

# Ankara Bölgesi Kilinin Ayçiçek Yağının Ağartılmasında Kullanılması

Yasemin Erten<sup>1</sup>, Fehime Özkan<sup>2</sup>, Handan Ertürk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gülbahçe Köyü, Urla-İzmir

<sup>2</sup>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gülbahçe Köyü, Urla-İzmir

## ÖZET

Bu çalışmada Ankara Bölgesi kilinin asit aktivasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve aktive edilen kilin ayçiçek yağındaki ağartma kapasitesi belirlenmiştir. Renk açma performansı ticari ağartma toprağı olan Tonsil ile karşılaştırılmıştır. Kil örneğı hidroklorik asit ile farklı asit konsantrasyonlarında (1N, 3N, 5N), aktivasyon zamanlarında (1saat, 2saat, 3 saat) ve farklı asit kil oranlarında aktive edilmiştir. Artan asit konsantrasyonu ile beraber Ankara Bölgesi kilinin yapısında değişikliğin meydana geldiği, montmorillonit piklerinin yavaş yavaş kaybolmaya başladığı ve amorf bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Maksimum yüzey alanı 1N HCl ve 3 saat asit aktivasyon işlemi sonucunda elde edilmiş ve 849,1m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Asit aktivasyon sonrası elde edilen çözeltinin ve killerin kimyasal kompozisyonları ICP analizi kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuçlar ışığında SiO<sub>2</sub> içeriği ve SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ise alüminyum iyonunun çözünmesine bağlı olarak artmıştır. Aktive edilen kil laboratuvarında nötrale ayçiçek yağının renk açma işlemi için test edilmiştir. Ağartma işlemi için ağırlıkça %0,5, %1, %1,5 aktive edilmiş kil kullanılmıştır. 15 ve 30 dakika işlem zamanında ve 100C ağartma sıcaklığında çalışılmıştır. Maksimum yüzey alanına sahip kil (A1-3) ağartma toprağı olarak seçilmiştir. %1 toprak konsantrasyonu, 30 dakika işlem zamanı ve 100C ağartma sıcaklığından elde edilen sonuç en iyi ağartma verimi vermiştir. Asit ile aktive edilmiş Ankara kili ile yapılan renk açma işlemi sonucunda yağın peroksit değeri seçilen ağartma noktasında 22,4meqv/kg 'a düşmüştür. Serbest yağ asit değeri %0,08 civarında bulunmuştur. Absorbans değeri ve renk açma verimi Tonsil için 0,083 ve %81, Ankara kili için 0,114 ve %73 sırasıyla bulunmuştur. Ayrıca lovibond kırmızı ve sarı değerleri Tonsil için 0,8 ve 20, Ankara kili için 2 ve 12 sırasıyla bulunmuştur. Ankara kilinden elde edilen renk açma verimi Tonsil ile elde edilen değere yakın bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Asit aktivasyon, kil, renk açma

## Bleaching of Sunflower Oil Using Clay from Ankara Region

### ABSTRACT

In this study, acid activation and characterization studies were conducted for Ankara clay and bleaching capacity of acid activated clay samples for sunflower oil was

determined. Bleaching performance was compared between commercial bleaching clay, tonsil and acid activated clay. The clay mineral was activated with hydrochloric acid (HCl) at three acid

concentrations (1N, 3N, 5N), activation times (1h, 2h, 3h) and different dry clay/acid ratios. XRD results proved that structural changes occurred in the treated montmorillonites and montmorillonite peaks gradually disappearing and yielding to an amorphous montmorillonite structure with increasing acid concentration. Maximum surface area was obtained for the acid activated Ankara clay treated with 1N HCl for 3 hours. It was determined to be 849.1m<sup>2</sup>/g. The chemical compositions of the solutions and clays after acid activation were determined using ICP analysis. According to the results, the SiO<sub>2</sub> content and the SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio increased as a result of dissolving of aluminium ions. Acid activated clays were tested for the assessment of their bleaching efficiency for sunflower oil in the laboratory. 0.5%, 1%, 1.5% bleaching earth on a weight basis were used for bleaching process. 100C bleaching temperature and 15 and 30 minutes were performed for this study. Ankara clay (A1-3) having maximum surface area was selected as bleaching clay. Higher bleaching performance was obtained at 1% earth concentration, 30 minutes bleaching time and 100C bleaching temperature. The oil bleached with the acid activated Ankara clay, the peroxide value decreased to 22.4meqv/kg, and the free-fatty acid content was observed to be around 0.08%. The smallest value of absorbance and maximum bleaching efficiency was found to be 0.083 and 81% for Tonsil and 0.114 and 73% for Ankara clay, respectively. At the selected bleaching point, results of lovibond red and yellow color of bleached oil was determined to be 0.8 and 20 for Tonsil, 2 and 12 for Ankara clay, respectively. Bleaching performance of Ankara clay was found to be closer to commercial bleaching clay, Tonsil.

Key Words: Asit activation, clay, bleaching

### GİRİŞ

Yağlı tohumlardan kabuk kırma ve ayırma, presleme, çözücü ekstraksiyon işlemleri sonucu ham yağ elde edilmektedir. Ham yağlar yağ dışı safsızlıklar içermektedirler.

Bu maddeler fosfolipidler, renk maddeleri, sabunlaştırılmayan maddeler (steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar vs.) uçucu aldehit ve ketonlar, proteinler, vitaminler vb. safsızlıklardır. Yağların tüketiciye sunulabilmesi için bu safsızlıkların uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Yağların rafine edilmesiyle tüketime engel olan safsızlıklar giderilmektedir. Yağlarda rafinasyon işlemi kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonda fosfolipidlerin giderilmesi, asitlik giderme, renk açma (ağartma), mumsu maddelerin uzaklaştırılması, ve koku giderme kademeleri yer alırken fiziksel rafinasyonda ise asitlik giderme ve koku giderme işlemleri son aşamada birlikte yapılır.

Renk açma işlemi kritik bir step olup ham yağın tipine ve kalitesine bağlıdır. Yağların ağartılmasında uygulanan en yaygın yöntem renk ve istenmeyen maddelerin adsorbentlerle tutturulup, filtrasyon yöntemiyle yağdan uzaklaştırılmasıdır. Ağartma işleminde renk pigmentlerinin uzaklaştırılması ve hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine (hidroksi asitler, dimerik trigliseridler vb.) parçalanması gerçekleştirilmektedir [1]. İşlem esnasında yağın oksidasyondan korunması amacıyla proses vakum altında yani oksijensiz bir ortamda gerçekleştirilir.

Ağartma toprağı (adsorbent) olarak doğal ve asit ile aktifleştirilmiş ağartma toprakları kullanılmaktadır. Bentonitler ağartma toprağı olarak kullanılmaktadır. Bu mineraller kilce zengin olup başlıca smektit minerallerinden oluşmaktadır. Smektit mineralleri ise başlıca montmorillonit içermektedir. Bunun yanı sıra dolomit, kalsit, analsit gibi mineralleri de içermektedir [2]. Kristal yapıya sahip olan bentonitler üst üste sıralanmış katmanlardan oluşmaktadır. Alüminyum silikatlardan oluşan yapıda alkali metal ve geçiş metalleri bulunmaktadır [3]. İşlem sonucunda killerin kimyasal bileşimi ve fiziksel yapısı değişmekte, yapısında bulunan alkali ve toprak alkali iyonlar ile  $Fe^{+3}$  ve  $Al^{+3}$  iyonlarının bir kısmı uzaklaştırılarak kil minerallerinin gözenekliliği arttırılmaktadır [4].

Aktivasyon işlemi konsantre mineral asitler ile yapılmakta, sülfürik asit, fosforik asit ve hidroklorik asit tercih edilmektedir [5]. Asit aktivasyon ile killerin yüzey alanında artış sağlanmakta ve yağa renk veren organik maddelerin difüzyonu kolaylaştırılmaktadır. Renk açma işleminde adsorbentin yapısı, minor bileşenlerin yapısı ve de işlem şartları önemlidir [6]. Renk pigmentleri ve adsorbent maddeler arasında meydana gelen hidrofobik etkileşim ile pigment maddelerin (en yaygın olarak bulunanları alfa ve beta karoten, ksantofil, klorofil) adsorblanması sağlanmaktadır [7]. Renk açma işlemi sonucunda koyu renkli yağların ağartılması ile yağda görünüşün ve tadın iyileşmesi sağlanmakta ve son ürün stabilitesi arttırılmaktadır.

Türkiye'deki kil kaynaklarından ağartma toprağı elde edilebileceği yapılan çalışmalardan da görülmektedir [8]. Yerli killerin değerlendirilmesi amacıyla yapılan

çalışmada ticari olarak kullanılan Tonsil gibi ağartma topraklarına alternatif toprak seçeneği sunulmuştur.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Nötralize ayçiçek yağı Altınyaz Kombinaları A.Ş. (İzmir)'den temin edilmiştir. Ankara bölgesinden elde edilen kil Sud Chemie (Balıkesir)'den sağlanmıştır. Karşılaştırma amaçlı kullanılan Tonsil FF Ekiz Yağ Fabrikasından (İzmir) elde edilmiştir. Asetik asit, kloroform, etanol, sodyumhidroksit, sodyumtiyosülfat ve hidroklorik asit (%37) Merc'ten, potasyumiyot Sigma Chem. Co firmasından satın alınmıştır.

### Metot

#### Karakterizasyon

Doğal ve aktive edilmiş killerin yüzey alanı ölçümleri için ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry) adsorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Yüzey alanı sonuçları BET (Brunauer-Emmett-Teller) eşitliğinden yararlanılarak bulunmuştur. Kristal yapılarının belirlenebilmesi için X-ışınları difraksiyon analizi X-pert Pro Diffractometer marka kullanılarak yapılmıştır. Doğal kilin kimyasal bileşimi ergime bozunma yöntemi ile  $Li_2B_4O_7$  kullanılarak yapılmıştır. Aktivasyon sonrası filtrasyon sonucu elde edilen asitli çözeltinin kimyasal bileşimi tespiti için çözelti seyreltme sonrasında ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) cihazına verilmiştir.

#### Asitle Aktifleştirme Yöntemi

Asitle aktivasyon yönteminde yağ aktivasyon yöntemi seçilmiştir. Bu işlem için magnetik karıştırıcı elektrikli ısıtıcı, 500ml'lik pyrex erlen ve geri soğutucudan oluşan düzenek kullanılmıştır. 105 C ve 2saat sabit tartıma gelecek şekilde kurutulan killerden 70 gr alınarak pyrex erlene konulmuştur. Oluşan asit çözelti karışımı karıştırma eşliğinde, kaynatma noktası sıcaklığında, farklı asit konsantrasyonlarında (1N, 3N, 5N), asit kil oranlarında (ağırlıkça %0.16, 0.48, 0.79) ve zamanlarda (1 saat, 2 saat, 3 saat) işleme tabi tutulmuştur [9]. Sıcak olan kil süspansiyonu beher içerisine alınarak deiyonize su ile en az 5 kere yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Kilden uzaklaştırılan yıkama suyu  $AgNO_3$  ile reaksiyona sokularak kilin  $Cl^-$  iyonlarından arındırılması sağlanmıştır. pH değeri 3.54.0 aralığında tutulmuştur. Süzülen asitli kil+su karışımı etüvde 100C de 3 saat tutularak kurutulmuş ve aktif kil havanda öğütülerek 200 mesh lik elek ile elenmiştir. Öğütülen kil renk açma işleminde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir.

#### Renk Açma İşlemi

Nötralize ayçiçek yağının renk açma denemelerinde vakumlu döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Renk açma işlemi için 100C sıcaklıkta, 15 ve 30 dakika vakum altında çalışılmıştır. 150 gram nötrale ayçiçek yağı ve ağırlıkça %0.5, %1 ve %1.5 aktive edilmiş toprak kullanılmıştır. Sistem 80C sıcaklığa ulaştığında belirtilen oranda toprak yağa katılmış ve sistem istenen sıcaklığa çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 150 devir / dakika karıştırma eşliğinde devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda

ağartılmış yağ 70C'ye değin soğutularak filtre kağıdından (Whatman 44) süzölmüş yağın topraktan arındırılması sağlanmıştır.

#### Analizler:

##### Serbest Yağ Asidi Tayini

Serbest yağ asidi tayini AOAC 940.28 nolu metotta [10] belirtilen şekilde yapılarak sonuçlar % oleik asit cinsinden ifade edilmiştir.

%Serbest yağ asidi = mL 0.1 N NaOH\*0.05

##### Yağda Peroksit Sayısı Tayini

Peroksit sayısı yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin miliekivalangram olarak miktarıdır [11].

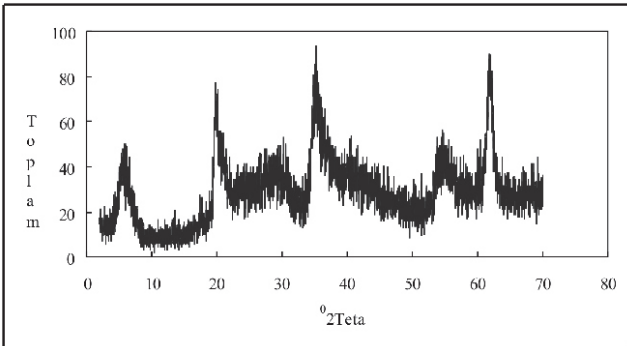
Asitlik giderme ve renk açma işlemlerinden sonra elde edilen yağların peroksit değerleri AOAC 965.33 nolu metotta [12] belirtilen yöntemle göre saptanarak mekv / kg cinsinden ifade edilmiştir.

Peroksit sayısı = (S\*N\*1000)/ tartılan yağ

##### Spektrofotometrik Ölçümler

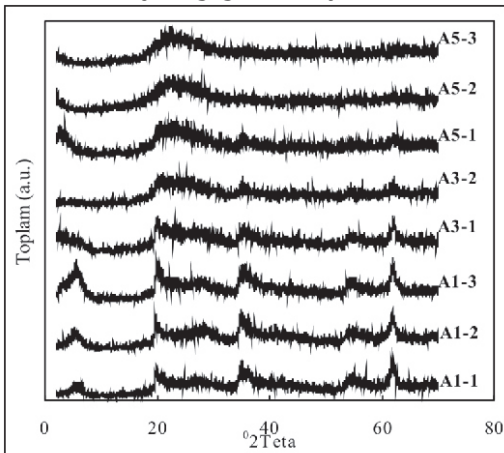
Nötralize ayçiçek yağının ve renk açma işleminden sonra elde edilen yağ örneğinin absorpsiyon ve renk değerleri Varian Cary Bio 100 model UV-Vis spektrofotometrisi ve Lovibond Tintometer kullanılarak yapılmıştır. Absorpsiyon değerlerinin saptanması amacıyla yapılan spektrofotometrik ölçümlerde en uygun dalga boyu olarak maksimum absorpsiyon değerini veren dalga boyu (455 nm) seçilmiştir.

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA



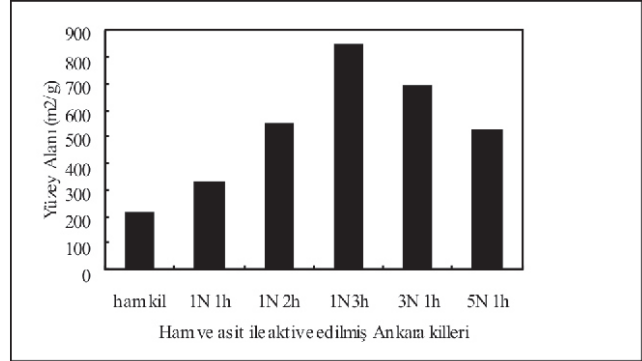
Şekil 1. Ham kilin X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

X ışınları difraksiyon analizi sonucunda (Şekil1) Ankara kilinin kristal yapıya sahip olduğu, yapısında Montmorillonit içerdiği gözlenmiştir.



Şekil 2. Asit ile aktive edilmiş ham kilin X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Şekil 2'den görüldüğü üzere artan asit aktivasyon konsantrasyonu sonucunda oktahedral katyonların çözündüğü ve böylece yapıdaki metal iyonların uzaklaşması ile kilin kristal yapısının bozulduğu ve amorf bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan amorf yapı ağartma performansını negatif yönde etkilemektedir. Bu nedenle uygun aktivasyon koşulları seçilmelidir.



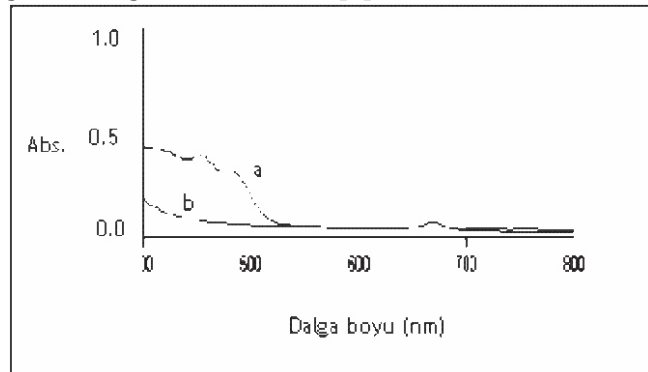
Şekil 3. Ham ve asit ile aktive edilmiş Ankara kilinin yüzey alanı sonuçları

En yüksek yüzey alanı Şekil 3' de de görüldüğü üzere 1N HCl ve 3 saat işlem sonucu elde edilmiştir. Yüzey alanı asit konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Renk açma işlemi için en yüksek yüzey alanına sahip Ankara kili (849m<sup>2</sup>/g) seçilmiştir.

Tablo 1. Ham ve asit ile aktive edilmiş Ankara kilinin SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı.

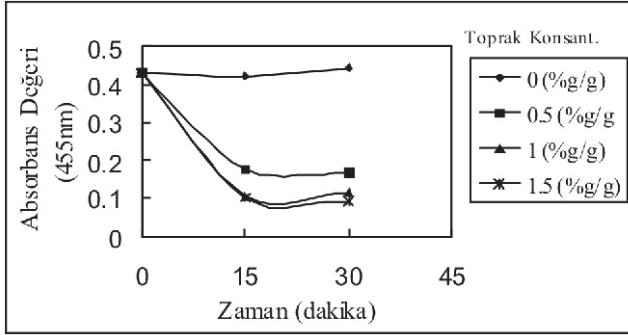
Oksit (%ağırlık)	A	A1-3
SiO <sub>2</sub>	65.2±0.6	74.9±0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.2±0.5	19.4±0.7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	3.9

SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranında (Tablo 1) aktivasyon sonucunda artış olmuştur. Asit ile muamele sonucunda yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonlar ile Fe<sup>+3</sup> iyonları ve Al<sup>+3</sup> iyonlarının bir kısmı giderilerek kil minerallerinin gözenekliliği artırılmaktadır [4].



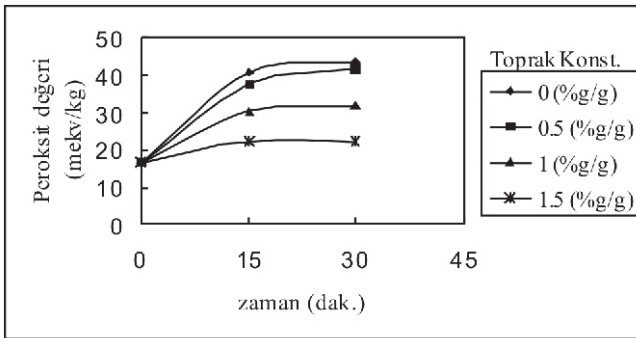
Şekil 4. Nötralize (a) ve işlenmiş ayçiçek yağının (b) absorpsiyon değerleri.

Nötralizasyon aşamasından geçmiş ayçiçek yağı (Şekil 4) 400 ve 800nm dalga boyu arasında taranmış ve maksimum absorpsiyon değeri 455 nm elde edilmiştir. Renk açma işlemi sonrası ise piklerin kaybolduğu gözlenmiştir.



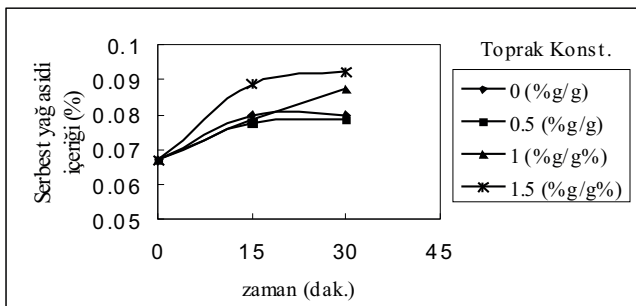
Şekil 5.. Aktive edilmiş Ankara kil ile (A1-3) rengi açılmış yağın absorpsans değerleri

Şekil 5'dende görüldüğü üzere toprak konsantrasyonu arttıkça rengi açılmış yağın absorpsans değerinde azalmaktadır. %1 ve %1.5 toprak konsantrasyonu arasında çok farklı sonuç elde edilmemiştir. Ayrıca artan ağartma zamanı ile çok fazla değişim göstermediği gözlenmiştir. Absorpsans değeri %0.5 toprak konsantrasyonu ve 15 dakika işlem sonucunda 0.230 bulunmuş iken bu değer %1.5 toprak konsantrasyonu ve 30 dakika işlem zamanı ile 0.094 değerine düşmüştür.



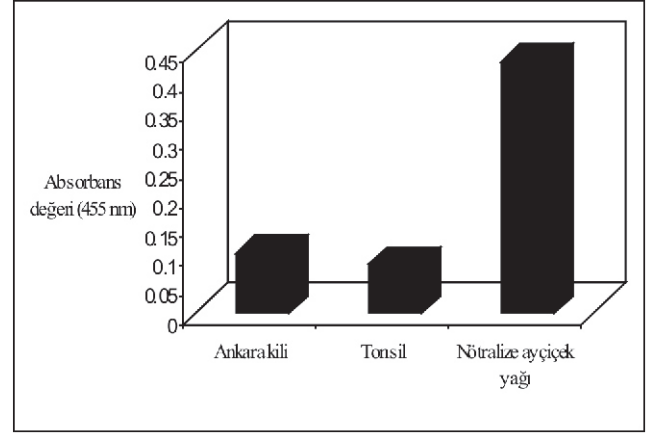
Şekil 6. Aktive edilmiş Ankara kil ile (A1-3) rengi açılmış yağın peroksit değerleri.

Nötralize ayçiçek yağının peroksit değeri 46.2 mekv/kg iken bu değer %1.5 toprak konsantrasyonu ve 30 dakika işlem sonucu 22.4 mekv/kg değerine düşmüştür. Şekil 6'dan da görüldüğü üzere zaman ile çok fazla değişim gözlenmemiştir.



Şekil 7. Aktive edilmiş Ankara kil ile (A1-3) rengi açılmış yağın peroksit değerleri

Nötralize ayçiçek yağı ile rengi açılmış ayçiçek yağının serbest yağ asit değerleri arasında (Şekil 7) çok farklı bir değer elde edilmemiştir. Bu değer %0.08 civarında gözlenmiştir.



Şekil 8. Seçilen ağartma noktasındaki (100C, 30dakika 1(% g/g) absorpsans değerleri

Şekil 8'den de görüldüğü üzere en iyi renk açma işlemi Tonsil ile sağlanmıştır. Ankara kili ile yapılan renk açma işleminde de ağartma verimi sağlanmıştır.

Tablo 2. Nötralize, son ürün ve seçilen ağartma noktasındaki (100C, 30dakika 1(% g/g) ) ağartılmış yağın Lovibond kırmızı ve sarı değerleri

	Kırmızı renk	Sarı renk
Nötralize yağ	3.1	40
A1-3 ile muamele edilmiş	2	12
Tonsil ile muamele edilmiş	0.8	20
Son ürün	0.9	10

Son ürün yenilebilir yağın kırmızı renk değeri tonsil ile elde edilen kırmızı renk değeri yakın bulunmuştur (Tablo 2). En iyi sarı renk değerini ise Ankara kili vermiştir.

Sonuç olarak rengi açılmış ayçiçek yağının peroksit değeri, serbest yağ asidi içeriği ve renk değerleri yağın kalitesini gösterir. %1 toprak konsantrasyonu, 30 dakika işlem zamanı ve 100C renk açma sıcaklığından elde edilen değerler en iyi sonucu vermiştir. Ankara bölgesinden temin edilen kilden %73 ağartma verimi sağlanmıştır. Ağartma verimi:  $[(A(\text{nötr yağ}) - A(\text{ağartılmış yağ})) / A(\text{nötr yağ})] * 100$  eşitliğine göre hesaplanmıştır.

İleriki çalışmalarda farklı bölgelerden elde edilen killere de çalışılacak ve karşılaştırma yapılacaktır.

**KISALTMALAR**

<b>Ankara Bölgesi Kili</b>
A: Ham Ankara kili
A1-1 : 1 N 1 saat HCl
A1-2 : 1 N 2 saat HCl
A1-3 : 1 N 3 saat HCl
A3-1 : 3 N 1 saat HCl
A3-2 : 3 N 2 saat HCl
A3-3 : 3 N 3 saat HCl
A5-1 : 5 N 1 saat HCl
A5-2 : 5 N 2 saat HCl
A5-3 : 5 N 3 saat HCl

**KAYNAKLAR**

[1] Saygın Gümüskesen, A., 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Bitkisel Yağ sanayicileri Derneği Yayın No:5, 73-74, İzmir.

- [2] Mounts T.L., 1981. "Chemical and physical effects of processing fats and oils," JAOCS, 51A-54A.
- [3] Tsai, W.T., H.P. Chen, M.F. Hsieh, H.F. Sun, S.F. Chien, 2002. "Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace," J. of Analytical and Applied Pyrolysis 63, 57-170.
- [4] Çakıroğlu, F., N. Böke, N. Umacı, S. Peker, 1985. Kilerin kuru yöntemle asit aktivasyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi. 2. Ulusal Kil Sempozyumu, Editörler : M. N. Gündoğdu, H. Aksoy, Ankara, 187-203 s
- [5] Chitnis S.R., Sharma M.M., 1997. "Industrial applications of acid-treated clays as catalysts," Reactive & Functional Polymers 32, 93-115.
- [6] Patterson, H.B.W., 1992. Bleaching and Purifying Fats and Oils ( Theory and Practice ), American Oil Chemists' Society Campaign Illinois, AOCS Press, 61.
- [7] Latip, R. A., B.S. Baharin, Y.B. Che Man, R. Abdul Rahman, 2000. Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. JAOCS, Vol.77, no:12, 1277-1281.
- [8] Ertürk, H. 1994. The use of indigeneous clays as bleaching earth for vegetable oil refining. MS thesis, M.E.T.U., Ankara
- [9] Francisco R., V. Diaz, Santoz, 2001. Studies on the acid activated of Brazilian smectite clays. Quim Nova, vol.24, No.3, 345-353.
- [10] Anonymous, 1995. "Free fatty acids in crude and refined oils," AOAC Official Method 940.28, Chapter 41, p.10.
- [11] Anonim, 1975. Yemelik Bitkisel Yağlar Muayene Metotları, TS 894, UDK 665.014:543, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [12] Anonymous, 1995. "Peroxide value of oils and fats," AOAC Official Method 965.53, Chapter 41, p.9B.

# SİDAS DANIŞMANLIK

- \* Süt ve Süt Ürünleri Fizibilite Hazırlama , İzleme , Uygulama.
- \* Gıda Güvenliği Sistemleri (ISO ve Çevre Yönetim Sistemleri, BRC , EUROGAP , HACCP , GMP , vs)
- \* Mikro Biyolojik Kalite Kriterleri
- \* Gıda Yasaları ve Uygulamaları
- \* Proses İzleme ve Uygulama
- \* İşletme , Otel , Catering Hijyeni
- \* Ekolojik Tarım

## SİDAS DANIŞMANLIK LTD. ŞTİ.

Fevzipaşa Blv. Çelik İş Merkezi No: 162 Kat : 3 D: 302 Çankaya / İZMİR  
 TEL: 0 232 483 31 92 - FAX : 0 232 441 61 06  
 sidasdanismanlik@myinet.com