

SEPIYOLİTİN AYÇİÇEK YAĞININ AĞARTILMASINDA AĞARTMA TOPRAĞI OLARAK KULLANILMASI

Vildan ÇAKIN ÖNEN, M. Kemal GÖKAY

S.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, KONYA

Makalenin Geliş Tarihi: 24.10.2005

ÖZET: Kil ve türevlerinin hammadde olarak kullanım alanları hızla artmaktadır. Bu çalışmada, kendisine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstriyel kullanımı gün geçtikçe önem kazanan sepiyolit mineralinin ayçiçek yağı ağartma özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların kıyaslanabilmesi açısından deneysel çalışmalar, endüstriyel olarak kullanılan ağartma toprağı Tonsil optimum 210 FF ile de aynı şartlar altında tekrarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda değişken parametre olarak iki farklı ağartma sıcaklığı (90 ve 100 °C), dört farklı ağartma süresi (15,30,45 ve 60 dak) ve 7 farklı yağ/kil oranı (% 0.5, 0.65, 0.8, 0.95, 1.1, 1.25 ve 1.4) ile çalışılmıştır. Deneyler sonucunda ağarmış yağa ait kalite parametresi olarak yağın rengi ve % FFA (Serbest yağ asidi) değeri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, ham sepiyolit ve Tonsil'in birbirlerine yakın ağartma verimi sağladığını ancak sepiyolitte adsorbsiyon hızının daha yavaş olduğunu göstermiştir. Ayrıca sepiyolit ile çalışıldığında, artan ağartma süresi ve toprak oranı ile birlikte yağın % FFA değeri azalırken, tonsil ile çalışıldığında belirli bir süre ve toprak oranından sonra % FFA değerlerinin artma eğilimine girdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Ayçiçek yağı, Ağartma.

Use of Sepiolite As Bleaching Earth in Bleaching of Sunflower Oil

ABSTRACT: The uses of clay and its derivatives as raw material increase rapidly. The sunflower oil bleaching properties of sepiolite mineral were investigated in this study since sepiolite gains importance in terms of its industrial utilization in time due to its distinctive physical and chemical characteristics. Experimental studies were re-performed under the same conditions that carried out for industrially used Tonsile optimum 210 FF and the obtained results were compared with each other. Two different bleaching temperatures (90 and 100°C), four different bleaching times (15, 30, 45 and 60 min.) and seven different oil/clay rations (0.5, 0.65, 0.8, 0.95, 1.1, 1.25 and 1.4 %) have been used as variable parameters in the experimental study. At the end of the tests, the color of oil and FFA (Free fatty acid) % values as quality parameter for the bleached oil have been examined. Experimental studies showed that raw sepiolite and Tonsile provide close bleaching values, however the adsorption rate for sepiolite was slower. In addition, it was determined that FFA values obtained with sepiolite decreased with increasing bleaching time and earth ratio. However, these values for Tonsile started to increase after a particular bleaching time and earth ratio.

Keywords: Sepiolite, Sunflower oil, Bleaching.

GİRİŞ

Organik ve inorganik molekülleri adsorplama ve iyon değiştirme kabiliyetleri yüksek olan killerin 100'ü aşkın endüstriyel kullanım alanlarından bir tanesi de yemeklik

yağların ağartılmasıdır (Sarıkaya, 1990). Ülkemizdeki yağ fabrikalarında ağartıcı olarak yaygın şekilde yurt dışından ithal edilen ağartma toprakları kullanılmaktadır Diğer taraftan magnezyum hidrosilikattan oluşan sepiyolit minerali, adsorban, katalitik ve reolojik

özellikleri ile sayısız kullanım alanına sahip bir kil mineralidir (Sabah ve Çelik,1998, İMİB, 1999). Ayrıca, Dünya sepiyolit rezervleri açısından bir değerlendirme yapıldığında Türkiye'nin sepiyolit pazarını hem üretim hem de ihracat açısından elinde bulunduran İspanya'dan sonra ilk sıralarda yer aldığı bilinmektedir. Ayrıca, İspanya sepiyolit yataklarının tükenmeye başlaması nedeniyle yüksek kaliteli Türk sepiyolitlerine olan talebin artacağı düşünülmektedir. Ancak ülkemiz sepiyolit madenciliği henüz arzu edilen konumda değildir (DPT,2001). Bu faktörler göze alındığında, Türk sepiyolitlerinin ürün çeşit ve kalitesinin artırılmasının önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Yukarıda ifade edilen sebepler doğrultusunda, bu çalışma da Eskişehir yöresi sepiyolitlerinin bitkisel yağların ağartılmasında kullanılabilirliği tesbit edilmeye çalışılarak, hem Türk sepiyolitleri için yeni bir kullanım alanı açılması hem de yurt dışından ithal edilen ağartma topraklarına bir alternatif sunulması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Deneysel çalışmalarda ağartma toprağı olarak kullanılan kahverengi sepiyolit numunesi, Eskişehir ili, Sivrihisar ilçesi Yörme mevkiinde üretim yapan, Doğu Madencilik A.Ş' ye ait maden ocağından temin edilmiştir. Sepiyolit numunesinin kimyasal analizi, Konya-Çimento Fabrikası laboratuvarlarında, Philips marka PW 1660/80 model XRF cihazının kil programında yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de, sepiyolit mineraline ait diğer özellikler ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Kahverengi sepiyolit numunesinin kimyasal analizi (%).

Table 1. Chemical analysis of Brown Sepiolite sample (%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
60,42	1,83	-	1,82	20,65
SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K.K	
0,07	0,14	-	15,50	

Deneysel sonuçların karşılaştırılabilmesi amacıyla kullanılan ticari ağartma toprağı Tonsil optimum 210 FF, Almanya'nın Moosburg /Oberbayern yakınlarındaki bir bentonit yatağından elde edilen killerin Süd-Chemie A.G. firması tarafından HCl ile işlenmesi sonucu elde edilen ve ülkemizde dahil olmak üzere pek çok ülke tarafından yaygın olarak kullanılan bir ağartma toprağıdır.

Tablo 2. Kullanılan sepiyolit mineralinin genel özellikleri.

Table 2. General properties of used sepiolite minerals.

Özgül yüzey alanı (m ² /g)	101,07
Alkalinite (ml NaOH/g)	0,047
Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	2,196
Yığın yoğunluğu (g/lt)	457
Katyon değişim kapasitesi (meq/100 g)	27
Tane Boyutu	
-150+90µm	100,00
-90+45µm	94,1
-45+32µm	78,1
-32 µm	69,7

Metod

Ağartma işlemi üç boyunlu bir balon joje içerisinde gerçekleştirilmiştir. Balon jenin boyunlarından birincisinde barometre, ikincisinde malzeme boşaltma hunisi ve üçüncüsünde sıcaklık probu bulunmaktadır. Isıtma; manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile sağlanmış, ağartma sıcaklığının düzenli bir şekilde kontrol edilebilmesi amacıyla, ortam sıcaklığı ısıtıcıya bağlı bir dijital termometre ile sürekli ölçülerek kontrol altında tutulmuştur. Oksidasyona engel olmak ve serbest yağ asidi artışını en aza indirmek amacıyla ağartma deneyleri vakum altında yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak, gereken miktarda nötr yağ tartıldıktan sonra üç boyunlu balon joje içerisine konulmuş ve vakum altında, 800 dev/dak hızda karıştırılarak yağ numunesinin çalışılacak sıcaklığa (90-100°C) ulaşması sağlanmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşma zamanı yaklaşık 10 dakika sürmektedir. Daha sonra çalışılan sıcaklığa bağlı olarak sıcaklık sabitlenmiş, ve manyetik karıştırıcı ısıtıcıya bağlı dijital termometre ile sürekli kontrol altında tutulmuştur. İstenilen sıcaklığa ulaşılmasının ardından, çalışılacak yağ-kil oranına (% 0.5, 0.65,

0,8, 0,95, 1,1, 1,25 ve 1,4) bağlı olarak gereken miktarda tartılarak malzeme malzeme boşaltma hunisinin içerisine konmuş olan adsorbant, sıcak yağ içerisine özel mandalı açılarak ilave edilmiştir. Çalışılan ağartma süresi (15, 30, 45 ve 60 dak) boyunca yağ ve kilin karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Ağartma süresinin tamamlanmasını takiben ısıtıcı kapatılarak, yağ vakum altında soğumaya bırakılmıştır. Yaklaşık 70–80 °C'ye kadar soğuyan yağ daha sonra süzme işlemine tabi tutularak, yağ ve kil birbirinden ayrılmıştır.

ANALİZLER

Ağartma toprakları ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, ağartma topraklarının performanslarının değerlendirilmesi için analiz edilen öncelikli parametrenin renk olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, renk ölçümleri Dr. Lange CADAS-200 UV spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Dalga boylarını tespit etmek amacıyla, 400-500 nm arasında tarama yapılmış ve yapılan tarama sonucunda ölçüm yapılacak dalga boyları sarı renk için 455 nm ve kırmızı renk için 490 nm olarak tespit edilerek renk ölçümleri bu dalga boylarında yapılmıştır. Ölçümlerde yağ numunelerini seyreltmek amacıyla n-hekzan kullanılmıştır. Ağartma toprağının, ağartma işlemi sırasında % FFA değerinin artışı en aza indirecek özellikte olması bir ağartma toprağından aranan en önemli özelliklerdendir. Bu nedenle ağartma toprağının etkinliğinin tesbiti için ikinci bir parametre olarak % FFA değerlerine bakılmıştır. Analizler AOCS Ca 5a-40 metoduyla titrimetrik olarak yapılmıştır (AOCS, 1998).

DENEYSEL SONUÇLAR

Ağartma süresi, ağartma sıcaklığı ve ilave edilen ağartma toprağı miktarının, ayçiçek yağının sarı rengi ve kırmızı rengine olan etkileri ulaşılabilen ağartma verimi açısından değerlendirilmiştir. Ağartma verimi; ham yağın rengi ile ağartılmış yağın rengi arasındaki farkın bir ölçüsüdür ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Çağlayan ve diğ., 2003).
Ağartma verimi (%) = $[(A_o - A) / A_o] \times 100$

A_o = Nötr yağ için ölçülen absorbans değeri,
 A = Ağartmış yağ için ölçülen absorbans değeri

Ham sepiyolit'in standart ağartma toprağı Tonsil ile daha rahat karşılaştırılabilmesi için sonuçlar, yaklaşık optimum ağartma süresi olarak tesbit edilen 30 dak ve ortalama optimum toprak oranı olarak tespit edilen % 1,1'lik ağartma toprağı kullanımıyla gerçekleştirilen deney sonuçlarını özetleyecek şekilde Tablo 3-6'da sunulmuştur.

Tablo 3. 30 dak. ağartma süresi sonucunda ulaşılan verim değerleri (Sarı renk için).

Table 3. Recovery values for 30 min. bleaching time (for yellow color).

Toprak Oranı (%)	Ham Sepiyolit		Tonsil	
	90 °C	100°C	90 °C	100°C
0,5	49,89	65,70	63,44	64,27
0,65	60,98	69,19	73,30	70,02
0,8	69,81	75,77	74,74	71,86
0,95	72,07	76,79	75,15	74,53
1,1	78,85	79,67	75,56	78,23
1,25	79,26	80,69	77,20	78,64
1,4	85,83	83,57	78,64	78,64

Tablo 4. 30 dak. ağartma süresi sonucunda ulaşılan verim değerleri (Kırmızı renk için).

Table 4. Recovery values for 30 min. bleaching time (for red color).

Toprak Oranı (%)	Ham Sepiyolit		Tonsil	
	90 °C	100°C	90 °C	100°C
0,5	54,87	68,95	67,87	66,78
0,65	63,89	74,00	77,97	75,45
0,8	73,28	76,89	79,06	76,17
0,95	75,45	80,50	80,5	79,06
1,1	84,47	83,03	81,22	80,50
1,25	87,00	85,92	85,19	84,83
1,4	94,58	88,80	87,00	85,55

Tablo 5. % 1.1 toprak oranı sonucunda ulaşılan verim değerleri (Sarı renk için).

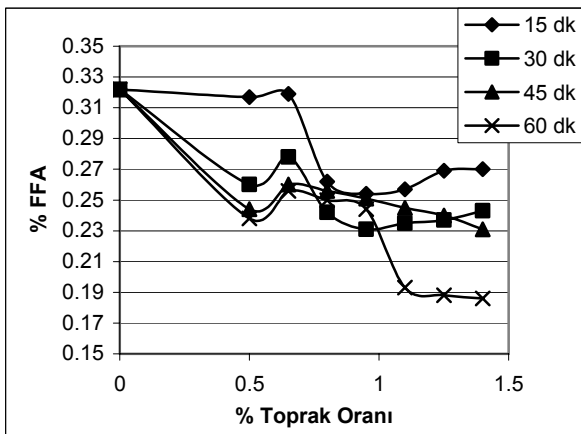
Table 5. Recovery values for 1.1 bleaching earth ratio (for yellow color).

Ağartma Süresi (dak)	Ham Sepiyolit		Tonsil	
	90 °C	100°C	90°C	100°C
15	69,60	79,26	75,15	75,97
30	78,85	79,67	75,56	78,23
45	85,21	81,72	75,15	74,53
60	87,88	86,44	78,85	76,59

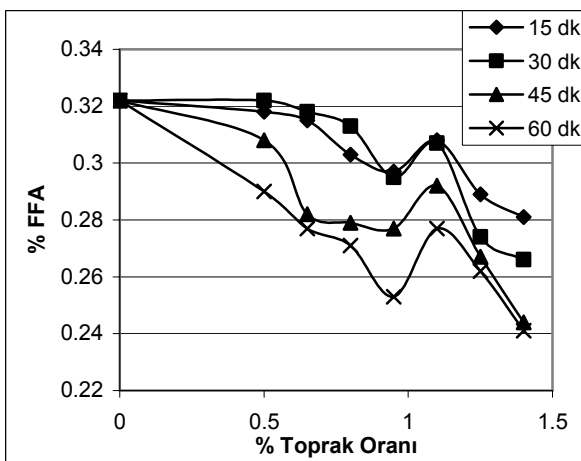
Tablo 6. % 1.1 toprak oranı sonucunda ulaşılan verim değerleri (Kırmızı renk için).

Table 6. Recovery values for 1.1 bleaching earth ratio (for red color).

Ağartma Süresi (dak)	Ham Sepiyolit		Tonsil	
	90 °C	100°C	90 °C	100°C
15	81,22	80,86	78,33	79,06
30	84,47	83,03	81,22	80,50
45	95,66	87,36	79,06	80,50
60	96,75	92,05	88,08	79,06



(a)



(b)

Şekil 1. Ham Sepiyolitle ağartılan ayçiçek yağının % FFA değerlerinin (a) 90°C ve (b) 100°C için değişimi.

Figure 1. Changing of FFA % values of sunflower oil which bleached in raw sepiolite for (a) 90°C and (b) 100°C

Tablo 3 ve 4'de 90 °C'de toprak oranının artırılması ile tonsilden daha iyi ağartma verimi sağlayabilen ham sepiyolit'in düşük toprak oranlarında aynı başarıyı sağlayamadığı görülmektedir. Buna karşılık 100 °C ağartma sıcaklığı ile çalışıldığında düşük toprak oranlarında dahi olumlu sonuçlar alınabilmektedir.

Ham sepiyolit'te sürenin renk değişimi üzerine daha belirgin bir etkisi olduğu ve adsorbsiyon olayının 60 dakikaya kadar belirgin bir şekilde devam ettiği görülmüş, Tonsil de ise adsorbsiyon olayı daha kısa sürede dengeye ulaşmıştır (Tablo 5 ve 6).

Ham sepiyolitin yağın % FFA değişimi üzerine etkileri Şekil 1'de, Tonsil optimum 210 FF'in yağın % FFA değişimi üzerine etkileri ise Şekil 2'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Şekil 1 ve 2 incelendiğinde, her iki örnekte de sürenin % FFA değeri üzerine belirgin etkisi olduğu görülmektedir. Bu etki ham sepiyolitte sürenin artması ile % FFA değerinin azalması şeklinde, tonsilde ise artması şeklinde kendisini göstermiştir. Benzer şekilde toprak oranının artırılması ile ham sepiyolitte yağın % FFA değeri düşmeye devam ederken Tonsil ile çalışıldığında yaklaşık %1,1'lik toprak oranından sonra artma eğilimi içerisine girmiştir.

Deneysel sonuçların değerlendirilmesi bitkisel yağlardan adsorbentler üzerine pigment adsorbsiyonunun açıklanmasında kullanılan Freundlich izotermi ile de karşılaştırılmıştır. Freundlich izotermi yağ adsorbsiyonu için aşağıdaki şekilde formülize edilmektedir (Achife ve Ibemesi 1989):

$$x / m = k X_e^{1/n}$$

x = Adsorplanan renkli madde miktarı,

m = Adsorban miktarı,

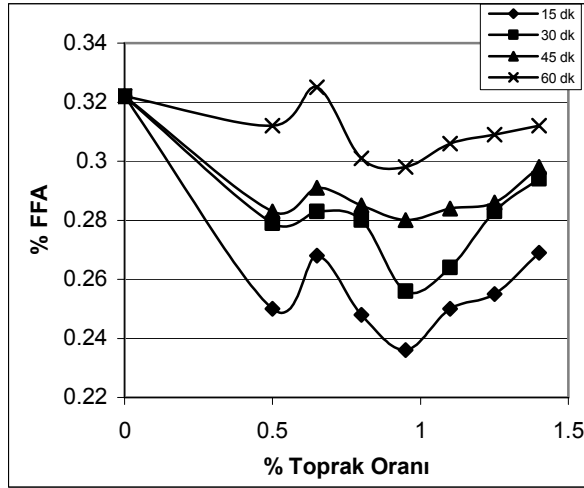
X_e = Ortamdaki adsorblanan renkli madde derişimi,

k = Adsorbanın kapasite sabiti,

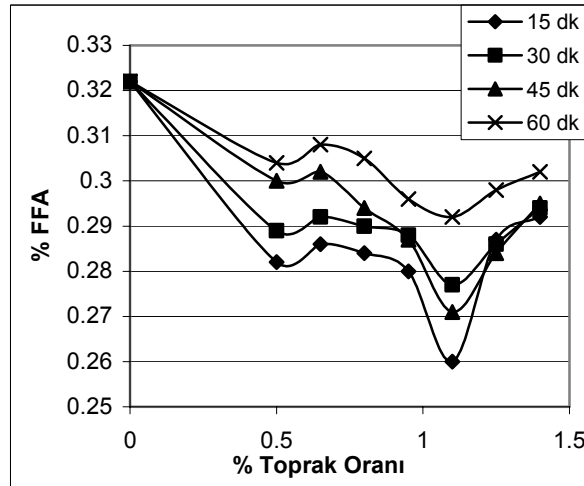
1/n = Adsorpsiyon verimindeki değişimi gösteren sabit.

Freundlich izotermilerinden elde edilen "k" ve "1/n" sabitleri tablo 7'de sunulmaktadır. "k" değeri adsorblama kapasitesini ifade eden bir sabittir ve tabloda sunulan "k" değerleri Freundlich izotermilerinden hesaplanan maksimum kapasite değerleridir. Diğer taraftan "1/n" değeri ağartma işlemindeki değişim hızını gösteren bir sabittir. Tablo 7'de yaklaşık

optimum değerler olarak tesbit edilen 30 dk ağartma süresi ve % 1,4 ağartma toprağı ilavesiyle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 2. Standart ağartma toprağı tonsille ağartılan ayçiçek yağının % FFA değerlerinin (a) 90°C ve (b) 100°C için değişimi.

Figure 2. Changing of FFA % value of sunflower oil which bleached in standart bleaching earth tonsile for (a) 90°C and (b) 100°C.

Tablo 7. Freundlich izotermine ait k ve 1/n değerleri.

Table 7. k and 1/n values for Freundlich isotherms.

Ağartma Toprağı	Ağartma Sıcaklığı	Freundlich izoterm sabitleri	
		k	1/n
Ham Sepiyolit	90 °C	0,3280	0,4297
	100 °C	0,3340	1,0241
Tonsil	90 °C	0,3194	1,5026
	100 °C	0,3458	1,4443

Belirli bir ağartma toprağı için "k" sabitinin diğer ağartma toprağından daha yüksek olması daha düşük renkli yağ elde edilebilmesi anlamına gelmektedir. Buna karşılık "1/n" değerinin yüksek olması adsorbsiyon olayının daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Yukarıda sunulan değerler incelendiğinde ham sepiyolit ile tonsil'in birbirlerine yaklaşık kapasitelerde ağartma sağladığı ancak ağartma işleminin Tonsil ile daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmektedir.

SONUÇLAR

Ayçiçek yağının ağartılmasında, sepiyolit mineralinin ağartma verimi açısından ticari ağartma toprağı tonsil'e alternatif olabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca bu mineralin artan ağartma toprağı miktarı ve ağartma süresi ile birlikte yağın % FFA değerini düşürmeye devam etmesi de ağartma prosesi açısından pozitif bir sonuçtur. Ancak ağartma toprağının performansını belirleyen pek çok faktör bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi de filtrasyon özelliğidir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Tonsil'in sepiyolit'e göre daha hızlı bir filtrasyon özelliği verdiği gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 2002 – 033 numaralı proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Achife, E.C., Ibemesi, J.A., 1989, Applicability of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms in the bleaching of rubber and melon seed oils, *JAACS*, **66**, 2, 247-252.
- AOCS, 1998, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS,(5th ed), Champaign, IL. AOCS Press.
- Çağlayan, M.O., Kafa, S., Yiğit, N., 2003, Al-polikatyonu destekli Ca-Bentonitin aktifliğinin ham pamuk yağı ağartılması ile belirlenmesi, *XI. Ulusal Kil Sempozyumu*, İzmir, s 219-225.
- DPT, 2001, Genel Endüstri Mineralleri (Mika, Zeolit, Lületaş) II.Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Çalışma Grubu, Ankara, ISBN: 975-19-2854-O,1-31.
- İMİB, 1999, Türkiye Sepiyolit Envanteri, Yüce, A.E.(ed), Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, 34 s.
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1998, Sepiyolit, Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, İnci Ofset, Konya, 153 s.
- Sarıkaya, Y., 1990, Bitkisel yağların ağartılması ve ağartma toprakları, yağlı tohumlar ve yemeklik yağların ekonomik, Beslenme ve Teknik Yönleri Semineri, İstanbul, s 249-258.