



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SEÇİLMİŞ DOĞAL, SENTEZLENMİŞ VE TİCARİ ADSORBAN  
MATERYALLERİN HAM YAĞ AĞARTMA KAPASİTELERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEZİ HAZIRLAYAN ÖĞRENCİ: ELİF YÜCETEPE**

**Tez Danışmanı**

**PROF. DR. EMİN YILMAZ**

**ÇANAKKALE – 2022**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SEÇİLMİŞ DOĞAL, SENTEZLENMİŞ VE TİCARİ ADSORBAN  
MATERYALLERİN HAM YAĞ AĞARTMA KAPASİTELERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZİ HAZIRLAYAN ÖĞRENCİ: ELİF YÜCETEPE

Tez Danışmanı

PROF. DR. EMİN YILMAZ

ÇANAKKALE – 2022



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Elif YÜCETEPE tarafından Prof. Dr. Emin YILMAZ yönetiminde hazırlanan ve ..../20.. tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Seçilmiş Doğal, Sentezlenmiş, Ticari Adsorban Materyallerin Ham Yağ Ağartma Kapasitelerinin Araştırılması**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Prof. Dr. İsim SOYİSMİ

(Danışman)

Doç. Dr. İsim SOYİSMİ

Dr. Öğr. Üyesi İsim SOYİSMİ

.....

.....

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : ..../20..

.....  
İSİM SOYİSMİ

Enstitü Müdürü

..../20..

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Elif YÜCETEPE

19/01/2022

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarımı esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Emin YILMAZ'a

Çalışma sũresince bilgisi ve yardımları ile yol gũsteren değerli hocam ArŐ. Gör. Selçuk OK'a,

Hayatımın her evresinde bana destek olan değerli annem Seniye YÜCETEPE ve rahmetli babam Mehmet Ali YÜCETEPE'ye sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Elif YÜCETEPE  
anakkale, Ocak 2022

## ÖZET

# SEÇİLMİŞ DOĞAL, SENTEZLENMİŞ VE TİCARİ ADSORBAN MATERYALLERİN HAM YAĞ AĞARTMA KAPASİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif YÜCETEPE

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emin YILMAZ

19/01/2022, 95

Bu tez çalışmasında bazı seçilmiş doğal, sentezlenmiş ve ticari adsorbanların ham ayçiçek yağını ağartma potansiyelleri araştırılmıştır. Seçilmiş doğal killer (halloysit, zeolit, bentonit, sepiyolit, kaolin, montmorillonit) ve aynı killerin asitle aktifleştirilmiş formları, sentetik adsorbanlar (moleküler sieve Å, magnesol XL, amberlite IR-400, amberlite IR 120, amberlite XAD-7, silika jel mavi, silika jel 60, dowex, kitin, aktif karbon) ve metal-organik çerçeveler (Ti-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Zn-MOF, Mg-MOF, HKUST-1-MOF, MIL-53-MOF) bu amaçla kullanılmıştır. Adsorbanlarla muamele işlemi ham yağın üzerine %3 oranında adsorban eklenmesi ve manyetik karıştırıcı üzerinde 280 rpm'de, oda sıcaklığında, 1 saat karıştırıldıktan sonra Whatman no. 40 filtre kâğıdından süzülmesiyle yapılmıştır. Muamele edilen yağların, kontrol örneğinin ve fabrikadan ağartılmış olarak temin edilen yağın, aletsel renk ölçümü, ağırlık kaybı (%), serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve özgül absorbans değerleri ölçülmüştür. Ham yağ ağartma işleminde amaç koyu rengi açmak olduğundan, kontrole kıyaslandığında doğal killer arasında zeolit örneğinin genel olarak daha etkili olduğu görülmüştür. Öte yandan en yüksek oranda yağ kaybı zeolitte en düşük ise montmorillonitte ölçülmüştür. Asit aktive killerde ise genel olarak en etkili kilin halloysit olduğu görülmüştür. En düşük ağırlık kaybı bentonitte, en yüksek ise sepiyolitte ölçülmüştür. Toplam renk değişimi değerleri ( $\Delta E$ ), her deneme grubunda önemli düzeydedir. Sentetik adsorban grubundan Dowex en iyi sonucu sağlarken, MOF grubundan Ti-MOF diğerlerinden daha iyi sonuç sağlamıştır. Sonuçlar, asitle aktifleştirme işleminin doğal

killerin adsorpsiyon yeteneğini arttırdığını ve yağ kaybını azalttığını göstermiştir. Özellikle halloysit kilinin potansiyelinin yüksek olduğu ve ileri araştırmalar yapılması gerektiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal kil, Asit aktivasyon, Yağ ağartma, Ağırlık kaybı, Renk, Verim





## ABSTRACT

# SEÇİLMİŞ DOĞAL, SENTEZLENMİŞ VE TİCARİ ADSORBAN MATERYALLERİN HAM YAĞ AĞARTMA KAPASİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif YÜCETEPE

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Food Engineering

Advisor: Prof. Dr. Emin YILMAZ

19/01/2022, 95

In this thesis study, the bleaching potentials of some selected natural, synthetic and commercial clays were researched for crude sunflower oil. Selected natural clays (halloysite, zeolite, bentonite, sepiolite, kaolin, montmorillonite), their acid activated forms, synthetic adsorbents (molecular sieve Å, magnesol XL, amberlite IR-400, amberlite IR 120, amberlite XAD-7, silica gel blue, silica gel 60, dowex, chitin, aktive carbon) and metal-organic frames (Ti-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Zn-MOF, Mg-MOF, HKUST-1-MOF, MIL-53-MOF) were utilized. Adsorbent treatment were completed by adding 3% clays into oil before stirring at 280 rpm on a magnetic stirrer at room temperature for 1 h, and filtering through Whatman no. 40 filter paper. Instrumental color, weight loss (%), free fatty acidity, peroxide number and specific extinctions of the treated oil samples, control sample, and factory bleached sample were measured. The aim of bleaching was generally enhancing the brightness of oils, and zeolite was shown to be very effective in comparison with control. On the other hand, the highest weight loss was with zeolite and the lowest was with montmorillonite treatment. Among the acid activated clays, halloysite was the most effective treatment. The lowest weight loss was with bentonite, and the highest was with sepiolite treatments. Total color difference ( $\Delta E$ ) was significant among all treatment groups. The Dowex was the best one among the synthetic adsorbents, and Ti-MOF was the best among the MOF group. Results indicated that acid activation was usually enhanced adsorption ability and reduced oil loss values of the tested clays. Especially halloysite clay was determined to have a significant potential, and further research was suggested.

**Keywords:** Natural clay, Acid activation, Oil bleaching, Weight loss, Color, Yield



# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii

## BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ	1
1.1. Yağların Fizikokimyasal Yapısı.....	3
1.1.1. Yağların Fiziksel Özellikleri .....	4
1.1.2. Yağların Kimyasal Özellikleri.....	5
1.2. Bitkisel Yağlar.....	7
1.3. Bitkisel Yağ Üretim Teknolojisi.....	8
1.3.1. Kabuk Ayırma ve Kavurma Ünitesi .....	9
1.3.2. Mekanik Presleme Ünitesi.....	9
1.3.3. Solvent Ekstraksiyonu İle Yağ Eldesi.....	10
1.4. Ham Yağın Rafinasyonu.....	11

1.4.1.	Nötralizasyon.....	12
1.4.2.	Ağartma (Bleaching).....	12
1.4.3.	Vinterizasyon.....	13
1.4.4.	Deodorizasyon.....	14
1.4.5.	Cilalama ve Filtrasyon.....	14
1.5.	Ağartma (Bleaching).....	15
1.5.1.	Ağartma Yöntemleri.....	16
1.5.2.	Ağartma İşleminin Etkileyen Faktörler.....	17
1.6.	Ağartma İşleminde Kullanılan Materyaller.....	18
1.7.	Doğal Killer Ve Genel Özellikleri.....	19
1.7.1.	Halloysit.....	20
1.7.2.	Zeolit.....	21
1.7.3.	Bentonit.....	23
1.7.4.	Sepiyolit.....	24
1.7.5.	Kaolin.....	26
1.7.6.	Montmorillonit.....	27
1.8.	Killerin Asit İle Aktivasyonu.....	28
1.9.	Sentetik Adsorbanlar.....	30
1.9.1.	Moleküler Sieve.....	30
1.9.2.	Magnesol XL.....	31
1.9.3.	Amberlite IRA-400.....	31
1.9.4.	Amberlite IR-120.....	32
1.9.5.	Amberlite XAD.....	32
1.9.6.	Slikajel.....	32
1.9.7.	Slikajel Mavi.....	33

1.9.8. Dowex.....	33
1.9.9. Kitin.....	34
1.9.10. Aktif Karbon.....	34
1.10. Metal Organic Frameworks (MOF).....	35

## İKİNCİ BÖLÜM

### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

38

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

44

3.1. Materyaller.....	44
3.2. Doğal Killerin Asit Aktivasyonu.....	46
3.3. Ham Yağın Farklı Adsorbanlar İle Muamelesi.....	46
3.4. Optimum Adsorban Muamelesi Koşullarının Belirlenmesi.....	47
3.5. Seçilen Adsorbanların Seçilen Parametrelerle Muamele Edilmesi .....	48
3.6. Adsorban Karışımı (Mix Adsorban) İle Ticari Ağartma Topraklarının Karşılaştırılması.....	48
3.7. Muamele Edilen Yağ Örneklerinde Yapılan Analizler.....	48
3.7.1. Ağırlık Kaybı.....	49
3.7.2. Aletsel Renk.....	49
3.7.3. Serbest Yağ Asitliği Analizi.....	50
3.7.4. Peroksit Sayısı Analizi.....	50
3.7.5. Özgül Absorbans Analizi.....	51
3.7.6. İstatistiksel Analizler.....	51

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM		52
ARAŞTIRMA BULGULARI		
4.1.	En İyi Sonuç Veren Başarılı Adsorbanların Seçimi.....	53
4.2.	Optimum Proses Parametre Seviyelerinin Seçimi.....	64
4.3.	Seçilen Adsorbanların Optimum Proses Parametre Seviyeleriyle Ticari Adsorbanların İle Karşılaştırılması.....	74
4.4.	Karışım Adsorban (Mix Adsorban) İle Ticari Adsorbanların Karşılaştırılması...	77
BEŞİNCİ BÖLÜM		80
SONUÇ ve ÖNERİLER		
KAYNAKÇA .....		82
ÖZGEÇMİŞ .....		I

## SİMGELER VE KISALTMALAR

%	Yüzde oranı
A	Absorbans
a*	Kırmızılık- Yeşillik değeri
$\Delta a^*$	Toplam kırmızılık – yeşillik farkı
A1	Amberlite IR-120
A4	Amberlite IR-400
A7	Amberlite XAD-7
AK	Aktif karbon
Al	Alüminyum
Al-M	Al-MOF
AOCS	Amerikan Kimyacıları Birliği
b*	Sarılık- Mavilik değeri
$\Delta b^*$	Toplam sarılık – mavilik farkı
BN	Bentonit
BN-AA	Asit aktive bentonit
$C_3H_5(OH)_3$	Gliserin (Gliserol)
Ca	Kalsiyum
Cl	Klor
Cr-M	Cr-MOF
Cu	Bakır
ÇŞB	T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı
dk	Dakika
$\Delta E$	Toplam renk farkı
DW	Dowex
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FDA	Gıda ve İlaç Kurumu
Fe	Demir
FFA	Serbest yağ asitliği
g	Gram
H <sup>+</sup>	Hidrojen iyonu
HCl	Hidroklorik asit

Hkust-M	Hkust-1-MOF
HS	Halloysit
HS-AA	Asit aktive halloysit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
IMA-Europe	Avrupa Endüstriyel Mineraller Derneği
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KA	Kaolin
KA-AA	Asit aktive kaolin
kcal	Kilokalori
Kg	Kilogram
KN	Kontrol
KOH	Potasyum hidroksit
KT	Kitin
L	Litre
L*	0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki aydınlık derecesi
ΔL	Toplam siyahlık- beyazlık farkı
M	Molarite
MEB	Millî Eğitim Bakanlığı
meq	Miliekivalent
mg	Miligram
Mg	Magnezyum
Mg-M	Mg-MOF
Mil-M	Mil-MOF
ml	Mililitre
MM	Montmorillonit
MM-AA	Asit aktive montmorillonit
mmHg	Milimetre civa
MMT	Milyon metrik ton
MOF	Metal Organik Çerçeve
MS	Moleküler sieve Å
MT	Metrik Ton
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü



MX	Magnesol XL
$\mu\text{m}$	Mikrometre
N	Normalite
NaOH	Sodyum Hidroksit
OH	Hidroksil grubu
Pa	Paskal
PA-E	Poliakrilik ester
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Pb	Kurşun
pH	Potansiyel Hidrojen
PID	Oransal-integral-türevsel denetleyici kontrol döngüsü yöntemi
PS	Peroksit Sayısı
RCOOH	Karboksilik asit
RM	Reichert Meissl Sayısı
rpm	Bir dakika içerisinde gerçekleştirilen devir sayısı
S6	Silika jel 60
Si	Silisyum
SJ	Silika jel mavi
SP	Sepiyolit
SP-AA	Asit aktive sepiyolit
SYA	Serbest Yağ Asitliği
TAT I	Ticari ağartma toprağı I
TAT II	Ticari ağartma toprağı II
TBA	Tiyobarbitürik asit
TGK	Türk Gıda Kodeksi
Ti-M	Ti-MOF
USDA	Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı
UV	Ultra Viyole-Morötesi Işınım
ZL	Zeolit
ZL-AA	Asit aktive zeolit
Zn-M	Zn-MOF
$\gamma$ -CD-M	$\gamma$ -CD-MOF

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Kontrol ve fabrika-ağartılmış örneklerin analitik değerleri	52
<b>Tablo 2</b>	Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	54
<b>Tablo 3</b>	Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri	55
<b>Tablo 4</b>	Asitle modifiye kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	58
<b>Tablo 5</b>	Asitle modifiye kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri	59
<b>Tablo 6</b>	Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	60
<b>Tablo 7</b>	Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri.	61
<b>Tablo 8</b>	Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örneklerinin fiziksel özellikleri	63
<b>Tablo 9</b>	Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örneklerinin kimyasal özellikleri	64
<b>Tablo 10</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%) değerleri	66
<b>Tablo 11</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg) değerleri	67

<b>Tablo 12</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Ağırlık Kaybı (%) değerleri	67
<b>Tablo 13</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk (L) değerleri	69
<b>Tablo 14</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk (a*) değerleri	70
<b>Tablo 15</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk (b*) değerleri	71
<b>Tablo 16</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk ( $\Delta E$ ) değerleri	72
<b>Tablo 17</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Özgül Absorbans (K232) değerleri	73
<b>Tablo 18</b>	Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Özgül Absorbans (K270) değerleri	74
<b>Tablo 19</b>	Ticari ağartma toprakları ve seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	75
<b>Tablo 20</b>	Ticari ağartma toprakları ve seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri	77
<b>Tablo 21</b>	Karışım adsorban, ticari ağartma toprağı-I ve ticari ağartma toprağı-II ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	78
<b>Tablo 22</b>	Karışım adsorban, ticari ağartma toprağı-I ve ticari ağartma toprağı-II ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Dünya ve Türkiye Yağlı Tohum Üretim Oranları (Yılmaz vd., 2021)	2
Şekil 2	Solvent ekstraksiyonunun akış diyagramı (Ionesu, 2017)	10
Şekil 3	Yağ rafinasyon prosesi akış diyagramı (M made-in-china, t.y.)	11
Şekil 4	Ağartma prosesi akış diyagramı (“What is the vegetable oil refining process?”, 2018)	13
Şekil 5	Kil yüzeyindeki aktif bölgelerin olası yerini temsil eden şematik bir diyagram (* yağdaki pigmentler ve istenmeyen adsorbatlar / bileşenlerdir) (Naik and Brooks, 2020)	19
Şekil 6	Halloysitlerin şematik gösterimi ve rulolanmış dış siloksan ve iç alüminol tabakalarından oluşan kimyasal yapısı (Kamal vd., 2020)	21
Şekil 7	Zeolitin şematik yapısı (Golomeova ve Zendelska, 2016)	23
Şekil 8	Bentonit kilinin yapısı (Masindi, 2015)	24
Şekil 9	Sepiyolit kristalinin şematik görünümü (Karataş, 2011)	25
Şekil 10	Kaolinin şematik yapısı (Keleş Güner ve Çağlar, 2020)	27
Şekil 11	Montmorillonitin şematik yapısı (Kaplaner, 2010)	28
Şekil 12	(a) MOF’ların bileşenleri, (b) 2 ve 3 boyutlu MOF’ların oluşumu (Çoban, 2016)	36
Şekil 13	Araştırmada kullanılan doğal kil adsorbanlar (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)	44

	Araştırmada kullanılan asitle modifiye edilmiş kil adsorbanlar (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)	44
<b>Şekil 14</b>		
	Araştırmada kullanılan sentetik adsorbanlar (1. Moleküler Sieve Å, 2. Magnesol XL, 3. Amberlite IR-400, 4. Amberlite IR 120, 5. Amberlite XAD-7, 6. Silika Jel Mavi, 7. Silika Jel 60, 8. Dowex, 9. Kitin, 10. Aktif karbon)	45
<b>Şekil 15</b>		
	Araştırmada kullanılan metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar (1. Ti-MOF, 2. $\gamma$ -CD-MOF, 3. Cr-MOF, 4. Al-MOF, 5. Zn-MOF, 6. Mg-MOF, 7. HKUST-1-MOF, 8. MIL-53-MOF)	45
<b>Şekil 16</b>		
	Araştırmada kullanılan Kontrol Grubu adsorbanlar (1. Ticari Ağartma Toprağı I-Amcol 930, 2. Ticari Ağartma Toprağı II-Pure-Flo Supreme B 81)	45
<b>Şekil 17</b>		
	Kontrol ve Fabrika-Ağartılmış ayıııek yağı örnekleri	53
<b>Şekil 18</b>		
	Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş ayıııek yağı örnekleri (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)	53
<b>Şekil 19</b>		
	Asitle aktive edilmiş kil adsorbanlar ile muamele edilmiş ayıııek yağı örnekleri (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)	57
<b>Şekil 20</b>		
	Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş ayıııek yağı örnekleri (1. Moleküler Sieve Å, 2. Magnesol XL, 3. Amberlite IR-400, 4. Amberlite IR 120, 5. Amberlite XAD-7, 6. Silika Jel Mavi, 7. Silika Jel 60, 8. Dowex, 9. Kitin, 10. Aktif karbon)	60
<b>Şekil 21</b>		
	Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayıııek yağı örnekleri (1. Ti-MOF, 2. $\gamma$ -CD-MOF, 3. Cr-MOF, 4.	62
<b>Şekil 22</b>		

Al-MOF, 5. Zn-MOF, 6. Mg-MOF, 7. HKUST-1-MOF, 8. MIL-53-MOF)

<b>Şekil 23</b>	Optimum proses parametre seviyelerinin seçimi çalışmalarının resimleri	65
<b>Şekil 24</b>	Ticari ağartma topraklarıyla muamele edilen Ayçiçek yağı örnekleri (1.Ticari ağartma toprağı-I, 2. Ticari ağartma toprağı-II)	75
<b>Şekil 25</b>	Karışım adsorban, TAT-I ve TAT-II ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Karışım adsorban- I, 2. Karışım adsorban- II, 3. TAT- I-1, 4. TAT- I-2, 5. TAT-II-1, 6. TAT- II-2)	78

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

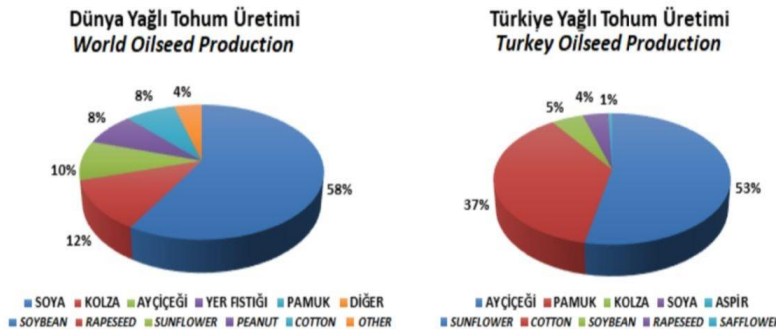
Beslenmemiz, üç makro besin (protein, karbonhidrat ve yağ) ve bilinmeyen sayıda çok mikro besinlerden (vitaminler, mineraller, antioksidanlar vb.) oluşmaktadır. İyi sağlığın devamı, kısmen bu bileşenlerin yeterli ve dengeli alınmasına bağlıdır (Gunstone, 2011). Sağlıklı yetişkin bir insanın günlük aktivitesi için 2500-3000 kaloriye gereksinimi olduğu ve bu kalorinin %30-35'inin yağlardan karşılanması gerektiği tavsiye edilmektedir (Yılmaz vd., 2021). Yağlar konsantre enerji kaynaklarıdır ve yaklaşık 9 kcal/g enerji sağlarlar (Lawson, 1995). Bu bilgilere istinaden kişi başına yılda yaklaşık 23 kg yağ tüketilmesi gerekmektedir. Ülkemizde ise yılda kişi başı yaklaşık tüketilen yağ miktarı 21 kg'dır (Yılmaz vd., 2021).

Bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağlar; enerji kaynağı olmalarının yanında, A, D, E ve K gibi vitaminleri içermeleri, bedenimiz için gerekli fakat sentezlenemeyen elzem yağ asitlerinin kaynağı olmaları, uzun süre tok tutarak acıkmayı geciktirmeleri, organları dış koşullardan korumaları, yemeklere lezzet ve tat vermeleri ile diyetlerde ayrı bir öneme sahiptir (Gül vd., 2016). Yağlar ayrıca önceleri aydınlatma için, ilaç olarak, dini törenlerde kozmetik olarak, silahlara ve mutfak eşyalarına uygulamak için kullanılmıştır (Gupta, 2017).

Süt ürünleri, et, kümes hayvanları, kabuklu yemişler, balık ve bitkisel yağlı tohumlar gibi gıdalarımızın çoğunda yağlar doğal olarak bulunur. Patates kızartması, salata sosu, sınırsız çeşit ekmek ve tatlılar gibi birçok favori yiyeceğin işlenmesinde çok önemlidirler. Süt ürünleri, margarin, atıştırmalıklar, önceden kızartılmış kümes hayvanları, fıstık ezmesi, kahve beyazlatıcılar, krakerler vb. gibi işlenmiş gıdalar önemli miktarda sıvı ve katı yağ içerir (Lawson, 1995). Dördü hayvansal kaynaklı ve geri kalanı bitkilerden elde edilen, arzu ve tüketimi olan 17 tane yağ genellikle ticari yağ olarak tanımlanmaktadır (Gunstone, 2011). Hayvansal yağ kaynakları; kara hayvanlarının iç yağları, deniz hayvanlarından elde edilen yağlar ve kara hayvanlarının sütünden elde edilen yağlar olmak üzere sınıflandırılırlar. Bitkisel yağlar ise, ya bitkilerin tohumlarından (pamuk, ayçiçeği, susam, kolza, palm çekirdeği, soya fasulyesi) ya da meyvelerinden (zeytin, badem, fındık, palm meyvesi) elde edilir. Bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu, bitkinin genetik çeşitliliği, yetiştirildiği mevsim, iklim şartları, toprak tipi gibi koşullara bağlı olarak değişmektedir (Karahasan, 2012).

Mevcut sıvı ve katı yağ üretiminin yaklaşık %14'ü oleo-kimya endüstrisi için başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır ve yaklaşık %6'sı hayvan yemi (ve dolayısıyla dolaylı olarak insan gıdası) olarak kullanılmaktadır. Geriye kalan %80'lik kısım ise sürülebilir yağ, kızartma yağı, salata yağları, yemeklik yağ vb. insan gıdaları için kullanılır (Gunstone, 2011).

Dünya ve Türkiye yağlı tohum üretim oranları (Şekil 1) incelendiğinde ülkemiz yağlı tohum ihtiyacının %53'ünü ayçiçeği tarımından karşılarken, dünya da %58'lik bir oranla soya tarımından karşılmaktadır (Yılmaz vd., 2021).



Şekil 1 Dünya ve Türkiye Yağlı Tohum Üretim Oranları (Yılmaz vd., 2021)

USDA 2021/2022 Ekim ayı verilerine göre; dünyada bitkisel yağ (Hindistan cevizi, pamuk, zeytin, palm, palm çekirdeği, fıstık, kolza, soya, ayçiçek) üretiminde 76,52 MMT ile palm yağı birinci sırada yer alırken 3,28 MMT ile zeytinyağı üretimi sonuncu olmuştur (USDA, 2021).

Türkiye, yaklaşık 100 toplam tesisi ile tüm yağlı tohumlar için çok büyük bir kırma (8 MMT) ve rafinaj (4 MMT) kapasitesine sahiptir. Ancak, Karadeniz Bölgesi'nde tohum ihraç eden ülkelerin artan kırma kapasitesi ve ayçiçeği tohumu ve ürünlerine ihracat vergilerinin uygulanması pandemi öncesi ticaret modellerini de etkilemiştir (Karabina, 2021).

Türkiye çoğunlukla Karadeniz bölgesi ülkelerinden yurt içi kullanım, rafinasyon ve komşu ülkelere geri ihracat için ayçiçeği yağı ithal etmeye devam etmektedir. Ayrıca soya fasulyesi ithal etmekte ve soya yağı ihraç etmek için yurt içinde kırmaktadır. 2021/22



sezonunda toplam bitkisel yağ üretim tahmini, çoğunlukla pamuk tohumu yağından olmak üzere yaklaşık %3 artarak 1.651 MMT'ye ulaşmıştır (Karabina, 2021).

Yeni Koronavirüs (Covid-19) salgını, dünya ülkelerini, yurtiçi gıda güvenliğini sağlamak amacıyla temel tarımsal ürünlerde ihracat kısıtlamalarına yöneltmiş olması ham madde ithalatında sorunlara yol açmıştır. Romanya ve Rusya, Covid-19 salgının başından beri ayçiçeği ihracat vergilerini artırarak (tarife), ürünün yurtdışı satışını engellemek yoluna giderek, hammadde birim fiyatlarını arttırmışlardır. Türkiye, dış piyasada yaşanan bu gelişmelerden etkilenmemek ve iç talebe yetecek düzeyde yağlık ayçiçeği tohumuna erişim için 2020 yılında pandeminin başlangıcından bu yana belirli dönemlerde ayçiçeği tohumu ithalatında gümrük vergisini sıfırlamış, ham Ayçiçek yağı ithalatında da vergiyi %3'e düşürerek erken tedbir alma yolunu seçmiştir. Böylelikle, dış piyasada yaşanan olumsuzlukların iç piyasa fiyatlarını etkilemeyerek piyasa fiyatının dengede tutulmasını hedeflemiştir (Gündüz, 2021).

Ayçiçek yağı Türkiye'de en çok tüketilen ve en popüler yemeklik yağdır. Talep, nüfus artışına paralel olarak son on yılda istikrarlı bir şekilde artmıştır. Ancak, COVID-19 salgını nedeniyle son iki yılda tüketim artmamıştır. 16 ay boyunca değişen sokağa çıkma yasağı dönemlerinde turizm sayılarının düşmesi ve restoranların zorunlu olarak kapanması tüketimi etkilemiştir. COVID-19 sonrası günlük hayatta normalleşme olduğu varsayıldığında, 2021/22 sezonunda toplam yurt içi ayçiçek yağı tüketiminin 1,18 MMT'ye ulaşması beklenmektedir (Karabina, 2021).

Zeytinyağı Türkiye'nin getirisi en yüksek yağdır. Piyasa fiyatı, Türkiye'de en çok tüketilen bitkisel yağ olan ayçiçek yağından yaklaşık 4-5 kat daha yüksektir. Yıllar içinde zeytinyağının iç tüketimi artmıştır. 2012/22 sezonunda tüketimin, daha iyi üretim ve Suriye'den yapılan ithalatla birlikte 220.000 MT'ye çıkması beklenmektedir (Karabina, 2021).

### **1.1. Yağların Fizikokimyasal Yapısı**

İnsanların beslenmesinde önemli bir yere sahip olan yağlar; bitkisel ve hayvansal hücreler ile mikroorganizmalar tarafından özellikle bazı maya ve küf türlerince sentezlenmektedir (Başoğlu, 2006).

Yağların tamamına yakını, üç değerlikli bir alkol olan gliserin ( $C_3H_5(OH)_3$ ) ile farklı özelliklerdeki yağ asitlerinin (R-COOH) esterleşmesinden meydana gelmektedir. Bu esterleşme sonucunda trigliserid (triacilgliserol, triester) molekülleri oluşmaktadır. Esterleşme, bir baz ile bir asidin verdiği nötrleşmeye benzese de esasında nötrleşme ile hiçbir bağlantısı yoktur. Çünkü esterleşme sonucu oluşan suyun yapısındaki oksijen atomu alkolden değil yağ asidinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde doğrudan doğruya gerçekleşen esterleşmeler iki yönlü olup bir denge etkileşmesidir (Demircioğlu, 2012).

Yağın yapısının %98'lik kısmını trigliseridler, %2'lik kısmını ise monogliseridler ve digliseridler, fosfolipitler, steroller, serbest yağ asitleri, yağda çözünen (A, D, E, K) vitaminler ve diğer maddeler oluşturmaktadır (Aslan, 2018).

### 1.1.1. Yağların Fiziksel Özellikleri

Saf yağlar tatsız, kokusuz ve renksizdir. Renkli olmalarına neden olan yağlara karışan pigmentlerdir (Keser, 2020). Bu pigmentler bitkisel yağlarda alfa ve beta karoten, klorofil, ksantofil, gossipol ve antosiyanindir. Hayvansal yağlarda rastlanan pigmentlerin ise daha çok hayvanın yediği yemlerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Ayrıca ham yağların renklerinin sadece içerdiği doğal renk maddelerinden kaynaklanmadığı, bunlara ek olarak hammadde ve yağda oluşan bozunma tepkimelerine bağlı olarak pigmentli hammaddelerden meydana geldiği bulunmuştur (Kayıkçı, 1989). Bitkisel sıvı yağların özgül ağırlıkları 0,91-0,93 arasında değişmektedir. Oksidasyonun artması dansiteyi arttırmaktadır (Keser, 2020).

Düz ve uzun zincirli asitleri içeren yağların erime noktası yüksektir. Çünkü bu yağların kristal yapısı kuvvetlidir ve kristaller arası bağları koparmak için daha fazla ısı gerekir. Yağlardaki yağ asitlerinin karbon sayısı arttıkça erime noktası yükselirken çift bağ sayısı arttıkça erime noktası düşmektedir. Bu durum çift bağlı yağ asitlerinin düz zincir yapıyı bozarak kristal oluşturmayı zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır. Yani doymamış yağ asitlerinin çoğunlukta bulunduğu yağlar sıvı, doymuş yağ asitlerinin çoğunlukta bulunduğu yağlar ise katıdır. Yağ asitlerinin *cis* veya *trans* oluşu erime noktasını etkilemektedir. Doymamış yağ asitleri genellikle doğal olarak *cis* formunda bulunurken işlem görmüş yağlarda ise *trans* formunda bulunmaktadır. *Trans* formu molekülün düz zincir yapısını *cis* formuna göre daha çok koruduğundan *trans* izomerin erime noktası daha

yüksektir. Doymunluk dereceleri ve karbon sayıları aynı olan yağlardan biri oda sıcaklığında sıvı, diğeri katı olabilmektedir. Bu durumda sıvı olanlarda *cis*, katı olanlarda ise *trans* izomeri çoğunluktadır (MEB, 2011).

Yağlarda kristal miktarı; yağ asidinin zincir uzunluğuna, doymunluk derecesine, doymamış yağlarda çift bağdaki atomların dizilişine, yağdaki diğeri maddelerin cins ve miktarına göre değişmektedir. Uzun zincirli yağ asitleri daha kuvvetli kristal yapı oluşturmaktadır. Çift bağ sayısı arttıkça düz zincir yapı bozulduğundan kristal yapı zayıflamaktadır. Katılaştırma işlemi sonunda karıştırılarak hızlı bir şekilde soğutulan yağlar, küçük ve düzgün kristal yapıdayken yavaş soğutulan yağlarda ise kristal yapı büyük ve homojen dağılımlı olmadığından kumlu bir yapıya sahip olmaktadır (MEB, 2011).

Yağın yaklaşık %10'unu oluşturan gliserol; nem çekici, renksiz, kıvamlı bir sıvı olup suda çözünürken yağların aksine organik çözücülerin büyük bir kısmında çözünmez (MEB, 2011). Genel olarak suda çözünmeyen fakat eter, benzen, kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilir değişik yapıları bileşikler yağ adı altında toplanmaktadır (Karaca ve Aytacı, 2007).

Doğal olarak elde edilen doymuş ve doymamış yağ asitleri UV ve görülebilir alandaki ışınları absorbe etmemektedir (MEB, 2011).

### **1.1.2. Yağların Kimyasal Özellikleri**

Yağ asitleri, karbon sayısı çift olan monokarboksilli alifatik (düz zincirli) organik asitlerdir (Babacan, 2020). Gliserol üç OH grubu içeren bir tri alkoldür. Kapalı formülü  $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$ 'tür (MEB, 2011). Yapılarında bir molekül yağ asidi bulunan gliseridlere monogliserid, iki yağ asidi olanlara digliserid, üç molekül yağ asidi bulunanlara ise trigliserid denmektedir (Abak, 2016).

Yalnızca C, H ve O'dan meydana gelen, azot içermeyen ve kalori veren besinlerin başında gelen yağlarda, doymamış yağ asitleri zincir yapısında bir veya daha çok sayıda çift bağ (-C=C-) ile karakterize edilir (Abak, 2016; Demircioğlu, 2012). Kimyada alkan grubunda yer alan doymuş yağ asitlerinde ise karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bir kovalent bağdan meydana gelmektedir (Demircioğlu, 2012).

Yağlar, yüksek basınç altında suyla veya normal basınç altında asitlerle kaynatılarak ya da lipaz gibi belirli enzimlerin katalitik etkisiyle hidrolize olurlar; gliserol ve yağ asitlerine parçalanırlar. Kuvvetli bazlarla kaynatılırlarsa, sabunlar ve gliserine ayrılırlar (Küçükersan, 2019).

Yağlar yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında yapıları parçalanır ve parçalanma ürünü olarak acı keskin kokuya sahip mavi bir duman ortaya çıkar. Bu parçalanma ürünü olan uçucu gazların gözle görülür şekilde belirli bir hızla dışarı salındığı en düşük sıcaklık derecesi dumanlanma noktası olarak isimlendirilir (Keser, 2020).

Yağlardaki bazı analitik kriterler aşağıda açıklandığı gibidir.

**İyot Sayısı:** Yağın yapısındaki yağ asidinin doymamışlık düzeyini göstermektedir. Doymamışlık arttıkça iyot sayısı artar. 100 g yağ tarafından bağlanan iyodun gram olarak miktarıdır (Velioglu, 2019).

**Sabunlaşma sayısı:** Yağın molekül ağırlığının göstergesidir. Yağın molekül ağırlığı arttıkça gerekli KOH miktarı azalır. 1 g yağı sabunlaştırmak için gereken KOH'ın mg miktarı olarak tanımlanır (Velioglu, 2019).

**Asit sayısı:** Yağın yapısındaki serbest yağ asidi miktarının (hidrolizle yağ asiti yapıdan ayrılır) göstergesidir. 1 g yağdaki serbest yağ asidini nötrlemek için gereken mg KOH miktarıdır. Bu sayı yağda bulunan serbest yağ asitlerinden ileri gelen acılaştırmanın tayininde kullanılır (Velioglu, 2019).

**Peroksit sayısı:** Yağın oksidasyon düzeyinin göstergesidir. 1 kg yağın bağladığı hidrojen peroksit oksijeni miktarıdır (meq olarak) (Velioglu, 2019).

**TBA sayısı:** Oksidasyon sonucu oluşan aldehit, keton, alkol vb. karbonilli bileşik düzeyini gösterir. Spektrofotometre ile belirlenir (Velioglu, 2019).

**Polenske sayısı:** 5 g yağda su buharıyla uçan ve suda çözünmeyen yağ asitlerinin alkali cinsinde MI olarak ifadesidir. Bu sayı kaprilik ve kaprik yağ asitleri hakkında bilgi verir. İnek süt yağında bu değer 1.2- 2.4'tür. Diğer hayvansal ve bitkisel yağlarda 1 veya altında değer gösterir (Özkan Şenel, 2019).

Reichert-Meissl -uçucu yağ asidi- sayısı: 5 gram yağdan sabunlaştırma, asitleştirme ve buharla damıtma yöntemleri ile elde edilen uçucu yağ asidini nötralize etmek için gereken 0.1 N KOH'in ml düzeyidir (Velioğlu, 2019). RM sayısı, bütirik asit (C4:0) ve kaproik asit (C6:0) gibi yalnızca süt yağında bulunan kısa zincirli yağ asitlerini tespit etme prensibine dayanır. RM sayısı sade yağ benzeri ghee örneklerinde 28-35 aralığında iken bitkisel yağlarda en fazla 7 olarak ölçülmektedir (Kılıç Altun vd., 2017).

Asetil sayısı: 1 g asetilleşmiş yağın sabunlaştırılması ile oluşan asetik asidin bağlanması için gereken KOH'in mg cinsinden miktarına "asetil sayısı" denilmektedir (Velioğlu, 2019).

## **1.2. Bitkisel Yağlar**

Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği'ne göre bitkisel yağ; sadece bitkisel kaynaklardan elde edilen, temel olarak yağ asitleri gliseridlerinden oluşan, doğal yapısı gereği az miktarda fosfatidler gibi diğer lipidleri, sabunlaşmayan bileşenleri ve serbest yağ asitlerini içerebilen yağlar olarak tanımlanmaktadır (TGK, 2017).

Hayvansal yağların insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen doymuş yağ asitlerini yüksek oranda barındırmaları, ayrıca üretimlerinin maliyetli ve kısıtlı olması sebebiyle dünyada toplam yağ üretiminin önemli bir kısmı bitkisel kaynaklardan elde edilmektedir (Gül vd., 2016). FAO (Food and Agriculture Organization) kaynaklarına göre dünya üzerinde iyileştirme çalışmalarıyla beraber rekoltesi gün geçtikçe artan yaklaşık 57 çeşit yağlık tohumun üretimi yapılmaktadır. Bu yağlık tohumların en çok bilinen ve işlenenleri soya, palm, kolza, ayçiçeği, yerfıstığı, pamuk çiğidi, mısır, susam, keten ve Hindistan cevizidir (Abak, 2016).

FAO tarafından yapılan hesaplamalara göre; Dünya'da yıllık kişi başı bitkisel yağ tüketim ortalaması 19.1 kg'dır. Gelişmiş ülkelerde bu oran 26 kg iken gelişmekte olan ülkelerde 17.5 kg'dır. Türkiye'de yıllık kişi başı bitkisel yağ tüketim ortalaması 30 kg olarak hesaplanmıştır (Karakaş, 2020).

Yüksek bitkisel yağ tüketimine katkıda bulunan önemli faktörlerden biri de gıda sektöründen gelen talebin artmasıdır (Grand View Research, 2020). Bitkisel yağ pazarının, tüm dünyada 2019 – 2024 döneminde %3,25’lik yıllık büyüme oranı ile yukarı doğru artacağı tahmin edilmektedir (Bose vd., 2021).

### **1.3. Bitkisel Yağ Üretim Teknolojisi**

Yağlı tohumlardan yağ eldesine başlamadan önce tohumlar bazı ön işlemlerden geçirilir. Yağlı tohumlara uygulanan ilk işlem temizlemedir. Yağlı tohumların içinde bulunabilecek safsızlıklar (taş, kum, metal parçalar ve bitki kalıntıları gibi yabancı maddeler); ağırlık (pnömatik-havalı sistemler), irilik (elekler) ya da manyetiklik (mıknatıs sistemleri) gibi özelliklerinden yararlanılarak uzaklaştırılmaktadır (ÇŞB, 2020).

Ayrıca yağlı tohumlar içinde irilik yönünden aynı fakat şekil farklılığı olan yabancı maddeleri eleklerle ayırma olanağı olmayan durumlarda triyörler kullanılmaktadır (Başoğlu, 2006).

Pamuk tohumu üzerinde yapısal olarak birbirinden bariz şekilde ayrılan iki farklı çeşit lif bulunur. Bunlardan tekstilde iplik yapımında kullanılanı literatürde kısaca pamuk olarak ifade edilen uzun liflerdir. Kısa lifler ise genellikle Hav veya Lint olarak isimlendirilir. Kısa liflerin pamuk tohumu üzerinden kesilerek uzaklaştırılmasına Linter veya Linterleme denilir. Pamuk tohumu çırçırılama işlemiyle liflerinden ayrılıp üzerinde lintleri (hav) ihtiva eder şekilde yağ fabrikasına gelen tek tohumdur (Cengiz, 2020).

Bu aşamadan sonra işlenecek yağlı tohumun cinsine bağlı olarak ilave fiziksel işlemler uygulanabilmektedir. Örneğin soya tohumları kırılmaya elverişli olmayacak düzeyde nem içermektedir, dolayısıyla bu tohumlar için ön kurutma işlemi uygulanmaktadır. Pamuk tohumlarında ise proses için çok düşük nem seviyelerinde olduğundan ön nemlendirme işlemi uygulanmaktadır. Temizlenip işlenmeye hazır hale gelen yağlı tohumlar silolarda depolanmaktadır. Bitkisel sıvı yağ üretimi 4 temel aşamadan oluşmaktadır (ÇŞB, 2020).

### 1.3.1. Kabuk Ayırma ve Kavurma Ünitesi

Yağlı tohumlardan kabukların ayrılmaması halinde ne kadar iyi presleme uygulanırsa uygulansın kabuğun emdiği yağı geri alma imkânı yoktur. Ekstraksiyon yöntemiyle yağ elde edilecekse şayet kabuklar ayrılmazsa kabuktaki mumsu maddeler, renk maddeleri ve aroma maddeleri yağa geçerek yağın kalitesinin düşmesine neden olur (Başoğlu, 2006).

Tohum içindeki badem kısmı ile kabuğunun ayrılması işleminin gerçekleşmesi için ilk olarak tohumdaki nem oranının %7'nin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için tohumlar sıcak hava ile temas ettirilerek kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kurutmadan çıkan tohum tamburlar içine alınır. Tambur içinde hem dönme etkisi hem de metal bir yüzeye çarpma etkisi ile kabuk kırılır ve badem ile kabuk kısımları birbirinden ayrılır. Ayrılan kabuklar aspirasyon etkisi ile ortamdan çekilir ve kapalı taşıyıcı bantlar üzerinde depolama alanına taşınır. Yağlı tohumlarda yağ zerreciklerini hücre dışına alabilmek için bademin mümkün olduğu kadar küçük parçalara inceltilmesi, ezilmesi gerekmektedir. Bu amaçla dişli valsler kullanılmaktadır. Yağlı tohum ve meyvelerde hücre içindeki mikroskobik hatta ultra mikroskobik yapılar içindeki yağ moleküllerini hücre dışına alabilmek ve akıcı hale getirebilmek için ister pres yöntemiyle ister ekstraksiyon yöntemiyle yağ elde edilsin muhakkak ezilmiş, parçalanmış tohumların ısıtılmak suretiyle kavrulması gerekir (Başoğlu, 2006). Kavurma işlemi kırılmış tohumların kavurma tavalarda 180-200 °C'de buhar uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Buhar, tohumlara direkt olarak temas etmemekte, tava ceplerine yönlendirilmektedir. Dolayısıyla kavurma esnasında tohumların kendi sıcaklığı 80-90 °C civarında olmaktadır (ÇŞB, 2020).

### 1.3.2. Mekanik Presleme Ünitesi

Mekanik presleme işlemi; katı-sıvı faz ayırma yöntemi olarak tanımlanabilir. Genellikle yağ oranı %20'den daha düşük olan yağlı tohumların işlenmesinde mekanik presleme metodu kullanılabilir. Mekanik presleme işlemi sonucu tohum içindeki yağın yaklaşık %50-60'ı alınırken işlem sonunda ana ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak yağı alınmış küspe elde edilmektedir. Preslerden elde edilen yağlı küspe keki %18 civarında yağ barındırmaktadır (Topçu, 2020). Mekanik presleme işleminde çalışma

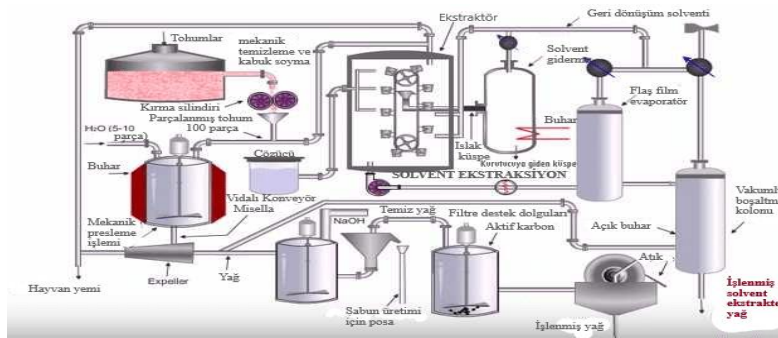
prensiplerine göre Kesikli çalışan presler (Açık ve Kapalı presler), Sürekli Çalışan Presler (Anderson ve Rose Downs Presleri) kullanılabilir (Başoğlu, 2006).

Yağlı kek küspe kırıcı makinalardan geçirilerek ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Diğer taraftan ham yağ nem ve tortulardan temizlenmesi için yağ kurutucudan geçirilerek filtrelere gönderilir, elek ve filtrelere geçerek tortusundan arındırılan ham yağ tanklarda depolanmaktadır (Topçu, 2020).

### 1.3.3. Solvent Ekstraksiyonu İle Yağ Eldesi

Solventle ekstraksiyonun temeli: Yağın içinde çözündüğü bir organik solvent ile yağlı tohumu muamele edip yağın solvente geçmesini sağlamaktır. Daha sonra solvent süzülerek ayrılıp, uçurulur ve geriye ham yağ kalır (Başoğlu, 2006).

Ekstraksiyon ünitesi öncesi kırılan küspe, hekzan ve buhar ile distile edilerek kalan yağın alınmasını sağlayan ekstraktöre alınır. Elde edilen karışımın katı kısmı çökelip ayrılarak küspe silosuna, misella (50/50 hekzan-yağ karışımı) olarak adlandırılan sıvı kısım ise misella tankına alınır. Ardından 3 aşamalı distilatör tanklarına alınan misella, burada 100-120 °C sıcaklıkta ve vakum altında hekzan ve ham yağ olarak ayrılır. Bu yöntemle yağ elde etme, özellikle yağ miktarı düşük olan soya ve çiyit gibi tohumlarda daha önemlidir. Soyada çözücü ekstraksiyon ile %12,1 pamukta %11,5 daha fazla yağ verim artışı sağlanabilmektedir. Sistem kapalı devre çalıştığından hekzan geri dönüşümlü olarak tekrar kullanılır. Burada elde edilen ham yağ ise ilk aşamadaki mekanik presten elde edilen ham yağ ile karıştırılarak ham yağ tankında depolanır. Pres işlemi ile ayrılan ilk yağ ile katı kısımdan hekzan ile ayrılan yağ birleştirilerek rafinasyona gönderilir (ÇŞB, 2020). Şekil 2'de solvent ekstraksiyonunun akış diyagramı yer almaktadır.



Şekil 2 Solvent ekstraksiyonunun akış diyagramı (Ionesu, 2017).



## 1.4. Ham Yağın Rafinasyonu

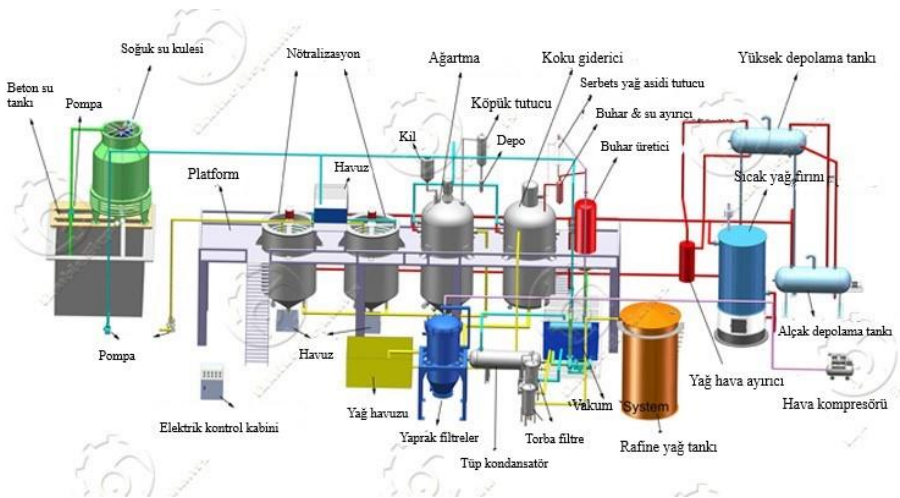
Rafinasyon, hidroliz ve oksidasyon gibi bozunma reaksiyonu ürünleri başta olmak üzere yağlardan istenmeyen tüm bileşenlerin uzaklaştırıldığı veya tolere edilebilir limite indirildiği işlemler ağıdır (Parasız vd., 2021).

Bitkisel ve hayvansal yağlar segmentinin rafine edilmesinin 2020'den 2027'ye kadar %5,6'lık en hızlı yıllık birleşik büyüme oranını kaydetmesi beklenmektedir (Grand View Research, 2020).

Ham yağlar ne kadar özenli ve temiz elde edilirse edilsin muhakkak rafine edilmelidir. Çünkü tüketici açık renkli, kokusuz, serbest yağ asidi barındırmayan ve berrak yağ satın almak ister (Saraç, 2011).

Rafine edilmeden tüketilen tek yağ, iyi kalitede üretilmiş, asidi ve peroksit değeri düşük, zeytinlerden elde edilen zeytinyağıdır. Asitliği 3'ün üzerinde olan zeytinyağları da rafine edilmektedir ancak süt yağlarından tereyağına rafinasyon prosesi uygulanmaz. Bunların dışında kalan bütün bitkisel ve hayvansal yağlar rafine edilmektedir. Bilhassa hidrojenasyonla katı hale getirilecek yağların rafinasyon işlemi çok dikkatli yapılmaktadır (Başoğlu, 2006).

Ham yağlar genellikle arzu edilmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için fiziksel veya kimyasal metotlarla rafine edilir. Rafinasyon işleminin birçok aşaması vardır. Bu aşamalar müsilaj giderme, nötralizasyon, renk açma ve koku gidermedir (Yıldırım vd., 2019). Şekil 3'te yağ rafinasyon prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3 Yağ rafinasyon prosesi akış diyagramı (M made-in-china, t.y.)

### 1.4.1 Nötralizasyon

Rafinasyonun ilk aşamaları müsilaj (tohumun doğal yapısından gelen ve ham yağda bulunan zamksı yapı) giderme ve nötralizasyon işlemidir. Bu aşamada yağ ısı değiştiricilerden geçirilerek 85-90 °C'ye ısıtılır. Isıtılan yağa fosforik asit ve su-kostik çözeltisi ilave edilir. Kimyasallarla muamele edilen yağ seperatörden geçirilir ve burada ağır faz olarak ayrılan soapstock ürünü (sabun hammaddesi) ayrı bir şekilde depolanır (ÇŞB, 2020).

Serbest yağ asidinin asitliği, karboksil grubunun  $H^+$ 'ndan gelir. Stearik asidin fonksiyonel grubunun bu  $H^+$ 'u, sabun ve su üretmek için kostik sodanın (NaOH) OH- grubu ile reaksiyona girer (Tinytech, t.y.).

Seperatörden çıkan yağa sıcak su dozajı yapılarak yağ tekrar seperatörden geçirilir. Nötr hale gelen yağ içindeki kalıntılardan tamamen arınmış olur (ÇŞB, 2020).

Bazı fosfolipitler, oksitlenmiş ürünler, metal iyonlar, renk pigmentleri (örneğin gossipol), çözünmeyen safsızlıklar gibi gliserid olmayan materyaller de nötralizasyon ile uzaklaştırılmaktadır (Tinytech, t.y.).

### 1.4.2. Ağartma (Bleaching)

Kimyasal rafinasyonun ağartma (bleaching) basamağındaki amaç, ham yağın doğal olarak içerdiği kabuklardan yağa geçen ve tohumun işlenmesi sırasında oluşan renk maddelerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu maddeler yağın yapısında bulunan doğal renk maddeleri ( $\alpha$ ,  $\beta$  karoten, ksantofil, klorofil vb.) olabildikleri gibi oksidatif tepkimeler sonucu da oluşabilirler. Yağın renk veren maddeler koloidal halde bulduklarından adsorbsiyonla alınırlar (Türetkan, 2012). Bu işlem için sanayide “ağartma toprağı” ismiyle bilinen adsorbant maddeler kullanılır (Başoğlu, 2006). Ayrıca sülfürik ya da hidroklorik asitle işlenmiş topraklar, aktif karbon, bentonit ve montmorillonit killeri gibi çeşitli adsorbant maddeler de kullanılmaktadır. Ağartma ajanı yağın %0,2 – 2'si arasında konulur. Adsorbsiyon sırasında renk bileşenleri yanında, kalan sabun, Fe, Cu, Pb gibi ağır metal iyonları ve her türlü okside olmuş madde ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) da



#### **1.4.4. Deodorizasyon**

Deodorizasyon (koku alma), rafine yağ kalitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve genellikle tüm yemeklik yağ rafinasyon metodunun kalbi olarak kabul edilmektedir (Tinytech, t.y.).

Deodorizasyon kısaca yağın tat ve kokusunu bozan bazı uçucu maddelerin, su buharı ile yağdan ayrılmasıdır. Bu işlem için; kurutma ve gazları uçurma, ısıtma, koku alma, soğutma, boşaltma işlemleri uygulanır. Yağlarda deodorizasyon işlemi sürekli ve kesikli olarak yapılır. Ülkemizde daha çok kesikli yöntem uygulanmaktadır. Kokusu giderilecek yağ kazana alınır. Kazana alttan buhar verilerek sıcaklık, 3-5 mm'lik vakumda 180 °C'ye çıkarılır. Buhar kazana alttan verildiği için aynı zamanda yağ da karıştırılmış olur. Bu sırada yağda istenmeyen koku maddeleri buharla birlikte uzaklaştırılmış olur. Kokusu giderilmiş yağ yüksek vakum altında 100 °C'ye soğutulur. Daha sonra da plakalı soğutuculara gönderilerek sıcaklık 30-50 °C'ye soğutulur. Bu arada oksidasyonu önlemek amacıyla 1 kg yağa 50 mg sitrik asit çözeltisi eklenmelidir (Özgün, 2011).

#### **1.4.5. Cilalama veya Filtrasyon**

Uygulanan sıcaklığın durumuna bağlı olarak, deodorizasyon ve fiziksel rafinasyonda karbon tortuları birikir. Ön işlem görmüş yağ depolama tankları iz miktarda ağartma toprağı ile bulaşmış olur. Deodorizasyonda kullanılan sitrik asidin bir kısmı yağda çözünmeyerek kalır. Bu nedenle cilalama filtresi deodorizasyon hattı ve yemeklik yağ depolama tankı arasına yerleştirilir. Bu iş için piyasadan uygun filtreler seçilir. Orta filtre normal kullanımlarda 30 µm'lik parçacıkları, işlenen yağlarda 10 µm'lik parçacıkları tutabilme kapasitesinde olması gerekir. Parlatma filtresi denilen bu filtreler yağa berrak ve kristal bir görünüm kazandırır (Başoğlu, 2006).

## 1.5. Ağartma (Bleaching) Teknolojisi

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri ve kendilerine özgü pigment veren lipokromlardan kaynaklanmaktadır (Atalan, 2018). Yağlı tohumların ekstraksiyonu esnasında renk maddelerinin ham yağa önemli düzeyde geçmesinden dolayı ham yağ koyu kırmızımsı ve kahverengi renklerde olmaktadır (Özsisli ve Serin, 2011).

Yağların renginin koyu olmasının nedenleri:

- Uygun olmayan sıcaklık, nem ve oksijenli ortamda depolanmış yağlı tohumlarda meydana gelebilecek yanma ve bozunmalar,
- Yağ işleme sırasında tohumun yüksek sıcaklıkta ve uzun süre kavrulması,
- Yağın kısmen okside olması,
- Sabunlaşmayan maddelerin oksidasyon ile (gama tokoferol) gibi yağa kahverengine benzer bir renk vermesi,
- Yağlarda bulunan tabii renk maddeleri (Başoğlu, 2006).

Bitkisel yağların rengi hem kimyasal hem de fiziksel yöntemlerle giderilir. Kimyasal ağartmanın altında yatan ilke, hidrojen peroksit gibi maddeler kullanarak oksidasyon yoluyla pigmentleri yok etmektir. Oksitleyici ajan pigmente saldıracak kadar güçlüyse, insan tüketimine yönelik yağlarda oldukça istenmeyen bir durum olan trigliseridin en azından bir kısmını da oksitlemesi muhtemeldir. Isıl işlem aynı amaca hizmet eder ve pigmentlerin ve trigliseritlerin termal olarak tahrip olmasına neden olur. Ayrıca, ağartılmamış yağların yüksek bir sıcaklığa ısıtılması renklerinin pekiştirilmesine neden olabilir. Örneğin, klorofil bazen ağartmadan önce ısı ile stabilize olur ve daha sonra uzaklaştırılması çok zordur. Bazı bozunma ürünleri içeren yağlarda da benzer zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle kimyasal yöntemler, özellikle yemeklik yağlar için şu anda yaygın olarak kullanılmamaktadır (Siddiqui, 1968).

Genellikle adsorpsiyonlu ağartma olarak adlandırılan fiziksel ağartma yöntemi, yağda çözünmüş veya koloidal olarak dağılmış adsorban ve adsorbat arasındaki spesifik afiniteye bağlı bir yüzey olgusudur (Siddiqui, 1968).

Ağartma teknolojisinin amacı; ham yağın doğal olarak içerdiği, kabuklardan yağa geçen ve tohumun yağa işlenmesi sırasında oluşan renk maddelerinin yağdan uzaklaştırılmasıdır (ÇŞB, 2020).

Bu amaçla kimyasal rafinasyonda nötralizasyonu takiben renk açma (ağartma) işlemi uygulanır (Özsisli ve Serin, 2011). Ayrıca, yağda kalan fosfolipidler, iz metaller, sabun kalıntıları da renk açma işlemi sırasında yağdan uzaklaştırılmaktadır (Ablay vd., 2020). Renk açma işlemi 85-100 °C sıcaklıkta, 50-100 mmHg vakum altında, %0,5–2 kil kullanılarak, 20 – 30 dk süre ile gerçekleştirilmektedir (Ablay vd., 2020; Seçilmiş vd., 2021).

Renk açma işleminin teorisi, yağların adsorpsiyon esasına göre ağartma toprakları ile renklerinin açılmasında, işlemin durgun sıcaklıkta oluşması kaydı ile bağlı olduğu ilkeler Freundlich Eşitliği ile açıklanmaktadır (Özsisli ve Serin, 2011).

$$X/M=(x/m=K.c^n) \quad (1.1)$$

Eşitlikte; X: Adsorbe edilen renk maddelerinin miktarı

M: Adsorbant miktarı

C: Adsorbe edilmeyen renk maddelerinin miktarı

K, n: Adsorbanta ait sabitler (Özsisli ve Serin, 2011).

### 1.5.1. Ağartma Yöntemleri

Renk açma işlemi kesikli yöntem ve sürekli yöntem olmak üzere genelde iki şekilde gerçekleştirilir. En eski ağartma metodu olan ve hala birçok işletmede uygulanan kesikli yöntemdir. Hangi sistem kullanılırsa kullanılsın, yağların ağartılmasında uygulanan işlemler başlıca 5 başlık altında toplanabilir. Bunlar, sırasıyla:

1. Deaerasyon (55 °C'de)
2. Isıtma (vakum altında: 15-20 Torr ve 80-115 °C)
3. Yağın toprakla karıştırılması (vakum altında)
4. Yağın soğutulması ve vakumun kırılması

5. Filtreden geçirerek yağın topraktan ayrılmasıdır.
6. Sürekli sistemde bazen 3 no'lu işlem 1 ve 2 no'lu işlemlerden önce uygulanır (Kola ve Duran, 2016).

Filtrasyonda basınçlı filtreler kullanılabileceği gibi Niagara filtreler de kullanılabilir. Niagara filtreler vakum uygulaması ile yağ süzme özelliğine sahiptir. Titreşimle filtre yüzeyindeki toprak temizlenerek daha uzun süre çalışma sağlanır (Başoğlu, 2006).

### **1.5.2. Ağartma İşleminin Etkileyen Faktörler**

Yağların ağartılmasında göz önüne alınması gereken başlıca faktörler:

**Etkili Toprak Miktarı ve Tipi:** Aktive killer Nötral kilden 2-5 kat etkilidir fakat pahalı olup, asitliği artırma riski mevcuttur (Kola ve Duran, 2016).

**Vakumun Etkisi:** Tat stabilitesi artar ve oksidasyon tehlikesi bertaraf edilir. Daha geniş sıcaklık aralıklarında işlem yürütülebilir. Çünkü ağartma toprağı düşük sıcaklıklarda dehidrate olabilir, ayrıca 150 °C'ye kadar oksidasyon tehlikesi olmadan çıkılabilir (Kola ve Duran, 2016).

**Karıştırmanın Etkisi:** Toprak ve yağın yeterli temasını sağlayacak düzeyde olmalıdır (Kola ve Duran, 2016).

**Toprakta Kalan Yağ Miktarı:** Kullanılan toprağa, miktarına ve filtrede kalan yağın inert gazla üflenmesine bağlıdır. Toprak ağırlığının % 18-55'i kadar yağ toprakta kalır (Kola ve Duran, 2016).

**Toprağın Parçacık Büyüklüğü:** Parçacık küçüldükçe birim miktardaki toprağın yüzey alanı dolayısıyla etkinliği artar ama buna karşılık filtrasyon süresi uzar ve toprakta kalan yağ miktarı artar (Kola ve Duran, 2016).

**Sıcaklık:** Sentetik silika ve ağartma toprağı gibi maddelerle ağartma işlemi yapılırken, bu maddeler nispeten düşük sıcaklıklarda (70 °C) yağ ile bulamaç haline getirilir. Sıcaklık arttıkça yağın viskozitesi azalacağından ağartma işleminin etkinliği artmaktadır. Optimum ağartma sıcaklığı yağ çeşidine ve kullanılacak ağartma sistemine bağlı olarak değişmektedir. Ancak maksimum 110 °C olmalıdır (Tekin, 2018).

Süre: Adsorbsiyon olayı teorik olarak anlık bir olaydır. Renk maddelerinin adsorbe olması ilk birkaç dakika boyunca çok hızlı gerçekleşir. Ancak daha sonra adsorbsiyon yavaşlamaktadır. Safsızlıkların giderilmesi için belirli bir süre gerekmektedir. Genellikle temas süresi, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 15 – 20 dakikadır. Ağartma işleminin optimum süreden daha uzun süre devam ettirilmesi, genel olarak uygulanan bir hatadır (Tekin, 2018).

Nem: İyi bir adsorbsiyon ve ağartma işlemi için bir miktar nem bulunması önemlidir. Ağartma toprakları kullanılmadan önce tam kurudur ve aktif değillerdir. Adsorbsiyon yapan maddeler normal olarak % 10 – 18 düzeyinde nem içerirler ve içerdikleri nem montmorillonit tabakaları ayrı tutabilmek için yapısal destek görevi yapmaktadır (Tekin, 2018). Ağartmada kullanılacak toprağın bir miktar nem içermesi ve sıcak yağla karşılaştığı zaman dehidrate olması etkili bir ağartma için gereklidir. Yağa katılmadan dehidrate edilmiş toprakların ağartma etkisi çok az olur (Kola ve Duran, 2016).

Filtrasyon: Safsızlıkları tutabilecek seçiciliğe sahip bir adsorban madde eklendikten sonra bu maddenin yağdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü adsorban madde istenmeyen reaksiyonlar ve renk gelişiminde katalizör görevi yapabilir (Tekin 2018). Bu nedenle ağartma işlemi tamamlandıktan sonra ham yağa filtrasyon işlemi uygulanır. Filtrelemenin amacı, kullanılmış kimyasalları uzaklaştırmaktır. Kil, Plaka Tipi Konvansiyonel Filtre Preslerde veya Dikey Basınçlı Yaprak Filtrelerde süzülür. Temiz ağartılmış yağ, sonraki işlemler için ağartılmış yağ tanklarında saklanır (Tinytech, t.y.).

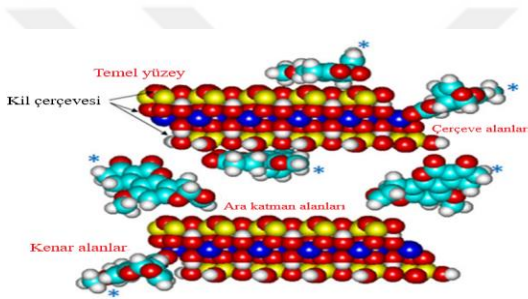
## **1.6. Ağartma İşleminde Kullanılan Materyaller**

Ağartma işleminde en önemli nokta ağartma yapmak istenilen yağın özelliklerine uygun ağartma toprağı seçmektir. Doğru ağartma toprağı ile en düşük maliyette ağartma yapmak firmalar için birinci amaçtır. Bahsedilen maliyet hesabında ağartma toprağının fiyatının ucuz olmasının yanında, toprağın yağ tutma oranının az olması, toprağın düşük miktarda kullanımda bile yüksek renk açma kapasitesinin olması, kullanılan toprağın filtreyi geç tıkaması, yağın serbest asit asitliğini artırmaması vb. parametrelerin de hesaba katılması gerekmektedir (Söylemez, 2015).



Ağartma killeri, yüzeyi kuru, aktifleştirilmiş, yıkanmış ve son ürün, 1-100 mikron parçacık boyutunda ve % 10-20 arasında bir nem içeriğine sahip olup toz halindedir (Özsisli ve Serin, 2011).

Kil yüzeyleri ile pigmentler ve kontaminantlar arasındaki etkileşimleri teşvik eden aktif bölgeler; kil sistemindeki izomorfik yer değiştirme bölgelerini, hidrofobik bölgeleri, kırık kenar bölgelerini, hidroksil yüzeyleri, nötr siloksan yüzeyi, ara katmanlardaki metal katyonları (katyon değiştiriciler) ve değiştirilebilir katyonları çevreleyen su moleküllerini içermektedir (Naik ve Brooks, 2020). Kil yüzeyindeki aktif bölgelerin olası yerini temsil eden şematik bir diyagram Şekil 5'te yer almaktadır.



Şekil 5 Kil yüzeyindeki aktif bölgelerin olası yerini temsil eden şematik bir diyagram

(\* yağdaki pigmentler ve istenmeyen adsorbatlar / bileşenlerdir) (Naik ve Brooks, 2020)

Yağ koyu renkli değilse ağartma topraklarının %0,15-0,3 oranında kullanılmaları yeterlidir. Fakat pamuk ve palm yağı gibi koyu renkli yağlarda bu oran %3'e çıkabilir (Tekin, 2018).

Yemelik yağlar, ağartma kili pazarına 2019'da %81,2'lik pay ile hâkim olmuştur. Bu oran, yüksek yağlı tohum mahsulü verimi ve teknolojik gelişmeler nedeniyle artan bitkisel yağ üretimine bağlanabilir (Grand View Research, 2020).

Ağartma işlemlerinde doğal killer, asit aktive killer ve sentetik adsorbanlar kullanılmaktadır.

### 1.7. Doğal Killer ve Genel Özellikleri

Kil, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde daima sert kalan bir mineraldir. Kil mineralleri esasen silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlardır (Abak, 2016).

Doğal ağartma killeri yüksek pH ve düşük aktiviteleri nedeniyle renk maddelerinde oluşan oksidatif tepkimeleri katalize etmezler. Bu nedenle doğal toprakların kullanıldığı ağartma işlemleri atmosferik ortamlarda gerçekleştirilebilir (Abak, 2016).

Doğal killer, yağdaki kırmızı rengi azaltmak için iyidir, ancak yağdan klorofil, sabun ve eser kirliliklerin giderilmesinde etkili değildir (Gupta, 2017).

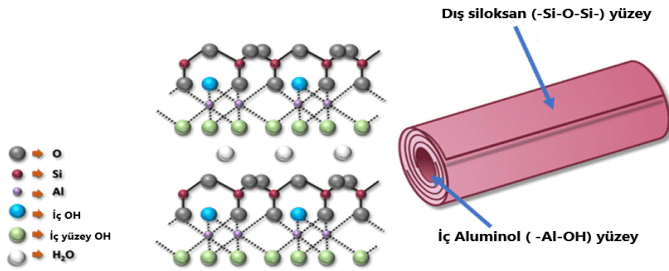
### 1.7.1. Halloysit

Başlangıçta kaolinitten daha yüksek oranda su ile ilişkili olması nedeniyle ayırt edilen halloysit ilk olarak 1826'da P. Berthier tarafından ayrı bir mineral olarak tanımlanmıştır (Churchman, 1975).

Serpentin-kaolin grubunda yer alan halloysit, iki katmanlı tabakalardan oluşan bir kil mineralidir. Silika tetrahedronlarının tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Kalınlığı 0,7 nm olan çok sayıdaki birim katmanın üst üste yığılmasıyla kaolinit parçacıkları, bu parçacıkların rastgele bir araya toplanmasıyla da kaolinit minerali ortaya çıkmıştır. Tetrahedron tabakasını  $Si_4O_{10}$ , oktahedron tabakasını ise  $Al_4O_4(OH)_8$  şeklinde yazdığımızda kaolinit mineralinin kimyasal formülü,  $Si_4Al_4(OH)_8$  şeklinde olur. Kaolinit tabakaları arasına su moleküllerinin girmesiyle kimyasal formülü  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$  şeklinde yazılabilen ve tabaka kalınlığı 1,0 nm olan halloysit minerali oluşmuştur. Ancak tabakalar arasında bulunan su, zayıf bağlarla tutulduğundan suyun uzaklaştırılmasıyla susuz halloysit elde edilir ve tabaka kalınlığı uzaklığı 0,7 nm 'ye düşer (Eser, 2010). Şekil 6'da halloysitin kimyasal yapısının şematik görseli yer almaktadır.

Halloysitin bulunduğu yer bakımından, Yeni Zelanda, Japonya, Güney Kore ve ABD'de büyük yataklar bulunurken Türkiye'nin de aralarında bulunduğu Fransa, Çin, Fas ve Filipinler'de daha küçük yataklar bulunur. Dünyadaki en büyük rezerve sahip Yeni Zelanda'daki halloysit kili evrenin en beyaz kili olarak kabul edilmektedir. Türkiye'de Kuzey Anadolu'da, özellikle Çanakkale ve Balıkesir'de halloysit yatakları bulunmakta ve senede 5 bin ton halloysit çıkarılarak büyük bölümü ihraç edilmektedir. Türkiye'deki halloysitin yüksek saflıkta olması nedeniyle işlem görmemiş olması, dünyadaki diğer

rezervlerden elde edilen halloysite göre üstün özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır (Eser, 2010).



Şekil 6 Halloysitlerin şematik gösterimi ve rulolanmış dış siloksan ve iç alüminol tabakalarından oluşan kimyasal yapısı (Kamal vd., 2020).

### 1.7.2. Zeolit

"Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd., 2012). Zeolitler değişik boyutlarda ve yapılarda gözenek ve kanallara sahip kristal formda; sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi 1A ve 2A grup elementlerinin hidrate alümina silikatlarıdır (Duman, 2020). Zeolit kristal kafes formu tetrahedraldır. Merkezde bir silisyum veya alüminyum atomu, 4 oksijen atomu ise köşelere yerleşmiştir. Kafes yapı, katyonlar ve su molekülleriyle dolan boşluklar ve kanallar içerir. Boşluk miktarı toplam hacmin %20- 50'si kadardır. Doğal Zeolitler, kuru ağırlıklarınının %30'una kadar çeşitli gazları (örneğin amonyak ve azot) adsorplayabilirken, ağırlık olarak %70'inden daha fazla su ve %90'ına kadar bazı hidrokarbonları adsorplayabilirler (Duman, 2020). Şekil 7'de zeolitin şematik yapısına yer verilmiştir.

Zeolitlerin adsorbanlık özelliği kurutma sonucu mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin buralarda tutulması şeklindedir. Genellikle 350–400 °C de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük

olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elekte denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının %30'u kadar gaz veya sıvıyı absorplayabilirler (Tok, 2009).

Zeolitler; adsorpsiyon, iyon değişimi yapabilmeye gösterdikleri yüksek seçicilik, tortul zeolitlerde açık renkli olma, silis içeriği, asit ortama dayanımları, moleküler elek, hafiflik, düşük maliyetlerinin olması, kristallerin gözenek yapısı gibi birçok nedenden dolayı sanayide kullanılmaktadır. Genel olarak adsorban, katalizör ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır (Çiftçi, 2020).

Dünyada 1756'dan bu yana bilinen zeolitlerin ülkemizdeki varlığı 1971 yılında belirlenmiştir (Köktürk, 1995). Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir kısmını oluşturan mineraller analsim, gabazit, klinoptilolit, erionit, ferionit, höylandit, mordenit, filipsittir (Tok, 2009). Ülkemizdeki zeolit oluşumları klinoptilolit, höylandit ve analsim minerallerinden oluşmaktadır. Diğer zeolit mineralleri ile daha az karşılaşılmıştır (Köktürk, 1995).

Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının az olmasından ötürü, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitler istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır (Tok, 2009). Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha düşük fiyatlı olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar. İyon değiştirme, adsorbsiyon, dehidratasyon özelliği ile silis içeriği zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleridir (Köktürk, 1995).

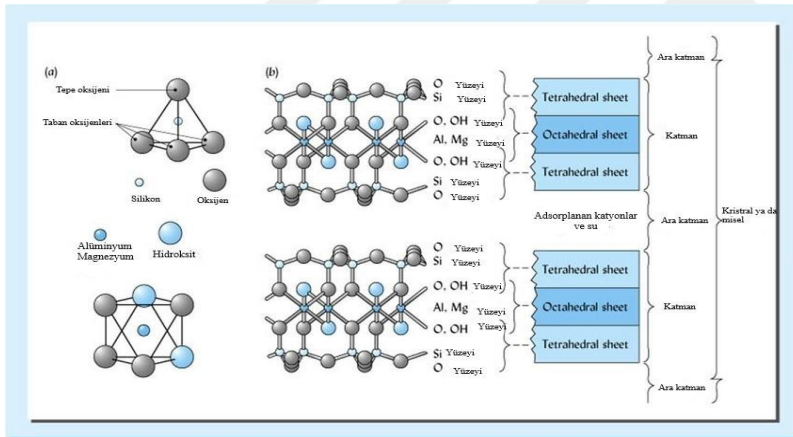
Son yıllarda ise doğal zeolitlerin kullanım alanları endüstriyel kullanımda giderek artmıştır. Doğal zeolitlerin kullanımı, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlarda olmak üzere çok geniştir. Yapay zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilmeye adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin birçok endüstriyel alanda kullanılmalarına neden olmuştur (Tok, 2009).



değiştirme kapasitesi, viskozite, plastiklik indeksi, şişme kapasitesi, taneleri bağlama özelliği ve ağartma yeteneği ürünün kullanım alanlarını belirlemektedir. Bu nedenle bentonit; sondaj çamuru katkı maddesinde, döküm kumu bağlayıcısı ve pelet yapımında, gıda sanayinde ağartma işlemlerinde, ilaç, kâğıt ve plastik sanayinde katkı maddesi olarak, petrol rafinasyonunda, hayvan yemi katkısı ve kedi altlığı gibi çok değişik alanlarda kullanılmaktadır (Yücel ve Gül, 2018).

Yüksek kation değişim kapasitesi ve genişleyen tabaka özellikleri olmasına karşın, kalıcı yüksek gözeneklilik ve yüzey alanının olmaması smektit killerin uygulama sırasındaki en önemli obstrüksiyonlarıdır. Kullanılmadan önce yapılan modifikasyonlar yapısal ve dokusal özelliklerde iyileştirmelere neden olarak uygulama etkinliklerini artırmaktadır (Balci, 2018).

Ülkemizde yağların ağartılmasına uygun bentonit yatakları Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerinde bulunur (Chimeddorj, 2007).



Şekil 8 Bentonit kilinin yapısı (Masindi, 2015)

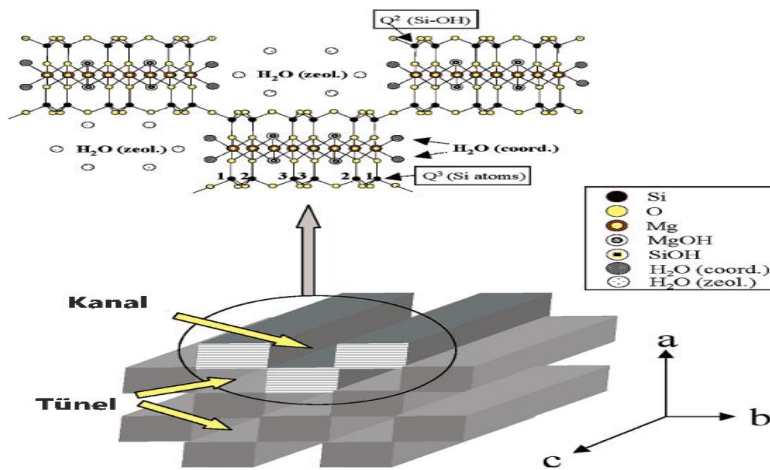
#### 1.7.4. Sepiyolit

Sepiyolit, eski adıyla Meerschaum (deniz köpüğü), geniş bir yüzey alanına sahip şişme olmayan, hafif, gözenekli bir kildir. Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca “mürekkep balığı” anlamındaki kelimelerden türetilmiştir (“MTA”, t.y.).

Kimyasal olarak sepiyolit, ideal formülü  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  olan hidratlı bir magnezyum silikattır. Diğer killerin aksine, katmanlı bir fillosilikat değildir ve sepiyolit parçacıklarının iğne benzeri bir morfolojisi vardır. Yapısı, paralel kanallarla ayrılmış talk tipi levhaların beş nokta düzeni (dördü köşeleri ve beşincisi kare veya dikdörtgenin merkezini kaplayacak şekilde yerleştirilmiş beş nesneden oluşan bir düzenleme) olarak tanımlanabilir. Bu zincir benzeri yapı, diğer killer gibi plaka benzeri parçacıklar yerine iğne benzeri parçacıklar üretir (“IMA Europe”, t.y.). Sepiyolit kristalinin şematik yapısı Şekil 9’da yer almaktadır.

Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sedimanter tabakalar halinde çökelen, kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri ve pembe renkli olabilmektedir. (Sabah ve Çelik, 1999). Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin neredeyse tamamı İspanya tarafından gerçekleştirilmektedir (Saka vd., 2018).

Sepiyolitin uygun ağartma kapasitesi, yüksek yüzey alanına, sorpsiyon özelliğine ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin varlığına atfedilmektedir. Yüksek yüzey alanı, iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar; sepiyolitin adsorpsiyon ve/veya absorpsiyon proseslerine dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Bu özellikler, ısıl ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değişebilir özelliklerdir (Sabah vd., 2005).



Şekil 9 Sepiyolit kristalinin şematik görünümü (Karataş, 2011).

### 1.7.5. Kaolin

Kaolin adı, bu malzemenin yüzyıllar önce seramik için çıkarıldığı Çin'in Jauchau Fu yakınlarındaki bir tepenin adı olan yüksek sırt anlamına gelen Çince "Kauling" teriminden türetilmiştir (Prasad vd., 1991).

Granit kayalardan elde edilen, genellikle feldspatların bozulması sonucu oluşan kaolinler; değişen oranlarda, feldspat, mika, kuvars, demir ve titan oksitlerle diğer kil minerallerini içerirler (Malayoğlu ve Akar, 1995; Parlayıcı ve Altun, 2017). Ana bileşen olan kaolinit, yaklaşık  $2\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  bileşimine sahip sulu bir alüminyum silikattir. Yapısal olarak kaolinit, alümina oktahedral levhalardan ve dönüşümlü olarak istiflenmiş silika tetrahedral levhalardan oluşur ve  $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$  teorik formüle sahiptir ve teorik bileşim %46,54  $\text{SiO}_2$ , 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ 'dur (Prasad vd., 1991). Şekil 10'da kaolinin şematik yapısı gösterilmiştir.

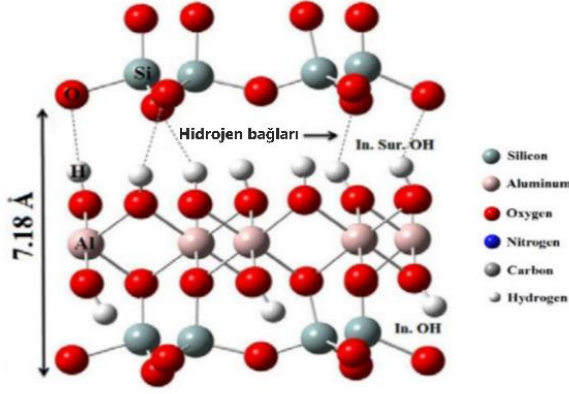
Kaolin yumuşaktır ve aşındırıcı değildir ve düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Kaolin, en çok yönlü endüstriyel malzemelerden biridir. Nispeten geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inerttir, rengi beyazdır (Prasad vd., 1991).

Kaolinler kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirler gibi alüminli, silisli, demirli, kaolin şeklinde mineralojik yapılarına, yağlı, sert, döküm, yumuşak, plastik kaolin, refrakter kaolini şeklinde fiziksel spesifikasyonlarına göre de sınıflandırılabilirler. Kaolinin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması, en çok işlenen ve işlendiği alanda ana girdi oluşturmasına göre; seramik, dolgu (kâğıt, plastik, tekstil, boya, cam) ve diğer sanayii dallarında (çimento, ilaç, kozmetik, deri, yağ) kullanılan kaolinler şeklinde yapılabilir. Kaolin çeşitli yapı ve özelliklerde olmasının en büyük nedeni oluşum esnasındaki ana kayaların farklılığı ve taşıma-yıkama olaylarındaki değişkenliklerdir (Malayoğlu ve Akar 1995).

MTA'nın belirlemelerine göre, Bilecik/Söğüt, Balıkesir/Sındırgı, İvrindi, Ayvalık, Gönen, Giresun/Bulancak, Çanakkale/Çan, Bursa/Kemalpaşa, Eskişehir/Mihalıççık, Niğde/Aksaray, İstanbul/Arnavutköy, Rize/Ardeşen, Fındıklı, Kütahya/Altıntaş, Gevrekseydi, Emet, Simav, Uşak/Karaçayır, Kayseri/Felahiye, Konya/Sağlık, Ordu/Ulubey, Nevşehir/ Avanos, Trabzon/Araklı, Arsin' da bulunan toplam görünür ve muhtemel



rezervimiz 100.245.000 ton olup, aynı yerlerdeki bugünkü şartlarla işletilebilir rezervimiz ise 36.020.000 tondur (Çiftçi, 2020).



Şekil 10 Kaolinin şematik yapısı (Keleş Güner ve Çağlar, 2020)

### 1.7.6. Montmorillonit

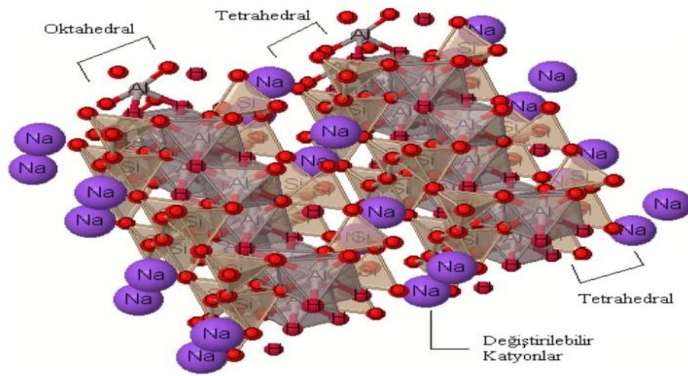
Montmorillonit kili, 1874 yılında Fransa'nın Montmorillon şehri yakınlarında çıkarılmaya başlanmasından beri bu isimle anılır. Smektit kil ailesinin bir üyesidir (Malayoğlu ve Akar, 1995). Montmorillonit  $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$  ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik-prizmatik, ortalama yoğunluğu  $2.35 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı  $549.07 \text{ g/mol}$  olan, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli, smektit grubu bir kil olup 1.5-2 sertlikte çok ince toz halindedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir (Bektaş, 2009).

Montmorillonit mineralleri üç tabakalı bir yapı gösterirler ve bu onların tipik özelliğidir (Malayoğlu ve Akar, 1995). İki dörtyüzlü (tetrahedral) silisyum tabakası arasına sekizyüzlü (oktahedral) alüminyum tabakasının bağlanması sonucu oluşur. Tabakaları arasına ve yüzeyine dışarıdan gelen molekülleri bağlayabilen yani katyon değiştirme kapasitelerine sahip mineral bir kildir. Her kilin kendine has bir katyon değiştirme kapasitesi değeri vardır. Montmorillonitin bu değeri 70-130 meq/100 g arasında değişir. Katyon değiştirme kapasitesinin çoğu (%80) tabakalar arasındaki katyon değişmesinden kaynaklanırken daha az kısmı (%20) tabakaların uç kısımlarındaki katyon değişmelerinden

ortaya çıkar (Kolancılar, 2013). Şekil 11’de montmorillonit kilinin şematik yapısı yer almaktadır.

Montmorillonit kili, geniş yüzey alanı, yüksek kation değişim kapasitesi, düşük maliyeti ve kolay kabarma gibi özellikleri sebebiyle en çok tercih edilen kil özelliği gösterir (Yazıcı Karabulut vd., 2019).

Endüstride montmorillonit minerali çok kullanılmaktadır. Bu durum yüksek adsorpsiyon ve plastisite kabiliyetine sahip olmaları, taneciklerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emme yetenekleri, koloidal yapı göstermeleri, boyutlarının küçük, yüzey alanlarının büyük olmaları ve suda oldukça iyi şişebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Farklı endüstri kollarında kullanılan birçok ticari ürünün bileşiminde bulunurlar. Kil ve topraklarda, montmorillonit varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik, arıtma ve daha birçok sahada yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bektaş, 2009).



Şekil 11 Montmorillonitin şematik yapısı (Kaplaner, 2010)

## 1.8. Killerin Asit İle Aktivasyonu

İşlenmemiş ağartma killeri, çeşitli adsorpsiyon özelliklerine sahiptir ve bitkisel yağın ağartılması sırasında hafif katalitik etki gösterirler. Bu nedenle, yüksek gözenekliliğe, geniş yüzey alanına, aktif bölgelere ve istenen aralıkta gözenek çaplarının varlığına sahip killer aranır, çünkü bu özellikler yağ kirleticilerin/pigmentlerin adsorpsiyonu ve katalizi üzerinde en fazla etkiye sahiptir. Aktive edilmiş killer kimyasal olarak değiştirilmiş veya tadil edilmiş

kil mineralleri olduğu için doğal killer olmadığı anlaşılmalıdır. Kili asit ile aktive etme işlemi ilk olarak kalsiyum montmorillonit kili ve HCl gibi bir mineral asit ile geliştirilmiştir (Naik ve Brooks, 2020).

Killerin asitle aktifleştirilmesi; kilin kristal yapısında Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Bunun sonucu olarak da kilin yapısı bozulmadan yüzey alanı artar, porozitesi gelişir ve kimyasal aktivitesi artar. Kısaca asit ile aktifleştirme, kil mineralinin var olan özelliklerinin mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılması işlemidir. Aktive edilen killerin, aktif özellikleri, yani reaksiyonu hızlandırmaları veya renkleri gidermeleri, oktahedral katyonların hemen hemen yarısının kilin kristal kafesinden uzaklaştırıldığı an yüksek düzeye ulaşır (Çinku, 2011).

Montmorillonitin asitle aktifleştirilmesi prosesinde; kütlece %25-30'luk kil su karışımına mineral asitler eklenerek sırasıyla kaynatma, süzme, kurutma ve öğütme işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan mineral asitler genellikle sülfürik asit ve hidroklorik asit olup asit konsantrasyonun kütlece %45'den büyük olması ile daha aktif grupların elde edildiği bilinmektedir (Gürpınar, 2011). Sülfürik asit çözeltileri ile aktive edilen topraklar, ağartma işlemi sırasında yağda sülfürik asit esterleri oluşumuna neden olduğundan ve yağdan uzaklaştırılmaları çok zor olan bu maddelerin yağın tat ve kokusunu ileri derecede bozduğundan kullanılmazlar (Saygın ve Kayahan, 1984).

Aktivasyon sonucunda, kil kimyasal ve yapısal değişikliklere uğrar. Killer, asit ile işlem gördüğünde oktahedral tabakadan Al, Mg ve Fe katyonları, H<sup>+</sup> iyonu ile yer değiştirirken diğer taraftan değiştirilebilir katyonlar ile H<sup>+</sup> iyonu arasında da yer değişim meydana gelir. Fakat silikat gruplarında bir değişiklik meydana gelmez. Bu sayede, yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapı genişlemiş üç boyutlu killer elde edilir. Ancak katyon değiştirme kapasitesi düşer (Kolancılar, 2013).

Oktahedral katmanın parçalanma hızı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre ile artarken aynı zamanda oktahedral katmanın Mg içeriğinin çoğalmasıyla da artar. Kil katmanları arasındaki boşlukta ve yüzeyinde, protonların ve koordinatif olarak doymamış katyonik merkezlerin bulunması, kile Bronsted ve Lewis asitliği kazandırır. Killerde katalitik aktivite, Bronsted veya Lewis asit bölgeleri ile sağlanmaktadır (Hatipoğlu, 2018). Asit merkezlerinin sayısına ve gücüne bağlı olarak yüzey asitliğindeki artış kil mineralinin katalitik özelliğini pozitif yönde etkiler. Organik reaksiyonların çeşidine göre farklı yüzey

asitliğine sahip killer tercih edilmektedir. Bu yüzden asit merkezlerinin gücüne, sayısına ve tabiatına dayanarak, özel reaksiyonlar için gerekli olan yüzey asitliğe sahip, asitle işlem görmüş killeri geliştirmek önemlidir. Asit aktifleşmiş killerin, katalitik aktivite indeksi 40 olup, yüzey alanı da 300 m<sup>2</sup> /g olur (Kolancılar, 2013).

Bentonitlerin asit ile aktivasyonu yaş ve kuru olmak üzere iki yolla yapılmaktadır. Yaş yöntem gereğince belli miktarda asit içeren sulu çözelti içerisinde belirli miktarda bentonit ilavesiyle elde edilen süspansiyon asidin kaynama derecesinin altında 8 saatten fazla olacak şekilde ısıtılmaktadır. Kuru yöntemde ise birebir orandaki asit ile bentonit karıştırılarak çamur haline getirildikten sonra aynı sürede ısıtılır. Elde edilen örnekler suda süspansiyon haline getirildikten sonra kullanılan asidin anyonunu (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Cl<sup>-</sup> gibi) içermeyene kadar yıkandıktan sonra arzu edilen sıcaklıkta kurutulur. Kurutulan örnekler atmosfer ile teması kesilecek şekilde şişelenerek daha sonraki deneylerde kullanılır (Kahraman, 2008).

## **1.9. Sentetik Adsorbanlar**

### **1.9.1. Moleküler Sieve**

1932’de McBain, seçici adsorpsiyon özellikleri sergileyen bir malzeme sınıfını tanımlamak için “Moleküler Sieve” terimini önerip, bir malzemenin moleküler sieve olması için, bir karışımın bileşenlerini moleküler boyut ve şekil farklılıkları temelinde ayırması gerektiğini ileri sürmüştür (Szostak, 1989).

“Moleküler sieveler” hem gaz hem de sıvı sıvıları adsorbe etme yeteneğine sahip sentetik kristalli zeolitlerdir. Bunlar doğal zeolitlerinkine pek çok açıdan benzer, alkali metal alüminosilikat yapısından oluşan ticari ürünlerdir (Voida, 1965). Moleküler sieve iskeleti, genellikle tetrahedral tip bölgeler içeren geniş bir üç boyutlu oksijen iyonları ağına dayanır (Szostak, 1989). Kristalin fiziksel yapısı, fazladan gözenekli bir ağdan oluşur. Farklı boyut ve şekillerdeki moleküller adsorbe edildiklerinde onlara afinitesi olan bu gözenekli yapıdır. Silindirik topraklar, küreler veya boncuklar, ezilmiş parçacıklar ve ince bölünmüş toz formundadır (Voida, 1965).

Moleküler sieve su, amonyak, alkol, keton, aldehit, sülfür dioksit, hidrojen sülfid, metan, karbon dioksit ve karbon monoksit gibi maddeleri çekme özelliğine sahiptir. Kimyasal olarak hassas ve zehirleyici olmaması, düşük nemlilikte yüksek çekim kapasitesi, geniş ısı aralıklarında etkin olabilmesi, doygun halde bile şeklini koruması moleküler sievenin avantajları arasında yer almaktadır (Orhun, 2006).

### **1.9.2. Magnesol XL**

Magnesol XL, magnezyum silikata verilen ticari isimlerden biridir. Magnezyum Silikat; adsorban, hayvansal ve bitkisel yağlarda ağartıcı, koku absorblayıcı, filtre ortamı, katalist/katalist taşıyıcısı, anti koagulan olarak ve reçine ve reçinensi bileşimlerin üretiminde kullanılmaktadır. Gıda ve İlaç Kurumu (FDA)'nda magnezyum silikat hakkında verilen bilgi incelendiğinde; magnezyum silikat, topaklanmayı önleyici gıda katkı maddeleri arasında sınıflandırılmaktadır ve gıdalarda katkı maddesi olarak kullanımı genellikle güvenli kabul edilmektedir. Magnesol XL'nin toz ve filtre pedleri şeklinde formları bulunmaktadır (Demircigil, 2011).

Sentetik magnezyum silikatlar  $MgO.nSiO_2.XH_2O$  yapısında, yüzey alanı büyük akıcı, amorf yapıda, suda çözünmeyen beyaz toz görünümde maddelerdir. Magnezyum silikat üretimi sodyum silikat çözeltisine bir magnezyum tuzu ilavesi ile gerçekleştirilmektedir (Olgun, 2009).

### **1.9.3. Amberlite IRA-400**

Makro gözenekli güçlü bir anyonik iyon değişim reçinesidir (Mustafa vd., 2009). Amberlite IRA-400 reçinesinin matriksi polistyrene divinilbenzen olup fonksiyonel grubu aminlerdir. Çalışma sıcaklığı maksimum 80 °C'dir. İyon değişim kapasitesi ise kuru maddede kilogram başına 2,6-3 ekiveldir (Mustafa vd., 2009).

#### **1.9.4. Amberlite IR-120**

Stiren matrisine dayalı güçlü bir asidik katyon değişim reçinesidir. Bu reçine Na<sup>+</sup> ve H<sup>+</sup> olmak üzere iki farklı katyonik formda hazırlanmıştır. Fonksiyonel grubu sülfonik asit olup boncuk formdadır. Nem tutma kapasitesi Na<sup>+</sup> formunda %44-49, H<sup>+</sup> form %41-56'dır (Kocaoba ve Akcin, 2005).

#### **1.9.5. Amberlite XAD**

Homojen dağılımlı gözeneklere ve geniş yüzey alanına sahip çapraz bağlı kopolimerik malzemelerdir. Kararlı yapılarının yanı sıra, adsorbe edilmiş maddelerin yüzeyden alınması (elüasyon) işleminin pek çok farklı çözücü ile gerçekleştirilebilmesi, rejenerasyona uygun olmaları, kolay modifiye edilebilmeleri ve farklı maddelere uygun olarak seçilebilecek farklı çeşitleri olması gibi sebeplerle de XAD reçineleri tercih edilmektedir. Bu reçineler çevreye ya da sağlığa zararlı olabilecek metal, mineral ya da tuz gibi maddeleri içermediğinden toksik etki göstermezler ve ortamdan uzaklaştırılmaları da kolaydır. Amberlite XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri poliakrilik ester (PA-E) esaslı reçinelerdir. Hidrofilik bir yüzeye ve orta derece polariteye sahiptirler (Kaya, 2016).

#### **1.9.6. Silika jel**

Silika jel I. Dünya Savaşı döneminde Johns Hopkins Üniversitesi öğretim üyesi Walter A. Patrick tarafından geliştirilmiştir. Günlük hayatta gıdaların, bitkisel içerikli ürünlerin, deri eşyaların, boya ve nem ile bozulabilecek daha pek çok maddenin kuru tutulması amacı ile kullanılmaktadır. Öte yandan Allied gaz maskelerinde ve II. Dünya Savaşı'nda kullanılan çok miktarda penisilini kuru tutmak amaçlı da kullanılmıştır (Örs, 2019). Silika jel, silisyumdioksitin amorf şeklidir. Kristal görünümüne sahip sert, düzensiz

tanecikler biçiminde sentetik olarak veya sert düzensiz boncuk biçiminde üretilir. Birbirine bağlanan mikro gözenekli yapı çok yüksek yüzey alanına sahip oyuklar verir (800 m<sup>2</sup>/g). (Yüksel, 2005). Silika jel suda çözünmez ve herhangi bir toksik etki göstermez. Genellikle beyaz renkte olan silika jel, sahip olduğu gözenekler sayesinde fiziksel adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ile nemi ve gaz moleküllerini üzerine çekip tutar (Örs, 2019).

### **1.9.7. Silika jel Mavi**

Kobalt klorür emdirilmiş mavi renkte silika jeller de satışa sunulmaktadır (Örs, 2019). Mavi, saydam, camsı bir maddedir, mavi boncuklar nemden bağımsızdır. Boncuklar, nemi içine alarak yavaş yavaş açık maviye döner (Yüksel, 2005). Nem tuttukça mavi renk önce pembeye daha sonra beyaza dönüşmektedir (Örs, 2019). Bu pembeye dönüş onun nemi tamamen emmesinden ve doymuş hale gelmesinden kaynaklanır. Pembeye döndükleri zaman eski haline dönme ihtiyacını gösterir. Yeniden üretildiğinde tekrar mavi renge döner. En iyi sonuç için bu ürün az gözenekli silika jel ile birlikte kullanılır. Bu ürün başlıca bir miktar nemini almak için indikatör olarak ve kap içerisindeki nem absorpsiyonu için kullanılır (Yüksel, 2005).

### **1.9.8. Dowex**

Dowex tipi iyon değiştiriciler dayanıklı, çözünmez ve uyumludur. Reçinenin yapısal polimerik omurgası, iyon değişim bölgesi olarak bir sülfonik asit fonksiyonel grubu ile fonksiyonelleştirilmiş divinil benzen ile çapraz bağlı stirendir. Sodyum formunda piyasaya arz edilmişlerdir. Bu form çok kararlıdır ve mükemmel bir raf ömrüne sahiptir. Bu reçine, metalleri sulu çözeltilerden verimli bir şekilde yakalar. İyon değişim reçineleri, son on yılda atık suların arıtılması için önemli bir seçenek olarak geliştirilmiştir. Seçici reçineler, artık ağır metal konsantrasyonunu maksimum limitlerin altına düşürebilmektedir (Pehlivan ve Altun, 2006).

### **1.9.9. Kitin**

Kitin ilk olarak 1811’de mantarın yapısında tespit edilerek tanımlanmıştır. Kitin ismi Yunanca’da zarf anlamına gelen “chiton” kelimesinden türetilmiştir. Yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal biyopolimer olarak bilinmektedir. Bu polimerler, yengeç, ıstakoz ve karides gibi deniz kabuklularının dış iskelet yapılarından, böceklerden ve fungusların hücre duvarlarından elde edilmektedir (Kurt ve Zorba, 2005). Kitin; N-asetil-D-glukozamin gruplarını içeren beyaz, sert, elastik olmayan, azotlu bir polisakkarittir (Üçgül vd., 2016). Paralel zincirler şeklinde kristal bir yapıya sahiptir (Kurt ve Zorba, 2005).

Kitin, kitosan ve türevleri gıda uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip olup, kullanım alanları; bakteriyosidal ve fungosidal etkilerinden dolayı antimikrobiyal ajan olarak, yenilebilir filmlerin yapılmasında, gıda proseslerinde atık durumuna gelen suyun içerisindeki materyalin geri kazanılmasında, meyve suyunun durultulmasında ve asiditesinin kontrolünde, oksidasyonun önlenmesinde, reolojik özelliklerin ve emülsifikasyon özelliklerinin geliştirilmesinde, enkapülasyon ve enzim immobilizasyonu gibi daha birçok farklı amaçlar için kullanım olanakları bulunmaktadır (Kurt ve Zorba, 2005).

### **1.9.10. Aktif Karbon**

Aktif karbonlar, karbonlu organik malzemelerden, diğer kimyasallarla ya da bunlar olmadan inert atmosferde ısıtma işlemi yoluyla ve oksijen, buhar veya karbondioksit aktivasyonu ile hazırlanan iyi bilinen malzemelerdir (Ma vd., 2014). Aktif karbon üretiminde kullanılacak karbonlu öncül maddenin seçiminde göz önünde bulundurulacak kriterler arasında yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriği, işlenebilirlik, çevresel etki ve yüksek kalitede aktif karbon elde etme potansiyeli bulunmaktadır (Aslan, 2021).

Aktif karbon üretiminde kullanılan malzemeler arasında, çeşitli kalitedeki kömürler, turba, Hindistan cevizi kabuğu, şeftali, zeytin ve kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, şeker, kemik, çeşitli ağaçlar vb. bulunmaktadır. Fakat son zamanlarda meyve kökenli aktif karbon üretiminde bir artış gözlenmektedir (Yalçın ve Arol, 1993).



Aktif karbon, yüksek oranda gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekliliğin yüksek olması, absorpsiyon kapasitesinin de yüksek olmasına neden olduğundan, birçok gazların ve sıvıların içerdikleri safsızlıkların uzaklaştırılmasında aktif karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. İçerdikleri gözeneklerin yarıçaplarına (boyutlarına) göre International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm) olarak üç gruba ayrılmaktadır. Aktif karbonlarda mikro gözenekler genellikle toplam yüzey alanının %95'ini oluşturmaktadır (Demir ve Elbinsoy, 2017).

Aktif karbon ağartma işleminde etkili olmasına rağmen maliyetli olduğundan yalnızca yardımcı adsorbent olarak kullanılmaktadır (Abak, 2016).

Ağartma işleminde kile destek olarak kullanılan aktif karbon yüksek kapılar yapıya sahip olduğundan ağartma işleminde etkilidir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak aktif karbon ile ağartma işleminde yağ kaybı miktarı çok fazla olduğundan minimum oranda kullanılmalıdır (Abak, 2016).

Bitkisel yağ endüstrisinde karbonlaştırılmış materyaller hazır ağartma toprağı karışımlarının içine ilave edilerek kullanılırlar. Ancak kil miktarının %5–10 oranını geçmeyecek şekilde ilave edilirler ya da killerle ağartma yapılmadan önce aktif karbonlarla ağartma yapılmaktadır. Aktif karbonlar aynı zamanda polisiklik aromatik hidrokarbonları yüksek kapasitede adsorplayıcı özellik göstermektedirler, killer ise bu etkiyi göstermemektedirler (Gürpınar, 2011).

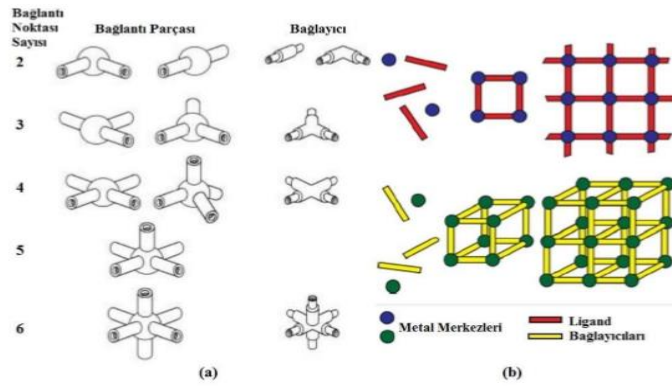
Aktif karbon, özellikle kırmızı, mavi ve yeşil renklerin adsorpsiyonunda kullanılır (Cengiz, 2020).

### **1.10. Metal Organik Çerçevesel (MOF)**

1990'ların sonlarına doğru ortaya çıkan yeni gözenekli bileşenler ile organik inorganik hibrit çerçevesel gözenekli malzeme alanını etkisi altına almıştır. Yeni oluşan bu aileye gözenekli koordinasyon polimerleri veya metal organik çerçevesel (MOF, metal-organic frameworks) ismi verilmiştir. MOF'lar mikro gözeneklerden makro gözenek seviyelerine kadar düzenli bir gözenek dizilimine sahiptirler. Değişen gözenek boyutları,

gözenek yüzey alanı ve tasarlanabilir çerçeveler, gözenek şekillerini ve yüzeyini işlevsel duruma getirir (Çoban, 2016).

MOF'lar bağlantı ve bağlayıcı parçaları olmak üzere iki merkez içerir. Merkezler, MOF'ların yapısının temel iskeletini oluşturur. Bloklayıcı ligandlar, karşı-anyonlar ve bağ kurmayan konuk moleküller diğer yardımcı bileşenlerdir. Kristal yapı, metal merkezleri ve organik ligandlar boyunca oluşan inorganik tabakaların birbirine bağlanmasıyla oluşur. (Çoban, 2016). MOF'ların bileşenleri ile 2 ve 3 boyutlu oluşumları Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12 (a) MOF'ların bileşenleri, (b) 2 ve 3 boyutlu MOF'ların oluşumu (Çoban, 2016)

MOF'ların bir iki ve üç boyutlu olmak üzere çeşitli yapısal dizaynlarının olduğu bilinmektedir. Bir boyutlu koordinasyon polimeri en basit topolojiye sahip MOF modelidir ve bu modeller sonsuz zincir dizaynına sahip olabilir. Hidrojen bağı ve aromatik  $\pi-\pi$  etkileşimleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimler, bir boyutlu modellerin üç boyutlu moleküler paketlemesini kontrol edebilir. Metal merkezlerin ve organik bağlayıcıların çeşitli kombinasyonları, çeşitli topolojilere ve özelliklere sahip bir dizi MOF'lara öncülük etmiştir (Li vd., 2016).

MOF'ların sentezi genellikle metallerin ve ligandların reaktivitesi, çözünürlüğü, redoks potansiyeli, stabilitesi, bulunabilirliği ve fiyatına bağlı olarak uygun bir çözücü içinde çözüldüğü sıvı faz sentezlerine dayanır. Genellikle reaksiyonlar kapalı kaplarda solventin kaynama noktasının üzerinde ve otojen basınç altında gerçekleşir. Laboratuvar ölçeğinde sentez basit olmasına rağmen, ölçek büyütme sırasında bazı güvenlik sorunları ortaya çıkar. Sayısız teknik varyasyonla, olağan MOF sentezleri, solvotermal, mikrodalga destekli, elektrokimyasal, mekanokimyasal ve sonokimyasal sentez tekniklerine dayanmaktadır (Yılmaz vd., 2019).

Ayrıca, bazı sentez sonrası modifikasyonları da mümkün olabilir. Bu nedenle, metallerin ve bağlayıcıların seçimine bağlı olarak ve sentez yöntemi ve koşulları (başlangıç malzemelerinin molar oranları, çözücü tipi, pH, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, basınç, ek bağlayıcıların varlığı, modifikasyonlar vb.) birçok farklı MOF topolojisi tasarlanabilir (Yılmaz vd., 2019).

MOF'ların sahip olduğu optik, manyetik ve elektronik özellikler bu yeni malzeme grubunu katalizleme, iyon değişimi, gaz depolama, ayırma, kimyasal sensör olabilme, polimerleştirme ve ilaç taşıma sistemleri gibi potansiyel uygulama alanlarında ihtiyaç haline getirmiştir (Çoban, 2016).

Yemeklik bitkisel yağ saflaştırmasında MOF'ların uygulanmasını bildiren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve bir tanesinde, MIL-53 (Al), Zn-MOF ve MIL-125 (Ti) numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu MOF'ların, serbest asitleri ve peroksitleri bağlayarak rafine edilmemiş bitkisel yağların fizikokimyasal özelliklerini iyileştirdiği gösterilmiştir. Çalışmanın sonuçları, farklı MOF'ların sentezlenebileceğini ve yemeklik yağ endüstrilerinde farklı amaçlar için kullanılabileceğini açıkça göstermiştir (Yılmaz vd., 2019).

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde farklı yağ çeşitlerinin, farklı adsorbanlar vasıtasıyla, bir çok bağımsız değişken baz alınarak ağartılmasına yönelik bir çok çalışma mevcuttur.

Kayahan ve Saygın (1983)'in yapmış olduğu çalışmada aktivasyona yarayışlı olduğu düşünölen doğal toprak TTN için ağartmada en iyi aktivasyon koşulu belirlenmeye çalışılmış ve buna bağılı olarak yerli kilin aktifleştirilmesi yapılmıştır. Yapılan ağartma çalışmasında nötr pamuk yağı kullanılmıştır. Çalışmada karşılaştırma toprağı olarak aktif toprak Optimum FF kullanılmıştır. Renk açma işleminin sıcaklığı 80 °C işlem süresi ise 20 dakika olarak uygulanmıştır. Doğal toprak TTN ile bu parametrelerde yapılan renk açma işleminde %5 oranında toprak kullanıldığında pamuk yağının Lovibond kırmızı değeri 3,8 değerine; karşılaştırma toprağı olan Optimum FF in ise %2 oranında bu değeri 2,1'e düşürdüğü belirlenmiştir. Aktifleştirilen TTN %1 oranında kullanıldığında ise bu değer 3,5 olarak kaydedilmiştir. Çalışma sonunda doğal ve aktifleşmiş TTN ile Optimum FF toprakları karşılaştırıldığında aktifleştirilmiş TTN toprağının renk açma gücünün Optimum FF toprağına yakın bir toprak olarak üretilebileceğı sonucuna varılmıştır.

Ertürk (1999) tarafından yapılan bir çalışmada ham ayçiçek yağının ağartılmasında yerli hammaddelerimizi değerlendirmek için aktifleştirilmiş Gümüşhane toprağının ağartma potansiyeli ölçölmüştür. Çalışmada Gümüşhane yöresinden alınan killi toprağın 95 °C de 1 M hidroklorik asit ile 90 dakika aktifleştirilmesi yapılmıştır. Yapılan çalışmada toprağın yağa kütlece oranları 0,5, 1,0, 1,5, 2,5 (%) olarak belirlenmiştir. Ağartma farklı sıcaklıklarda denenmiş ve bu sıcaklıklar 90 ve 100 °C olarak belirlenmiştir. Ağartma sürelerinde de farklı süreler denenmiş ve bunlar 15, 30 ve 60 dk olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda 90 °C'de 30 dakika ağartma sonucu elde edilen renkler 0,5% hariç bütün konsantrasyonlarda ticari toprak kullanılarak yapılan ağartma işleminde elde edilen renkten açık olmuştur. Ağartılmış yağların peroksit değerlerine bakıldığında sabit bir ağartma sıcaklığı ve ağartma zamanı alındığında toprak konsantrasyonundaki artışla birlikte renkteki açılmanın bazı pigmentlerin oksidasyonu ile birlikte oluştuğı gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada ağartılmış yağlardaki serbest yağ asitlerinin 90 °C ağartma sıcaklığında sabit bir toprak konsantrasyonu alındığında ağartma sıcaklığındaki artışla birlikte arttığı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda

aktif toprakla 90 °C’de 1-2,5% (ağırlıkça) toprak konsantrasyonu ve 15-60 dk ağartma süresiyle kabul edilebilir renk ve serbest yağ asidi miktarlarına ulaşıldığı kaydedilmiştir

Özsisli ve Serin (2011)’nin yapmış olduğu bir çalışmada ağartma ajanı olarak aktif karbon ile asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı belirli oranları kullanılarak nötral pamuk yağında ağartma işlemi yapılmış yağ kaybı, renk değişimi ve serbest asitlik değerleri incelenmiştir. Nötral yağa % 2 oranında aktif karbonun karıştırılması seperatör çıkışlı nötral yağdan 100 ml örnek behere konularak 80 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Nötral yağ ile aktif karbon karışımı 45 dakika kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bu karıştırma sırasında sıcaklık yaklaşık 100 °C’de sabitlenmiştir. Karıştırma bitiminde örnek yağ, adi filtre kağıdında süzölmüş sonra yağ kaybı, renk ve serbest asitlik tayinleri yapılarak bu işlemler üçer defa tekrar edilmiştir. Yapılan bu işlemlerin aynısı nötral yağa belirli aktif karbon ve ağartma toprağı oranlarının (% 1,8 Aktif Karbon ve % 0,2 Ağartma Toprağı, % 1,6 Aktif Karbon ve % 0,4 Ağartma Toprağı, % 1,4 Aktif Karbon ve % 0,6 Ağartma Toprağı, % 1,2 Aktif Karbon ve % 0,8 Ağartma Toprağı, % 1 Aktif Karbon ve % 1 Ağartma Toprağı, % 0,8 Aktif Karbon ve % 1,2 Ağartma Toprağı, % 0,6 Aktif Karbon ve % 1,4 Ağartma Toprağı, % 0,4 Aktif Karbon ve % 1,6 Ağartma Toprağı, % 0,2 Aktif Karbon ve % 1,8 Ağartma Toprağı, % 2 Ağartma Toprağı) karışımlarında da ayrı ayrı yapılmıştır. Çalışma sonucunda aktif kömürün yalnız başına ağartma ajanı olarak kullanıldığında rengin daha kırmızı, ancak yağ kaybının az olduğu ve serbest asitlik değerinde bir artış olmadığı; ağartma toprağının yalnız başına ağartma ajanı olarak kullanıldığında ise rengin daha az kırmızı olduğu ancak yağ kaybının daha fazla olduğu serbest asitlik değerinde ise bir artış olmadığı saptanmıştır. Ancak ağartma ajanı olarak aktif kömür ve ağartma toprağı oranlarının 1,2:0,8 olduğu durumda ise serbest asitlik değerinin en yüksek seviyeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

Gürpınar (2011) tarafından yapılan çalışmada Trakya Bölgesinden elde edilen ham bentonit killerinin uygun asit aktivasyon koşullarını belirlemek amacıyla 2 N, 4 N ve 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak 1 saat, 3 saat ve 5 saat sürelerinde aktivasyon işlemi yapılmıştır. Ayrıca ayçiçeğı kabuklarından aktif karbon elde edilmiş, elde edilen asit aktive killerle, aktif karbonla ve karşılaştırma amacıyla ticari killerle ham ayçiçeğı yağında ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen asit aktive edilmiş ağartma toprakları kullanılarak ham ayçiçeğı yağına ağartma işlemi uygulanmıştır. Çalışma kapsamında ağartma işlemi için 100 gram ham ayçiçek yağı 70 °C’ye kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklık değerine gelen yağ numuneleri içerisine 1 g adsorbant ilave edilerek, 20 dk 150 rpm

çalkalama hızında karışması sağlanarak ağartma işlemine devam edilmiştir. Çalışma sonucunda asit konsantrasyonunun artırılmasının ağartma kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Asitle aktifleştirilen killer ile ticari kilin ağartma verimleri karşılaştırıldığında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl ile aktive edilen killerin ağartma veriminin ticari kilin ağartma veriminden daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Abak (2016) tarafından yapılan bir diğer araştırmada ise yabancı üretimli killerin yerine Türkiye’de doğal kaynak olarak bulunan bentonit toprağının ağartma kapasitesini artırılmasını sağlamak amacıyla aktifleştirme yapılarak kazak kanola ham yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada katman açıcı olarak mangan, demir, kobalt ve alüminyum metal tuzları kullanılmıştır. Aktifleştirme işlemi için HCl (%37) asit çözeltisi kullanılmıştır. Kil yapısında bulunan açıcılarla yer değiştiren katyonların miktarının artırılması için ön doyurma işlemi yapılmıştır. Çalışma devamında tabakalandırılan ve aktifleştirilen killerin yağlar üzerindeki etkisini görebilmek için aynı yağ numunesiyle laboratuvar ortamında ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağartma sonunda yağa uygulanan analizler belirlenen dört farklı parametreye bağlı, 2,0 M derişimde 3 saat, 2,0 M derişimde 6 saat, 6,0 M derişimde 3 saat ve 6,0 M derişimde 6 saat gibi aktifleştirme sürelerine ve çözelti molaritelerine bağlı analizler olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda aktifleştirilen iki kilde ham yağın sabun değerleri sıfırlanmış, benzer şekilde 2,0 M derişimde 6 saat aktifleştirilen kil hem sarı renk değerini hem de klorofil ve β-karoten miktarlarını daha fazla düşürdüğü belirlenmiştir. Killer arasında 6,0 M derişimde 3 saat aktifleştirilen kilin sarı renge etki etmediği ama klorofil ve β-karoten değerlerini daha fazla düşürdüğü bulunmuştur. Çalışma çerçevesinde kullanılan bütün killerin sağladığı FFA değerleri kabul edilebilir değerlerin altında olduğu çalışma sonucunda kaydedilmiştir.

Wang vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek vakum altında ağartma sırasında hamsi yağının oksidasyon ürünlerinin ve renginin azaltılmasında farklı adsorbanların etkisi değerlendirilmiştir. Çalışmada, hamsi yağına ön görülemeyen değişkenlerden kaçınmak ve test edilen karışım adsorbanların maksimum adsorpsiyon potansiyelini elde etmek için nötralizasyon işlemi uygulanmıştır. Yaklaşık 40 g nötrale balık yağı kısmi vakum (150 Pa vakum basıncı) altında 200 rpm’de karıştırılarak ağartma işlemine tabi tutulmuştur. Ağartma işleminde adsorban türü, adsorban miktarı, sıcaklık ve süre gibi dört çeşit faktör dikkate alınmıştır. Adsorbanlar, aktifleştirilmiş toprak, aktifleştirilmiş karbon, aktifleştirilmiş alümina, diatomit, kitosan, atapulgit ve sepiyoliti

içermektedir. Adsorban miktarları tüm ağırlığın %2, %5, %8, %10 ve %15'i; sıcaklıklar 60, 70, 80, 90 ve 100 °C ve deney süresi 15, 20, 25, 30, 40, 50 dk olarak belirlenmiştir. Renk giderme işleminden sonra balık yağı oda sıcaklığına soğutulmuş ve adsorban iki kez santrifüj edilerek uzaklaştırılmıştır. İlk santrifüjleme 5000 rpm'de 15 dk ve ikincisi 10 dk için 10000 rpm'de uygulanmıştır. Son olarak hamsi yağı numuneleri azot koruması altında ve -20 °C'de saklanmıştır. Balık yağının ağartma işlemi için en iyi çalışma koşulu, balık yağına göre %10,18 adsorban ve toplam adsorban kütesine göre %70 aktif toprak kullanımı olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, 80 °C'de 40 dakika boyunca %8 katkı miktarı ile aktifleştirilmiş alüminanın, oksidasyon ürünlerini ve rengi en verimli şekilde uzaklaştırdığını göstermiştir.

Alamery ve Ahmed, (2021) yaptıkları bir çalışmada; Suriye sınırına yakın Traifawi bölgesinden getirilen yerel montmorilloniti temsil eden Irak bentonit örnekleri ile yemeklik yağ üretimi için bir ağartma toprağı hazırlamayı amaçlamışlardır. Bentonit, farklı konsantrasyonlarda hidroklorik asit (4N, 6N) ile farklı sürelerde (3 saat, 4 saat, 6 saat) ve bentonit / asit ağırlık oranında (5:1) ve 70-80 °C sıcaklıkta muamele edilerek aktive edilmiştir. Daha sonra pH 7'ye ulaşana kadar sıcak su ile yıkanıp ardından kurutulmuştur. Çalışmanın sonucunda artan hidroklorik asit konsantrasyonu ve muamele süresiyle birlikte bentonitteki smektit faz büyümüş, yüzey alanı ve gözenek boyutu artmış, demir oksit yüzdesi azalmış ve kalsit fazı kaybolmuştur. Ayrıca ayçiçek yağı ile yapılan ağartma testlerinde hidroklorik asitle aktive edilmiş bentonit numuneleri ile ağartılan yağın kırmızı ve sarı renk indeksinin ağırlık fraksiyonuna ve ağartma süresine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Deniz vd. (2020) soya fasulyesi ve ayçiçek yağı işleyen bir fabrika için ağartma topraklarının sistem parametrelerini deneysel olarak incelemek için, , ağartma toprağı 1 (TA1) ve ağartma toprağı 2 (TA2) olarak isimlendirilmiş iki adet ticari ağartma toprağını kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada sistem modellemesi için kullanılan yağ, rafine işlemi sırasında nötralizasyon işleminin çıktısı olan ham yağdır. Deneyler, 150 mmHg gösterge basıncı altında 150 rpm sabit karıştırma hızında ve 500 mL'lik bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Her deney için 100 gr yağ numunesi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ağartma toprakları, ağartılacak numunenin ağırlığına göre %0,5, %1, %2 ve %4 oranlarında kullanılmıştır. Ağartma süresi 30, 60, 90 ve 120 dakika olarak belirlemiştir. Sıcaklık ise bir PID (Proportional Integral Derivative) denetleyicisi kullanılarak 110 °C'de sabit tutulmuştur. Çalışmanın sonucunda ağartma toprağı oranı ve ağartma süresinin renk üzerinde ciddi bir etkisi olduğu ancak asit ve peroksit

sayılarına etkilerinin karşılaştırmalı olarak sınırlı olduğu belirlenmiştir. Asit ve peroksit sayılarındaki dalgalanmalar veya değişimlerin, ağartma işleminde uygulanan vakum ve enzimlerden kaynaklandığının düşünülebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca ağartma süresi ile renk değişimi arasında doğrusal bir ilişki bulunmamış ve fazla sürenin olumsuz etkisi olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre ağartma işleminde optimum değerler %2 ile %2,5 arasında ağartma toprağı ve 60-80 dk ağartma süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşulların çalışmada kullanılan ağartma toprakları için geçerli olduğuna, farklı ağartma toprakları için arıtma yöntemi, asit tipi, gözeneklilik ve boyut dağılımı gibi özelliklerin dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır.

Monte vd. (2015) sazan yağı rafinasyonunda ağartma aşamasının, toplam karotenoid içeriğı, TBA değeri ve renk üzerindeki etkisinin değerlendirdikleri bir çalışma ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler, sazan balığının iç organları olup (*Cyprinus carpio*) bir balık işleme tesisinden elde edilmiştir. Ham yağ, sazan iç organlarının asit silajı ile elde edilmiş ve zank giderme, nötralizasyon, yıkama, kurutma ve ağartma aşamaları ile rafine edilmiştir. Her ağartma deneyi için 30 g nötrale yağ kullanılmıştır. Yağ, 40 rpm çalkalama ile 70 °C sıcaklıkta ısıtılmış, 20 dakikalık bir temas süresi ve 720 mmHg vakum uygulamasıyla adsorban malzemelerden katılmıştır. Daha sonra, yağın süzülmesi, ön tabaka diyatomlu toprak içeren bir Büchner hunisi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ağartma adımında, bir adsorban karışımı (aktif karbon ve Tonsil Supreme-110FF ağartma toprağı) kullanılmıştır. Renk ve oksidasyon ürünlerini uzaklaştırmak için, incelenen bağımsız değişkenler, yağ kütlesine göre adsorban yüzdesi, (% 1.4, %2.0, %3.5, %5.0 ve %5,6) ve toplam adsorban kütlesine göre aktif karbon yüzdesi, (%4.0, %5.0, %7,5, %10 ve %11) olarak belirlenmiş olup bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin düzeylerinin değerleri ön testler ve literatüre göre kararlaştırılmıştır. Yağ rengi, bir kolorimetre (Lovibond Color Staler Tintometer, model F, İngiltere) kullanılarak Lovibond yöntemi ile, sarı renk 30 üniteye ayarlanarak ve kırmızı renk değiştirilerek belirlenmiştir. Çalışma sonucunda en iyi çalışma koşulu, yağ kütlesine göre %2 adsorban ve toplam adsorban kütlesine göre %10'luk aktif karbon yüzdesi kullanmak olarak saptanmıştır. Bu koşullar, karotenoid içeriğinin daha fazla korunmasını, TBA değerinin ve yağın koyulaşmasının azaldığını göstererek, renge göre daha kaliteli ve daha iyi oksidatif özelliğı olan ağartılmış bir yağ ile sağlamıştır. Ağartma aşamasının 30 dakikasında oksidasyon ürünlerinin %80'inden fazlasının adsorbe edildiğı ve karotenoidlerin yaklaşık %40'ının sazan yağında tutulduğu gözlemlenmiştir.



## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

Bu tez çalışmasında kullanılan degumme ve nötralize edilmiş, ancak ağartılmamış ham ayçiçek yağı Trakya Birlik Yağ Fabrikasından (Çorlu, Tekirdağ) temin edilmiştir. Aynı üretim baından fabrikada ağartma işlemi yapıldıktan sonra da örnek temin edilmiştir. Bu araştırmada kullanılan adsorban maddeler şunlardır: Halloysit (Esan A.Ş., Eskişehir, Türkiye), Zeolit (Türkzeolit Madencilik, Balıkesir), Bentonit (Rota Madencilik A.Ş., İstanbul), Sepiyolit (Madkim Maden ve Kimya Ltd. Şti., İstanbul), Kaolin (Kaolin Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş., İstanbul), Montmorillonit (Rota Madencilik A.Ş., İstanbul), Moleküler Sieve Å (Sigma, St. Louis, USA), Magnesol XL (The Dallas Group of America, Inc., Jeffersonville, IN, ABD), Amberlite IR-400 (Sigma, St. Louis, USA), Amberlite IR-120 (Sigma, St. Louis, USA), Amberlite XAD-7 (Sigma, St. Louis, USA), Silika Jel Mavi ((Merck, Darmstadt, Germany), Silika Jel 60 ((Merck, Darmstadt, Germany), Dowex (Sigma, St. Louis, USA), Kitin (Jinan Qinmu Fine Chem. Co. Ltd., Çin), ve Aktif karbon (Zag Kimya, İstanbul). Adsorbanlar üretici firmalardan temin edilmiştir. Ayrıca laboratuvarında tarafımızca sentezlenen 8 farklı Metal-organik çerçeve (MOF, metal-organic framework) de adsorban olarak kullanılmıştır. Bunlar; Ti-MOF (Vlasova ve vd., 2016 göre sentezlenmiş),  $\gamma$ -CD-MOF (Smaldone ve vd., 2010'a göre sentezlenmiş), Cr-MOF veya MIL-101 MOF (Li ve vd, 2014'e göre sentezlenmiş), Al-MOF veya MIL-53(Al)HAC) MOF (Ma ve vd., 2014'e göre sentezlenmiş), Zn-MOF veya CPM-7 MOF (Bu ve vd., 2012'ye göre sentezlenmiş), Mg-MOF veya Basosiv M050 MOF (Spanopoulos ve vd., 2015'e göre sentezlenmiş), HKUST-1 MOF (Naemi ve Faghihian, 2017'ye göre sentezlenmiş), ve MIL-53 MOF (Pu et al., 2018'e göre sentezlenmiş)'dur. Ayrıca 2 adet ticari yağ ağartma toprağı da kullanılmıştır. Bunlar Trakya Birlik fabrikası tarafından sağlanan Amcol 930 ve Ata Endüstriyel Ür. Tic. Ltd. Şti. (İstanbul) tarafından sağlanan Pure-Flo Supreme B81 ağartma toprağıdır. Bu tez çalışmasında adsorban madde olarak kullanılan ve yukarıda isim ve kaynakları belirtilen materyaller 4 sınıf altında toplanmıştır. Kullanılan adsorban materyaller Şekil 13, 14, 15, 16 ve 17'de gösterilmiştir.

Analizler sırasında kullanılan tüm solventler, standartlar ve kimyasal maddeler Sigma Chem Co. (St. Louis, ABD) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Bunların dışında kullanılan tüketim malzemeleri lokal firmalardan satın alınmıştır.



Şekil 13 Araştırmada kullanılan doğal kil adsorbanlar (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)



Şekil 14 Araştırmada kullanılan asitle modifiye edilmiş doğal kil adsorbanlar (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)



Şekil 15 Araştırmada kullanılan sentetik adsorbanlar (1. Moleküler Sieve Å, 2. Magnesol XL, 3. Amberlite IR-400, 4. Amberlite IR 120, 5. Amberlite XAD-7, 6. Silika Jel Mavi, 7. Silika Jel 60, 8. Dowex, 9. Kitin, 10. Aktif karbon)



Şekil 16 Araştırmada kullanılan metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar (1. Ti-MOF, 2.  $\gamma$ -CD-MOF, 3. Cr-MOF, 4. Al-MOF, 5. Zn-MOF, 6. Mg-MOF, 7. HKUST-1-MOF, 8. MIL 53-MOF)



Şekil 17 Araştırmada kullanılan Kontrol Grubu adsorbanlar (1. Ticari Ağartma Toprağı I- Amcol 930, 2. Ticari Ağartma Toprağı II- Pure-Flo Supreme B81)

### **3.2. Doğal Killerin Asit Aktivasyonu**

Bu tez çalışmasında birinci grupta yer alan 6 adet doğal kil (halloysit, zeolit, bentonit, sepiyolit, kaolin, montmorillonit), hem doğal halleriyle ilk grupta kullanılmış hem de asitle aktifleştirildikten sonra asitle aktive edilmiş-doğal kil olarak ikinci grupta kullanılmıştır. Asitle aktifleştirme işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Her bir kil örneği %30'luk derişik HCI ile ağırlıkça 1: 5 oranında karıştırılmış ve oda sıcaklığında çeker ocak altında 0,5 saat karıştırılarak killerin içeriğinde bulunması muhtemel tüm organik bileşenlerin yanmaları sağlanmıştır. Daha sonra nötr pH'a kadar killer saf su ile defalarca yıkanarak asitin fazlası uzaklaştırılmıştır. Son aşamada, ıslak killer etüvde 150 °C'de 5 saat bekletilerek tüm nem uzaklaştırılmıştır.

Ayrıca kendi kullanım tarifelerine uygun olarak Amberlit resinleri de aktifleştirilmiş ve kendi grupları içinde denemelere alınmışlardır. Bunun için, Amberlite IR-400 yeteri kadar 4 N HCI asit içinde 24 saat karıştırılmış ve sonrasında süzüntü pH'ı 7.0 oluncaya kadar yıkanmış ve aynı şekilde etüvde kurutulmuştur (Mishra ve Kar, 2003). Benzer şekilde Amberlite IR 120 4 N NaOH içinde 24 saat karıştırılmış ve sonrasında süzüntü pH'ı 7.0 oluncaya kadar yıkanmış ve kurutulmuştur (Mishra ve Kar, 2003). Amberlite XAD-7 ise distile su ile oda sıcaklığında 4 kez yıkanmış ve 40 °C'de kurutulmuştur (Ribeiro ve ark., 2002).

Yağ ağartma denemelerinde 5 farklı grup adsorban madde denemelere alınmıştır. Birinci grup, doğal killerden oluşmakta ve 6 adet doğal kil maddesini kapsamaktadır. İkinci grup asitle aktifleştirilmiş-doğal kil grubu olup, doğal killerin aktifleştirilmesinden sonra elde edilmişlerdir. Üçüncü grup sentetik adsorban grubu olup, tarafımızca seçilmiş 10 farklı adsorbandan oluşmaktadır. Laboratuvarımızda daha önce sentezlenen MOF'lardan oluşan dördüncü grupta 8 farklı MOF yer almaktadır. Son olarak beşinci grupta ise iki adet ticari ağartma toprağı aynı koşullarda denenmiştir.

### **3.3. Ham Yağın Farklı Adsorbanlar ile Muamelesi**

Yukarıda açıklandığı üzere bu tez çalışmasında 4 grup ve bir de pozitif kontrol örneğı olarak yer alan beşinci grubun (2 adet ticari ağartma toprağı) yer aldığı toplam 30 farklı

adsorban madde ham ayçiçek yağının ağartma işlemi için muameleye tabi tutulmuştur. Kontrol grubu ise hiçbir muamele işlemine tabi tutulmayan stok ayçiçek yağıdır. Adsorban muamele işlemi tüm örneklerde standart olup, laboratuvar koşullarına göre seçilmiştir. Bu amaçla ham yağ stoğundan 10'ar gram örnek 30 adet behere tartılmış ve her birinin üzerine yukarıda listelenen her bir adsorban materyalden ağırlıkça %3 oranında (0,3 gram) yağa katılmıştır. Beherler manyetik karıştırıcı üzerinde 280 rpm'de oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Muamelelerden sonra yağ:adsorban karışımı Whatman no. 40 filtre kağıdından yer çekim ivmesi altında süzölmüştür. Tüpler içerisine süzülerek toplanan yağların üzerine azot gazı basılarak ağızları sıkıca kapatılmıştır. Tüpler analizler süresince buzdolabında tutulmuştur. Muamelelerden sonra yağ analizleri hemen yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda her 4 ana deneme grubundan (1. Doğal kil grubu, 2. Asitle aktive-doğal kil grubu, 3. Sentetik adsorban grubu, 4. MOF grubu), en iyi veya ideal sonucu veren birer adet adsorban seçilmiştir. Seçim, yapılan yağ analizlerin sonuçları değerlendirilerek yapılmıştır. Aşağıda açıklamaları verilecek olan yapılan analizler şunlardır; ağırlık kaybı, aletsel renk, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve özgül absorbans. Buna göre yağ kaybı en az, renk açma kapasitesi en fazla, serbest asitlik, peroksit sayısı ve özgül absorbans değerlerinde en az yükselme yapan adsorban muameleleri seçilmiştir.

### **3.4. Optimum Adsorban Muamelesi Koşullarının Belirlenmesi**

Bir önceki aşamada seçilmiş olan 4 farklı adsorban madde (Montmorillonit, Asit Aktive-Halloysit, Dowex, Ti-MOF) ile, adsorpsiyon işleminin bazı parametrelerinin seviyelerini belirlemek üzere bu bölümdeki çalışmalar yapılmıştır. Yukarıda 30 farklı adsorbani karşılaştırmak ve en ideal 4 adetini seçmek için, muameleler oda sıcaklığında, %3 adsorban katım oranında ve 1 saat süre ile uygulanmıştır. Çalkalama hızı ise faktör olarak alınmamış ve bundan sonraki tüm denemelerde de sabit ve 280 rpm olarak kullanılmıştır. Aynı şekilde muamele sonrası süzme işlemi içinde aynı filtre kâğıdı (Whatman No. 40) ve vakumsuz, yerçekimi ivmesiyle yapılan filtreleme işlemi yapılmıştır. Seçilen 4 adet adsorban madde ile aşağıda belirtilen işlem parametrelerinin farklı seviyeleriyle de muameleler tekrarlanmış ve aynı yağ analiz teknikleri kullanılmıştır. Araştırılan parametreler ve uygulama seviyeleri şunlardır;

1. Adsorban katım oranı: yağ ağırlığı üzerinden ağırlıkça %1, %3 ve %7 katım oranları,
2. Karıştırma süresi: 0,5 saat, 1,0 saat ve 3 saat,
3. Ortam sıcaklığı: 25 °C, 50 °C ve 80 °C uygulanmıştır.

Bu çalışmanın sonunda en iyi sonucu veren işlem parametresi seviyeleri belirlenmiştir. Bundan sonraki aşamada seçilen 4 adsorban materyal, seçilen en iyi proses parametre seviyeleriyle muamele edilmiş ve aynı koşullarda muamele edilen ticari adsorbanlar ile karşılaştırılmıştır.

### **3.5. Seçilen Adsorbanların Seçilen Parametrelerle Muamele Edilmesi**

Yukarıda ilk iki bölümde belirlenen 4 farklı adsorban ve optimum proses parametreleriyle yağ ağartma işlemi eş-koşullarda 2 adet piyasadan temin edilmiş olan ağartma toprağıyla da yapılmıştır ve böylece yağ fabrikalarında kullanılan ticari ağartma topraklarına karşı, seçilen 4 adsorban materyalin aynı koşullarda karşılaştırılması yapılmıştır.

### **3.6. Adsorban Karışımı (Miks Adsorban) ile Ticari Ağartma Topraklarının Karşılaştırılması**

Önceki çalışmalardaki sonuçlara göre seçilmiş olan 4 farklı adsorban madde (Montmorillonit, Asit Aktive-Halloysit, Dowex, Ti-MOF) ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılarak yeni bir adsorban hazırlanmıştır. Bu karışım adsorban veya miks adsorban seçilmiş koşullarda (oda sıcaklığı, 1 saat karıştırma süresi ve %3 katım oranı), iki adet ticari ağartma toprağına karşı eş-koşullarda muamele edilmiş ve yağlarda aynı ölçümler yapılarak birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

### **3.7. Muamele Edilen Yağ Örneklerinde Yapılan Analizler**

Muamele edilen tüm yağ örneklerinde ve kontrol örneğinde (Muamele edilmeyen ve Trakya Birlik Fabrikasından tedarik edilmiş olan degumme, nötralize-ağartılmamış ham

ayçiçek yağı) aşağıda sıralanan analizler gerçekleştirilmiştir. Kontrol yağ örneği muameleye tabi tutulmadan analizler öncesinde sadece aynı filtre kâğıdından süzülmüştür.

### 3.7.1. Ağırlık Kaybı

Her muamele işleminden sonra, kalan yağ miktarı tartılmıştır. Başlangıçta muameleye alınan yağ miktarı zaten kayıt altına alındığı için, muamele sonrasında oluşan % yağ kaybı hesaplanmıştır.

### 3.7.2. Aletsel Renk

Yağ örneklerinin renk ölçümü Minolta CR-400 Reflektans kolorimetresi (Japonya) ile yapılmıştır. Cihaz her kullanımdan önce, kendi kullanma talimatnamesine göre, beyaz seramik plakaya karşı standardize edilmiştir. Yağ örnekleri cihazın kendi likit örnek haznesine konulmuş ve birden çok noktadan olmak üzere her örnekte aletsel renk değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ölçümlerle, örneklerin L\*, a\* ve b\* değerleri belirlenmiştir. L\*değeri; koyu renk (L\*=0) ile açık renk (L\*=100) arasındaki farkı veya parlaklık değerini göstermektedir. Benzer şekilde a\*değeri; kırmızılık (+a\*) ile yeşillik (-a\*) değerini göstermektedir. Son olarak b\* değeri ise sarılık (+b\*) ile mavilik (-b\*) durumunu göstermektedir. Ayrıca kontrol örneğine göre toplam renk farkı ( $\Delta E$ ) değerleri de hesaplanmıştır. Toplam renk farkı her bir örneğin kontrol örneğinden renk açısından bir farkının olup olmadığının bir ölçütüdür. Hesaplamada kullanılan formül 3.1.'de verilmiştir;

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.1.)$$

Eğer  $\Delta E = 1$  ise renk farkı önemli

Eğer  $\Delta E > 1$  ise renk farkı çok önemli

Eğer  $\Delta E < 1$  ise renk farkı önemsiz olarak değerlendirilmektedir (Özcan, 2008).

### 3.7.3. Serbest Yağ Asitliği Analizi

Yağ örneklerinin serbest yağ asitliği değerleri AOCS Ca 5a-40 metodu (AOCS, 1998) kullanılarak ölçülmüştür. Önce 250 ml erlene 2 gr yağ örneği tartılmış, üzerine dietil eter-etanol (1:1) (v/v) oranındaki karışımdan 60 ml eklenmiş ve %1'lik fenolftalein indikatörü eşliğinde %0,1 N etanolü KOH ile açık pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Hesaplama harcanan %0,1 N etanolü KOH miktarı ile yapılmıştır. Linoleik asit cinsinden serbest yağ asitliği hesaplanmıştır çünkü ayçiçek yağının ana yağ asidi linoleik asittir. Hesaplama aşağıdaki formül 3.2. ile yapılmıştır.

$$\text{Serbest asitlik (\% linoleik asit)} = [(V_{\text{har}} \times N \times 0,256) \times 100 (\% \text{ linoleik asit})] / m \quad (3.2.)$$

$V_{\text{har}}$  = Potasyum hidroksit sarfiyatı (ml)

$m$  = Örnek miktarı (g)

$N$  = Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

0,256 = 1 ml 1 N sodyum hidroksite eşdeğer linoleik asit (g)

### 3.7.4. Peroksit Sayısı Analizi

Muamele edilen ve kontrol yağı örneklerinde AOCS Cd 8-53 metodu (AOCS, 1998) kullanılarak peroksit sayısı ölçülmüştür. Erlene yağ örneklerinden 1,5 gr tartılmış, üzerine 10 ml kloroform ile 15 ml asetik asit ilave edilmiş ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi katıldıktan sonra bir süre hızlı bir şekilde çalkalanarak homojenlik sağlanmıştır. Erlenin kapakları kapatılarak karanlık ortamda 5 dakika tutulmuştur. Daha sonra erlene 75 ml saf su katılmış ve %1'lik nişasta çözeltisi indikatörü eşliğinde 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titrasyon gerçekleştirilmiştir. Peroksit sayısı aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit sayısı (miliyekivalen O}_2 \text{ /kg yağ)} = (- a - b) \times N \times 1000 / m \quad (3.3.)$$

$a$  = titrasyonda örnek için harcanan tiyosülfat miktarı, ml

$b$  = titrasyonda şahit için harcanan tiyosülfat miktarı, ml



N= tiyosülfatın normalitesi, N

m= alınan örnek miktarı, g

### 3.7.5. Özgül Absorbans Analizi

Yağ örneklerinin özgül absorbans değerleri, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak, AOCS metod Ch 5-91 (AOCS, 1998) göre 232 nm ve 270 nm dalga boylarında ölçülmüştür. Buna göre cihaz öncelikle seçilen dalga boyunda saf izooktana karşı sıfırlanmıştır. Örneği hazırlamak için, 40-70 mg örnek bir erlenmayerde tartıldıktan sonra üzerine 75 ml saf izooktan ilave edilmiş ve yağın iyice çözünmesi için çalkalanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözeltinin absorbansı seçilen dalga boyunda ölçülerek formülde yerine yerleştirilmiş ve formül 3.4.'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Konjuge Dienoik/Trienoik Asit} = 0,84 \times (A/b \times c^{-1} - 0,03) \quad (3.4.)$$

A = 233 nm veya 270 nm'deki absorbans değeri

b = küvetin genişliği (cm)

c = Çözeltinin konsantrasyonu (mg/L)

### 3.7.6. İstatistiksel Analizler

Bu tez çalışmasında yapılan tüm muameleler farklı zamanlarda 2 kez yapılarak denemeler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir tekerrür örnekte yapılan analizler ise 3 paralelli olarak yapılmıştır. Ortalama değerler, standart sapma değerleriyle ifade edilmiştir. Örnekler arasındaki farklılıkların tespitinde varyans analizi (ANOVA) ve çoklu karşılaştırma testinden (Tukey) faydalanılmıştır. İstatistik analizlerin Minitab Ver 16.1.1 (Minitab, 2010) paket programı kullanılmıştır. Bütün analizler %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

İkinci bölümün sonunda yer verilmiş olan amaçlar doğrultusunda, bir önceki bölümde açıklanan materyaller ve yöntemler kullanılarak elde edilen bulgular tablolar halinde aşağıda sunulmuş ve tartışılmıştır. Bu tezde kontrol örneğini oluşturan ve Trakya Birlik Yağ Fabrikasından temin edilen degumme ve nötralize edilmiş-ağartılmamış ayçiçek yağının analitik verileri aşağıda Tablo 1’de sunulmuştur. Aynı tabloda aynı partiden aynı fabrikada ağartma işlemine tabi tutulmuş (Fabrika-ağartılmış) örneğin sonuçları da verilmiştir. Fabrikadan bize sağlanan ağartma işlem koşulları şöyledir; Amcol 930 ticari ağartma toprağıyla, %0,2 katım oranında 90 °C’de 0,5 saat karıştırmayla ve tam vakum altında işlem yapılmış olup, süzme işlemi ise firmanın sahip olduğu bez-tabakalı endüstriyel filtrelerde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda tam vakum uygulamamız ve aynı filtreyi kullanmamız söz konusu olamayacağı için, bu çalışmada adsorbanları birbirleriyle karşılaştırmak üzere, koşulları yöntem bölümünde açıklanan teknikle adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Fabrika-ağartılmış örneğin sonuçları sadece fikir edinmek amacıyla verilmiştir. Örnekler kontrol örneğiyle ve kendi aralarında karşılaştırılarak seçme işlemi yapılmıştır. Kontrol örneği ve fabrika-ağartılmış örneğin görüntüleri de Şekil 18’de verilmiştir.

Tablo 1

Kontrol ve fabrika-ağartılmış örneklerin analitik değerleri

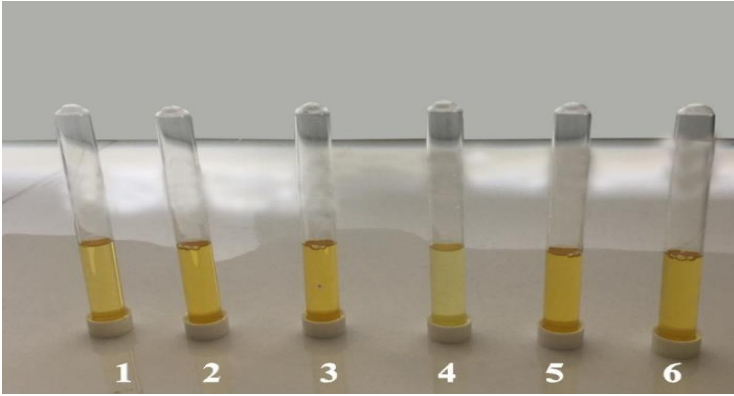
	<b>Kontrol</b>	<b>Fabrika-Ağartılmış</b>
L* değeri	30,28 ± 0,44	30,48 ± 0,25
a* değeri	-1,35 ± 0,07	-1,03 ± 0,02
b* değeri	6,23 ± 0,27	3,20 ± 0,11
Serbest Yağ Asitliği (% Linoleik asit)	1,01 ± 0,00	0,22 ± 0,00
Peroksit sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	17,73 ± 0,20	14,55 ± 0,26
Özgül Absorbans (K232)	2,49 ± 0,00	2,49 ± 0,00
Özgül Absorbans (K270)	0,41 ± 0,00	2,50 ± 0,00



Şekil 18 Kontrol ve Fabrika-Ağartılmış ayçiçek yağı örnekleri

#### 4.1. En İyi Sonuç Veren Başarılı Adsorbanların Seçimi

Dört grup altında (Doğal kil grubu, Asitle aktive-doğal kil grubu, Sentetik adsorban grubu, MOF grubu) toplam 28 farklı adsorban ile açıklanan koşullarda deneyler (muameleler) yapılmış ve yağ örneklerinde yapılan analizlerin sonuçları tablolar halinde sunulmuştur. Birinci grup olan doğal killer ile muamele edilen yağ örneklerinin resimleri Şekil 19’da sunulmuştur.



Şekil 19 Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Halloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)

Şekil 19’den muamele edilen yağ örneklerinin görüntüsü ve rengi hakkında fikir edinmek mümkündür. Aralarında en optimum sonucu veren (en az yağ kaybı ile, en fazla ağartma sağlayan ve minimum serbest asitlik, peroksit ve özgül absorbans değerlerine sahip) örneği seçmek için yapılan analizlerin sonuçları da aşağıda Tablo 2 ve 3’te sunulmuştur.

Tablo 2

Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	<b>L* değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b>ΔE</b>	<b>Ağırlık Kaybı (%)</b>
KN	30,28 ± 0,44 <sup>at</sup>	-1,35 ± 0,07 <sup>c</sup>	6,23 ± 0,27 <sup>b</sup>	–	–
HS	29,73 ± 0,63 <sup>b</sup>	-1,51 ± 0,13 <sup>c</sup>	6,37 ± 1,04 <sup>b</sup>	1,19 ± 0,37 <sup>c</sup>	18,86 ± 0,21 <sup>c</sup>
ZL	31,78 ± 0,75 <sup>a</sup>	-1,47 ± 0,05 <sup>d</sup>	6,53 ± 0,35 <sup>b</sup>	1,90 ± 1,04 <sup>b</sup>	19,06 ± 0,33 <sup>b</sup>
BN	28,10 ± 0,29 <sup>b</sup>	-1,70 ± 0,06 <sup>b</sup>	7,69 ± 0,50 <sup>a</sup>	2,76 ± 0,79 <sup>a</sup>	18,21 ± 0,21 <sup>c</sup>
SP	29,43 ± 0,04 <sup>b</sup>	-1,44 ± 0,08 <sup>d</sup>	4,41 ± 0,19 <sup>c</sup>	2,11 ± 0,05 <sup>b</sup>	20,08 ± 0,38 <sup>a</sup>
KA	31,25 ± 1,33 <sup>a</sup>	-1,45 ± 0,08 <sup>d</sup>	7,05 ± 0,29 <sup>a</sup>	2,72 ± 0,57 <sup>a</sup>	19,01 ± 0,27 <sup>b</sup>
MM	28,30 ± 1,11 <sup>b</sup>	-1,76 ± 0,15 <sup>a</sup>	7,97 ± 0,76 <sup>a</sup>	2,66 ± 0,88 <sup>a</sup>	18,19 ± 0,15 <sup>c</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, HS: Halloysit, ZL: Zeolit, BN: Bentonit, SP: Sepiyolit, KA: Kaolin, MM: Montmorillonit.

Ham yağların ağartılmasında en önemli kriterlerden birisi renk değişiminin izlenmesidir. Doğal killerle muamele edilen 6 örneğin renk değerleri ve kontrol örneğinin renk değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir. Aletsel rengin L\* bileşeni, parlaklık hakkında bilgi sağlamaktadır. Tam beyaz renk ve tam parlaklık 100 ile, tam siyah ve tam matlık ise 0 ile bildirilmektedir. Muamelelerden sonra sadece Zeolit (ZL) ve Kaolin (KA) muamelelerinden çıkan yağda parlaklıkta artış olmuş iken diğer muamelelerden sonra parlaklık değerinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. Renkte meydana gelen tüm değişimi izlemek için diğer renk parametrelerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Renk parametrelerinden a\* değeri örneklerin kırmızılık/yeşillik miktarı hakkında bilgi sağlamaktadır. Eğer pozitif (+) artan a\* değeri varsa örneğin kırmızılığı, eğer artan negatif (-) a\* değeri varsa örneğin yeşillik değeri artıyor anlamına gelmektedir (Pomeranz ve Meloan, 1994). Genel olarak Kontrol (KN) örneğine göre tüm örneklerde negatif yönde bir artış olduğu, yani kırmızılık değerinin azaldığı ve yeşillik değerinin ise arttığı görülmektedir. Ham ayçiçek yağında kırmızı renk tonlarının karotenoitlerden, yeşil rengin ise klorofilden kaynaklandığı bilinmektedir (Nas ve Gökalp, 2017). Dolayısıyla yapılan muamelelerle bir kısım karotenoitlerin uzaklaştırıldığı ve dolayısıyla yeşil rengin görünür duruma geldiği değerlendirilebilir. Benzer şekilde b\* değerleri de (+ b\*, sarılık; - b\*, mavilik) ölçülmüştür. Sepiyolit (SP) ile muamele edilen

örnekte b\* değeri önemli oranda azalmışken, Bentonit (BN), Kaolin (KN) ve Montmorillonit (MM) ile muamele edilen örneklerde bir miktar artış gerçekleşmiştir. Yani tümü sarı renkte olan örneklerde sarılık sadece Sepiyolit (SP) ile muameleyle azalmış, dolayısıyla karotenoitler uzaklaştırılmıştır. Toplam renk değişimi değerleri ( $\Delta E$ ), tüm muamelelerin önemli düzeyde renk değişikliği yarattığını ortaya koymuştur. Ham yağ ağartma işleminde amaç koyu rengi açmak olduğu için, Kontrolle (KN) kıyaslandığında genel olarak Zeolit (ZL) örneğinin daha etkili olduğu görülmüştür. Öte yandan zeolitle (ZL) muamele en yüksek oranda yağ kaybına (%19,06) neden olmuştur. En düşük yağ kaybı ise (%18,19) Momtmorillonit (MM) ile yapılan muameleden sonra ölçülmüştür. Adsorbanlar arasından en iyi sonucu vereni seçmek için ayrıca örneklerde diğer bazı kalite kriterleri de ölçülmüştür (Tablo 3).

Tablo 3

Doğal kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri.

	<b>Serbest Yağ Asitliği (% linoleik asit)</b>	<b>Peroksit Sayısı (meqO<sub>2</sub>/kg)</b>	<b>Özgül Absorbans (K232)</b>	<b>Özgül Absorbans (K270)</b>
KN	1,01 ± 0,00 <sup>af</sup>	17,73 ± 0,20 <sup>c</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>d</sup>
HS	0,62 ± 0,05 <sup>d</sup>	17,74 ± 0,28 <sup>c</sup>	3,51 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,83 ± 0,00 <sup>a</sup>
ZL	0,96 ± 0,05 <sup>b</sup>	20,65 ± 0,74 <sup>a</sup>	3,18 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,48 ± 0,00 <sup>b</sup>
BN	0,89 ± 0,01 <sup>c</sup>	19,44 ± 0,45 <sup>b</sup>	3,20 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,44 ± 0,00 <sup>c</sup>
SP	0,50 ± 0,05 <sup>e</sup>	18,63 ± 0,29 <sup>b</sup>	3,33 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,50 ± 0,00 <sup>b</sup>
KA	0,96 ± 0,05 <sup>b</sup>	20,15 ± 0,21 <sup>a</sup>	3,15 ± 0,02 <sup>d</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>d</sup>
MM	0,44 ± 0,01 <sup>f</sup>	19,38 ± 0,35 <sup>b</sup>	3,02 ± 0,02 <sup>e</sup>	0,31 ± 0,00 <sup>e</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, HS: Halloisit, ZL: Zeolit, BN: Bentonit, SP: Sepiyolit, KA: Kaolin, MM: Montmorillonit.

Serbest yağ asitliği (SYA), yemeklik yağlar içinde bulunan ve gliserolle esterleşmemiş asit miktarını ifade etmektedir. Yağda SYA arttıkça yağın lezzeti ekşi-acı olmakta ve tüketiciler için kabul edilemez hale gelmektedir. Bu nedenle yemeklik yağ

rafınasyonunun ikinci işlemi olan nötralizasyon ile yağdan uzaklaştırılmaktadırlar. Kalan SYA ağartma işlemiyle de azaltılmaktadır (Nas ve Gökalp, 2017). Ağartma killeri veya adsorban materyaller sahip oldukları geniş yüzey alanı ve porları vasıtasıyla serbest yağ asitlerini adsorplayarak yağdan uzaklaşmasına neden olabilirler. Bu durum yağ ağartma işleminin bir olumlu yan etkisi olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Kontrol (KN9 örneği %1,01 oranında SYA değerine sahiptir ve yapılan tüm muamelelerle SYA’de belli düşüşler gerçekleşmiştir (Tablo 3). Montmorillonit (MM) ile muameleyle SYA’de en fazla düşüş (%0,44 SYA) sağlanmıştır. Bu durum oldukça pozitif bir etkidir.

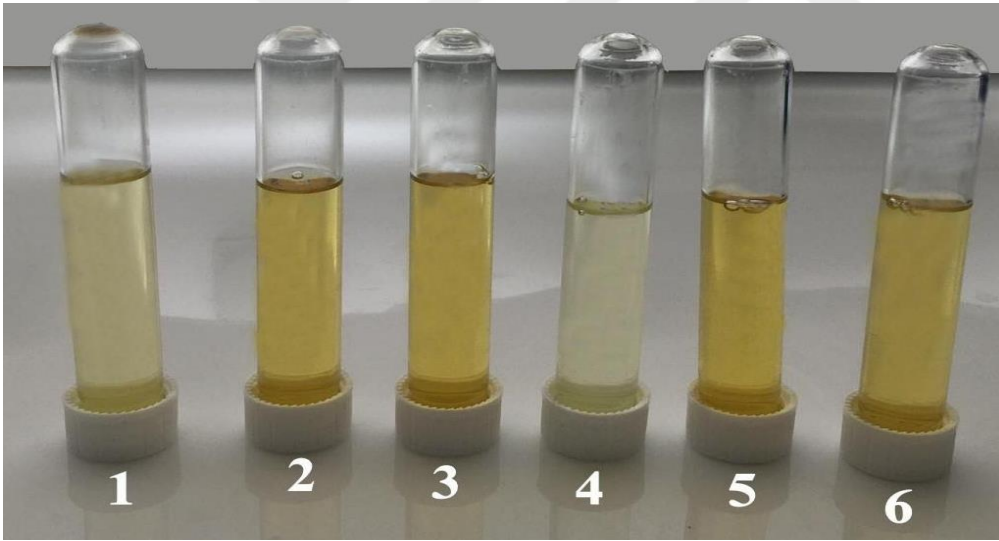
Yemeklik yağlarda birincil yağ oksidasyonunun seviyesi çoğunlukla peroksit sayısı (PS) ile ölçülmektedir. Yağ içerisinde bulunan ve hava oksijeniyle reaksiyona girmiş moleküllerin miktarı hakkında bilgi sağlayan PS değeri farklı yağ ürünleri için ilgili kodekslerle sınırlandırılmıştır. Rafine yemeklik yağlarda en çok 10 meqO<sub>2</sub>/kg PS değerine izin verilmiştir (TGK, 2012). Genel olarak ağartma toprakları yağda bulunan peroksitlerin bir kısmını adsorbe ederek yağdan uzaklaştırabilirler. Öte yandan adsorpsiyon işleminin yapıldığı koşullar son derece önemlidir. Endüstriyel yağ ağartma işlemi %100 vakum altında yapıldığı için ortamda hiç hava bulunmamaktadır ve oksidasyon gerçekleşmemektedir. Bizim laboratuvar çalışmalarımızda ise yağ-adsorban madde muameleleri havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla süre ve ortam sıcaklığına bağlı olarak belli seviyede yağ oksidasyonu gerçekleşmiştir. Bu koşullar tüm örnekler için aynıdır, farklı olan adsorban maddenin türüdür. Dolayısıyla bu farklılığa göre en az PS artışı sağlayan muamelenin daha iyi olduğu değerlendirilmiştir. Tablo 3’den de görüleceği üzere Kontrol (KN) örneğine göre tüm muamelelerde PS değerlerinde artış gerçekleşmiştir. En fazla oksidasyon (20,65 meqO<sub>2</sub>/kg) ile Zeolit (ZN) ile muamele edilmiş örnekte, KN’ye kıyasla en az artış ise 17,74 meqO<sub>2</sub>/kg PS ile Halloysit (HS) ile muamele edilmiş örnekte gerçekleşmiştir. Gerçek endüstriyel koşullarda tam vakum altında havasız ortamda bu artışın hiç gerçekleşmeyecek olacağı da dikkate alınmalıdır.

İkincil yağ oksidasyonun ölçütleri olan özgül absorban değerleri de ölçülmüştür. Bu değerler özellikle depolama sürecinde birincil oksidasyon ürünlerinin parçalanmasıyla açığa çıkan ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarları hakkında bilgi vermektedir ve yine düşük değerler istenmektedir (Nas ve Gökalp, 2017). Görüldüğü gibi muamele edilen örneklerde genel olarak bir artış meydana gelmiştir. Ancak bu artış Montmorillonitle (MM) muamele edilmiş örnekte en az seviyededir. Dolayısıyla süzme gibi zaman gerektiren işlemlerde

Montmorillonit (MM) muamelesinin ikincil oksidasyona pek neden olmadığı anlaşılmaktadır. Burada şu durumda hatırdan çıkarılmamalıdır ki, ortam koşullarının etkisi hariç, muameleler arasındaki farklılıklar, adsorban maddenin kendi moleküler yapısı ve reaktifliği farklılığından kaynaklanmaktadır. Bazı adsorbanlar yağda bazı reaksiyonları katalizleyebilirken, bazıları daha nötral davranabilmektedir. Bundan dolayı karşılaştırma çalışmaları seçim yapılması açısından önemlidir.

Yukarıda resmi verilen 6 doğal kil ile muamele edilmiş yağ örneklerinin tüm analitik verileri birlikte değerlendirildiğinde, en başarılı sonucu ‘Montmorillonit (MM)’ muamelesinin verdiği kanaat edilmiştir. Bu gruptan sonraki aşamalarda çalışmaları için montmorillonit kili seçilmiştir.

İkinci deneme grubunu asitle-aktive edilmiş doğal killer oluşturmaktadır. Altı adet aktive edilmiş kil ile muamele edilen yağ örneklerinin resmi Şekil 20’de sunulmuştur.



Şekil 20 Asitle aktive edilmiş kil adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Haloysit, 2. Zeolit, 3. Bentonit, 4. Sepiyolit, 5. Kaolin, 6. Montmorillonit)

Aynı örneklerden elde edilen analitik bulgular ise aşağıda Tablo 4 ve Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 4

Asitle modifiye kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	<b>L* değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b>ΔE</b>	<b>Ağırlık Kaybı (%)</b>
KN	30,28 ± 0,44 <sup>dt</sup>	-1,35 ± 0,07 <sup>d</sup>	6,23 ± 0,27 <sup>c</sup>	–	–
HS-AA	34,76 ± 1,44 <sup>a</sup>	-1,13 ± 0,07 <sup>e</sup>	3,88 ± 0,18 <sup>d</sup>	5,13 ± 1,79 <sup>a</sup>	12,08 ± 0,21 <sup>d</sup>
ZL-AA	34,79 ± 2,47 <sup>a</sup>	-1,63 ± 0,24 <sup>c</sup>	7,14 ± 0,32 <sup>b</sup>	4,72 ± 2,15 <sup>b</sup>	13,57 ± 0,19 <sup>c</sup>
BN-AA	31,59 ± 0,54 <sup>c</sup>	-1,95 ± 0,08 <sup>a</sup>	8,71 ± 0,39 <sup>a</sup>	3,21 ± 0,24 <sup>c</sup>	12,88 ± 0,20 <sup>c</sup>
SP-AA	33,62 ± 0,65 <sup>a</sup>	-0,92 ± 0,07 <sup>f</sup>	2,61 ± 0,02 <sup>e</sup>	4,97 ± 0,49 <sup>b</sup>	19,51 ± 0,49 <sup>a</sup>
KA-AA	33,42 ± 0,62 <sup>a</sup>	-1,77 ± 0,03 <sup>b</sup>	7,55 ± 0,52 <sup>a</sup>	3,58 ± 0,22 <sup>c</sup>	16,64 ± 0,24 <sup>b</sup>
MM-AA	32,13 ± 1,09 <sup>b</sup>	-1,78 ± 0,13 <sup>b</sup>	7,87 ± 0,46 <sup>a</sup>	2,67 ± 0,48 <sup>d</sup>	13,73 ± 0,16 <sup>c</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, HS: Halloysit, ZL: Zeolit, BN: Bentonit, SP: Sepiyolit, KA: Kaolin, MM: Montmorillonit, AA: Asit-Aktive.

Asit aktive killer ile muamale işlemlerinden sonra yağ örneklerinin parlaklık (L\*) değerlerinin tamamında artış meydana gelmiş olup en parlak yağlar Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ve Asit Aktive Zeolit (ZL-AA) ile muamalelerden elde edilmiştir. Asit Aktive Sepiyolit (SP-AA) ve Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneklerinde Kontrol (KN) ile kıyaslandığında a\* değerinde negatif yönde bir azalma meydana gelirken diğer örneklerin tamamında yeşillik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde Asit Aktive Sepiyolit (SP-AA) ve Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneklerinin kontrol (KN) ile mukayesesinde sarılık (b\*) değerinin düştüğü saptanmıştır. Renk farklılıklarını Şekil 20 üzerinden de gözlemek mümkündür. Materyallerde belirli işlem sonucu veya belirli bir süre sonra ortaya çıkan renk değişiminin bir gözlemci tarafından algılanabilmesinin değerlendirilmesinde ΔE değeri kullanılır. Bu sebeple materyallerin gösterdiği renk değişiminin değerlendirilmesinde ΔE değerinin kullanılması L\*, a\*, ve b\* değerlerinin tek ele alınmasından daha anlamlıdır. (Güngör vd., 2016). (ΔE) değeri ne kadar büyükse karşılaştırılan renklerin arasındaki fark da o kadar büyüktür (Özcan, 2008). Asit aktive killer ile ağartılan örneklerin tamamında ΔE değeri önemli ölçüde fark yaratmakla beraber en büyük fark Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneğinde gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybı (%) ise 12,08 ile Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ile ağartılan yağ örneğinde tespit edilmiştir.



Tablo 5

Asitle modifiye kil adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri

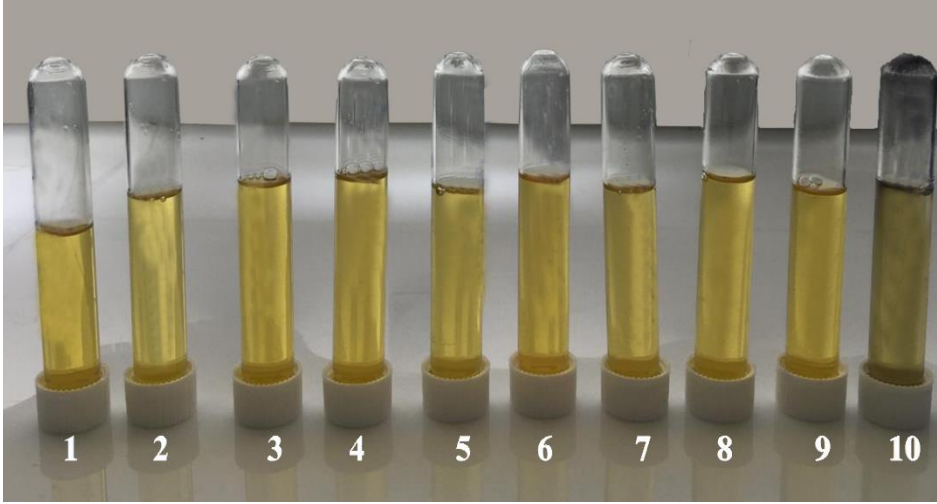
	Serbest Yağ Asitliği (% oleik asit)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Özgül Absorbans (K232)	Özgül Absorbans (K270)
KN	1,01 ± 0,00 <sup>af</sup>	17,73 ± 0,20 <sup>a</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>g</sup>
HS-AA	0,92 ± 0,00 <sup>b</sup>	7,83 ± 0,35 <sup>c</sup>	3,99 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,68 ± 0,00 <sup>d</sup>
ZL-AA	0,99 ± 0,04 <sup>a</sup>	11,07 ± 0,33 <sup>c</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,18 ± 0,00 <sup>b</sup>
BN-AA	0,91 ± 0,01 <sup>c</sup>	10,25 ± 0,39 <sup>d</sup>	3,16 ± 0,00 <sup>e</sup>	0,57 ± 0,00 <sup>f</sup>
SP-AA	0,92 ± 0,00 <sup>b</sup>	13,94 ± 0,12 <sup>b</sup>	3,51 ± 0,01 <sup>d</sup>	1,40 ± 0,00 <sup>e</sup>
KA-AA	0,92 ± 0,00 <sup>b</sup>	11,20 ± 0,43 <sup>c</sup>	4,00 ± 0,01 <sup>a</sup>	2,07 ± 0,00 <sup>c</sup>
MM-AA	0,92 ± 0,01 <sup>b</sup>	9,43 ± 0,35 <sup>c</sup>	3,75 ± 0,02 <sup>c</sup>	2,47 ± 0,00 <sup>a</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, HS: Halloysit, ZL: Zeolit, BN: Bentonit, SP: Sepiyolit, KA: Kaolin, MM: Montmorillonit, AA: Asit-aktive.

Asit aktive killerle muamele edilmiş yağ örneklerinin tümünde SYA değerlerinde az da olsa azalma meydana gelmiştir. PS değerlerinde ise örneklerinin hepsi düşüş gösterirken 7,83 meqO<sub>2</sub>/kg ile en düşük PS, Asit Aktive Halloysitte (HS-AA) saptanmıştır. Özgül absorbans parametreleri (K232 ve K270) muamelelerden sonra yükseliş göstermiştir.

Asit aktive killerle ağartma işlemine tabi tutulan yağ örnekleriyle gerçekleştirilen analizlerin sonuçlarının tamamı dikkate alındığında en iyi sonuçları veren Asit Aktive Halloysit (HS-AA) sonraki çalışmalar için seçilen asit aktive kil olmuştur.

Üçüncü deneme grubunu sentetik adsorbanlar oluşturmaktadır. On farklı sentetik adsorban ile muamele edilen yağ örneklerinin resmi Şekil 21’de sunulmuştur.



Şekil 21 Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Moleküler Sieve Å, 2. Magnesol XL, 3. Amberlite IR-400, 4. Amberlite IR 120, 5. Amberlite XAD-7, 6. Silika Jel Mavi, 7. Silika Jel 60, 8. Dowex, 9. Kitin, 10. Aktif karbon)

Bu grup örneklerden elde edilen analitik bulgular ise aşağıda Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 6

Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	L değeri	a* değeri	b* değeri	$\Delta E$	Ağırlık Kaybı (%)
KN	$30,28 \pm 0,44^{ef}$	$-1,35 \pm 0,07^f$	$6,23 \pm 0,27^d$	—	—
MS	$30,57 \pm 0,95^c$	$-1,76 \pm 0,19^d$	$7,27 \pm 0,28^c$	$1,59 \pm 0,28^d$	$16,91 \pm 0,24^b$
MX	$29,45 \pm 0,83^d$	$-1,80 \pm 0,13^c$	$6,73 \pm 0,58^d$	$1,33 \pm 0,93^d$	$16,77 \pm 0,11^b$
A4	$31,46 \pm 0,80^b$	$-2,10 \pm 0,15^a$	$9,42 \pm 0,71^a$	$3,84 \pm 0,59^a$	$11,99 \pm 0,16^c$
A1	$33,19 \pm 0,61^a$	$-2,01 \pm 0,04^b$	$9,19 \pm 0,25^a$	$4,24 \pm 0,49^a$	$11,08 \pm 0,09^c$
A7	$32,68 \pm 0,88^a$	$-2,13 \pm 0,11^a$	$8,30 \pm 0,61^b$	$3,38 \pm 0,29^b$	$16,36 \pm 0,28^b$
SJ	$27,77 \pm 0,35^e$	$-1,81 \pm 0,05^c$	$7,78 \pm 0,35^c$	$3,01 \pm 0,93^b$	$15,15 \pm 0,30^c$
S6	$27,77 \pm 0,36^e$	$-1,67 \pm 0,09^d$	$6,70 \pm 0,68^d$	$2,77 \pm 0,76^c$	$14,98 \pm 0,66^c$
DX	$32,28 \pm 0,20^b$	$-2,03 \pm 0,07^b$	$8,44 \pm 0,38^b$	$3,14 \pm 0,41^b$	$11,88 \pm 0,19^c$
KT	$27,39 \pm 0,04^e$	$-1,97 \pm 0,09^b$	$7,92 \pm 0,17^c$	$3,41 \pm 0,45^b$	$17,44 \pm 0,21^a$
AK	$27,41 \pm 0,31^e$	$-1,48 \pm 0,03^e$	$5,21 \pm 0,20^e$	$3,17 \pm 0,39^b$	$13,46 \pm 1,03^d$

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, MS: Moleküler sieve Å, MX: Magnesol XL, A4: Amberlite IR-400, A1: Amberlite IR 120, A7: Amberlite XAD-7, SJ: Silika jel mavi, S6: Silika jel 60, DX: Dowex, KT: Kitin, AK: Aktif karbon.

Oda sıcaklığında sentetik adsorbanlar ile muamele edilen yağ örneklerinde yapılan fiziksel analizlerde, en fazla parlaklık artışı Amberlite IR-120 (A1), Amberlite XAD-7 (A-7), ve Dowex (DX) muamelelerinde gerçekleşmiştir. Kontrol (KN) ile kıyaslandığında Moleküler sieve (MS) örneğinin parlaklık değerinin değişmediği söylenebilir. Kitin (KT) örneğinde ise 27,39 ile en düşük L\* değeri ölçülmüştür. Tüm sentetik adsorbanlarla muamelelerde eksi yönde artış gösteren a\* değeri ile en çok kırmızılık Amberlite XAD-7 (A-7), Amberlite IR-400 (A4) ve Dowex (DX) ile ağartılan yağlarda giderilmiştir. Muamelelerin tamamına ait ΔE değerlerinden toplam renk farklılığının önemli düzeyde olduğu görülmüştür. Örneklerin b\* değerleri Kontrolün (KN) b\* değeri ile karşılaştırıldığında yalnızca Aktif karbon (AK) adsorbsiyonunda yağın sarılık değerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Ağırlık kaybı ise en az Amberlite IR-120 (A1) ve Dowex (DX) örneklerinde olmuştur.

Tablo 7

Sentetik adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri

	<b>Serbest Yağ Asitliği</b> (% linoleik asit)	<b>Peroksit Sayısı</b> (meqO <sub>2</sub> /kg)	<b>Özgül</b> <b>Absorbans</b> <b>(K232)</b>	<b>Özgül</b> <b>Absorbans</b> <b>(K270)</b>
KN	1,01 ± 0,00 <sup>af</sup>	17,73 ± 0,20 <sup>g</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>f</sup>
MS	0,87 ± 0,06 <sup>c</sup>	26,30 ± 0,47 <sup>a</sup>	3,25 ± 0,02 <sup>e</sup>	0,35 ± 0,00 <sup>b</sup>
MX	0,86 ± 0,05 <sup>c</sup>	22,70 ± 0,22 <sup>d</sup>	3,48 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,38 ± 0,00 <sup>g</sup>
A4	0,97 ± 0,06 <sup>a</sup>	24,21 ± 0,01 <sup>e</sup>	3,93 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>e</sup>
A1	1,03 ± 0,01 <sup>a</sup>	21,79 ± 0,47 <sup>f</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,56 ± 0,00 <sup>c</sup>
A7	0,95 ± 0,03 <sup>b</sup>	26,10 ± 0,06 <sup>b</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,52 ± 0,00 <sup>d</sup>
SJ	0,92 ± 0,01 <sup>b</sup>	21,56 ± 0,19 <sup>f</sup>	3,93 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>f</sup>
S6	0,96 ± 0,05 <sup>a</sup>	22,18 ± 0,44 <sup>e</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,44 ± 0,00 <sup>e</sup>

Tablo 7'nin devamı

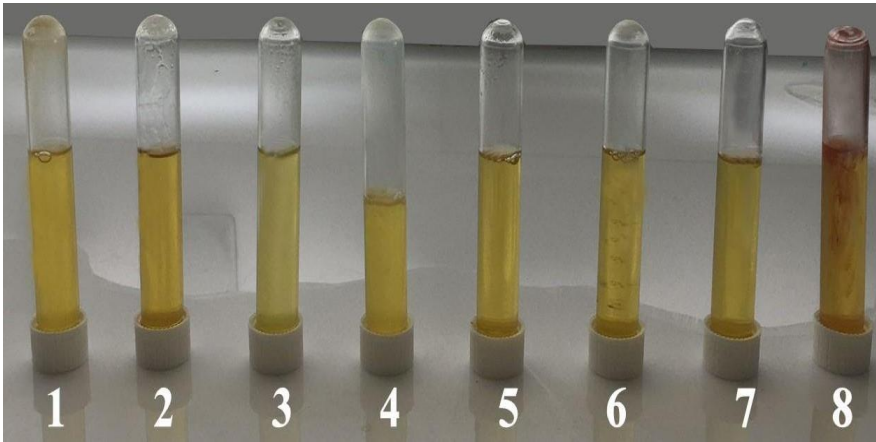
DX	0,80 ± 0,00 <sup>d</sup>	8,47 ± 0,33 <sup>i</sup>	3,98 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>e</sup>
KT	0,91 ± 0,00 <sup>b</sup>	12,58 ± 0,32 <sup>h</sup>	3,56 ± 0,04 <sup>c</sup>	0,59 ± 0,00 <sup>b</sup>
AK	0,91 ± 0,00 <sup>b</sup>	10,71 ± 0,04 <sup>i</sup>	3,42 ± 0,04 <sup>d</sup>	0,79 ± 0,00 <sup>a</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, MS: Moleküler sieve Å, MX: Magnesol XL, A4: Amberlite IR-400, A1: Amberlite IR 120, A7: Amberlite XAD-7, SJ: Silika jel mavi, S6: Silika jel 60, DX: Dowex, KT: Kitin, AK: Aktif karbon.

Oda sıcaklığında sentetik adsorbanlar ile ağartma işleminde SYA değerleri Amberlite IR-120 (A1) haricindeki tüm muamelelerde bir miktar düşüş göstermiş ve en fazla düşüş Dowex'te (DX) belirlenmiştir. PS değeri de SYA'da olduğu gibi en düşük Dowex (DX) ile muamelede gerçekleşmiştir. K232 parametresi örneklerin tamamında artmıştır. K270 parametresi ise Silika jel mavi (SJ) ile muamelede aynı kalırken Moleküler sieve (MS) ve Magnesol XL (MX) ile ağartılan yağlarda bir miktar düşmüştür.

Bütün fizikokimyasal analiz parametreleri dikkate alınarak, sentetik adsorban grubundan Dowex (DX) örneği sonraki adımlarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

Adsorban gruplarından sonuncusu MOF grubudur. MOF'lar ile muamele edilen yağ örneklerinin resimleri Şekil 22'de ve analitik verileri ise Tablo 8 ve 9'da verilmiştir.



Şekil 22 Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Ti-MOF, 2.  $\gamma$ -CD-MOF, 3. Cr-MOF, 4. Al-MOF, 5. Zn-MOF, 6. Mg-MOF, 7. HKUST-1-MOF, 8. MIL-53-MOF)

Tablo 8

Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örneklerinin fiziksel özellikleri

	<b>L değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b>ΔE</b>	<b>Ağırlık Kaybı (%)</b>
KN	30,28 ± 0,44 <sup>ct</sup>	-1,35 ± 0,07 <sup>d</sup>	6,23 ± 0,27 <sup>d</sup>	–	–
Ti-M	29,59 ± 0,67 <sup>d</sup>	-1,35 ± 0,04 <sup>d</sup>	5,79 ± 0,38 <sup>e</sup>	0,88 ± 0,25 <sup>e</sup>	16,08 ± 0,80 <sup>e</sup>
γ-CD-M	32,66 ± 1,08 <sup>b</sup>	-1,55 ± 0,15 <sup>b</sup>	8,15 ± 0,16 <sup>b</sup>	3,18 ± 0,79 <sup>c</sup>	12,98 ± 0,45 <sup>f</sup>
Cr-M	30,91 ± 0,19 <sup>c</sup>	-1,52 ± 0,02 <sup>b</sup>	6,41 ± 0,40 <sup>d</sup>	1,24 ± 0,36 <sup>d</sup>	12,05 ± 0,13 <sup>f</sup>
Al-M	33,56 ± 0,80 <sup>b</sup>	-1,46 ± 0,05 <sup>c</sup>	5,20 ± 0,34 <sup>e</sup>	3,45 ± 0,66 <sup>b</sup>	32,10 ± 1,82 <sup>a</sup>
Zn-M	32,72 ± 0,62 <sup>b</sup>	-1,90 ± 0,04 <sup>a</sup>	8,83 ± 0,65 <sup>a</sup>	3,72 ± 0,24 <sup>a</sup>	14,59 ± 0,42 <sup>e</sup>
Mg-M	33,28 ± 2,03 <sup>a</sup>	-1,36 ± 0,16 <sup>d</sup>	7,11 ± 0,21 <sup>c</sup>	3,34 ± 1,43 <sup>b</sup>	15,12 ± 0,46 <sup>d</sup>
HKUST-M	32,38 ± 0,81 <sup>b</sup>	-1,90 ± 0,06 <sup>a</sup>	7,80 ± 0,55 <sup>b</sup>	3,00 ± 0,31 <sup>c</sup>	17,01 ± 0,91 <sup>b</sup>
MIL-M	33,42 ± 0,72 <sup>a</sup>	-1,51 ± 0,11 <sup>b</sup>	8,12 ± 0,22 <sup>b</sup>	3,68 ± 0,57 <sup>a</sup>	16,21 ± 0,25 <sup>c</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, Ti-M: Ti-MOF, γ-CD-M: γ-CD-MOF, Cr-M: Cr-MOF, Al-M: Al-MOF, Zn-M: Zn-MOF, Mg-M: Mg-MOF, HKUST-M: HKUST-1-MOF, MIL-M: MIL-53-MOF

MOF adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örneklerinde L\* değeri Ti-MOF (Ti-M) hariç bütün MOF muamelelerinde artış göstermiştir. Ti-MOF (Ti-M) örneğinde yeşillik değeri (a\*) Kontrol (KN) örneği ile aynı kalmıştır. 5,79 olarak tespit edilen b\* değeri ile sarılığı en çok giderilen örnek Ti-MOF (Ti-M) ile adsorbe edilen yağ örneği olmuştur. Öte yandan 0,88 ΔE değeri ile Ti-MOF (Ti-M) örneğinde toplam renk farkı önemsiz düzeydedir. En düşük % ağırlık kaybı ise %12,05 ile Cr-MOF (Cr-M) ile muamele edilen yağda ölçülmüştür.

Tablo 9

Metal-organik çerçeve (MOF) adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örneklerinin kimyasal özellikleri

	Serbest Yağ Asitliği (% oleik asit)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Özgül Absorbans (K232)	Özgül Absorbans (K270)
KN	1,01 ± 0,00 <sup>a</sup>	17,73±0,20 <sup>b</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>g</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>e</sup>
Ti-M	0,68 ± 0,01 <sup>d</sup>	12,50 ± 0,16 <sup>g</sup>	3,28 ± 0,02 <sup>f</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>c</sup>
γ-CD-M	0,67 ± 0,00 <sup>d</sup>	9,31 ±0,25 <sup>b</sup>	3,83 ± 0,10 <sup>b</sup>	2,26 ± 0,00 <sup>a</sup>
Cr-M	0,85 ± 0,05 <sup>c</sup>	12,62 ±0,31 <sup>g</sup>	3,25 ± 0,04 <sup>f</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>e</sup>
Al-M	0,64 ±0,02 <sup>d</sup>	13,84 ±1,24 <sup>e</sup>	3,56 ± 0,07 <sup>d</sup>	0,58 ± 0,00 <sup>c</sup>
Zn-M	0,90 ± 0,00 <sup>b</sup>	14,41 ±0,25 <sup>d</sup>	3,48 ± 0,08 <sup>e</sup>	0,57 ± 0,00 <sup>c</sup>
Mg-M	0,97 ± 0,05 <sup>a</sup>	13,10 ±0,14 <sup>f</sup>	3,62 ± 0,10 <sup>c</sup>	0,50 ± 0,00 <sup>d</sup>
HKUST-M	0,90 ± 0,00 <sup>b</sup>	26,31 ±0,45 <sup>a</sup>	3,91 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,66 ± 0,00 <sup>b</sup>
MIL-M	1,05 ± 0,05 <sup>a</sup>	16,28 ±0,58 <sup>c</sup>	3,92 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>c</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, Ti-M: Ti-MOF, γ-CD-M: γ-CD-MOF, Cr-M: Cr-MOF, Al-M: Al-MOF, Zn-M: Zn-MOF, Mg-M: Mg-MOF, HKUST-M: HKUST-1-MOF, MIL-M: MIL-53-MOF

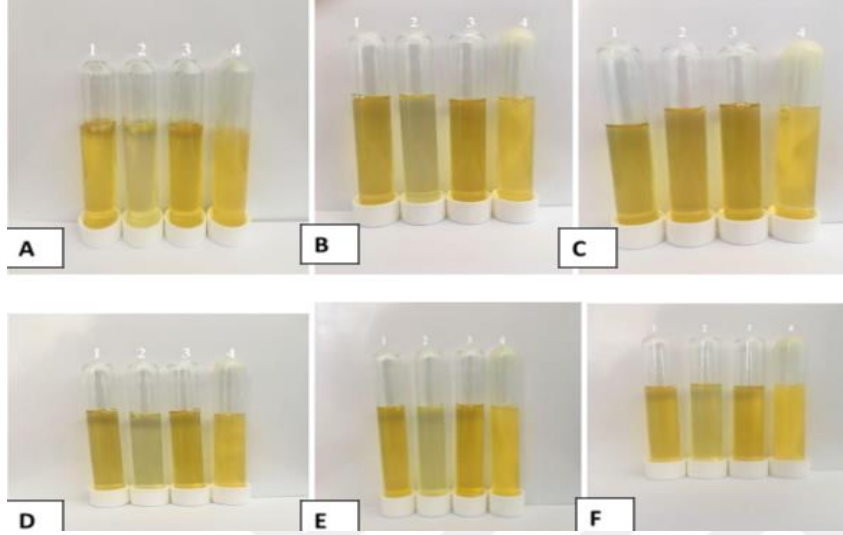
MIL-53-MOF (MIL-M) ile adsorpsiyon SYA artarken diğer tüm örneklerde düşmüştür. Kontrol (KN) baz alındığında HKUST-1-MOF (HKUST-M) hariç tüm MOF'lar ile ağartmada PS değerleri düşerken γ-CD-MOF (γ-CD-M) ve Ti-MOF (Ti-M) ile muamelelerde sırasıyla 9,31 meqO<sub>2</sub>/kg ve 12,50 meqO<sub>2</sub>/kg ile en düşük PS değeri saptanmıştır. K232 kriteri tüm MOF türlerinde artış göstermiştir. Cr-MOF (Cr-M) örneğinde K270 parametresi Kontrol (KN) ile aynı kalırken diğer tüm örneklerde artmıştır.

Bütün fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan değerlendirmede ortalama sonuç veren Ti-MOF (Ti-M) adsorbanı gelecek aşamalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

## 4.2. Optimum Proses Parametre Seviyelerinin Seçimi

İlk bölümde yapılan çalışmaların sonuçlarının değerlendirilmesiyle her gruptan en iyi olan birer adsorban madde seçilmiştir. Seçilen adsorbanlar Montmorillonit, Asit Aktive

Halloysit, Dowex ve Ti-MOF'dur. İkinci bölümde işlem parametrelerinin farklı seviyelerinin etkilerini belirlemek ve optimum seviyeleri belirlemek için denemeler yapılmıştır. Denemelerden elde edilen yağ örneklerinin resimleri ve analitik bulguları aşağıda şekiller ve tablolar halinde sunulmuştur.



Şekil 23 Optimum proses parametre seviyelerinin seçimi çalışmalarının resimleri

- A. Seçilmiş adsorbanlar ile 0,5 saat karıştırma süresi boyunca muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2. Asit Aktive Halloysit, 3. Dowex, 4.Ti-MOF)
- B. Seçilmiş adsorbanlar ile 3 saat karıştırma süresi boyunca muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2. Asit Aktive Halloysit 3. Dowex, 4.Ti-MOF)
- C. %1 Katım oranlı seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2. Asit Aktive Halloysit 3. Dowex, 4.Ti-MOF)
- D. %7 Katım oranlı seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2. Asit Aktive Halloysit, 3. Dowex, 4.Ti-MOF)
- E. 50 °C sıcaklıkta seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2 Asit Aktive Halloysit, 3. Dowex, 4.Ti-MOF)
- F. 80 °C sıcaklıkta seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Montmorillonit, 2 Asit Aktive Halloysit, 3. Dowex, 4.Ti-MOF)

Şekil 23'te parametrelerin optimum seviyelerini seçmek için yapılan çalışmalarda üretilmiş örneklerin resimleri görülmektedir. Birinci bölümde, parametrelerden oda



sıcaklığı, 1 saat karıştırma süresi ve %3 katım oranı çalışmalarına dair resimler zaten önceki şekillerde verilmiştir.

Adsorban katım oranı için araştırılan oranlar %1, %3 ve %7'dir. Adsorban madde katım seviyesini artırmanın tek başına bir fayda sağlayıp sağlayamadığı aşağıdaki tabloların incelenmesiyle anlaşılmaktadır. Benzer şekilde karıştırma süresi için 0,5 saat, 1 saat ve 3 saat denemeleri yapılmıştır. Karıştırma sıcaklığı için ise 25 °C (oda sıcaklığı), 50 °C ve 80 °C denemeleri yapılmıştır. Tüm denemelerden elde edilen yağ örneklerinde daha önce yapılan tüm analizler yapılmış ve sonuçlar aşağıda Tablo 10- Tablo 19'da sunulmuştur. Her bir parametre seviyesi için sonuçların birbirleriyle karşılaştırılması sonucunda en optimum işlem parametre seviyeleri seçilmiştir.

Tablo 10

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%) değerleri

	Adsorban Katım			Karıştırma Süresi			Karıştırma Sıcaklığı		
	Oranı (%)			(saat)			(°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	0,87 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,44 ± 0,01 <sup>d</sup>	0,80 ± 0,05 <sup>c</sup>	0,96 ± 0,05 <sup>c</sup>	0,44 ± 0,01 <sup>d</sup>	1,02 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,44 ± 0,01 <sup>d</sup>	0,95 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,05 ± 0,03 <sup>b</sup>
HS-	0,96 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,92 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,04 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,02 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,92 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,11 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,92 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,90 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,02 ± 0,01 <sup>b</sup>
AA	0,98 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,80 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,94 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,22 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,80 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,19 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,80 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,03 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,14 ± 0,05 <sup>a</sup>
DX	1,03 ± 0,03 <sup>b</sup>	0,68 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,78 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,98 ± 0,05 <sup>c</sup>	0,68 ± 0,05 <sup>c</sup>	1,06 ± 0,06 <sup>c</sup>	0,68 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,91 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,97 ± 0,06 <sup>c</sup>
Tİ-	0,0 <sup>a</sup>	0,0 <sup>c</sup>	0,05 <sup>d</sup>	0,05 <sup>c</sup>	0,0 <sup>c</sup>	0,09 <sup>a</sup>	0,01 <sup>c</sup>	0,05 <sup>b</sup>	0,06 <sup>c</sup>
M									

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.



Tablo 11

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Peroksit Sayısı (meqO<sub>2</sub>/kg) değerleri

	Adsorban Katım Oranı (%)				Karıştırma Süresi (saat)		Karıştırma Sıcaklığı (°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	23,13 ± 0,66 <sup>c</sup>	19,38 ± 0,35 <sup>a</sup>	22,44 ± 0,03 <sup>c</sup>	21,62 ± 0,06 <sup>a</sup>	19,38 ± 0,35 <sup>a</sup>	27,04 ± 0,51 <sup>b</sup>	19,38 ± 0,35 <sup>a</sup>	28,16 ± 0,12 <sup>b</sup>	29,75 ± 0,07 <sup>b</sup>
HS- AA	22,23 ± 0,22 <sup>d</sup>	7,83 ± 0,35 <sup>d</sup>	22,32 ± 0,01 <sup>d</sup>	20,32 ± 0,67 <sup>c</sup>	7,83 ± 0,35 <sup>d</sup>	28,71 ± 0,56 <sup>c</sup>	7,83 ± 0,35 <sup>d</sup>	20,71 ± 0,2 <sup>d</sup>	26,81 ± 0,46 <sup>d</sup>
DX	23,54 ± 0,20 <sup>a</sup>	8,47 ± 0,33 <sup>c</sup>	24,02 ± 0,51 <sup>b</sup>	21,53 ± 0,29 <sup>b</sup>	8,47 ± 0,33 <sup>c</sup>	25,45 ± 0,18 <sup>c</sup>	8,47 ± 0,33 <sup>c</sup>	29,60 ± 0,15 <sup>a</sup>	29,27 ± 0,28 <sup>c</sup>
Tİ- M	23,40 ± 0,50 <sup>b</sup>	12,50 ± 0,16 <sup>b</sup>	25,02 ± 0,00 <sup>a</sup>	20,10 ± 0,29 <sup>d</sup>	12,50 ± 0,16 <sup>b</sup>	23,72 ± 0,72 <sup>d</sup>	12,50 ± 0,16 <sup>b</sup>	27,74 ± 0,19 <sup>c</sup>	30,58 ± 0,62 <sup>a</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.

Tablo 12

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Ağırlık Kaybı (%) değerleri

	Adsorban Katım Oranı (%)				Karıştırma Süresi (saat)		Karıştırma Sıcaklığı (°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	21,93 ± 0,86 <sup>a</sup>	18,19 ± 0,15 <sup>a</sup>	14,10 ± 0,15 <sup>d</sup>	10,85 ± 0,09 <sup>d</sup>	18,19 ± 0,15 <sup>a</sup>	14,43 ± 0,55 <sup>d</sup>	18,19 ± 0,15 <sup>a</sup>	13,64 ± 0,28 <sup>b</sup>	12,36 ± 0,52 <sup>a</sup>
HS- AA	12,87 ± 0,26 <sup>b</sup>	12,08 ± 0,21 <sup>c</sup>	18,18 ± 0,31 <sup>b</sup>	14,29 ± 0,19 <sup>b</sup>	12,08 ± 0,21 <sup>c</sup>	14,89 ± 0,33 <sup>c</sup>	12,08 ± 0,21 <sup>c</sup>	13,81 ± 0,47 <sup>a</sup>	10,34 ± 0,61 <sup>c</sup>
DX	11,67 ± 0,65 <sup>c</sup>	11,88 ± 0,19 <sup>d</sup>	17,37 ± 0,31 <sup>c</sup>	13,71 ± 0,56 <sup>c</sup>	11,88 ± 0,19 <sup>d</sup>	15,43 ± 0,43 <sup>b</sup>	11,88 ± 0,19 <sup>d</sup>	12,44 ± 0,81 <sup>c</sup>	10,19 ± 0,73 <sup>c</sup>

Tablo 12'nin devamı

Tİ-	12,63	16,08	21,20	18,85	16,08	15,67	16,08	12,11	11,18
M	± 0,43 <sup>b</sup>	± 0,80 <sup>b</sup>	± 1,03 <sup>a</sup>	± 0,78 <sup>a</sup>	± 0,80 <sup>b</sup>	± 0,44 <sup>a</sup>	± 0,80 <sup>b</sup>	± 0,22 <sup>d</sup>	± 0,12 <sup>b</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive haloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.

Seçilen adsorbanların tamamında adsorban miktarını %3'ten %7'ye çıkarmak veya da %1'e düşürmek SYA değerini arttırmıştır. Montmorillonit (MM) ile muamele edilen yağlarda bu artış oranı SYA miktarını hemen hemen iki katına çıkarmıştır. Aynı adsorban ile ağartma işleminde karıştırma süresini arttırmak dört adsorban çeşidinde de SYA'nın yükselmesine neden olurken süreyi kısaltmak da SYA'yı bir miktar arttırmıştır. Karıştırma sıcaklığını 25 °C'den 50 °C ve 80 °C'ye çıkartmak her bir adsorban çeşidinin SYA değerini düzenli olarak arttırmıştır.

Adsorban katım oranlarını değiştirmek %7'ye çıkartmak veya %1'e düşürmek her bir örnekte PS değerini arttırmıştır. Ancak bu artış Montmorillonit (MM) örneğinde diğer adsorbanlara kıyasla minimum düzeyde gerçekleşmiştir. Karıştırma süresinin 3 saate çıkarılması PS değerini arttırmıştır. Muameleler atmosferik ortamda gerçekleştirildiği için süre ile beraber hava temasının artması PS değerlerin de yükselmenin bir nedeni olabilir. Peroksitlerin oluşumu üzerine ışın dalga boyu ve yoğunluğu, oksijen, sıcaklık ve ağır metal iyonlarının etkisinin reaksiyon hızını arttırdığı kesin olarak bildirilmektedir (Başoğlu, 2006). Sıcaklığın kademeli artışı (25 °C, 50 °C, 80 °C) ile PS değerleri de kademeli olarak artış göstermiştir.

Montmorillonit (MM) örneğinde adsorban katım oranı arttıkça % ağırlık kaybı kademeli olarak azalırken diğer adsorbanlarla muamele tam tersi etki göstermiştir. Ti-MOF (Ti-M) ile muamelede karıştırma süresi uzadıkça kademeli olarak % ağırlık kaybı düşüş göstermiştir. Karıştırma süreleri Asit Aktive Haloysit (HS-AA) ve Dowex (DX) örneklerinde aynı etkiyi göstermiş olup bu adsorbanlarda 1 saatlik karıştırma en düşük ağırlık kaybı oranını sağlamıştır. Montmorillonit (MM) örneğinde ise en düşük % ağırlık kaybı 0,5 saat süren karıştırmada meydana gelmiştir. Tabloda yer alan değerlerden yola

çıkarak karıştırma sıcaklığı ile % ağırlık kaybı arasında ters bir orantı olduğu söylenebilir. Sıcaklık arttıkça yağın viskozitesinin azalması bu durumda etkili olmuş olabilir.

Tablo 13

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk (L) değerleri

	Adsorban Katım Oranı			Karıştırma Süresi			Karıştırma Sıcaklığı		
	(%)			(saat)			(°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	29,09 ± 0,38 <sup>b</sup>	28,30 ± 1,11 <sup>d</sup>	31,18 ± 0,04 <sup>a</sup>	29,35 ± 0,44 <sup>c</sup>	28,30 ± 1,1 <sup>d</sup>	28,41 ± 0,57 <sup>c</sup>	28,30 ± 1,11 <sup>d</sup>	29,39 ± 0,50 <sup>a</sup>	28,63 ± 0,28 <sup>b</sup>
HS-	28,55 ± 0,30 <sup>c</sup>	34,76 ± 1,44 <sup>a</sup>	29,54 ± 0,25 <sup>b</sup>	29,6 ± 0,97 <sup>b</sup>	34,76 ± 1,44 <sup>a</sup>	30,82 ± 0,55 <sup>b</sup>	34,76 ± 1,44 <sup>a</sup>	28,47 ± 0,50 <sup>b</sup>	29,10 ± 0,31 <sup>a</sup>
AA	30,41 ± 0,59 <sup>a</sup>	32,28 ± 0,20 <sup>b</sup>	29,00 ± 0,19 <sup>c</sup>	30,17 ± 0,42 <sup>a</sup>	32,28 ± 0,20 <sup>b</sup>	31,13 ± 0,4 <sup>a</sup>	32,28 ± 0,20 <sup>b</sup>	28,67 ± 0,31 <sup>b</sup>	29,04 ± 0,45 <sup>a</sup>
DX	26,69 ± 0,14 <sup>d</sup>	29,59 ± 0,67 <sup>c</sup>	29,19 ± 0,63 <sup>c</sup>	29,73 ± 0,51 <sup>a</sup>	29,59 ± 0,67 <sup>c</sup>	27,53 ± 0,51 <sup>d</sup>	29,59 ± 0,67 <sup>c</sup>	28,15 ± 0,31 <sup>c</sup>	27,49 ± 0,07 <sup>c</sup>
Tİ-									
M									

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.

Parlaklığın bir ölçüsü olan L değeri seçilen adsorbanlarda %3'lük katım oranında maksimumdur. Genel olarak bakıldığında adsorban oranının değişimi yağların parlaklığında önemli bir değişime yol açmamıştır. Karıştırma süresini arttırmak Ti-MOF (Ti-M) örneğinde parlaklığı kademeli olarak düşürürken, Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ve Dowex (DX) örneğinde maksimum parlaklık 1 saatlik karıştırma süresinde Montmorillonit (MM) örneğinde ise 3 saatlik karıştırma süresinde maksimum parlaklığa erişilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen muamelelerde parlaklık Montmorillonit (MM) dışındaki muamelelerde en yüksek seviyededir. Montmorillonit (MM) ile ağartma işleminde ise sıcaklığı 50 °C'ye çıkartmak parlaklığı bir miktar arttırmış olsa da bu önemli düzeyde değildir. 80 °C'ye çıkarıldığında ise parlaklık oda sıcaklığı ile aynı seviyeye gelmiştir.

Tablo 14

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk (a\*) değerleri

	Adsorban Katım Oranı			Karıştırma Süresi			Karıştırma Sıcaklığı		
	(%)			(saat)			(°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	-1,71 ± 0,07 <sup>a</sup>	-1,76 ± 0,15 <sup>a</sup>	-1,42 ± 0,01 <sup>b</sup>	-1,79 ± 0,04 <sup>a</sup>	-1,76 ± 0,15 <sup>a</sup>	-1,84 ± 0,05 <sup>a</sup>	-1,76 ± 0,15 <sup>a</sup>	-1,58 ± 0,04 <sup>b</sup>	-1,59 ± 0,04 <sup>a</sup>
HS- AA	-1,46 ± 0,02 <sup>b</sup>	-1,13 ± 0,07 <sup>c</sup>	-0,97 ± 0,00 <sup>d</sup>	-1,05 ± 0,04 <sup>d</sup>	-1,13 ± 0,07 <sup>c</sup>	-1,12 ± 0,04 <sup>d</sup>	-1,13 ± 0,07 <sup>c</sup>	-0,99 ± 0,03 <sup>d</sup>	-1,31 ± 0,06 <sup>b</sup>
DX	-1,48 ± 0,03 <sup>b</sup>	-2,03 ± 0,07 <sup>a</sup>	-1,76 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,60 ± 0,02 <sup>b</sup>	-2,03 ± 0,07 <sup>a</sup>	-1,59 ± 0,05 <sup>b</sup>	-2,03 ± 0,07 <sup>a</sup>	-1,73 ± 0,01 <sup>a</sup>	-0,52 ± 0,98 <sup>c</sup>
Tİ- M	-1,21 ± 0,02 <sup>c</sup>	-1,35 ± 0,04 <sup>b</sup>	-1,30 ± 0,06 <sup>c</sup>	-1,38 ± 0,01 <sup>c</sup>	-1,35 ± 0,04 <sup>b</sup>	-1,28 ± 0,01 <sup>c</sup>	-1,35 ± 0,04 <sup>b</sup>	-1,25 ± 0,01 <sup>c</sup>	-1,55 ± 0,11 <sup>a</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.

%3'lük katım oranı ile a\* değeri Montmorillonit (MM) ve Dowex (DX) ve Tİ-MOF (Tİ-M) örneklerinde klorofil pigmentlerinin en az giderildiği oran olmuştur. Asit Aktive Halloysit HS-AA muamelesinde ise adsorban katım oranını arttırmak a\* değerinin negatif yönde kademeli olarak düşüşüne neden olmuştur. Yani Asit Aktive Halloysit (HS-AA) muamelesi için adsorban katım oranı arttıkça yeşilliğin daha fazla giderildiği söylenebilir.

Asit Aktive Halloysit (HS-AA), Tİ-MOF (Tİ-M) ve Montmorillonit (MM) örneklerinde a\* değeri karıştırma süresinden etkilenmemiştir. Dowex (DX) örneğinde ise 3 saatlik bir karıştırma klorofil pigmentlerinin en iyi giderildiği süre olmuştur.

Montmorillonit (MM) örneğinde sıcaklığı 50 °C'den 80 °C'ye çıkartmak a\* değerini etkilememiştir. DX ile ağartılan yağın muamele etme sıcaklığını arttırmak a\* değerinin düşmesine yol açmıştır. Bu da sıcaklık artışıyla yeşil pigmentlerin daha iyi giderildiğini göstermiştir.

Tablo 15

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk ( $b^*$ ) değerleri

	Adsorban Katım			Karıştırma Süresi			Karıştırma Sıcaklığı		
	Oranı (%)			(saat)			(°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	6,99 ± 0,35 <sup>a</sup>	7,97 ± 0,76 <sup>b</sup>	5,01 ± 0,05 <sup>c</sup>	7,01 ± 0,32 <sup>a</sup>	7,97 ± 0,76 <sup>b</sup>	7,17 ± 0,35 <sup>a</sup>	7,97 ± 0,76 <sup>b</sup>	6,31 ± 0,42 <sup>b</sup>	6,70 ± 0,33 <sup>a</sup>
HS-	5,84 ± 0,44 <sup>b</sup>	3,88 ± 0,18 <sup>d</sup>	3,04 ± 0,16 <sup>d</sup>	3,40 ± 0,23 <sup>d</sup>	3,88 ± 0,18 <sup>d</sup>	3,19 ± 0,12 <sup>d</sup>	3,88 ± 0,18 <sup>d</sup>	3,14 ± 0,11 <sup>d</sup>	4,11 ± 0,18 <sup>d</sup>
AA	5,91 ± 0,33 <sup>b</sup>	8,44 ± 0,38 <sup>a</sup>	7,18 ± 0,26 <sup>a</sup>	6,03 ± 0,32 <sup>b</sup>	8,44 ± 0,38 <sup>a</sup>	6,18 ± 0,53 <sup>b</sup>	8,44 ± 0,38 <sup>a</sup>	7,73 ± 0,12 <sup>a</sup>	6,52 ± 0,26 <sup>b</sup>
DX	5,77 ± 0,15 <sup>b</sup>	5,79 ± 0,38 <sup>c</sup>	5,86 ± 0,30 <sup>b</sup>	5,56 ± 0,12 <sup>c</sup>	5,79 ± 0,38 <sup>c</sup>	4,17 ± 0,24 <sup>c</sup>	5,79 ± 0,38 <sup>c</sup>	5,15 ± 0,18 <sup>c</sup>	5,00 ± 0,05 <sup>c</sup>
Ti-									
M									

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Ti-M: Ti-MOF.

Adsorban katım oranını %7'ye çıkartmak Ti-MOF (Ti-M) dışındaki adsorbanlarla muamele sonrası yağın sarılığının daha fazla giderilmesini dolayısıyla  $b^*$  değerinin düşmesine yol açmıştır. Ti-MOF (Ti-M) ile muamele edilen yağda ise adsorban katım oranı arttıkça sarılık çok az artmıştır. 3 saatlik bir karıştırma süresi ile 1 saatlik karıştırma süresine nazaran sarılık daha fazla giderilmiştir. Karıştırma süresini 0,5 saate düşürmek ise yağların sarılığını 1 saatlik karıştırma ile kıyaslandığında tüm adsorbanlarla muamelelerde düşürmüştür. Dowex (DX) ve Ti-MOF (Ti-M) örneklerinde karıştırma sıcaklığını arttırmak sarılığın daha fazla giderilmesini sağlamıştır. Montmorillonit MM ve Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ile muamelelerde ise yağın sarılığı 25 °C'de  $b^*$  değeri maksimumdayken 50 °C'de minimum düzeydedir. 80 °C'ye çıkarıldığında karıştırma sıcaklığı bu örneklerde sarılığı tekrardan arttırmıştır.

Tablo 16

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Aletsel Renk ( $\Delta E$ ) değerleri

	Adsorban Katım Oranı (%)			Karıştırma Süresi (saat)			Karıştırma Sıcaklığı (°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	1,47 ± 0,34 <sup>b</sup>	2,66 ± 0,88 <sup>b</sup>	1,54 ± 0,48 <sup>b</sup>	1,32 ± 0,42 <sup>b</sup>	2,66 ± 0,88 <sup>b</sup>	2,16 ± 0,64	2,66 ± 0,88	0,96 ± 0,11	3,20 ± 1,67
HS-AA	2,04 ± 0,19 <sup>b</sup>	5,13 ± 1,79 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,08 <sup>a</sup>	3,25 ± 0,26 <sup>a</sup>	5,13 ± 1,79 <sup>a</sup>	3,20 ± 0,25 <sup>a</sup>	5,13 ± 1,79	3,69 ± 0,15	3,01 ± 0,54
DX	0,48 ± 0,16 <sup>c</sup>	3,14 ± 0,41 <sup>b</sup>	1,66 ± 0,40 <sup>b</sup>	0,34 ± 0,08 <sup>a</sup>	3,14 ± 0,41 <sup>b</sup>	1,18 ± 0,45	3,14 ± 0,41	2,31 ± 0,70	3,54 ± 1,46
Ti-M	3,63 ± 0,32 <sup>a</sup>	0,88 ± 0,25 <sup>c</sup>	1,23 ± 0,33 <sup>b</sup>	1,20 ± 0,28 <sup>c</sup>	0,88 ± 0,25 <sup>c</sup>	3,74 ± 0,28 <sup>a</sup>	0,88 ± 0,25	2,48 ± 0,34	3,66 ± 0,69

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Ti-M: Ti-MOF.

Toplam renk farklılığının bir ölçütü olan  $\Delta E$  değeri, %1 oranında Dowex (DX) ile muamele edilen yağda ve %3 oranında Ti-MOF (Ti-M) ile muamele edilen yağda önemsiz düzeyde olmuştur. En fazla toplam renk farklılığı 5,13  $\Delta E$  değeri ile %3 adsorban katım miktarı ile Asit Aktive Halloysit (HS-AA) muamelesinde meydana gelmiştir. Montmorillonit (MM), Dowex (DX), Asit Aktive Halloysit (HS-AA) adsorbanları ile 1 saatlik muamele maksimum toplam renk farklılığı sağlarken bu süre Ti-MOF (Ti-M) için 3 saattir. 0,5 saat karıştırma süresi Dowex (DX) örneğinde önemli bir fark yaratmamıştır.

Ti-M ile muamelede sıcaklık artışına paralel olarak toplam renk farklılığı da artış göstermiştir. Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ile ağartılan yağda ise tam aksine sıcaklık artışıyla beraber bu değer azalma eğilimindedir. Hemen hemen her üç sıcaklık kademesinde de her adsorban önemli düzeyde toplam renk farklılığı ortaya koymuştur.

Tablo 17

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Özgül Absorbans (K232) değerleri

	Adsorban Katım Oranı (%)				Karıştırma Süresi (saat)		Karıştırma Sıcaklığı (°C)		
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	3,50 ± 0,01 <sup>d</sup>	3,02 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,42 ± 0,02 <sup>d</sup>	3,51 ± 0,03 <sup>b</sup>	3,02 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,34 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,02 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,65 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,85 ± 0,01 <sup>b</sup>
HS-	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,98 ± 0,02 <sup>a</sup>	3,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,63 ± 0,03 <sup>a</sup>	3,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,99 ± 0,01 <sup>a</sup>	3,72 ± 0,01 <sup>c</sup>
AA	3,68 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,98 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,56 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,49 ± 0,02 <sup>b</sup>	3,98 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,98 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,66 ± 0,03 <sup>b</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>
DX	3,84 ± 0,02 <sup>b</sup>	3,28 ± 0,02 <sup>b</sup>	3,71 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,41 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,28 ± 0,02 <sup>b</sup>	3,50 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,28 ± 0,02 <sup>b</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,97 ± 0,02 <sup>a</sup>
Ti-M									

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Tİ-M: Ti-MOF.

Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ile muamele edilen yağların K232 değeri adsorban katım oranından etkilenmemiştir. Montmorillonit (MM) ve Ti-MOF (Ti-M) ile ağartılan yağ örneklerinde %3'lük katım oranı K232 değerinin en düşük ölçüldüğü miktar olmuştur. Dowex (DX) için bu oran %7'dir. Karıştırma süresi arttıkça genel olarak K232 değerlerinin düştüğü söylenebilir. Karıştırma sıcaklığını arttırmak genel olarak K232 değerini arttırmıştır. Ancak Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneğinde 25 °C ve 50 °C sıcaklık uygulamalarında K232 değişim göstermemiş 80 °C'ye çıkartmak ise bir miktar düşüş sağlamıştır.

Tablo 18

Seçilen adsorban materyallerde farklı parametrelerle ölçülen Özgül Absorbans (K270) değerleri

	Adsorban Katım Oranı (%)				Karıştırma Süresi (saat)			Karıştırma Sıcaklığı (°C)	
	1.0	3.0	7.0	0.5	1.0	3.0	25	50	80
MM	0,71 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,31 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,52 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,77 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,31 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,64 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,31 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,59 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,00 <sup>d</sup>
HS-AA	1,18 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,96 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,84 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,00 <sup>b</sup>	2,83 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,00 <sup>b</sup>	3,36 ± 0,09 <sup>a</sup>	3,38 ± 0,02 <sup>a</sup>
DX	0,69 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,58 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,73 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,54 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,51 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,70 ± 0,00 <sup>b</sup>
Ti-M	0,80 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,62 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,67 ± 0,01 <sup>d</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,75 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,59 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,69 ± 0,00 <sup>c</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Ti-M: Ti-MOF.

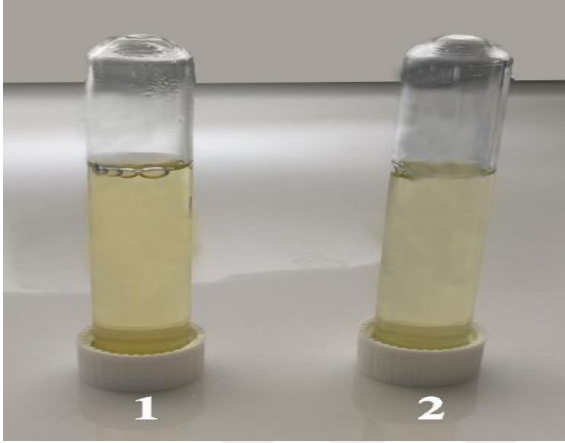
K270 parametresi, Montmorillonit (MM), Dowex (DX), Ti-MOF (Ti-M) ile muamele edilen yağ örneklerinde katım oranı %3 iken en düşük ölçülmüştür. Asit Aktive Halloysit (HS-AA) muamelesinde ise katım oranı arttıkça K270 parametresi artma eğilimindedir. Adsorbanların tümünde karıştırma süresi 0,5 saatten 1 saate çıkarıldığında K270 parametresi düşüş göstermiştir. Ancak karıştırma süresini 3 saate uzatmak K270 değerinin yeniden yükselmesine neden olmuştur. Dört adsorbanla muamele edilen yağ örneklerinin tamamında sıcaklık artışına paralel olarak K270 değerinde de artış saptanmıştır.

#### 4.3. Seçilen Adsorbanların Optimum Proses Parametre Seviyeleriyle Ticari Adsorbanların İle Karşılaştırılması

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, işlem parametrelerinden katım oranının en ideal olarak %3 oranında olduğu, karıştırma süresi olarak 1 saatin yeterli olduğu ve karıştırma sıcaklığı olarak da oda sıcaklığının daha iyi olduğu anlaşıldığı için, 2 ticari ağartma toprağıyla bu koşullarda aynı muameleler yapılmıştır. Seçilmiş 4 adsorban



(Montmorillonit, Asit Aktive Halloysit, Dowex, Ti-MOF) ile zaten daha önce bu seviyelerde muameleler yapıldığı için aynı sonuçlar buraya alınarak, bu seçilen adsorbanlar ticari ağartma toprakları ile karşılaştırılmıştır. Seçilmiş adsorbanlara ait muamele sonrası yağ örneklerinin resimleri de önceki bölümlerde sunulmuştur. İki ticari ağartma toprağı ile muamele edilen yağ örneklerinin resimleri Şekil 24’te verilmiştir.



Şekil 24 Ticari ağartma topraklarıyla muamele edilen ayçiçek yağı örnekleri (1.Ticari ağartma toprağı-I, 2. Ticari ağartma toprağı-II)

Benzer şekilde bu yağ örneklerinin analitik değerleri de Tablo 19 ve 20’de sunulmuştur.

Tablo 19

Ticari ağartma toprakları ve seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	L değeri	a* değeri	b* değeri	$\Delta E$	Ağırlık Kaybı (%)
KN	$30,28 \pm 0,44^c$	$-1,35 \pm 0,07^c$	$6,23 \pm 0,27^b$	–	–
TAT-I	$33,35 \pm 0,55^b$	$-1,26 \pm 0,02^d$	$4,16 \pm 0,36^c$	$5,53 \pm 1,04^a$	$14,24 \pm 0,16^c$
TAT-II	$32,79 \pm 0,37^b$	$-1,09 \pm 0,11^e$	$3,20 \pm 0,27^d$	$5,53 \pm 1,03^a$	$14,95 \pm 0,10^c$
MM	$28,30 \pm 1,11^d$	$-1,76 \pm 0,15^b$	$7,97 \pm 0,76^a$	$2,66 \pm 0,88^c$	$18,19 \pm 0,15^a$
HS-AA	$34,76 \pm 1,44^a$	$-1,13 \pm 0,07^c$	$3,88 \pm 0,18^c$	$5,13 \pm 1,79^a$	$12,08 \pm 0,21^d$
DX	$32,28 \pm 0,20^b$	$-2,03 \pm 0,07^a$	$8,44 \pm 0,38^a$	$3,14 \pm 0,41^b$	$11,88 \pm 0,19^c$
Ti-M	$29,59 \pm 0,67^d$	$-1,35 \pm 0,04^c$	$5,79 \pm 0,38^b$	$0,88 \pm 0,25^d$	$16,08 \pm 0,80^b$

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, TAT-I: Ticari ağartma toprağı-I, TAT-II: Ticari ağartma toprağı-II, MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Ti-M: Ti-MOF

Tablo 19’da gösterilen yağ parlaklık (L) değerleri incelendiğinde en yüksek L değerinin Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneğinde (34,76) olduğu görülmektedir. Bu örnek, yağın rengini açmada ticari ağartma topraklarından daha başarılı olmuştur. Tüm örneklerin belli seviyede yeşillığe sahip (- a\* değerleri) oldukları ve yeşilliğin en fazla Ticari Ağartma Toprağı-II (TAT-II) muamelesinden sonra azaldığı ve Dowex (DX) muamelesinden sonra ise arttığı görülmektedir (Tablo 19). Ticari ağartma toprağı-II (TAT-II)’nin klorofil pigmentlerini iyi adsorpladığı anlaşılmaktadır. Pozitif b\* değerleri sarılığı göstermektedir ve örneklerde sarılık değerleri kontrol örneğine göre Dowex (DX) örneği hariç olmak üzere azalmıştır. Sarı renkli pigmentlerin (karotenoidler) yağdan uzaklaştırılmasında da Ticari ağartma toprağı-II (TAT-II)’nin daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneğinde toplam renk farkı ticari ağartma topraklarıyla hemen hemen aynı olup önemli derecede fark yaratmıştır. Ti-MOF (Ti-M) ile yapılan muamelede ise ΔE değeri 1’den küçük olduğu için toplam renk farklılığı önemsiz düzeyde kalmıştır. Dowex (DX) adsorbanı ile ağartma işlemi hem diğer seçilmiş adsorbanlardan hem de Ticari Ağartma Toprağı-I (TAT-I) ve Ticari Ağartma Toprağı-II (TAT-II)’den daha az % ağırlık kaybı diğer bir ifadeyle daha az yağ tutulumu sağladığı saptanmıştır. Benzer şekilde Asit Aktive Halloysit (HS-AA)’te de ağırlık kaybı ticari ağartma topraklarından daha düşük seviyededir. En yüksek ağırlık kaybı Montmorillonit (MM) ile muamelede meydana gelmiştir. Yukarıdaki parametreler baz alındığından Asit Aktive Halloysit (HS-AA) adsorbanı ile muamele edilen yağların ticari ağartma topraklarına göre en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir.

Aynı yağ örneklerinin diğer ölçülen analitik değerleri aşağıda tabloda verilmiştir.

Tablo 20

Ticari ağartma toprakları ve seçilmiş adsorbanlar ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri

	<b>Serbest Yağ Asitliği (% linoleik asit)</b>	<b>Peroksit Sayısı (meqO<sub>2</sub>/kg)</b>	<b>Özgül Absorbans (K232)</b>	<b>Özgül Absorbans (K270)</b>
KN	1,01 ± 0,00 <sup>af</sup>	17,73 ± 0,20 <sup>b</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>s</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>f</sup>
TATI	0,76 ± 0,03 <sup>d</sup>	7,94 ± 0,52 <sup>f</sup>	3,76 ± 0,05 <sup>c</sup>	2,68 ± 0,00 <sup>a</sup>
TAT II	0,85 ± 0,04 <sup>b</sup>	10,19 ± 0,37 <sup>d</sup>	3,56 ± 0,00 <sup>d</sup>	2,27 ± 0,00 <sup>b</sup>
MM	0,44 ± 0,01 <sup>e</sup>	19,38 ± 0,35 <sup>a</sup>	3,02 ± 0,02 <sup>f</sup>	0,31 ± 0,00 <sup>s</sup>
HS-AA	0,92 ± 0,00 <sup>b</sup>	7,83 ± 0,35 <sup>e</sup>	3,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,00 <sup>c</sup>
DX	0,80 ± 0,00 <sup>c</sup>	8,47 ± 0,33 <sup>e</sup>	3,98 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,49 ± 0,00 <sup>e</sup>
Ti-M	0,68 ± 0,01 <sup>d</sup>	12,50 ± 0,16 <sup>c</sup>	3,28 ± 0,02 <sup>e</sup>	0,55 ± 0,00 <sup>d</sup>

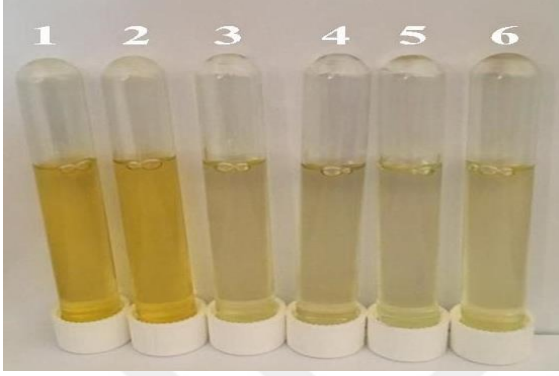
† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, TAT-I: Ticari ağartma toprağı-I, TAT-II: Ticari ağartma toprağı-II, MM: Montmorillonit, HS-AA: Asit aktive halloysit, DX: Dowex, Ti-M: Ti-MOF.

Örneklerin serbest yağ asitliği değerleri incelendiğinde (Tablo 20), kontrol örneğine (%1,01) göre en düşük değer %0,44 ile montmorillonitle muamele edilen örnekte, en yüksek değer ise %0,92 ile Asit Aktive Halloysit (HS-AA) örneğinde olduğu görülmektedir. Serbest asitleri gidermede tüm adsorbanların etkili olduğu, ancak montmorillonitin oldukça etkili olduğu anlaşılmaktadır. Peroksit sayısı değerlerine bakıldığında ise Kontrol (KN) ile mukayese edildiğinde muamele sonrası en düşük PS değeri Asit Aktive Halloysit (HS-AA) ile ağartma sonrası ölçülmüştür. Montmorillonit (MM) örneği ile muamele ise peroksit değerinde bir miktar artışa neden olmuştur. Yağların özgül absorbans kriterlerinden olan K232 değeri bütün adsorbanlar ile muameleden sonra artış göstermiştir. K270 değeri ise Kontrol (KN)'e kıyasla Montmorillonit (MM) adsorbanı ile ağartılan yağda düşüş gösterirken diğer tüm ticari ve seçilmiş adsorbanlarda artış göstermiştir. Kimyasal analiz parametrelerinin hepsi bir arada değerlendirildiğinde, Ti-MOF (Ti-M) ile muamele edilen yağ örneğinin ticari ağartma topraklarına kıyasla en iyi sonuçları verdiği görülmektedir.

#### 4.4. Karışım Adsorban (Miks Adsorban) İle Ticari Adsorbanların Karşılaştırılması

Her bir adsorban maddenin en iyi olduğu özelliği diğer adsorbanın en iyi olduğu özelliklerle birlikte değerlendirmek için, seçilen 4 adsorban (Montmorillonit, Asit Aktive

Halloysit, Dowex, Ti-MOF) ağırlıkça 1:1 oranlarda karıştırılmış ve aynı koşullarda ticari adsorbanlara karşı ayrı bir deney setinde ölçülmüştür. Yapılan muamelelerden sonra elde edilen yağ örneklerinin resimleri Şekil 25’te gösterilmektedir.



Şekil 25 Karışım adsorban, TAT-I ve TAT-II ile muamele edilmiş ayçiçek yağı örnekleri (1. Karışım adsorban- I, 2. Karışım adsorban- II, 3. TAT- I-1, 4. TAT- I-2, 5. TAT-II-1, 6. TAT- II-2)

Bu denemelerden elde edilen yağ örneklerinde yapılan analitik ölçümlerin sonuçları Tablo 21 ve 22’de sunulmuştur.

Tablo 21

Karışım adsorban, ticari ağartma toprağı-I ve ticari ağartma toprağı-II ile muamele edilmiş yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	<b>L değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b><math>\Delta E</math></b>	<b>Ağırlık Kaybı (%)</b>
KN	30,28 ± 0,44 <sup>b</sup>	-1,35 ± 0,07 <sup>a</sup>	6,23 ± 0,27 <sup>a</sup>	–	–
KA	27,99 ± 0,05 <sup>d</sup>	-1,41 ± 0,03 <sup>a</sup>	6,04 ± 0,09 <sup>a</sup>	2,32 ± 0,04 <sup>c</sup>	18,49 ± 0,12 <sup>a</sup>
TAT- I	33,07 ± 0,11 <sup>a</sup>	-1,22 ± 0,00 <sup>b</sup>	3,75 ± 0,03 <sup>b</sup>	3,95 ± 0,03 <sup>a</sup>	14,29 ± 0,13 <sup>c</sup>
TAT- II	30,11 ± 0,02 <sup>c</sup>	-1,02±0,00 <sup>c</sup>	3,03 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,42 ± 0,11 <sup>b</sup>	15,74 ± 0,03 <sup>b</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, KA: Karışım adsorban, TAT-I: Ticari ağartma toprağı-1, TAT-II: Ticari ağartma toprağı-2

Karışım Adsorban (KA) ile muamele edilen yağ örneğinde parlaklık değeri bir miktar düşüş göstermiştir. a\* değeri negatif yönde ticari ağartma topraklarından daha fazla artış gösterdiği için klorofilden gelen yeşil pigmentleri gidermede ticari adsorbanlar kadar etkili olamamıştır. Ticari adsorbanlar yağların sarılığını giderme konusunda karışım adsorbana nazaran daha iyi performans göstermiştir. Her üç adsorbanla ağartılan yağda toplam renk farklılığı önemli düzeydedir. Karışım adsorbanda toplam ağırlık kaybı nispeten daha fazladır. Fiziksel özelliklerin tamamı göz önünde bulundurulduğunda Ticari Ağartma Toprağı-I (TAT-I) adsorbanının daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 22

Karışım adsorban, ticari ağartma toprağı-I ve ticari ağartma toprağı-II ile muamele edilmiş yağ örneklerinin kimyasal özellikleri

	<b>Serbest Yağ Asitliği (% oleik asit)</b>	<b>Peroksit Sayısı (meqO2/kg)</b>	<b>Özgül Absorbans (K232)</b>	<b>Özgül Absorbans (K270)</b>
KN	1,01 ± 0,00 <sup>†</sup>	17,73 ± 0,20 <sup>a</sup>	2,49 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,41 ± 0,00 <sup>d</sup>
KA	0,92 ± 0,00 <sup>c</sup>	18,33 ± 0,17 <sup>c</sup>	3,36±0,01 <sup>c</sup>	0,57±0,02 <sup>c</sup>
TAT- I	0,94 ± 0,03 <sup>b</sup>	20,1 ± 0,18 <sup>b</sup>	3,88 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,56 ± 0,02 <sup>a</sup>
TAT- II	1,02 ± 0,01 <sup>a</sup>	23,43 ± 0,17 <sup>a</sup>	3,67±0,02 <sup>b</sup>	2,26 ± 0,01 <sup>b</sup>

† Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır (p ≤ 0,05). KN: Kontrol, KA: Karışım adsorban, TAT-I: Ticari ağartma toprağı-1, TAT-II: Ticari ağartma toprağı-2

Kontrol (KN) ile karşılaştırıldığında SYA değerini en çok düşüren adsorban karışım adsorban olmuştur. PS değerleri tüm muamelelerden sonra yükselmiş ancak en az yükselme Karışım Adsorban (KA)'nın kullanıldığı muamelede gerçekleşmiştir. Benzer şekilde özgül absorbans parametreleri (K232, K270) muamelelerin tamamında yükselmiş ancak bu yükseliş Karışım Adsorban (KA) örneğinde minimum düzeyde olmuştur. Tablo 22'deki

veriler genel olarak değerlendirildiğinde Karışım Adsorban (KA)'nın ticari ağartma topraklarından çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

## **BEŞİNCİ BÖLÜM**

### **SONUÇ VE ÖNERİLER**

Açık renkli, kokusuz ve parlak yağ üretebilmek için firmalar, rafinasyonun temel aşamalarından olan ağartma prosesinde minimum adsorban materyal kullanarak maksimum fayda sağlamayı hedeflemektedirler. Bu hedefin gerçekleştirilebilmesi için; asgari düzeyde yağ kaybı sağlayan, minimum miktarda kullanımda bile önemli düzeyde toplam renk farklılığı yaratan, yağların serbest yağ asitliği, peroksit vb. değerlerini yükseltmeyen, filtreleri tıkamayan adsorban materyallere ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında 4 grup ve bir de pozitif kontrol örneği olarak yer alan beşinci grubun (2 adet ticari ağartma toprağı) yer aldığı toplam 32 farklı adsorban madde ham ayçiçek yağının ağartma işlemi için muameleye tabi tutulmuştur Adsorban muamele işlemi tüm örneklerde standart olup, laboratuvar koşullarına göre seçilmiştir. İlk aşamada beherlere tartılan ham yağ örnekleri oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde 280 rpm'de 1 saat adsorbanlar ile ağartma işlemine tabi tutulmuş, daha sonra tüplere süzülen ağartılmış yağların, fizikokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümleri alınan 4 deneme grubundan en iyi ya da en ideal sonucu veren birer adet adsorban grubu seçilmiştir.

İkinci aşamada seçilen 4 farklı adsorban materyal ile adsorpsiyon işlem parametrelerinin farklı seviyeleriyle de [adsorban katım oranı ( %1, %3, %7), karıştırma süresi (0.5, 1.0 ve 3 saat), ortam sıcaklığı (25 °C, 50 °C ve 80 °C)] muameleler tekrarlanmış ve aynı yağ analiz teknikleri kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en iyi sonucu veren işlem parametresi seviyeleri belirlenmiştir. Bundan sonraki aşamada seçilen 4 adsorban materyal, seçilen en iyi proses parametre seviyeleriyle muamele edilmiş ve aynı koşullarda muamele edilen ticari adsorbanlar ile karşılaştırılmıştır. Böylece yağ fabrikalarında kullanılan ticari ağartma topraklarına karşı, seçilen 4 adsorban materyalin aynı koşullarda değerlendirilmesi yapılmıştır. Son aşamada ise önceki çalışmalardaki sonuçlara göre seçilmiş olan 4 farklı adsorban madde (Montmorillonit, Asit Aktive-Halloysit, Dowex, Ti-MOF) ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılarak yeni bir karışım adsorban hazırlanmıştır. Bu karışım adsorban veya miks adsorban seçilmiş koşullarda (oda sıcaklığı, 1 saat karıştırma süresi ve %3 katım oranı), iki adet ticari ağartma toprağına karşı eş-koşullarda muamele edilmiş ve yağlarda aynı ölçümler yapılarak birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Toplam 4 farklı gruptan 30 adet adsorban ile açıklanan koşullarda muamele edilen yağ örneklerinin tüm analitik verileri birlikte değerlendirildiğinde her grubu temsilen en başarılı sonucu veren adsorbanlar Montmorillonit, Asit Aktive Halloysit, Dowex ve Ti-MOF olmuştur.

İlk aşamada seçilen 4 farklı adsorban ile farklı işlem parametrelerinde ağartılan yağların fizikokimyasal analiz ölçümleri değerlendirildiğinde optimum ağartma koşulları 25 °C, yağ ağırlığı üzerinden ağırlıkça %3 adsorban katım oranı ve 1 saat karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu koşullar altında iki ticari adsorban ile aynı muameleler gerçekleştirilmiştir. Ağartma toprakları ile seçilen adsorbanların fizikokimyasal ölçümleri karşılaştırıldığında Asit Aktive Halloysit (HS-AA) adsorbanı ile muamele edilen yağların ticari ağartma topraklarına göre en iyi sonucu verdiği görülmüştür.

Son aşamada ise hazırladığımız karışım adsorban ile muamele edilen yağ örneklerinin analiz ölçümleri ticari ağartma topraklarının sonuçları ile karşılaştırıldığında hazırlanan karışım adsorbanımızın yapılan fiziksel ölçümlerde daha az başarı gösterirken kimyasal ölçümlerde çok daha başarılı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmayla asit aktivasyonunun doğal killerin adsorpsiyon özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Farklı adsorbanların farklı proses koşullarında üstün başarı gösterebildikleri görülmüştür. Her adsorbanın başarılı olduğu yönlerini dikkate almak suretiyle, çeşitli adsorban miksleri hazırlanarak piyasada bulunan ticari ağartma topraklarına alternatif adsorbanlar üretilebilir. MOF'lar ile yağların ağartılması üzerine çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma örnek alınarak yeni sentezlenecek ve daha önce bu amaçla çalışılmamış MOF'ların yağ ağartma kapasitelerini araştırarak yeni çalışmalar ortaya konulabilir.

## KAYNAKÇA

- Abak, O. (2016). *Doğal ve işlenmiş killerin bitkisel yağların rafinasyonunda kullanımı* (Tez No: 426850) [Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Ablay, Ö. D., Özdikicierler, O. ve Saygın Gümüüşkesen, A. (2020). “Ham bitkisel yağların rafinasyonunda ultrases uygulamaları”. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26 (7), 1239-1244. <https://doi.org/10.5505/pajes.2019.76094>
- Alamery, H. R., and Ahmed, S. A. (2021, March). “Purification and activation of the Iraqi bentonite for edible oil production”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 1090, 1st International Conference on Engineering Science and Technology (ICEST 2020)*, 23rd-24th December 2020, Samawah, Iraq <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1090/1/012039>
- AOCS, (1998). Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids In Crude And Refined Fats And Oils. Official 53 Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist’s Society (7th ed.). American Oil Chemist’s Society, Champaign, IL, USA.
- AOCS, (1998). Method Cd 8-53, Peroxide value: Acetic Acid–Chloroform method. Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist’s Society (7th ed.). American Oil Chemist’s Society, Champaign, IL, USA.
- AOCS, (1998). Method Ch 5-91, Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society, Champaign, IL, USA.
- Aslan, M. (2018). *Osmaniye bölgesinden elde edilen natürel sızma zeytinyağlarının özelliklerinin incelenmesi* (Tez No: 529980) [Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Aslan, S. (2021). “Çörek otu posasının aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi”. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 33 (1), 193-201. <https://doi.org/10.35234/fumbd.777876>
- Atalan, S. (2018). *Mısırözü yağı deodorizasyon distilatından tokoferol vitamerlerinin izolasyonu* (Tez No: 511903) [Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.



- Avcı, S. B. (2009). *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve MgO kombinasyonu ile aktiflendirilmiş ara tip bentonitlerin sondaj ve döküm bentoniti karakteristiklerinin incelenmesi* (Tez No: 251605) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Babacan, A. (2020). *Yağ kimyası*. KGP238 Yağ Teknolojisi Ders Notları 2. Hafta. Ankara Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Programı. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/129437/mod\\_resource/content/1/2.%20hafta%20ya%C4%9F%20kimyas%C4%B1.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/129437/mod_resource/content/1/2.%20hafta%20ya%C4%9F%20kimyas%C4%B1.pdf) (Erişim tarihi: 30.11.2021)
- Balcı, S. (2018). “Structural property improvements of bentonite with sulfuric acid activation”. *JOTCSB*, 2018;1(2):201-12.
- Başoğlu, F. (2006). *Yemeklik yağ teknolojileri*. Nobel Yayın Dağıtım: Ankara
- Bektaş, N. (2009). *Modifiye montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi* (Tez No: 252119) [Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Bose, R., Bhattacharya, E., Pramanik, A., Hughes, T. A., and Biswas, S. M. (2021). “Potential oil resources from underutilized seeds of *Sterculia foetida*, L.-Quality assessment and chemical profiling with other edible vegetable oils based on fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant activity and cytotoxicity”. *Biocatalysis and Agriculture Biotechnology*, 33, 102002. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102002>
- Bu, F., Lin, Q., Zhai, Q., Wang, L., Wu, T., Zheng, S. T., Bu, X. and Feng, P. (2012). “Two zeolite- type frameworks in one metal–organic framework with Zn<sub>24</sub>@ Zn<sub>104</sub> cube- in- sodalite architecture”. *Angewandte Chemie*, 124(34), 8666-8669. <https://doi.org/10.1002/ange.201203425>
- Cengiz, A. (2020). *Ön işlemler*. GTP238 Bitkisel Yağ Teknolojisi Ders Notları 1. Hafta. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Programı. <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/ozge.kilic/132853/1.HAFTA-%C3%96N%20%C4%B0%C5%9EELEMLER.pdf> (Erişim Tarihi: 30.10.2021)
- Cengiz, A. (2020). *Rafinasyon aşamaları*. GTP238 Bitkisel Yağ Teknolojisi Ders Notları 4. Hafta. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Programı. [83](https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/ozge.kilic/132853/4.HAFTA-</a></p></div><div data-bbox=)

[AS% C4% B0TL% C4% B0K% 20G% C4% B0DERME% 20\(N% C3% 96TRAL% C4% B0ZASYON\)-A% C4% 9EARTMA.pdf](#) (Erişim Tarihi: 10.11.2021)

Chimeddorj, M. (2007). *Farklı bentonitlerin nem alıcı (desikant) özelliklerin belirlenmesi* (Tez No: 222377) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

Churchman, G. J. (1975). *The definition and nomenclature of halloysites*. Clays and Clay Minerals, 23(5), 382–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230510>

Çiftçi, A. (2020). *Kaolin, uçucu kül ve cüruftan zeolit eldesi ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi* (Tez No: 644642) [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

Çinku, K. (2008). *Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması* (Tez No: 232442) [Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

Çoban, M. B. (2016). *Bazı lantanit içeren metal organik çerçevelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu* (Tez No: 456176) [Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.

ÇŞB, (2020). Bitkisel yağ üretimi sektörel uygulama kılavuzu (taslak) sanayiden kaynaklanan hava kirliliğinin belirlenmesi ve azaltılmasına yönelik uygulamanın kolaylaştırılmasının sağlanması projesi. [https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler/04\\_b-tk-sel-yag-uret-m--20200103075113.pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler/04_b-tk-sel-yag-uret-m--20200103075113.pdf) (Erişim Tarihi: 25.10.2021)

Demir, U., ve Elbinsoy, S. (2017). “Aktif karbon üretiminde yüksek kükürtlü kömürlerin kullanılabilirliğinin araştırılması”. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 7(1), 45-51. <https://doi.org/10.21541/apjes.365176>

Demircigil, G. Ç. (2011). “Kızartma işlemi ile ilgili toksik bileşiklerin oluşumu, filtrasyon yöntemleri ve yasal düzenlemeler”. *Gıda*, 36(2), 105-112.

Demircioğlu, M. (2012). *Gıda kimyası*. Onur Grafik: İstanbul

- Deniz, C. U., Bilici, İ., ve Tuncer, M. (2020). “A new mathematical approach to the bleaching process of edible oils”. *Journal Of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(9), 2430–2436. <https://doi.org/10.1002/jctb.6425>
- Duman, N. (2020). *Bentonit, zeolit nanopartiküllerinin ve bentonit-zeolit nanokompozitinin melanom hücrelerine etkileri* (Tez No: 646046) [Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Duman, R. (2020). *Bentonit, zeolit nanopartiküllerinin ve bentonit-zeolit nanokompozitinin retina pigment epitel hücrelerine etkileri* (Tez No: 646047) [Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Ertürk H., (1999). “Yerli killerin bitkisel yağların rafinasyonunda ağartma toprağı olarak kullanılması”, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 14-15 Ekim 1999, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir. 67-72.
- Eser, N. (2010). *Bazı haloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu* (Tez No: 284929) [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Golomeova, M., and Zendelska, A. (2016). *Application of some natural porous raw materials for removal of lead and zinc from aqueous solutions (pp. 21-49)*. InTech. <https://doi.org/10.5772/62347>
- Grand View Research, (2020). *Bleaching Clay Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Activated, Natural), By Application (Refining Of Vegetable Oils & Fats, Refining Of Mineral Oils & Lubricants), By Region, And Segment Forecasts, 2020–2027*. Erişim: 25 Ekim 2021, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bleaching-clay-market>
- Gunstone, Frank D. (2011). *Vegetable oils in food technology composition, properties and uses second edition*, (s. xi). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781444339925.fmatter> (Erişim Tarihi: 26.10.2021)
- Gupta, Monoj K. (2017). “Basic Oil Chemistry”. *Practical guide to vegetable oil processing second edition* (p. 7). Academic Press and AOCS Press: United States. [https://books.google.com.tr/books?id=Ypp\\_CwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl](https://books.google.com.tr/books?id=Ypp_CwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl)

[=tr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](#) (Erişim tarihi: 24.10.2021)

- Gül V., Öztürk E. ve Polat T. (2016). “Günümüz Türkiye’inde bitkisel yağ açığını kapatmada ayçiçeğinin önemi”. *Alın Teri Ziraî Bilimler Dergisi*, 30 (1), 70 – 76.
- Gülen, J., Zorbay, F., ve Arslan, S. (2012). “Zeolitler ve kullanım alanları”. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68.
- Güngör, M. B., Nemli, S. K., Bal, B. T. ve Doğan, A. (2016). “Farklı içeceklerde bekletilen geçici restorasyon materyallerinin renk stabilitelelerinin karşılaştırılması.” *Acta Odontologica Turcica*, 33(2), 80-5. <https://doi.org/10.17214/aot.83941>
- Gündüz, O. (2021). “Türkiye’de Ayçiçek Yağı Fiyatı Niçin Artıyor: Kısa ve Uzun Dönem Dinamik Analizi”. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 10 (1) , 30-48.
- Gürpınar, G. Ç. (2011). *Trakya Bölgesinden elde edilen bentonitin ayçiçek yağının ağartma prosesinde kullanılması* (Tez No: 286039) [Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Hatipoğlu, Z. S. (2018). *Montmorillonit destekli bimetalik katalizasyonu ve C5-C6 şekerlerinin dönüşüm üzerine etkilerinin incelenmesi* (Tez No: 515179) [Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- IMA Europe, (t.y.). Sepiolite. <https://ima-europe.eu/about-industrial-minerals/sepiolite/> (Erişim tarihi: 06.11.2021).
- Ionesu, M., Vladut, V., Ungureanu, N., Dinca, M., Zabava, B. S., and Stefan, M. (2017). “Methods for oil obtaining from oleaginous materials”. *Annals of the University of Craiova-Agriculture, Montanology, Cadastre Series*, 46(2), 411-417.
- Kahraman, S. (2008). *Bir simektit mineralinin kristalliği, yüzey alanı ve gözenekliliği üzerine asit aktivasyonunun etkisi* (Tez No: 232979) [Doktora tezi, Ankara Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Kamal, N., Kochkodan, V., Zekri, A., and Ahzi, S. (2020). “Polysulfone membranes embedded with halloysites nanotubes: Preparation and properties”, *Membranes*, 10(1), 2. <https://doi.org/10.3390/membranes10010002>

- Kaplaner Karagöz, S. (2010). *Farklı montmorillonit tipi killer kullanılarak polianilin nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu* (Tez No: 292224) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik]. Ulusal Tez Merkezi.
- Karabina, K. (2021). TU2021-0012 *Oilseeds and products annual 2021*. USDA Foreign Agricultural Service, Ankara. Erişim: 25 Ekim 2021, [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Oilseeds%20and%20Products%20Annual\\_Ankara\\_Turkey\\_03-01-2021](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Oilseeds%20and%20Products%20Annual_Ankara_Turkey_03-01-2021)
- Karaca, E., ve Aytaç, S. (2007). “Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler”. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1), 123-131.
- Karahasan, S. (2012). *Ham pamuk yağından enzimatik yöntemle fosfolipidlerin giderilmesi* (Tez No: 350569) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Karakaş, G. (2020). “Ayçiçek yağı tüketimine etki eden faktörlerin belirlenmesi; Çorum ili örneği”. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(5), 1301-1307. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdoga.vi.648490>
- Karataş, D. (2011). *Sepiyolit kiline kuvaterner amin surfaktanlarının adsorpsiyonunun deneysel ve teorik olarak incelenmesi* (Tez No: 349595) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Kaya, D. (2016). *Sudaki organik boyar maddelerin polimerik reçineler üzerine kesikli ve sürekli sistemden adsorpsiyonunun incelenmesi* (Tez No: 442526) [Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Kayahan, M. ve Saygın, A. (1983). “Optimum FF Ağartma Toprağının etkinlik değeri ve bu değere renk açma koşullarının etkisi üzerinde bir araştırma”, *Gıda*, 8(3).
- Kayıkcı, N. (1989). *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde adsorpsiyonlarının incelenmesi* (Yayın No: 28638679.) [Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi]. ProQuest Dissertations Publishing, 2014.
- Keleş Güner, E. ve Çağlar, B. (2020). “CuxZn(1-x) O nanoparçacıklarıyla dekore edilmiş kaolin nanokompozitinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesi”, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13 (2), 369-383. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.703223>

- Keser, (2020). *Yağlar*. BES311 Besin Kimyası ve Analizleri I Ders Notları. Ankara Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü. <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=11326> (Erişim tarihi: 25.10.2021)
- Kılıç Altun, S., Savrunlu, M. ve Paksoy, N. (2017). “Şanlıurfa ilinde üretilen sadeyağların Reichert Meissl sayılarının tespiti”, *Veterinary Journal of Mehmet Akif Ersoy University*, 2 (2), 109-115. <https://doi.org/10.24880/maeuafd.344667>
- Kocaoba, S. ve Akcin, G. (2005). “Removal of Chromium (III) And Cadmium (II) from aqueous solutions,” *Desalination*, 180(1-3), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.034>
- Kola O. ve Duran H. (2016). *Yağ işleme teknolojisi*. <https://docplayer.biz.tr/39489902-Yag-isleme-teknolojisi.html> (Erişim tarihi: 31.10.2021)
- Kolancılar, H. (2013). “Topraktan gelen katalizör: montmorillonit”, *Trakya Univ J Nat Sci*, 14(1):43-59.
- Köktürk, U. (1995). “Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri”, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan 1995, İzmir. 293-300.
- Kurt, Ş. ve Zorba, Ö. (2005). “Kitin (chitin), kitosan (chitosan) ve türevlerinin gıdalarda kullanım olanakları”. *Gıda*, 30(6), 371-378. <https://dergipark.org.tr/en/pub/gida/issue/7003/93261>
- Küçükersan, S. (2019). *Lipidler ve metabolizması*. VET3310 Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Ders Notları Konu 3, Ankara Üniversitesi Zootekni ve Hayvan Besleme Bölümü. <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=57815> (Erişim tarihi: 29.10.2021)
- Lawson, H. (1995). “Definitions and Overview”. in: *Food oils and fats: technology, utilization and nutrition*. (pp. 1). Chapman & Hall: USA [https://books.google.com.tr/books?id=YxftBwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.tr/books?id=YxftBwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (Erişim tarihi: 26.10.2021).
- Li, J.-J., Fan, T.-T., Qu, X.-L., Han, H.-L., and Li, X. (2016). “Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Lnn (n = 2, 2, 4, 6) cores: synthesis,

- crystal structures and luminescence properties”, *Dalton Transactions*, 45(7), 2924–2935. <https://doi.org/10.1039/c5dt04262c>
- Li, N., Zhang, L., Nian, L., Cao, B., Wang, Z., Lei, L., Yang, X., Sui, J., Zhang, H. and Yu, A. (2015). “Dispersive micro-solid-phase extraction of herbicides in vegetable oil with metal–organic framework MIL-101”, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 63(8), 2154-2161. <https://doi.org/10.1021/jf505760y>
- Ma, J., Huang, W., Chen, K., Xue, D. and Komarneni, S. (2014). “High surface area activated carbon synthesized from bio-based material for supercapacitor application”, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(11), 997–1000. <https://doi.org/10.1166/nnl.2014.1875>
- Ma, Y., Lin, J., Xue, Y., Li, J., Huang, Y. and Tang, C. (2014). “Acid-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of high-specific-surface metal–organic frameworks”, *Materials Letters*, 132, 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.025>
- Malayoğlu, U. ve Akar, A. (1995). “Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi”, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan 1995, İzmir. 125-133.
- Masindi, V. (2015). *Remediation of acid mine drainage using magnesite and its bentonite clay composite*. [Doctor of Philosophy Thesis, University Of Venda] <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4488.3442> .
- MEB (2011). Gıda teknolojisi lipitler. *Gıda Teknolojisi* (s. 45-245) Erişim: 26 Kasım 2021, <https://www.siirt.edu.tr/dosya/personel/7-donem-besin-dersi-yardimci-kaynak-7-yaglar-siirt-2020217121025462.pdf>
- Minitab, (2010). Minitab Statistical Software (Version 16.1.1). Minitab Inc., State College, Pennsylvania.
- Mishra, P. and Kar, R. (2003). “Treatment of grapefruit juice for bitterness removal by Amberlite IR 120 and Amberlite IR 400 and alginate entrapped naringinase enzyme”, *Journal of Food Science*, 68(4), 1229–1233. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09630.x>



- M made-in-china, (t.y.). 5-20t factory price crude oil refinery processing edible oil refinery plant. <https://m.made-in-china.com/product/50td-Crude-Palm-Coconut-Sunflower-Vegetable-Oil-Continuous-Physical-Refining-Plant-747680152.html> (Erişim tarihi: 03.12.2021).
- Monte, M. L., Monte, M. L., Pohndorf, R. S., Crexi, V. T. and Pinto, L. A. A. (2015). “Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(6), 829–836. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400223>
- MTA, (t.y.). Sepiyolit. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit> (Erişim tarihi: 06.11.2021).
- Mustafa, S., Ahmad, T., Naeem, A., Shah, K. H., and Waseem, M. (2009). “Kinetics of chromium ion removal from tannery wastes using Amberlite IRA-400 Cl<sup>-</sup> and its hybrids”, *Water, Air & Soil Pollution*, 210(1-4), 43-50. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0221-7>
- Naeimi, S. and Faghihian, H. (2017). “Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of Cs<sup>+</sup> from aqueous solution”, *Separation and Purification Technology*, 175, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.028>
- Naik, S. P. and Brooks, D. D. (2020). “Surface active sites and textural features of bleaching clays”, *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*, 1–14. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio001.pub2>
- Nas, S. ve Gökalp, H. Y. (2017). *Bitkisel yağ teknolojisi (Vegetable oil technology)*. Sidas Medya Co, İzmir, Türkiye. ISBN: 978-605-5267-41-4
- Olgun, Z. (2009). *Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi ve kızartma yağlarının rejenerasyonunda kullanılması* (Tez No: 252067) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Orhun, F. (2006). *Lalapaşa (Edirne) bentonitlerinin malzeme özelliklerinin ve rutubet kontrolünde kullanılabilirliğinin araştırılması* (Tez No: 223339) [Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.



- Örs, D. (2019). *Silika jelin bazı silanlı imin bileşikleri ile modifikasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Tez No: 561515) [Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Özcan, A. (2008). “Kâğıt yüzey pürüzlülüğünün L\* a\* b\* değerleri üzerine etkisinin belirlenmesi”. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(14), 53-61.
- Özgün, G. (2011). *Yüksek oleik asitli ayçiçek yağının enzimatik ekstraksiyonu* (Tez No: 349570) [Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Özkan Şenel, E., (2019). *Süt Lipidleri*. ZST312 Tereyağı Teknolojisi Ders Notları Konu 1, Ankara Üniversitesi Süt Teknolojisi Bölümü. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/104645/mod\\_resource/content/2/1.L%C4%B0P%C4%B0DLER.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/104645/mod_resource/content/2/1.L%C4%B0P%C4%B0DLER.pdf) (Erişim tarihi: 29.10.2021)
- Özsisli, B. ve Serin, S. (2011). “Aktif kömür ve ağartma toprağı karışımının ağartma ajanı olarak ham pamuk yağının rafinasyonunda kullanım potansiyelinin araştırılması”. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 14(1), 23-26.
- Parasız, M. Y., Özdikicierler, O. ve Yemişçiöğlü, F. (2021). “Zeytinyağında minimal rafinasyon uygulamasının işlem performansı ve kalite kriterleri açısından değerlendirilmesi”, *Gıda*, 46(2), 311-323. <https://doi.org/10.15237/gida.GD20123>
- Parlayıcı, Ş. ve Altun, T. (2018). “Kitosan kaplı kaolin boncukların sulu çözeltilerden krom(vı) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı”. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 6 (1), 140-151. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2018.121>
- Pehlivan, E. ve Altun, T. (2006). “The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, And Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.052>
- Pomeranz Y. ve Meloan C. E. (1994) “Refractometry and polarimetry”. in: *Food Analysis Theory And Practice*. (pp. 430-448). Chapman & Hall Inc: New York [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6998-5\\_27](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6998-5_27)

- Prasad, M. S., Reid, K. J. and Murray, H. H. (1991). "Kaolin: processing, properties and applications", *Applied Clay Science*, 6(2), 87–119. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-P](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-P)
- Pu, M., Guan, Z., Ma, Y., Wan, J., Wang, Y., Brusseau, M. L. and Chi, H. (2018). "Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution", *Applied Catalysis A: General*, 549, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.021>
- Ribeiro, M., Silveira, D. and Ferreira-Dias, S. (2002). "Selective adsorption of limonin and naringin from orange juice to natural and synthetic adsorbents", *European Food Research and Technology*, 215(6), 462–471. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0592-0>
- Sabah, E. ve Çelik, M. S. (1999). "Sepiyolit: özellikleri ve kullanım alanları", 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 14-15 Ekim 1999, İzmir. 132-146.
- Sabah, E., Çınar, M. ve Çelik, M. S., (2005). "Yemeklik yağların rafinasyonunda sepiyolit ağartma toprağı olarak kullanılabilirliği", 12. *Ulusal Kil Sempozyumu*, 05-09 Eylül 2005, Van. 705-715.
- Saka, R.C., Gökdemir, A., Subaşı, S.,(2018). "Sepiyolit ikameli çimentolu karışımların mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi". *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2), 681-692.
- Saraç, M. (2011). *Enzimatik ekstraksiyon yöntemi ile pamuk yağı eldesi* (Tez No: 307036) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Saygın, A.ve Kayahan, M. (1984). "Yerli ağartma topraklarının asitle aktifleştirilmesi ve bu topraklarda renk açma etkinliklerinin saptanması üzerinde araştırma", *Gıda*, 9(3).
- Seçilmiş, Ş. S., Yanık, D. K., Fadiloğlu, S. ve Göğüş, F. (2021). "A comparative study on performance of industrial and microwave techniques for sunflower oil bleaching process", *Food Chemistry*, 365, 130488. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130488>
- Siddiqui, M. K. H. (1968). "Mechanism of bleaching and bleaching of vegetable and mineral oils". In: *Bleaching Earths*. (pp. 44–55). Pergamon Press: London. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-012738-5.50010-3>

- Smaldone, R. A., Forgan, R. S., Furukawa, H., Gassensmith, J. J., Slawin, A. M. Z., Yaghi, O. M. and Stoddart, J. F. (2010). “Metal-organic frameworks from edible natural products”, *Angewandte Chemie International Edition*, 49(46), 8630–8634. <https://doi.org/10.1002/anie.201002343>
- Söylemez, H. (2015). *Yağ rafinasyonunda ağartma işlemi*. <https://www.gida2000.com/yag-rafinasyonunda-agartma-islemi.html> (Erişim tarihi:02.11.2021).
- Spanopoulos, I., Bratsos, I., Tampaxis, C., Kourtellaris, A., Tasiopoulos, A., Charalambopoulou, G., Steriotis, T.A. and Trikalitis, P. N. (2015). “Enhanced gas-sorption properties of a high surface area, ultramicroporous magnesium formate”, *CrystEngComm*, 17(3), 532–539. <https://doi.org/10.1039/C4CE01667J>
- Szostak, R. (1989). “Molecular sieve vs. zeolite: a definition”. in: *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. (pp. 2-3). Van Nostrand Reinhold: New York. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-9529-7>
- Tekin, A. (2018). 3- *Renk açma = ağartma = bleaching*. GDM402 Yağ Teknolojisi Ders Notları Konu 9, Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/66533/mod\\_resource/content/0/9.Hafta.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/66533/mod_resource/content/0/9.Hafta.pdf) (Erişim tarihi: 31.10.2021)
- TGK, (2012). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29). Resmî Gazete, Ankara. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm> (Erişim tarihi:18.11.2021).
- TGK, (2017). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı Ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2017/26). Resmî Gazete, Ankara. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm> (Erişim tarihi:08.11.2021).
- Tinytech, (t.y.). Bleaching process. <https://www.oil-refinery.com/process-solutions/bleaching-process/> (Erişim tarihi: 30.10.2021).
- Tinytech, (t.y.). Dewaxing process. <https://www.oil-refinery.com/process-solutions/dewaxing-process/> (Erişim tarihi: 30.10.2021).
- Tinytech, (t.y.). Deodorization process. <https://www.oil-refinery.com/process-solutions/deodorization-process/> (Erişim tarihi: 30.10.2021).

- Tinytech, (t.y.). Neutralization process. <https://www.oil-refinery.com/process-solutions/neutralization-process/> (Erişim tarihi: 30.10.2021).
- Tok, S. (2009). *Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu* (Tez No: 244431) [Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- Topçu, Y. (2020). *Bitkisel yağ üretimi ve analizleri*. KMB402 Kimyasal Teknolojiler Ders Notları Hafta 10, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü. [https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/ytopcu/126428/yag\\_endustrisi\\_web.pdf](https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/ytopcu/126428/yag_endustrisi_web.pdf) (Erişim Tarihi: 30.10.2021)
- Türetkan, G. (2012). *Ham mısır yağından enzimatik yöntemle fosfolipidlerin giderilmesi* (Tez No: 350570) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
- USDA (2021). *World Production, Markets, and Trade Report*. Erişim: 27 Ekim 2021, <https://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>
- Üçgöl, İ., Aras, S. ve Özdemir Küçükçapraz, D. (2016). “Farklı hammadde kaynaklarından kitinin saflaştırılması ve tekstil uygulamaları”. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1), 46-56. <https://doi.org/10.18185/eufbed.51784>
- Velioğlu, S. Y., (2019). *Yağların kimyasal özellikleri*. GDM 305 Gıda Kimyası I Ders Notları Konu 10, Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/57134/mod\\_resource/content/0/10.A%C3%87IKDERS-GIDA%20K%C4%B0MYASI-I.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/57134/mod_resource/content/0/10.A%C3%87IKDERS-GIDA%20K%C4%B0MYASI-I.pdf) (Erişim tarihi: 24.10.2021)
- Vlasova, E. A., Yakimov, S. A., Naidenko, E. V., Kudrik, E. V. ve Makarov, S. V. (2016). “Application of metal–organic frameworks for purification of vegetable oils”, *Food Chemistry*, 190, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.078>
- Voida, G. (1965). “Introduction“. *Properties of molecular sieve-type desiccants*. (pp. 5-6). Sandia Corporation: Albuquerque.
- Wang, X., Wen, Y., Bi, S., Li, Z., Xue, Y., Xue, C. ve Jiang, X. (2021). “Bleaching with the mixed adsorbents of activated earth and activated alumina to reduce color and oxidation products of anchovy oil”, *Journal of Ocean University of China*, 20(5), 1167–1174. <https://doi.org/10.1007/s11802-021-4732-1>

- What is the vegetable oil refining process? (2018, 14 Aralık). Erişim adresi: <https://www.htoilmachine.com/blog/oil-refining/what-is-the-vegetable-oil-refining-process/>
- Yalçın, M., ve Arol, A. İ. (1993). “Altın metalürjisi için yerli kaynaklardan aktif karbon üretimi”, *Türkiye XIII Madencilik Kongresi*, 10-14 Mayıs 1993, İstanbul. 413-426.
- Yazıcı Karabulut, B., Atasoy A. D. ve Yeşilnacar M. İ., (2019). “Montmorillonit kilinin elektrokoagülasyon prosesi ile nitrat gideriminde alüminyum miktarı ve flok oluşumuna etkisinin incelenmesi”, *Ejoms International Journal On Mathematics, Engineering-Natural Sciences*, (8), 134-142.
- Yıldırım, A., Erdoğan, Ö. ve Yorulmaz, A. (2019). “Rafinasyon işlem basamaklarının ayçiçek yağının yağ asidi, sterol ve uçucu bileşen kompozisyonuna etkisi”. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 34(2), 109-118. <https://doi.org/10.36846/CJAFS.2019.3>
- Yılmaz, A., Yılmaz, H., Arslan, Y., Çiftçi, V. ve Baloch, F. S. (2021). “Ülkemizde alternatif yağ bitkilerinin durumu”. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 93-100.
- Yılmaz E., Erden A. ve Güner M. (2019). “Structure and properties of selected metal organic frameworks as adsorbent materials for edible oil purification”, *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 96(1):25-38
- Yücel, M. B. ve Gül Ö. (2018). *Dünyada ve Türkiye’de bentonit*. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, MTA. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Bentonit.pdf>
- Yüksel, E. F. (2005). *Mikro gözenekli katıların incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi]. Ankara Üniversitesi Akademik Arşiv Sistemi. <http://hdl.handle.net/20.500.12575/29104>

