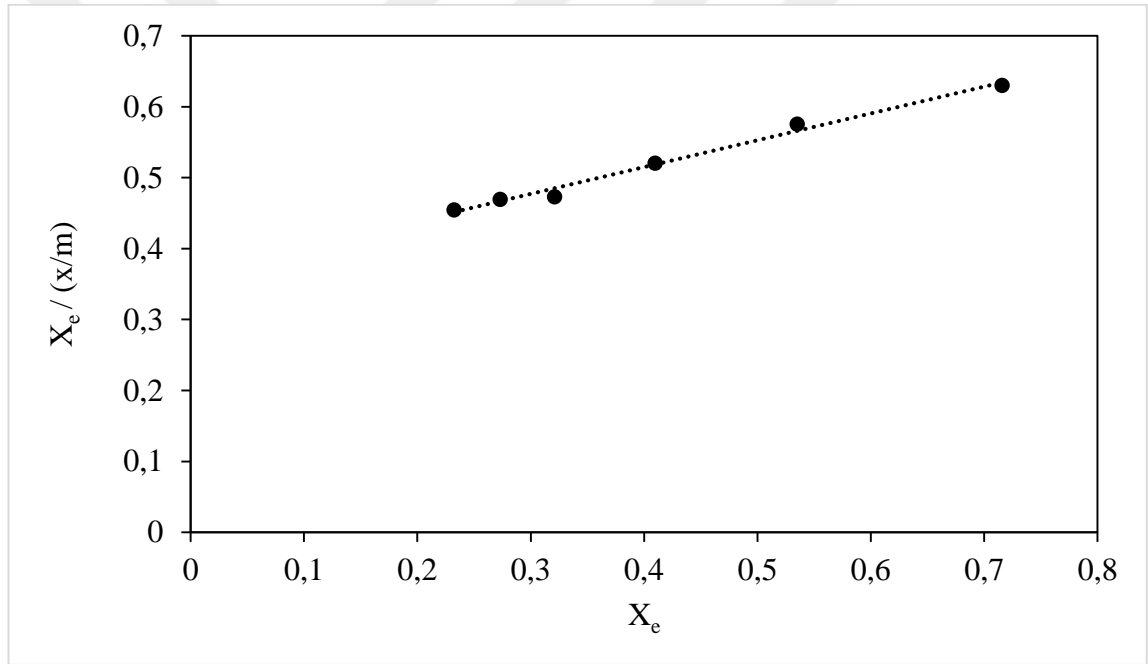
a ve b: Langmuir sabitleridir.

Adsorplanan madde miktarı (x) Eşitlik 4.8'den ve denge halinde adsorplanmamış madde miktarı ( $X_e$ ) Eşitlik 4.9'dan hesaplanmıştır (Bayrak 2003).

$$x = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (4.8)$$

$$X_e = \frac{A_t}{A_0} = 1 - x \quad (4.9)$$

Langmuir izoterm modeli,  $X_e / (x/m)$  değerine karşı  $X_e$  değerinin grafiğe (Şekil 4.14) aktarılması sonucu elde edilmiştir. Şekil 4.14'te bulunan Langmuir izotermdeki doğrunun kesim noktası  $1/a$  ve eğimi ise  $1/a.b$  değerlerini verecektir. Buradan  $a$  ve  $b$  sabitleri hesaplanmaktadır. Bu şekle göre korelasyon katsayısı 0,988 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.14. Langmuir izoterm modelinin uygunluğu

#### 4.7.2. Freundlich İzotermi

Yağlarda renk açma işlemini açıklamak için Freundlich İzotermi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sabit sıcaklıkta ağartma işlemi için kullanılan kilin miktarının veya etkinliğini belirlenmesinde Freundlich eşitliği kullanılabilir. Eşitlik 4.10'da hesaplamalarda kullanılan Freundlich ampirik denklemi verilmiştir (Ajemba *et al.* 2012).

$$\frac{x}{m} = KX_e^n \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte;

x: Adsorplanan madde miktarını (mg)

m: Adsorban miktarını (g)

K: Freundlich sabiti

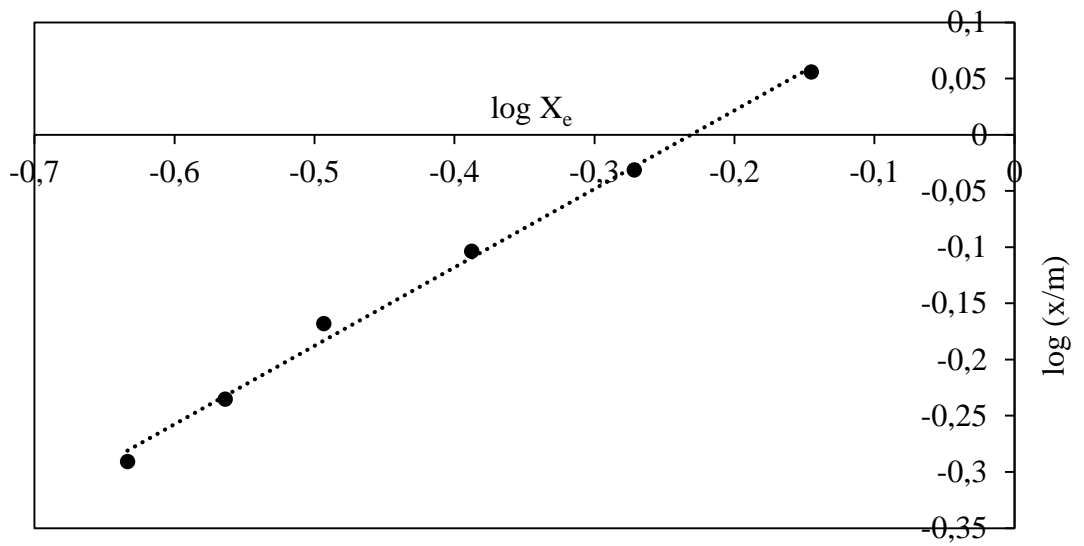
$X_e$ : Adsorplanmamış madde miktarını (mg/L)

n: Freundlich ait sabiti

göstermektedirler. Eşitlik 4.10'un logaritması alındığında ise aşağıdaki Eşitlik 4.11 elde edilir.

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \cdot \log X_e \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11'e göre,  $\log (x/m)$ 'ye karşı  $\log (X_e)$  grafik edildiğinde (Şekil 4.15), eğiminden n ve kesme noktasından  $\log K$  bulunur. Bu şekle göre korelasyon katsayısı 0,995 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.15.** Ayçiçek yağının halloysit kili ile ağartılması için Freundlich izotermi

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile kolerasyon katsayıları ( $R^2$ ) Çizelge 4.11’de özetlenmiştir. Çizelgeden Freundlich modeline daha uygun olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.11.** Grafikselsel verilerden elde edilen adsorpsiyon izotermeleri sonuçları

İzotermeler	Parametreler	
Langmuir	a	2,64
	b	1,04
	$R^2$	0,989
Freundlich	n	0,70
	K	1,45
	$R^2$	0,995

Freundlich izoterminde sürecin tipi n değeri ile belirlenmektedir. n parametresi, 1 değerini aldığımda sürecin doğrusal olduğu, 1’den büyük değer alması durumunda sürecin kimyasal olduğunu, 1’den küçük değer aldığımda ise sürecin fiziksel olduğunu göstermektedir. (Okumuş 2019). Çizelge 4.11’de Freundlich parametreleri incelendiğinde n değerinin 1’in altında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Ağartma işleminde adsorbanın aktivitesini yani adsorplama kapasitesini K sabiti göstermektedir. Çizelge 4.11’de hesaplanan K sabiti değeri, halloysit kilinin maksimum adsorplama kapasitesini göstermektedir. K değeri yüksek olan adsorbanların ilgileri, yağ içeriğinde bulunan pigmentlere karşı yüksektir. Adsorpsiyonun oluşum şeklini ise n sabiti göstermektedir. Ayrıca n değeri heterojenliğin bir ölçütüdür ve 0,1 – 1 aralığında değer alır. n değeri 0,1’e yaklaştıkça, adsorban yüzeyinin büyük ölçüde heterojen olduğunu gösterir. Bir adsorbanın n sabitesi değerinin yüksek olması, başlangıçta etkin bir renk açması sağlarken, ağartma süresinin artmasıyla bu etkinliği kaybettiği bilinmektedir. Bundan dolayı kullanılacak olan adsorban miktarının ağartma etkinliği olan K sabitesi ile ters orantılıdır. Sanayi kullanımlarında K sabitesi yüksek, n sabitesi düşük olan adsorbanlar maliyet yönünden dolayı tercih edilmektedirler (Kayahan 2008). Buna göre, halloysit kiliyle gerçekleştirilen ağartma işlemi için Çizelge 4.11’deki veriler



incelendiğinde, halloysit kilinin yüzeyinin heterojen olduğunu ve uygun bir adsorban olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

#### 4.8. Ağartma Termodinamiği

Genellikle, izobarik sistemlerde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin kararlılığının belirleyebilmek Gibbs serbest enerjisindeki ( $\Delta G^\circ$ ) değişimler incelenmektedir. Gibbs serbest enerjisi değişimine göre sürecin istemli olup olup olmadığı değerlendirilmektedir. Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif değer alması sürecin istemli olduğunu, pozitif değer alması durumunda sürecin istemsiz olduğunu, 0'a eşit olması durumunda sistemin dengede olduğu anlaşılmaktadır.

Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) adsorpsiyon ısını göstermektedir.  $\Delta H^\circ < 0$  ise adsorpsiyonun ekzotermik,  $\Delta H^\circ > 0$  ise adsorpsiyonun endotermik gerçekleştiğini gösterir. Entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) 0'dan büyük olması, adsorbat ile adsorban moleküllerinin ara yüzeyindeki düzensizliğinin arttığını ifade eder.

Ayçiçek yağının halloysit kili ile ağartılmasının termodinamik özelliklerini tespit etmek için 25, 50, 75 ve 100°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon entalpisi, entropisi ve Gibbs enerjisi hesaplanmıştır. Bu termodinamik parametreler Eşitlik 4.12'deki Van't Hoff denklemi yardımıyla hesaplanır (Liu *et al.*2008).

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H_a^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.12)$$

Bu denklemde;

$\Delta H_a^\circ$ : Adsorpsiyon entalpi değişimi (J/mol)

$\Delta S^\circ$ : Adsorpsiyon entropi değişimi (J/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 j/mol K)

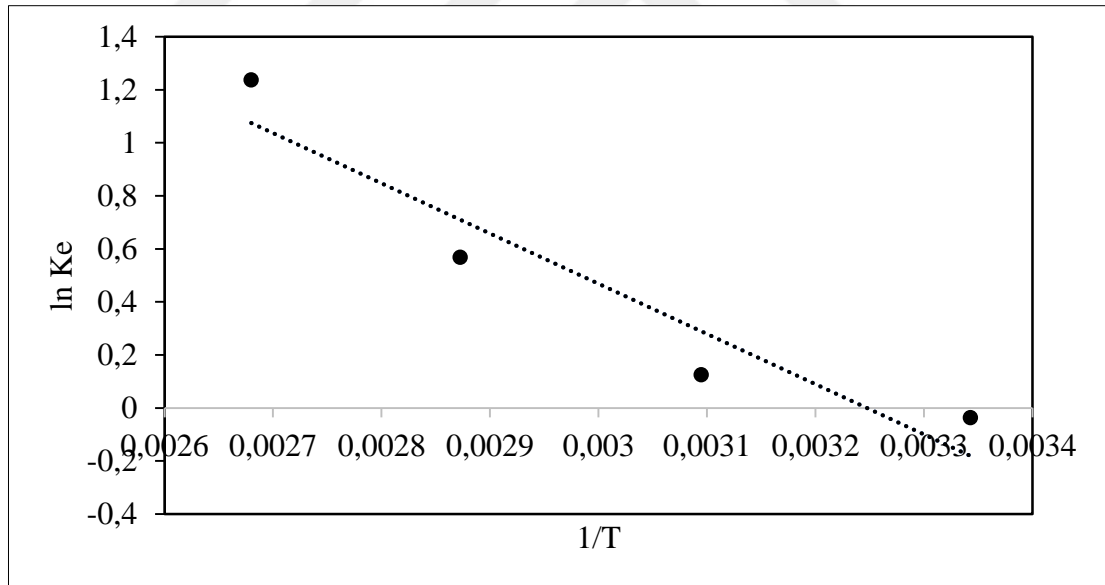
T : Termodinamik sıcaklık (K)

$K_e$  : Adsorpsiyon sabitidir ve Eşitlik 4.13 ile hesaplanmaktadır. (Liu *et al.* 2008)

$$K_e = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \quad (4.13)$$

1/T'ye karşı  $\ln K_e$  grafiği çizildiğinde (Şekil 4.16) eğiminden adsorpsiyon entalpisi, kesme noktasından ise adsorpsiyon entropisi değerleri hesaplanmıştır. Son olarak Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 4.14 yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.14)$$



Şekil 4.16. 1/T'ye karşı  $\ln K_e$  grafiği

Çizelge 4.12. Termodinamik verileri

T (°C)	$\Delta H_a^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/molK)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
25	15,74	0,057	-1,25
50			-2,67
75			-4,09
100			-5,52

Çizelge 4.12’de, entalpi ve entropi değişimlerinin pozitif, Gibbs serbest enerjisinin değişiminin ise negatif değerler aldığı görölmektedir. Entalpi değişimini pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik süreç olduğunu ve 40 kJ/mol’den az olması adsorbat ile adsorban arasında zayıf kuvvetlerin var olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla ağartma sürecinin fiziksel adsorpsiyonla ilerlediği anlaşılmaktadır. Entropi değişiminin pozitif olması, adsorban ile adsorbat arasında düzensizliğin arttığını göstermektedir. Bu durum, adsorban yüzeyine yakın bölgelerde bulunan pigment moleküllerinin, adsorpsiyon ilerledikçe çoğalmasından kaynaklanmaktadır. Ağartma sürecinin sonrasında yağa renk veren pigmentlerin tümü yağdan uzaklaştırılamamaktadır. Yağ içerisinde kalan az miktardaki renk verici moleküller düzensizliğin artmasına sebep olmaktadır. Gibbs serbest enerjisinin negatif değeri ise sürecin istemli bir şekilde gerekleştini göstermektedir.

## 5. SONUÇ

Doğal halloysit kili ile ayçiçek yağının ağartması üzerine yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Ağartma süresi arttıkça ağartma kapasitesinin arttığı görülmüştür. 60 dakika ağartma süresinde ağartma verimi %70,48 olarak tespit edilmiştir. Fakat 20 dakikadan sonra artış hızı düşük olduğundan ve ticari olarak 20 dakika kullanıldığından dolayı ağartma süresi olarak 20 dakika belirlenmiştir.

2. Adsorban miktarı arttıkça ağartma kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %1,5 toprak oranında ağartma verimi %76,75 olarak tespit edilmiştir. Bu oranın üzerindeki değerlerde ağartma veriminin çok fazla değişmediği görüldüğünden bu çalışma için optimum uygun adsorban miktarı olarak %1,5 (w/w) alınmıştır.

3. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla ağartma kapasitesinin arttığı görülmüştür. 100°C'de %77,49 verim elde edilmiştir.

4. Karıştırma hızı arttıkça ağartma kapasitesinin çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden homojen süspansiyon karışımının elde edildiği en düşük karıştırma hızı olan 500 rpm seçilmiştir.

5. Ticari kil (Tonsil Optimum 210 FF) ve halloysit kili ile, 100 °C sıcaklık, ağırlıkça %1,5 kil oranı ve 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen analizler sonucunda halloysit kilinin ağartma kapasitesinin ticari kilin ağartma kapasitesine %86,06 oranında ulaştığı belirlenmiştir.

6. Ağartma kinetiği incelemelerinde, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebe kinetik modeline uyum gösterdiği görülmüştür.

7. Adsorpsiyon izotermi ve kolerasyon katsayılarına göre, bu çalışmanın Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu söylenebilir. n değerine bakıldığında daha iyi bir heterojen bir dağılıma sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

8. Bu çalışmada  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  termodinamik verileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpi değişimi değerinin pozitif olması işlemin endotermik olarak gerçekleştiğini ve 40 kJ / mol'den düşük olması, bu çalışmadaki adsorpsiyon mekanizmasının fizisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerjisini negatif değeri adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir.

Doğal halloysit kili için elde edilen bu deneysel sonuçlar aktif Tonsil Optimum 210 FF ile kıyaslandığında, aktivasyon işlemine tabii tutulmaksızın ayçiçek yağı ağartma prosesinde kullanımına uygun bir kil olduğu söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Achife E.C., Ibemesi J.A., 1989. Applicability of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms in the bleaching of rubber and melon seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66 (2), 247-252.
- Ajemba R.O., Igbokwe P.K., Onukwuli O.D., 2012. Kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies of colour pigments removal from palm oil using activated ukpor clay. *Archives of Applied Science Research*, 4 (5), 1958-1966.
- Al-Zahrani A., Daous M., 2000. Recycling of spent bleaching clay and oil recovery. *Process Safety and Environmental Protection*, 78 (3), 224-228.
- Baranowsky K., Beyer W., Billek G., Buchold H., Gertz Ch., Grothues B., Sen Gupta A.K., Holtmeier W., Knuth M., Lau J., Mukherjee K.W., Münch E.-W., Saft H., Schneider M., Tiebach R., Transfeld P., Unterberg Ch., Weber K., Zschau W., 2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science Technology*, 103 (8), 505-551.
- Basset W.A., 1961. The Geology of Vermiculite Occurrences. *Clays and Clay Minerals*, 10 (1), 61-69
- Bayrak Y., 2013. Adsorption isotherms in bleaching hazelnut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (11), 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 (1), 33-36.
- Berbese R., 2006. Achieving Optimal Bleaching Performance. *Oil Mill Gazetteer*, 112, 2-6
- Bernardini E (1983). *Oilseeds, Oils and Fats: Vegetable oils and fats processing*, Vol 2. Oil Publishing House, 616 p, Rome.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 136 (1), 1-13.
- Bockish M. (1998). *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press, 838 p, Illinois, USA.
- Boukerroui A., Ouali M.S., 2002. Edible oil bleaching with a bentonite activated by microwave irradiation. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27 (4), 73-81.
- Bray H.J., Redfern S.A.T., 1999. Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 (7), 591-600.
- Brigatti, M.F., Galan, E. and Theng, B.K.G., 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of Clay Science*, Ed: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Elsevier, Oxford, UK, 19-86.
- Brimberg U.I., 1982. Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59 (2), 74-78.
- Brooks D.D., 1999. Bleaching Factors that Effect the Oil Loss. *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress (Chemistry and Technology)*. 45-51
- Ceriani R., Meirelles A.J.A., 2006. Simulation of continious physical refiners for edible oil deacidification. *Journal of Food Engineering*, 76 (3), 26-29.

- Chaikum N., Sooppipat N., Carr R.M., 1981. The cation exchange capacity of some kaolin minerals. *J. Sci. Soc. Thailand*, 7, 100-109.
- Chitnis S.R., Sharma M.M., 1997. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive & Functional Polymers*, 32 (1), 93-115.
- Christie W.W., 2003. *Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids* (3rd ed.). The Oily Press, 416 p, Bridgewater, UK.
- Cmolik J., Pokorný J., Reblova Z., Svoboda Z., 2008. Tocopherol Retention in Physically Refined Rapeseed Oil as a Function of Deodorization Temperature. *European Journal of Lipid Science Technology*. 110 (8), 754-759.
- De Greyt W., Kellens M., 2000. Refining Practice. *Edible Oil Processing*. Ed: Hamm, W., Hamilton, R.J. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 79-128.
- De Greyt W., Kellens M., 2005. Deodorization. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* (Vol. 5), Ed: Shahidi, F. John Wiley & Son Inc., New York, USA, 341-383.
- Dijkstra A.J., 2018. Introduction to Degumming. *AOCS Lipid Library*, <http://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/introduction-to-degumming> (12.06.2019)
- Dijkstra A.J., Segers J.C., 2007. Production and Refining of Oils and Fats. *The Lipid Hand Book* (3rd edition), Ed: Gunstone F.D., Harwood J.L., Dijkstra A.J. CRC Press, Florida, USA, 143-262.
- Dumont M.J., Narine S.S., 2008. Characterization of Soapstock and Deodorizer Distillates of Vegetable Oils Using Gas Chromatography. *Lipid Technology*, 20 (6), 136-138.
- Dülger Ç.G., Geçgel Ü., 2014. Bleaching Process of Sunflower Oil by Using Bentonite Activated with Different Chemical Substances, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (12), 3615-3619
- Erickson D.R., 1995. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, Ed: Erickson D.R. AOCS Press, Champaign Illinois, 174-183.
- Eser N., 2010. Bazı Haloisit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*
- Farihahusnah H., Mohamed K.A., Wan Mohd A.W.D., 2011. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170 (1), 90-106.
- Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M., 2011. Sunflower Oil Bleaching By Adsorption Onto Acid-Activated Bentonite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (1), 169-174
- Foletto, E.L., Volzone, C., Porto, L.M., 2006. Clarification of cottonseed oil: how structural properties of treated bentonites by acid affect bleaching efficiency. *Latin American Applied Research*, 36(1), 37-40.
- Frankel E.N., 2005. *Lipid Oxidation* (2nd ed.). Oily Press, 488 p, California, USA.
- Gogolewski, M., Nogala-Kalucka, M., Szeliga, M., 2000. Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102 (10), 618-623.
- Grim R.E., 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, USA.

- Grim, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, 422 p, New York, USA.
- Guliyev N.G., Ibrahimov H.J., Alekperov J.A., Amirov F.A., Ibrahimova Z.M. 2018. Investigation of activated carbon obtained from the liquid products of pyrolysis in sunflower oil bleaching process. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9 (3), 277-284
- Gunawan N.S., Indraswati N., Ju Y.H., Soetaredjo F.E., Ayucitra A., Ismadji S., 2010. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil. *Applied Clay Science*, 47 (3-4), 462-464.
- Gunstone F.D., 2005. *Vegetable Oils*. Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Vol 1), Ed: Shahidi, F. John Wiley & Son, New York, USA, 213-268.
- Gunstone F.D., Norris F.A. 1983. *Lipids in Foods: Chemistry, Biochemistry and Technology*. Pergamonn Press, 184 p, USA.
- Gunstone, F.D., 2002. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. Backwell Publishing, p 377, Dundee.
- Haas W., Mittelbach M., 2000. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. *Industrial Crops and Products*, 12 (2), 111–118.
- Hillier S., Ryan P.C., 2002. Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'. *Clay Minerals*, 37 (3), 487–496.
- Howes P.D., Soon T.C., Lim S.H., Shaw D.B., Stemp P.K., 1999. Bleaching Earths, Trends and developments in Bleaching. 1991 PORIM International Palm Oil Conference (Chemistry and Technology) 55-75.
- Hui Y.H., 1996. *Bailey's industrial oil and fat products*. Wiley – Blackwell, 708 p, USA.
- Hymore F.K., 1996. Effects of some additives on the performance of acidactivated clays in the bleaching of palm oil. *Applied Clay Science*, 10 (5), 379-385
- Igansi A.V., Engelmann J., Lütke S.F., Porto F.B., Pinto L.A.A., Cadaval T.R.S., 2019. Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies for adsorption of pigments and oxidation products in oil bleaching from catfish waste. *Chemical Engineering Communications*, 1-15
- Johnson L.A., 2008. Recovery, Refining, Converting, and Stabilizing Edible Fats and Oils. *Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (3rd ed.), Ed: Akoh C.C., Min D.B. CRC Press, Boca Raton, Florida, 205-242.
- Joy N.A.B., Richard K., Pierre N.J., 2007. Adsorption of palm oil carotene and free fatty acids onto acid activated Cameroonian clays. *Journal of Applied Sciences*, 7 (17), 2462-2467.
- Karnland O., Olsson S., Nilsson U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. *Clay Technology AB*, Stockholm, Sweden.
- Kayahan M., 2008. *Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi*. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, 381 s, Ankara
- Kaynak G., Ersöz M., Kara, H., 2004. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (1), 131-138.



- Kheok S.C., Lim E.E., 1982. Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 59 (3), 129-131.
- Khoo L.E., Morsingh F., Liew K.Y., 1979. The adsorption of  $\beta$ -carotene I. by bleaching earths. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56 (7), 672-675.
- Kitts D., 1996. Toxicity and Safety of Fats and Oils. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Vol 1)*, Ed: Hui Y.H. John Wiley & Son Inc., New York, 341-383.
- Liu Y., Huang J., Wang X. 2008. Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgite. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85 (10), 979-984.
- Lu X., Cui X., Song M., 2003. Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite. *Minerals Engineering*, 16 (11), 1303-1306.
- Luckham P.F. and Rossi S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82 (1-3), 43-92.
- Lutynski M., Sakiewicz P., Gonzales M.A.G., 2014. Halloysite as Mineral Adsorbent of CO<sub>2</sub> – Kinetics and Adsorption Capacity. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 33 (1), 111-117
- Martin, R.T., Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D.R., Środoń, J. and Wicks, F.J., 1991. Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials. *Clays and Clay Minerals*, 39 (3), 333-335.
- Moretto E., Fett R., 1998. *Tecnologia de oleos e gorduras vegetais na industria de alimentos*. Varela, 150 p, Brazil.
- Morgan D.A., Shaw D.B., Sidebottom M.J., Soon T.C., Taylor R.S., 1985. The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (2), 292-298.
- Mounts T.L., 1981. Chemical and physical effects of processing fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (1), 51A-54A.
- Murray H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, (5-6), 207-221.
- Nawarr W., 1996. Chemistry. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Vol. 1)*, Ed: Hui Y.H. John Wiley & Son Inc., New York, USA, 397-425.
- Nguetnkam J.P., Kamga R., Villieras F., Ekodeck G.E., Yvon, J., 2008. Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils. *Applied Clay Science*, 39 (3-4), 113-121.
- Ninova-Kovatcheva V., Nikolova N., Marinov M., 2002. Investigation the Adsorption Properties of the Natural Adsorbents Zeolite and Bentonite Towards Copper Ions. *Mining and Mineral Processing*, 44-45 (2), 93-97.
- Nwabane J.T., Ekwu F.C., 2013. Decolourization of Palm Oil by Nigerian Local Clay: A study of Adsorption Isotherms and Bleaching Kinetics. *International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering*, 4 (1), 20-25.

- Nwabbanne J.T., Elijah O., Nwankwoukwu O.C., 2018. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of the Bleaching of Palm Oil Using Activated Nando Clay. *Journal of Engineering Research and Reports*, 1 (3), 1-13
- O'Brien, R.D., 1998. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Technomic Publishing Company, 694 p, Lancaster.
- O'Brien, R.D., 2008. *Fats and Oils Processing. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications (3rd ed)*, CRC Press, USA.
- Okafor V.N., Nnanwube I.A., Obibuenyi J.I., Onukwuli O.D., Ajemba R.O., 2019. Removal of Pigments from Palm Oil Using Activated Ibusa Kaolinite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 7 (4), 157-170
- Okumuş Z.Ç., Doğan T.H., 2019. Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 561-570
- Okwara C.A., Osoka E.C., (2006). Caustic activation of local clays for palm oil bleaching. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 1 (4), 526-529.
- Oli S.C., Kamalu C.I.O., Obijiaku J.C., Opebıyı S.O., Oghome P., Nkwocha A.C., 2017. A Study on the Bleaching Properties of Locally Sourced Clay (Upkor Clay) For the Processing of Palm Oil. *International Journal of Modern Research in Engineering and Technology*, 2 (5), 14-29.
- Patterson H.B.W., 1992. *Bleaching and Purifying Fats and Oils ( Theory and Practice )*, AOCS Press, 242 p, Campaign, Illinois.
- Pohndorf R.S., Pinheiro C.P., Pinto L.A.A., 2016. Kinetic Study of Adsorption of Pigments and Oxidation Products in the Bleaching of Rice Bran Oil. *International Journal of Food Engineering*, 12 (3), 211-219
- Prasad, M.S., Reid K.S. and Murray H.H., 1991. Kaolin: Processing, properties and applications. *Applied Clay Sci.*, 6 (2), 87-119.
- Proctor A., Toro-Vazquez J.F., 1996. The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (12), 1627-1633.
- Qiu H., Lv L., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X., 2009. *Journal of Zhejiang University – Science A*, 10 (5), 716-724
- Reddy K.K., Subramanian R., Kawakatsu T., Nakajima M., 2001. Decolorization of vegetable oils by membrane processing, *European Food Research and Technology*, 213 (3), 212–218.
- Richardson L.L., 1978. Use of bleaching, clays, in processing edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55 (11), 777-780.
- Rivera O., Pavez O., Kao J.L., Nazer A., 2016. Metallurgical characterization of kaolin from Atacama, Chile. *REM – International Engineering Journal*, 69 (4), 473-478
- Rossi M., Gianazza M., Alamprese C., Stanga F., 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry*, 82 (2), 291-296.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 467 p, San Diego, USA.

- Sabah E., 2007. Decolorization of vegetable oils: chlorophyll-a adsorption by acid activated sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (1), 1-7.
- Sakiewicz, P., Nowosielski, R., Pilarczyk, W., Gołombek, K., Lutyński, M., 2011. Selected properties of the halloysite as a component of Geosynthetic Clay Liners (GCL). *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 48(2), 177-191
- Sampaio K.A., Ayala J.V., Silva S.M., Ceriani R., Verhe R.; Meirelles A.J.A., 2013. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in Palm Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 90 (2), 191-198.
- Sarier N., Güler Ç., 1989. The mechanism of  $\beta$ -carotene adsorption on activated montmorillonite. *JAOCs* 66 (7), 917-923.
- Schulze D.G., 2002. An Introduction to Soil Mineralogy. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*; Ed: Dixon J.B., Schulze D.G. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA, 1-36.
- Scrimgeour C., 2005. Chemistry of Fatty Acids. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Vol 1)*, Ed: Shahidi, F. John Wiley & Son, New York, USA, 565-576.
- Segers J.C., 1982. Superdegumming, A New Degumming Process and Its Effect on the Effluent Problems of Edible Oil Refining. *Fette Seifen Anstrichm*, 84 (1), 543-546.
- Shahidi F., Wanasundara P.K.J.P.D., Wanasundara U.N., 2007. Changes in Edible Fats and Oils during Processing. *Journal of Food Lipids*, 4 (3), 199-231
- Siew W.L., Tang T.S., Tan Y.A. 1994. Silica Refining of Palm Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (9), 1012-1016
- Sontag N.O.V., 1979. Composition and characteristics of individual fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products (Vol. 1)*, Ed: Swern D. Wiley Interscience Publication, Newyork, USA, 352-362
- Sposito G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press Inc., 277 p, New York, USA.
- Srasra E., Trabelsi-Ayedi M., 2000. Textural properties of acid activated glauconite. *Applied Clay Science* 17 (1-2), 71-84.
- Stanton J., 1996. Fat Substitutes. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products, Vol 3*, Ed: Hui Y.H. John Wiley & Son, New York, USA, 281-309.
- Subramanian R., Nabetani H., Nakajima M., Ichikawa S., Kimura T., Maekawa T., 2001. Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane. *JAOCs*, 78 (8), (2001), 803-807.
- Subramanian R., Nakajima M., Kawakatsu T., 1998. Processing of vegetable oils using polymeric composite membrabes. *Journal of Food Engineering*, 38 (1), 41-56.
- Subramanian R., Nakajima M., Kimura T., Maekawa T., 1998. Membrane process for premium quality expellerpressed vegetable oils. *Food Research International*, 31 (8), 587-593.
- Sullivan F.E., 1955. Some Further Data on Pressure System Centrifugal Refining. *JAOCs*, 32 (3), 121-123.
- Taylor, D.R., 2005. Bleaching. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Vol. 5)*, Ed: Shahidi, F. John Wiley & Son Inc., New York, USA, 285-340.

- Theng B.K.G., Wells N., 1995. Assessing the capacity of some New Zealand clays for decolourizing vegetable oil and butter. *Applied Clay Science*, 9 (5), 321-326
- Topallar H., 1998. Adsorption Isotherms of the Bleaching of Sunflower-Seed Oil. *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 143-148.
- Usman M.A., Oribayo O., Adebayo A.A., 2013. Bleaching of Palm Oil by Activated Local Bentonite and Kaolin Clay from Afashio, Edo-Nigeria. *Chemical and Process Engineering Research*, 10, 1-12
- Valenzuela Diaz F., Souza Santos P., 2001. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quim Nova*, 24 (3), 345-353.
- Wallqvist V., Claesson P.M., Swerin A., Gane P.A.C., 2008. Fluid transport in compacted porous talc blocks. *Fluid Dynamics and Materials Processing*, 4 (2), 85-98
- Watkins, B.A., Henning, B., Toborek, M., 1996. Dietary Fat and Health. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, Ed: Hui Y.H. John Wiley & Son Inc., New York, 215-280.
- Wiedermann L.H., 1981. Degumming, refining and bleaching soybean oil. *JAOCS*, 58 (3), 159-165.
- Wilson, M.J., 1987. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie & Son Limited, 308 p, New York, USA.
- Woumfo D., Kanga R., Figueras F., Njopwuou, D., 2007. Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. *Applied Clay Science*, 37 (1-2), 149-156.
- Wu Z., Li C., 2009. Kinetics and thermodynamics of  $\beta$ -carotene and chlorophyll adsorption onto acid-activated bentonite from Xinjiang in xylene solution. *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1-3), 582-587.
- Xu L., Diosady L.L., 2004. Degumming. *Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing*, Ed: Dunford N.T., Dunford H.B. AOCS Press, Illinois, 117-147.
- Yemişoğlu F., Gümüşkesen A.S., 2004. Yağların Renk Açma İşleminde Asitle Aktifleştirilmiş Ağartma Toprakları ve Sentetik Silikannın Kullanımı. *GIDA*, 29 (1), 27-32
- Zschau W., 2001. Bleaching of edible fats and oils - Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103 (8), 505-551.
- Zufarov, O., Schmidt, S., Sekretár, S., 2008. Degumming of rapeseed and sunflower oils. *Acta Chimica Slovaca*, 1 (1), 321-328

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'un Şişli ilçesinde doğdu. İlköğretimi ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında öğrenimine başladığı Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden, 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

