

14201

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU DETERJAN FRAKSİYASYON PROSESİNİN HAYVANSAL İÇ
YAĞLARINA UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Döne ŞENTÜRK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 HAZİRAN 1990

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 HAZİRAN 1990

Tez Danışmanı

: Öğr. Gör. Dr. Nezir ŞATIROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU

Doç. Dr. Selma TÜRKAY

HAZİRAN 1990

ÖNSÖZ

Doğal yağların kimyasal bileşimi hakkındaki bilgilerin artması ve yağ kaynağından çeşitli ürünler elde edilerek kullanım alanlarının çoğaltılması isteği, yağların fraksinasyonunun gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

Hayvansal yağların sulu deterjan fraksinasyonunu içeren bu çalışmada kristalize yağa sulu deterjan çözeltisi ilave edilerek, sulu fazda kristallerin dağılımı oluşturulmuş ve bunu takiben kristaller sıvı yağ fazından sanatrifüj ile ayrılmıştır.

Bu tip fraksinasyon, endüstriyel ölçekte 1905 yılında Fratelli Lanza tarafından geliştirilmiş olup 1963 yılına kadar ticari olarak kullanılmamıştır. Alfa-Laval Lipofrak prosesi, bu tip fraksinasyonun bilinen en iyi örneğidir.

Sulu deterjan fraksinasyon prosesinin hayvansal iç yağlarına uygulanması amacıyla yapılan bu çalışmada, tezimin yöneticiliğini üstlenen sayın Öğr.Gör. D.Nezih ŞATIROĞLU'na teşekkür ederim. Çalışmalarımın gerçekleştirmesinde bana destek olan aileme ve yetişmemin her safhasında emeği geçen hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında ilgi gösteren ve yardımcı olan tüm Temel İşlemler ve Termodinamik ana bilim dalı elemanlarına ve arkadaşlarıma, ayrıca kardeşim Mimar Gül Şentürk'e teşekkür ederim.

Haziran 1990

Döne ŞENTÜRK

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖNSÖZ.....	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. YAĞLAR.....	3
2.1. Yağların Yapıtaşları.....	4
2.1.1. Gliserin.....	4
2.1.2. Doğal Yağ Asidleri.....	5
2.1.2.1. Doymuş Yağ Asidleri.....	6
2.1.2.2. Doymamış Yağ Asidleri.....	9
2.1.3. Yağın İçerdiği Diğer Unsurlar.....	12
2.1.3.1. Fosfolipidler.....	12
2.1.3.2. Antioksidantlar.....	13
2.1.3.3. Pigmentler.....	13
2.1.3.4. Vitaminler.....	13
2.1.3.5. Steroller.....	13
2.2. Yağların Sınıflandırılması.....	14
2.2.1. Bitkisel Yağlar.....	16
2.2.2. Hayvansal Yağlar.....	18
2.3. Doğal Yağların Özellikleri.....	18
2.4. Dünyada Yağ Üretimi.....	20
BÖLÜM 3. HAYVANSAL İÇ YAĞLARI.....	22
3.1. Hayvansal Yağların İşlenmesi.....	30
3.1.1. Eritme.....	30
3.1.1.1. Buhar Eritme.....	30
3.1.1.2. Kuru Eritme.....	31
3.1.1.3. Sürekli Eritme.....	31

3.1.2. Hidrojenasyon.....	32
3.1.3. Beyazlatma.....	33
3.1.4. Koku Giderme.....	34
3.1.5. Plastikleşme.....	35
3.2. Hayvansal Yağ Kaynağı.....	36
3.3. İç Yağı Kullanımı ve Dünyada Üretimi..	37
BÖLÜM 4. YENEBİLEN YAĞLARIN FRAKSİYASYONU.....	41
4.1. Fraksiyasyon Prosesleri.....	42
4.2. Tarihçesi.....	43
4.3. Fraksiyonel Kristalizasyon İçin Uygun Bitkisel ve Hayvansal Yağlar.....	44
4.4. Fraksiyonel Kristalizasyonun Prensipleri.....	45
4.5. Ticari Prosesler.....	47
4.5.1. Kuru Fraksiyasyon Prosesleri.....	47
4.5.1.1. Tirtiaux Prosesi.....	47
4.5.2. Çözücü Fraksiyasyon Prosesi.....	49
4.5.2.1. Bernardini (CMB) Prosesi.....	52
4.5.2.2. Çözücü Fraksiyasyonunda Kullanılan Çözücüler	54
4.5.3. Diğer Ticari Olmayan Prosesler.....	55
4.5.4. Sulu Deterjan Fraksiyasyon Prosesi..	56
4.5.4.1. İç Yağının Deterjan Fraksiyasyonu.	58
4.5.4.2. Deterjan Teorisi.....	59
4.5.4.3. Sıvı ve Katı Fazın Ayrılması İçin Önerilen Mekanizma.....	61
4.6. Üç Prosesin Karşılaştırılması.....	67
4.7. Fraksiyasyon Beslemesi.....	68
4.8. Fraksiyasyon Ürünleri.....	69
4.9. İç Yağının Fraksiyasyonundan Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi.....	69
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	72
5.1. Kullanılan Numunenin ve Düzeneklerinin Tanıtılması.....	72
5.1.1. Numune Özellikleri ve Hazırlanması..	72
5.1.2. Düzenek.....	72
5.2. Denemelerin Yapılışı.....	73
5.2.1. Kristalizasyon.....	73

5.2.2. Dispersion Oluşumu ve Ayırma.....	75
5.3. Yağın Karakteristiğini Belirlemede Kullanılan Analizler.....	76
5.3.1. İyod İndeksi.....	76
5.3.2. Asid İndeksi, Serbest Yağ Asidleri...	78
5.3.3. Sabunlaşma İndeksi.....	80
5.3.4. Sabunlaşmayan Maddeler.....	81
5.4. Deneylerde Kullanılan İç Yağı Numune- sinin Özellikleri.....	83
5.5. Deneylerde İzlenen Yol.....	84
5.6. Sürfaktant Konsantrasyonunun Olein Verimine Etkisi.....	85
5.7. Elektrolit Konsantrasyonunun Olein Verimine Etkisi.....	95
5.8. Çözelti /Yağ Oranının Olein Verimine Etkisi.....	98
BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR.....	102
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil: 2.1. Yağ Asidlerinin e.n. Diyagramı
- Şekil: 2.2. Yağların Sınıflandırılması
- Şekil: 4.1. Fraksiyonel Kristalizasyon ile Bir Komponentin Saf Halde Elde Edildiği İkili Faz Diyagramı.
- Şekil: 4.2. Tirtiaux Fraksınasyon Tesisinin Şematik Diyagramı
- Şekil: 4.3. İdeal Tek Aşamalı Sürekli Proses
- Şekil: 4.4. İdeal Çok Aşamalı Sürekli Proses
- Şekil: 4.5. Bernardini Sisteminin Akış Diyagramı
- Şekil: 4.6. Alfa-Laval Fraksınasyon Tesisinin Akış Diyagramı
- Şekil: 4.7. Tek Kristal Islatma Mekanizması
- Şekil: 4.8. Kristal Yığını Islatma Mekanizması
- Şekil: 4.9. Kristallerin Yeterli Islatmaması Durumu
- Şekil: 4.10. Yağ Damlacıklarının Çok Küçük Olması Hali
- Şekil: 4.11. Kristallerin Topaklanması Hali
- Şekil: 4.12. Kristallerin İyi Islatılması Hali
- Şekil: 5.1. Deney Düzeneği
- Şekil: 5.2. Zamanın Fonksiyonu Olarak Kristalizasyon İşleminin Sıcaklık Profili
- Şekil: 5.3. Santrifüjden Sonra Elde Edilen Fazların Tüp İçindeki Görünüşü
- Şekil: 5.4. Çeşitli Sürfaktant Konsantrasyonlarının Olein Verimine Etkisi

Şekil: 5.5. Çeşitli Elektrolit Konsantrasyonlarının
Olein Verimine Etkisi

Şekil: 5.6. Çeşitli Deterjan Çözeltisinin Yağa Göre
Oranlarının Olein Verimi Üzerine Etkisi



TABLO LİSTESİ

- Tablo: 2.1. Doğada Bulunan Doymuş Yağ Asitleri
- Tablo: 2.2. Doğal Yağlarda Bulunan Doymamış Yağ Asitleri
- Tablo: 2.3. Dünyada Yağ Üretimi
- Tablo: 3.1. Hayvansal İç Yağlarının Bileşim ve Karakteristiği
- Tablo: 3.2. Ticari İç Yağının Genel Türleri
- Tablo: 3.3. İç Yağındaki Yağ Asidi Dağılımı
- Tablo: 3.4. Yenebilen İç Yağlarının Yağ Asid Dağılımı
- Tablo: 3.5. İç ve Kuyruk Yağlarının Ülkeler Tarafından Üretimi
- Tablo: 3.6. İşlenmemiş Hayvansal Yağların Dünyada Üretimi
- Tablo: 3.7. 1980-1985 Yılları Arasında Çeşitli Ülkelerin İç Yağı Üretimi
- Tablo: 4.1. Tirtiaux Prosesi İçin Tipik İşlem Şartları
- Tablo: 4.2. Çözücü Fraksinasyonu İçin Kullanılan Çözücüler.
- Tablo: 4.3. İç Yağı 100t/24 sa Kapasiteli Firma İçin Proses Ayrıntıları
- Tablo: 5.1. Kristalize Yağa İlave Edilen 0.8 Oranındaki Çözeltilinin İçerdiği Sürfaktantın Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi
- Tablo: 5.2. Kristalize Yağa İlave 0.6 oranındaki Çözeltilinin İçerdiği Sürfaktantın Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi
- Tablo: 5.3. Kristalize Yağa İlave Edilen Deterjan Çözeltilisinin İçerdiği Elektrolitin Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi
- Tablo: 5.4. Değişik Oranlarda Kullanılan Çözelti /yağ Oranının Olein Verimine Etkisi

ÖZET

Et endüstisinin yan ürünü olan iç yağları eritilmek suretiyle yağdan başka dokulardan ve yabancı maddelerden ayrılır. İç yağının özel koku ve lezzetinin tam olarak giderilmesi ve asidiklerinin nötralleşmesi için fiziksel ve kimyasal işlemlere tabi tutulmak suretiyle rafine edilir. Ayrıca fraksinasyon işlemi uygulanarak erime noktaları farklı ürünler elde edilir.

Bu çalışma, iç yağının deterjan fraksinasyonunu kapsamaktadır. Bu proseste temel prensip basittir. Yağ kontrollü şartlar altında soğutularak kristalize edilir. Kısmen kristalize yağa surfaktant ve elektrolit içeren sulu çözelti ilave edilir ve yüksek erime noktasına sahip stearin ve düşük erime noktasına sahip olein santrifüj edilerek ayrılır.

Deneyssel çalışmalarda, öncelikle sulu solusyonun içerdiği surfaktant ve elektrolit konsantrasyonlarının olein verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca solusyonun yağa oranı ile olein ürünü arasındaki miktarsal ilişkiler saptanmıştır. Elde edilen yağ ürünleri üzerinde analizler yapılarak tanınmalarına çalışılmıştır.

Kristalize yağa ilave edilen solusyonun içerdiği surfaktant ve elektrolit konsantrasyonlarının fraksinasyonun yürütülmesinde önemli olduğu bulunmuştur.

THE APPLICATION OF AQUEOUS DETERGENT FRACTIONATION PROCESS TO TALLOW

SUMMARY

In recent years the worlds production of fats and oils has increased at an avarage annual rate of ca. 4%. The 6 million tons of tallow produced in the world constitute only ca. 11% of the total supply at fats and oils, since tallow is the largest single source of the industrial fatty acids.

The use of animal fats are feed stock for oleochemicals appears to have a history of more than 5000 years. Markley quates sources that report the finding of earthen vases in Egyptian tombs believed to predate the First Dynasty (ca. 3200 B.C.). One of these vases contained a solid that was high in stearic acid and was believed to have been beef or mutton tallow. Soap was made by the Phoenicians as early as 600 B.C, and candles made of bees wax and tallow were known to the Romans.

Animal fats (sometimes called meat fats) are by products of the meat-packing industry. The principal animal fats are butter, tallow and lard. Edible tallow is usually derived from beef fat. Inedible tallow also known to industrial or technical tallow. The distirictions between edible and inedible tallow are based on hygienic and rugulatory considerations rather than on chemcial differences. In contrast to edible tallow the inedible material is classified and traded in varius grades in which minimum melting point (titer) and maximum color, free fatty acid cantent, and MIU (moisture, insoluble, unsaponnifrables) are specified rather than origin.

Several past studies indicate that the composition of animal fats varies as function of georaphic location, breed, age and feed of the animal. Some evidence exists

that body fat of cattle is relatively little, especially with respect to saturated acids, by the feed of the animal. The environment of the animal appears to influence the composition of the fat with warmer temperatures tending to reduce the unsaturation.

Impurities may be introduced during the collection and handling of the fat and tallow. Among the impurities that are of importance to the producer of fatty acids are polymeric materials, such as polyethylene. These polymers stem from the packaging materials used for retail meat cuts.

Animal tissue containing fat is converted to tallow and grease by a process called rendering. Basically, rendering is a procedure by which lipid material is separated from meat tissue and water under the influence of heat. The rendering process is primarily little refining is carried out on technical inedible fats.

Natural oils, and fats have different characteristics, since they are composed of a great number of different triglycerides. Chemically a triglyceride is a combination of three fatty acid molecules and one glycerin molecule. Fatty acids consist of carbon chains of varying lengths and with different degrees of unsaturation.

Triglycerides with a high degree of unsaturation, as indicated by a high iodine value, have a lower melting point than those containing more saturated fatty acids. If an oil is cooled to a certain temperature, the high melting point triglycerides (stearin) will crystallize, while the low melting point ones will remain in liquid form. The stearin can then be separated from the oil (olein) by different methods and the fat or oil is thus divided into two fractions: stearin with a high melting point and olein with a low melting point. This method is known as fractionation process.

In this method, three successive stages can be distinguished:

- 1- Cooling of the liquid oil to super saturation, resulting in the formation of nuclei for crystallization.

2- Progressive growth of the crystals by gradual cooling

3- Separation of the crystalline and liquid phases.

In recent years, three fat fractionation processes have been commercialized: dry, solvent and detergent. The dry fractionation process involves partial crystallization of the oil followed by vacuum filtration of the partially crystallized oil. The filtration yields clear oil but results in significant olein entrainment in the stearin fraction. Solvent fractionation of fats by hexane and other solvents yields fractions containing residual solvent. Process equipment must be explosion proof. Solvent recovery can be a significant portion of total process costs.

In detergent fractionation, the liquid-solid separation is accomplished by adding an aqueous solution, containing a surfactant and electrolyte; to a partially crystallized oil which preferentially wets the crystals into the aqueous solution.

In this study, the detergent fractionation of tallow have studied. The process consists of a partial crystallization step followed by the addition of a detergent solution to form an aqueous dispersion.

For given partially crystallized tallow the olein yield from the centrifugation will increase as the surfactant concentration is increased from zero. The maximum in olein yield with surfactant concentration marks the point at which emulsion formation occurs. The emulsion phase has a density between those of the water and olein phases, and reduces the olein yield. At greater surfactant concentration, olein yield is sporadic. Surfactant preferentially wets the crystal surfaces until most of the solids have been enclosed by a water droplet. At this point extra surfactant appears to be available for forming an oil-in water emulsion. The emulsion phase entrains olein and makes the centrifugation more difficult, thereby lowering the olein yield.

A detergent solution to tallow weight ratio of 0,8 was used for all separations except those in which the ratio was changed intentionally. The detergent solution to tallow weight ratio was specified for each experiment. The electrolyte (sodium citrate) concentration in the detergent solution was 5.0% for all separations unless otherwise specified. The surfactant weight fraction reported used based on the aqueous phase composition. Distilled water, the electrolyte and the surfactant were mixed together thoroughly and heated to 49°C prior to mixing with the oil.

The detergent solution was added to the partially crystallized tallow by mixing with a stirring rod. Mixing was carried out until a uniform dispersion was obtained. The dispersion was allowed to sit for one hr before it was centrifuged at a force of 4000 times that of gravity.

The olein was poured out of the centrifuge tubes after the centrifugation. Little of the olein adhered to the tubes. The yield of olein and stearin was calculated as the weight ratio of the olein collected to the original tallow.

The dispersion is centrifuged to yield an olein fraction and a fraction with solid for entrained in the water phase. The olein fraction recoverable from a specific tallow sample depends primarily on the crystallization temperature.

Tests indicated that the olein yield reached a maximum at an SDS concentration of 0.6wt% . At that moment ratio of detergent solution to tallow weight used was 0.8. At concentrations above 0.6 wt % SDS olein yield was reduced by emulsion formation. At SDS concentrations below 0.1wt% the olein yield was lowered due to ineffective wetting of the crystals into the aqueous phase.

The detergency mechanism suggests that the surfactant should be adsorbed on the crystal surfaces. In cases where too much surfactant was used, the surfactant completely coated emulsified olein. It is possible that the low amount of mixing during the dispersion step in this study reduce the amount of emulsification occurring at SDS concentrations greater than those needed to coat all the crystals.

The role of the electrolyte, sodium citrate, in the separation step was investigated by using various electrolyte concentrations for the separation step while holding other variables constant. The olein yield increased as a function of the electrolyte concentration until an electrolyte concentration of 5.0 % was reached. The olein yield neither increased nor decreased above the 5.0% electrolyte concentrations.

If the electrolyte or surfactant concentration was too low, the crystals were not wetted into the aqueous phase completely. If the surfactant concentration was too low there were insufficient surfactant molecules to coat the crystals. If the electrolyte concentration was too low, the surfactant molecules could not be aligned properly.

Experiments were also performed to determine the effects on the olein yield using various ratios of detergent solution to tallow weight. Another interesting feature of the result shown that the amount of detergent solution used had a great effect on the olein yield achieved. The olein yield was rising at the maximum ratio of detergent solution to tallow weight used.

Typically, oils and fats contain mixtures of triglycerides of varying melting and solubility characteristics due essentially to differences in triglyceride composition. The range of melting and solubility characteristics available from commercial fats and oils can be significantly increased by combinations involving blending, hydrogenation or interesterification. On the other hand, fractional crystallization can be used to select desired melting and solubility windows from this wide range of triglycerides present in nonfractionated fat source. Fractional crystallization is used to obtain fats or oils better suited for applications such as:

- * various types of margarine
- * shortening
- * edible oils
- * special products for various types of food, bakery and confectionery industries
- * various industrial applications.

By dividing up the fat or oil into a olein phase and a stearin phase, the field of application of the raw material can thus be increased. In addition the refining value is high, particularly that of the olein phase.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Genel olarak ülkeler sürekli artan nüfus karşısında ellerindeki doğal kaynakları en iyi şekilde değerlendirmek zorundadır. Bunu yaparken, düşük maliyet, yüksek verim ve iyi kalite de ürün elde etmeleri gerekmektedir. Bu nedenle, pahalı ithal ürünlerine olan desteği azaltmak, mevcut kaynaklardan, istenilen bileşenleri ayırmak için yöntemler geliştirmelidir. Bu amaca uygun olarak geliştirilen yöntemlerden biri de fraksinasyon prosesidir.

Yağ teknolojisinde geniş uygulama alanına sahip olan fraksinasyon işlemi ile hayvansal iç yağlar, erime noktaları farklı olein ve stearin fazlarına ayrılır. Böylece kolayca bulunan yağ kaynağının uygulama alanı artarak, alternatif yağlar elde edilir. Ayrıca özellikle olein fazının saflık değeri yükselir. Son yıllarda yağların fraksinasyonu için kristalizasyon ve ayırma kademelerini içeren üç tip proses endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Bu prosesler; 1)- Kuru fraksinasyon, 2)- Çözücü fraksinasyonu, 3)- Sulu deterjan fraksinasyon prosesleridir. Diğer fraksinasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında sulu deterjan fraksinasyon yönteminin büyük avantajları olduğu saptanmıştır.

Önemli besin maddelerimizden olan yağların, hayvansal kaynağını oluşturan iç yağları dünyada en büyük miktarda ABD. tarafından elde edilmektedir. Bu ülke toplam dünya üretiminin % 55'ine sahiptir. Türkiye son istatistiksel rakamlara göre 8.000 ton ile diğer ülkelerle karşılaştırılırsa oldukça düşük üretime sahiptir. Geniş kullanım

alanına sahip olan fraksinasyon ürünlerini elde etmek için Türkiye mevcut kaynaklardan iç yağı üretimini artırma yoluna gitmelidir.

Hayvansal iç yağının fraksinasyonu ile elde edilen ürünler kakao yağı ve palm yağı gibi pahalı ve ithal ürünlerin yerine geçerek, gıda endüstrisinde kullanılır. Sıvı yağın kısmi hidrojenasyonu ile elde edilen yarı katı yağlar şekerleme ve shortening uygulamalarında değerlendirilir. Ayrıca kızartma yağı ve margarin üretimi için uygundur. Stearin kozmetik, sabun, boya imalinde ve metal gelişmelerinde yağlayıcı olarak kullanım alanına sahiptir. Ürünlerden ayrıca oleik ve stearik asid elde edilerek uygulama alanları artırılabilir.

Bu çalışmada amaç, yurdumuzda et endüstrisinin yan ürünü olarak ele geçen hayvansal iç yağlarına fraksinasyon yöntemini uygulamaktır.

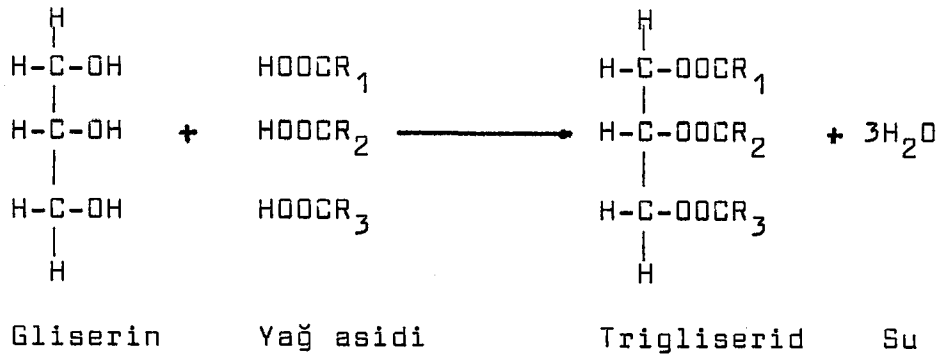
Gelişmekte olan ülkemiz belli bir refah seviyesine ulaşmak için mevcut kaynaklarını çok iyi kullanmak, bunu yaparken de teknolojik gelişmeleri yakından izlemelidir. Bu gün gıda ve çeşitli endüstriyel alanlarda değerlendirilebilecek olan hayvansal iç yağlarının uygulama alanı bulması ülkemiz açısından bir kayıptır. Bu bakımdan hayvancılığa gereken önem verilmeli ve özellikle bunun yan ürünleri atık olarak nitelendirilmeyip, çeşitli alanlarda kullanıma sunulmalıdır. Ülkemizde üretilen hayvansal iç yağları için sulu deterjan fraksinasyon yöntemi kullanılarak prosesin verimine etki eden parametrelerden bazılarının optimum değerlerinin tespit edilmesi esasına dayanarak bu çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen bilgiler endüstriyel bir proses için operasyon şartlarının belirlenmesinde yol gösterecektir.

BÖLÜM 2. YAĞLAR

En önemli besin elementlerimizin bir grubunu oluşturan yağlar, saf kimyasal bileşik olarak, çift karbon sayılı 4-24 karbonlu doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Yalnız C,H ve O den yapılmışlardır, azot içermezler. Kalori veren besin elementlerimizin başında gelirler,protein ve karbonhidratlar 4 kcal/g vermesine karşın, yağlar 9 kcal/g verirler. Mono-ve digliseridler doğal yağlarda ancak % 0.1-0.4 kadar bulunurlar. Bunlar daha çok sentezle elde edilmekte ve emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Doğal yağlarda trigliseridler yanında çok az miktarda, çok sayıda başka maddeler (lipoidler) de bulunuyorsa bunların çoğu arıtma ile ayrılabilir.

İki veya üç değişik asit içeren doğal yağlar pek az bulunup bunların çoğunda beş, altı veya daha çok asit vardır [1].

Bir mol gliserinin üç mol yağ asidi ile esterleşmesinden bir molekül trigliserid ve üç molekül su meydana gelir.



Gliserinin her üç alkol grubu aynı asid ile esterleşmiş olursa, trigliserid bu aside göre basit trigliserid olarak adlandırılır. Tripalmitin, triolein, tristearin gibi. Yağ asidleri farklı ise karma trigliseriddir. Basit trigliseridlerin gliserin ve yağ asidlerinden hazırlanması kolaydır. Fakat karma trigliseridlerin bilinen yapısı yalnızca özel metotlarla elde edilir [2].

2.1. Yağların Yapıtaşları

Yağların yapı birimleri gliserin ve doğal yağ asidleridir. Ayrıca önemi az olan başka başka maddelerde içerir.

2.1.1. Gliserin

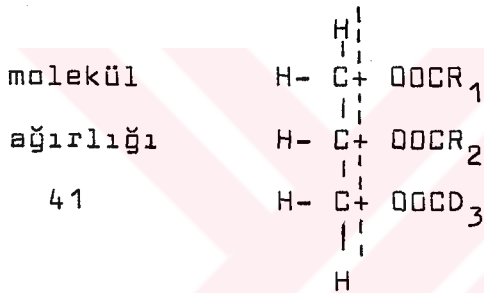
Yağların yapı taşlarından olan gliserin, bir trialkoldür. Bir yağın yaklaşık olarak % 10'unu gliserindir. Endüstrinin en büyük gliserin kaynağı sabun fabrikalarının atık sularıdır. Karbonhidratların bakteri ve mayalarla mayalanmasıyla gliserin yapılmaktadır. Bugün gliserin fazla miktarda sentetik olarak da üretilmektedir. Yağ ve yüksek yağ asidlerinin tersine olarak gliserin pek çok yağ çözücülerini kloroform, benzen, petrol eteri ve susuz eterde çözünmez, oysa su ve alkolde her oranda çözünür. Nem çekici, renksiz, şurup kıvamında bir sıvıdır. Su çeken maddelerle veya yalnız olarak ısıtılırsa bozulur. Gliserin bazen bazı tuzları, alkol ve sudan daha iyi çözündürür. Gliserin hemen hemen kokusuzdur; tatlı bir tadı vardır. Adı sıcaklıkta sıvı olup saf susuz gliserinin e.n.sı 20°, k.n. 290° dır. Destilasyonla sudan ayrılamaz.

Gliserin yükseltgenebilir. koşullara göre gliserin aldehit, dihidroksi aseton veya tamamen yükseltgenip CO₂ veya H₂O verebilir. Bu ürünler aynı zamanda karbonhidrat metabolizma ürünleridir. Besinle fazla miktarda gliserin alınırse aynı yoldan şekere ve glikojene dönüşür [1].

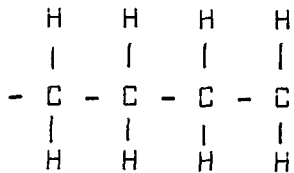
2.1.2. Doğal Yağ Asidleri

Yağ asidleri alifatik monokarboksilli asidlerin büyük bir grubunu oluşturur. Bunların çoğu yağlar, mumlar ve uçucu yağlar gibi doğa ürünlerinin başlıca bileşenleridir [1].

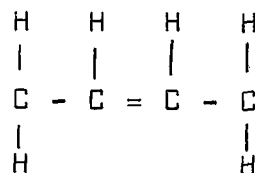
Trigliserid molekülündeki gliserilin (C_3H_5) molekül ağırlığı 41'dir. Molekülün yağ asid $(RCOO)$ radikallerinin molekül ağırlığı 650-970 arasında olup farklı yağlarda değişecektir. Yağ asidleri toplam molekül ağırlığının % 94-96'nı kapsayacaktır.



Doğada bulunan yağ asidleri monobazik, alifatik düz hidro-karbon zincirinin sonuna takılmış tek karboksil grup içeren bileşiklerdir. Yağ asidleri zincirindeki bütün karbon atomları iki hidrojen atomu içerir ve zincir çifte bağ içermezse doymuştur. Yağ asidleri çifte bağ içerirse doymamıştır [2].



Doymuş karbon zinciri



Doymamış karbon zinciri

2.1.2.1. Doymuş Yağ Asidleri

C_1 den C_{38} 'e kadar olan düz zincirli doymuş yağ asidlerinden yalnız C_{31} in üzerindeki iki veya üç tek karbonlular dışında hepsi bilinmektedir. Bunlardan C_4 (bütirik) asidden itibaren, çift karbon sayılıların hepsi, serbest veya birleşmiş olarak doğada, gliserid halinde yağlarda ve monoester olarak mumlarda bulunurlar.

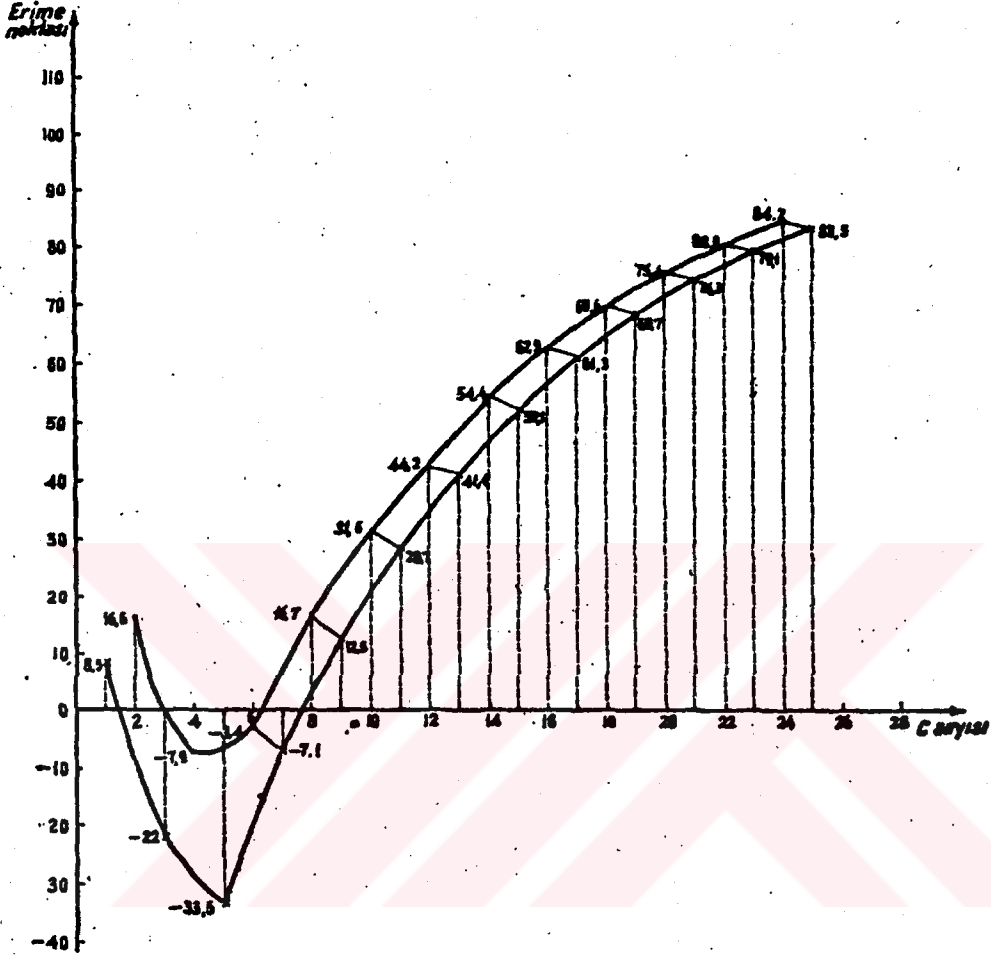
En çok rastlanan doymuş yağ asidi palmitik asiddir. Pratik olarak tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunur. Stearik asid daha az oranda olmakla birlikte çok yaygındır, hayvansal yağlarda daha çok bulunur. Kolay elde edildiği için en iyi bilinen, önemli bir yağ asididir.

Doymuş yağ asidlerinden küçük homologlar adi sıcaklıkta sıvıdırlar, homolog dizide karbon sayısı arttıkça asidlerde daha az akıcı olurlar ve katı hale gelirler. Sekiz karbonluya kadar olanlar, adi sıcaklıkta sıvıdır, daha yüksek karbonlular katıdır.

Doğada bulunan doymuş yağ asidleri tablo 2.1'de verilmiştir. Asidlerin erime noktaları diyagramında, yalnız çift veya tek karbon sayılıların e.n. hafif bir eğimle yükselen bir eğri oluşturur. Fakat çift ve tek asidler birlikte göz önüne alındığında erime noktaları eğrisi basamak basamak bir görünüş gösterir (şekil 2.1).

TABLO: 2.1. Doğal Yağlarda Bulunan Doymuş Yağ Asitleri

Adl adı	Sistematik adı	Formülü	E.n.°	n _D ²⁰	Besheca bulunduğu yerler
Asetik asid	Etanoik asid	CH ₃ -COOH	16,6	1,3718	Kına çiççeği yağı
Butirik asid	n-Butanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	-7,9	1,39906	Tereyağı
Kapronik asid	n-Heksanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	-3,4	1,4170	Tereyağı, koko ve palmist yağları (% 0,5)
Kaprilik asid	n-Oktanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	16,7	1,4280	Tereyağı, koko (% 8), hurma ve tohum yağları
Kaprik asid	n-Dekanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,6	1,4169 ^{m*}	Tereyağı, koko yağı (% 7)
Laurik asid	n-Dodekanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44,2	1,4230 ^m	Defne çekirdeği yağı, tarçın yağı (% 95), hurma yağı (% 50)
Miristik asid	n-Tetradekanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	54,4	1,4273 ^m	Küçük hindistan cevizi yağı (% 76), koko yağı (% 17)
Palmitik asid	n-Heksadekanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	63,1	1,4309 ^m	İç yağları, hurma yağı (% 42)
Stearik asid	n-Oktadekanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	69,6	1,4337 ^m	Kakao yağı (% 37), iç yağları
Arahidik asid	n-Eikosoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	75,3	1,4250 ^m	Araşit yağı (% 4)
Behenik asid	n-Dokosanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	79,9	1,4270 ^m	Bayır turpu yağı, araşit yağı, kolza yağı, hardal yağı
Lignoserik asid	n-Tetrakosanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	84,2	1,4287 ^m	Araşit yağı
Serotik asid	n-Heksakosanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ -COOH	87,7	1,4301 ^m	Afyon mumu, bal mumu
Montanik asid	n-Oktakosanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂₆ -COOH	90,0	1,4313 ^m	Bal mumu ve diğer mumlarda
Melilik asid	n-Triakontanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -COOH	93,6	1,4323 ^m	Bal mumu ve diğer mumlarda
Lakseronik asid	n-Dotriakontanoik asid	CH ₃ -(CH ₂) ₃₀ -COOH	96,2	—	Mumlar



ŞEKİL: 2.1. Yağ Asidlerinin e.n. Diyagramı.

Yağ asidlerinin alkali metal tuzları, yani sabunları genellikle suda çözünürler. Fakat diğer metal tuzlarından Mg ve Ca tuzları suda çözünmezler. Doymuş asidlerin kurşun tuzları alkolde çözünürler.

2.1.2.2. Doymamış Yağ Asidleri

Mono ($C_nH_{2n-1}-COOH$) ve polietilenik asidler geniş ölçüde, deniz ve kara hayvanları yağlarında bulunur. Kara hayvanları yağları genellikle bitki ve deniz hayvanları yağlarından daha az çifte bağlı doymamış asidleri içerirler.

Doğada bulunan doymamış yağ asidlerinden en çok bulunanı oleik asiddir.

Bir çifte bağlı cis asidlerde, çifte bağ karboksil grubuna yaklaştıkça asidin erime noktası yükselir. Cis ve trans izomerler arasında ise genellikle trans izomerlerinin erime noktası yüksektir.

Bitkisel yağlarda en çok C_{16} ve C_{18} doymamış asidler, deniz hayvanları yağlarında ise C_{16} ve C_{26} arasında olanlar ve bunlardan en çok C_{20} ve C_{22} asidler bulunur.

Bitkisel yağlarda ilk çifte bağ genellikle, oleik asidde olduğu gibi 9-10 yerindedir. Deniz hayvanları yağlarında ise en çok çifte bağ 4-5 yerinde olanlar bulunur. Bitkisel yağlarda oleik asidden sonra en çok bulunan doymamış asid palmitoleik asiddir.

Polietilenik asidlerden konjuge olanlar ve olmayanlar bitkisel yağlarda, konjuge olmayan, $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ şeklinde olanlar hayvansal yağlarda bulunurlar; fakat pratik olarak hiç bir konjuge asid deniz hayvanları yağında bulunmaz. Polietilenik asidlerden yalnız ikisi, linoleik (iki çifte bağlı) ve linolenik (üç çifte bağlı) asidler doğada, bitkisel ve hayvansal yağlarda önemli miktarda bulunur. 3 çifte bağlı asidlerden linolenik asidden başka

TABLO: 2.2. Doğal Yağlarda Bulunan Doymamış Yağ Asitleri

Âdi adı	Sistematik adı	Bir çift bağlılar (Monoetenik asitler) Formülü	Teorik iyod indeksi	n_D^{20}	Başlıca bulundukları yağlar
Kaprolek asid	9-Desenoik asid	$CH_2=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{10}\Delta^9$, cis, sıvı	149,10	1,4488	Tereyağı, anne sütü yağı
Laurolek	9-Dodesenoik asid	$CH_3-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{12}\Delta^9$, cis, sıvı	128,01	1,4535 ¹⁵	Tereyağı
—	5-Dodesenoik	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$ $C_{12}\Delta^5$, cis, sıvı	128,01	—	Ringa balık yağı
Miristolek	9-Tetradesenik	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{14}\Delta^9$, cis, sıvı	112,15	1,4549	Tereyağı, balina yağı
Palmitolek	9-Hekzadesenoik	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{16}\Delta^9$, cis, sıvı	99,78	1,4417 ⁰	Tereyağı, balık yağları
Petüselinik	6-Oktadesenoik	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH=CH-(CH_2)_4-COOH$ $C_{18}\Delta^6$, cis, e.n. 30°C	89,87	1,4534 ⁰	Maydanoz tohumu yağı
Olek	9-Oktadesenoik	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{18}\Delta^9$, cis, e.n. 16,3°C	89,87	1,4582	Yağların çoğunda, araşıt y. da %91, çay tohumu y. da %83
Vaksenik	11-Oktadesenoik	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_9-COOH$ $C_{18}\Delta^{11}$, trans, e.n. 42,5°C	89,87	1,4406 ⁷⁰	Süt ve sığır yağları
Gadolek	9-Eikosenik	$CH_3-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{20}\Delta^9$, cis, e.n. 24,5°C	81,87	—	Balık yağlarında
Setolek	11-Dokosenik	$CH_3-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_9-COOH$ $C_{22}\Delta^{11}$, —	74,98	—	Deniz hayvanları yağlarında
Erusik	13-Dokosenik	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$ $C_{22}\Delta^{13}$, cis, e.n., 33,5°C	74,98	1,4433 ⁷⁰	Kolza ve hardal yağlarında
Nervonik (Selaşoleik)	15-Tettrakosenik	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{15}-COOH$ $C_{24}\Delta^{15}$, cis, e.n., 42,5°C	69,24	—	Köpek b. yağı, beyin serebro- zidlerinde

Adı adı	Sistematik adı	İki ve daha çok çifte bağlular (Di-, tri- ve diğer polietilenik asitler) : Formülü	Teorik iyod indeksi	n_D^{20}	Başlıca bulundukları yağlar
Linoleik asid	9,12-Oktadekadienoik asid	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{C}_{18}\Delta^{9,12}$ cis, cis, sıvı, e.n. —5,0°C	181,03	1,4699	Keten yağı, ceviz yağı % 33
Hiragonik	6,10,14-Heksaheksatrienoik asid	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{C}_{18}\Delta^{6,10,14}$ —	304,16	1,4855	böğürtlen tohumu y. % 80
Linolenik	9,12,15-Oktadekatrienoik asid	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{C}_{18}\Delta^{9,12,15}$ cis, cis, sıvı, e.n. —11,0°C	273,51	1,4780	Sardalya balığı yağı
α -Eleostearik	9,11,13-Oktadekatrienoik asid	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{C}_{18}\Delta^{9,11,13}$ cis, cis, trans. e.n. 49,0°C	273,51	1,5112 ²⁰	Çin odun yağı % 90
β -Eleostearik	9,11,13-Oktadekatrienoik asid	$\text{C}_{18}\Delta^{9,11,13}$ trans. cis, cis, e.n. 71,5°C	273,51	1,5022 ²⁵	
Moroktik	4,8,12,15-Oktadekatrienoik asid	$\text{C}_{18}\Delta^{4,8,12,15}$ —	367,34	1,4911	Sardalya balığı yağı
Parinarik	9,11,13,15-Oktadekatrienoik asid	$\text{C}_{18}\Delta^{9,11,13,15}$ e.n. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha=85 \\ \beta=95 \end{array} \right.$	367,34	—	<i>Parinarium laurinum</i> toh. y.
Araridonik	5,8,11,14-Eikosa-tetraenoik asid	$\text{C}_{20}\Delta^{5,8,11,14}$ sıvı, e.n. —49,5°C	333,50	1,4824	Karaciger, beyin ve yumurta lipidlerinde, fıstık y.
Klupanodonik	4,8,12,15,19-Dokosa-pentaenoik asid	$\text{C}_{22}\Delta^{4,8,12,15,19}$ sıvı	384,03	1,5020	Balık yağı
Nisinik	4,8,12,15,19,21-Tet-raosaheksaenoik asid	$\text{C}_{24}\Delta^{4,8,12,15,19,21}$	427	—	Japon sardalya balığı yağında

çifte bağları konjuge olan oleostearik asid de doğada bitkilerde bulunur.

Dört çifte bağlı asidlerden konjuge çifte bağlı parinarik asid Parinarium laurinium tohum yağlarında bulunur. Beş çifte bağlı klupanodonik asid deniz hayvanları yağında bulunur.

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asidleri tablo 2.2'de verilmiştir [1].

2.1.3. Yağın İçerdiği Diğer Maddeler

Doğal oluşan yağlar, az miktarda yağa karışmış ve önemi az olan unsurlar da içerir. Bunlar pigmentler (karotonoidler, klorofil vs), steroller (polisterol, hayvanlarda kollesterol), fosfolipidler, lipoproteinler, glikolipidler, hidrokarbonlar, vitamin E (tokoferoller), vitamin A (karoten), vitamin D (kalsiferol), vaks (yağ asidleri ve uzun-zincir alkollerinin esterleri), esterler, proteinler ve karbonhidratlardır.

2.1.3.1. Fosfolipidler

Fosfolipidler, yağ kaynağının bileşimine bağlı olarak, doğal yağlarda farklı miktarlarda bulunur. Fosfolipidler başlıca lesitin, cephalinden oluşmuşlardır. Bu kompleks karışım rafinasyon işleminin zatk giderme kademesinde hidratlanır ve kurutulur. Bu ürünler ticari lesitin olarak margarin, şekerleme ve shortening endüstrisine satılır.

2.1.3.2. Antioksidantlar

Bitkisel, yağlarda oluşan doğal antioksidantlar tokopherollerdir (vitamin E). Antioksidantlar yağların oksidasyonunu ve ardından gelen ekşiliği engellemesi ile yağları koruma eğilimindedir. Ayrıca lesitin ve gossypolün antioksidant özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir.

2.1.3.3. Pigmentler

Yağdaki en önemli pigment karotenoidlerdir. Pigmentlerin çoğu alkali rafinasyonu ve ağartma adımlarında alınır. Bir kaç pigmenti işlem sırasında ayırmak zordur. Bu ısının veya yağın oksidasyonu sonucundadır. Karotenoid pigmentleri ısıyla ağartılabilir.

2.1.3.4. Vitaminler

Bitkisel yağlarda vitamin etkili ana komponentler tokopherollerdir. Vitamin A tereyağında ve balık yağında bulunmuştur. Karotenlerden (provitamin A) palm yağında önemli miktarda bulunmaktadır.

2.1.3.5. Steroller

Bitkisel ve hayvansal yağlarda sabunlaşmayan maddeler sterollerdir. Hayvansal yağlarda kollesterol hakimdir ve çoğu bitkisel yağ eser miktarda sterol içerir. Sterollerin teknolojik yağlarda önemi azdır. Steroller rafinasyon ve koku giderme adımlarında alınır.

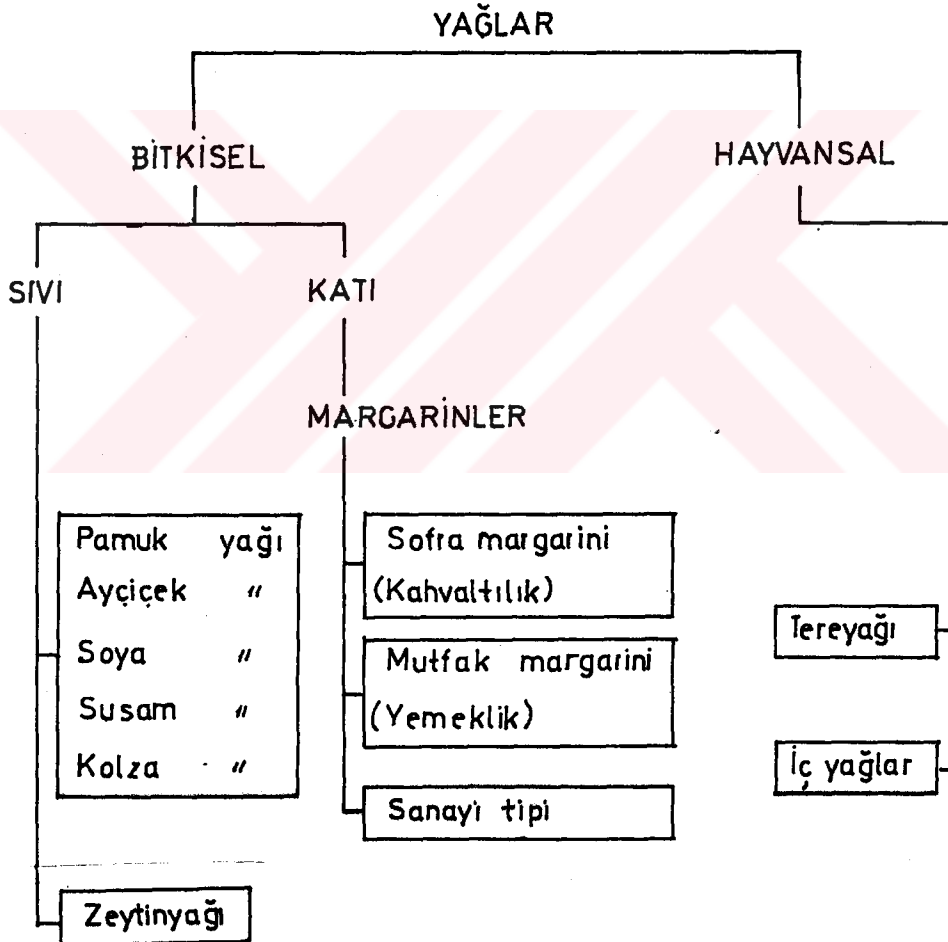
Yukarıdaki maddelere ilaveten vakslar, hidrokarbonlar, ketonlar, aldehitler, mono ve digliseridler katı ve sıvı yağlarda çeşitli oranlarda bulunur [3].

2.2. Yağların Sınıflandırılması

Yağlar kaynak, fiziksel özellikler, kimyasal bileşim, kullanış veya fizyolojik görevlerine göre sınıflandırılabilir. Kaynağına göre yağlar,

- 1- Bitkisel
- 2- Hayvansal

olarak iki büyük sınıfa ayrılırlar [1]. Yağların sınıflandırılması şekil (2.2) de belirtilmiştir[4].



ŞEKİL: 2.2 Yağların Sınıflandırılması.

Bitkisel yağlar meyva ve tohum yağları olabilir; fitosterinleri, hayvansal yağlar zoosterinleri, özellikle kollesterini içermeleri ile karakterize edilirler. Bitkisel yağlar ayrıca laurik asid yağları, bitkisel tereyağları, linolenik asid yağları, konjuge asid yağları ve hidroksi asid yağları olarak gruplandırılırlar. Hayvansal yağlar kara hayvanları yağları olarak ayırd edilirler. Kara hayvanları yağları süt ve vucut yağları; deniz hayvanları yağları memeli hayvanlar (balinalar, fok balıkları) ve balık yağları olarak ayrılırlar.

Bitkisel ve hayvansal yağları birbirinden ayırd etmek için ftosterin ve fitosterin asetat denemesi yapılır.

Fiziksel özellik bakımından yağlar katı, yarı katı ve sıvı olarak sınıflandırılabilirse de, böyle bir gruplama pek doğru değildir, dış sıcaklığa göre, aynı yağ her üç özelliği de gösterebilir.

Sıvı yağlar teknik bakımdan kuruma özelliğine göre kurumayan yağlar (iyod indeksi düşük, yaklaşık 90'ın altında) yarı kuruyan yağlar (iyod indeksi yaklaşık 90-130) ve kuruyan yağlar (iyod indeksi 130 un üstünde) olarak, doymamışlık derecelerine göre sınıflandırılırlar.

Yağların sıvı halden katı hale geçmekten ibaret olan kuruma özelliği yağın hava oksijenini tutma yeteneğine dayanır. Kuruma linoleik ve linolenik asid gibi birkaç çifte bağlı asidleri bulunan yağlar üzerinde olur. Bu sırada yağ molekülleri büyür, yani polimerizasyon olur. Bu olay yağ moleküllerindeki çifte bağlardan ileri geldiğinden, yağın iyod indeksi ile ölçülen doymamışlık derecesi kuruma üzerinde etkilidir. Ayrıca çifte bağların yeri de kuruma hızına etki eder. Konjuge yağlar izole yağlardan % 50 daha çabuk polimerize olur ve genellikle daha çabuk

kururlar. Yağların kuruması suyun uçmasını gerektiren bir olay değildir, muhakkak oksijen emilmesiyle olur. Polimerizasyonun ne şekilde olduğu kesin olarak bilinmemekte ise de, hava oksijeninin birçok çifte bağlı açillerin çifte bağlarına katılarak, ayrı ayrı yağ moleküllerini oksijen köprüleriyle hepsini yandan, birleştirmesi şeklinde olduğu sanılmaktadır.

2.2.1. Bitkisel Yağlar

Laurik asid yağları;

Bunlarda doymamış asidlerden pek az, doymamışlardan kısa zincirli ve bu arada laurik asid fazlası ile bulunur. Nispeten düşük sıcaklıklarda erirler, açık renklidirlere ve gliserid olmayan bileşenleri azdır. Bu gruba başlıca kakao yağı, palmist yağı ve babassu yağı girer. Bunlar sabun ve besin maddelerinde kullanılır.

Bitkisel tereyağlar;

Doymamış asidleri az ve doymuşlardan özellikle C_{14} ve C_{18} karbonluları içerirler. Bunlardan piyasada bulunanlar arıtılmış ve kokusu alınmış, $23-28^{\circ}C$ de eriyen, koku ve palmist yağları kokusuz tatsızdırlar. Bu grubun diğer bir önemli üyesi kakao tereyağıdır. Bunlar çikolata ve pastacılıkta kullanılır. Bunlar ağızda erirken damakta hoş bir etki bırakırlar ki bu tereyağınkinden farklı değildir.

Oleik-Linoleik asid yağları;

Bu yağlar iyod indeksi 50 (hurma yağı) den yaklaşık olarak 120 (mısır yağı) ye kadar olan değişik, orta derecede doymamış asidleri içerirler. Bileşimlerinde linoleik asid (2 çifte bağlı) den daha fazla doymamış asid bulunan yağ asidleri C_{18} lilerdir. Bu gruba hurma, zeytin,

pamuk, susam, ayçiceği ve mısır yağları girerler. Başlıca besin olarak harcanır. Hurma yağı sabun imalinde kullanılır.

Erüsik Asid Yağları

Oleik-linoleik asid yağlarına benzerler. Fakat en çok bulunan asid tek çifte bağlı 22 karbonlu erüsik asid-dir ve az miktarda % 6-10 linolenik asid içerirler. Kolza ve hardal tohumu yağları bu gruba girer.

Linolenik Asid Yağları

Genellikle oleik-linoleik asid yağlarına benzerler, onlardan yalnız linolenik asid (3 çifte bağlı) içermeleri ile ayrılırlar. Önemlileri soya fasulyesi ve bezir yağlarıdır. Soya fasulyesi yağı hem besin ve hem de kuruyan yağ olarak, bezir yağı ise yalnız kuruyan yağ olarak kullanılır.

Konjuge Asid Yağları

Bunlarda yüksek doymamış konjuge çifte bağlı asidler bulunur. Sıcak bölge ağaçlarının tohumlarından elde edilen Tung (Hamçin) ve oiticica yağları bu gruptandır.

Hidroksi Asid Yağları

Bu grubun temsiliyesi hint yağıdır, başlıca risinoleik asid gliseridlerinden yapılmıştır.

2.2.2. Hayvansal Yağlar

A. Kara hayvanları yağları

a)- Süt yağları;

Bunlar doymamış asidlerden az, fakat kısa zincirli doymuş asidlerin değişik homologlarından daha çok içerirler. Bu grubun tek önemli üyesi tereyağıdır.

b)- Vücut yağları;

Daha ziyade doymuş yağ asidleri içerirler, doymamış asidleri nispeten azdır. Bunlardan en çok stearik asid bulunur, ondan sonra palmitik asid gelir. Bunların doymamış asidleri hemen tüm oleik ve linoleik asidlerdir. Erieme noktaları nispeten yüksektir. İç yağları bu sınıfa girer.

B. Deniz hayvanları yağları

Bunlarda bulunan yağ asidleri çok değişikdir, C_{18} in altında ve üstünde karbon zincirli olanlar vardır ve daha çok doymamış (dört ve daha fazla çift bağ) asidlerle doymuş asidler birlikte bulunurlar. En çok palmitik asid az miktarda stearik, miristik, laurik, kaprik ve kaprilik asidler görülmüştür. Balina ve ringa balığı yağları bunlardandır.

2.3. Doğal Yağların Özellikleri

Tüm yağlar, kağıt üzerinde ıslatmakla keybolmayan sabit bir yağ lekesi meydana getirirler. Hepsinin yoğunlukları 1.0 dan küçüktür. Yağlardan bir çoğu kristal halde

elde edilebilmişlerdir. Suda çözünmezler, alkolde pek az fakat hidrofor çözücüler: eter, kloroform, benzin, benzen, karbon sülfür, karbon tetra klorür vb. de çözünürler. Yağlar kendileri gibi hidrofor maddeleri çözündürürler. Bunlardan parfümcülükte faydalanılmaktadır.

Doğal yağlar değişik trigliserid karışımı olduklarından ve bu trigliseridlerin erime noktalarının farklı olmaları yüzünden, erime noktaları kesin değildir. Erimesinden önce yumuşarlar. Doymamış yağ asitlerini içeren yağların erime noktaları düşüktür. Doymuş ve uzun zincirli (palmitik, stearik) yağ asitlerini içeren yağlar katıdır. Bununla beraber hepsi 100° nin altında erirler. Trans izomerlerinin erime noktaları cis izomerlerinden daha yüksektir. Trigliseridlerden miristik (C₁₄) asidinkine kadar olanlar 100°C ye kadar vakumda bozunmadan destillenebilir. Normal basınçta 300°C ye doğru keskin kokulu 2-propenal (akrolein) (CH₂=CH-CHO) buharları vererek bozunurlar. Yağların en karakteristik özelliği budur ve bu reaksiyon su geçen maddeler beraberinde de olur.

Kuvvetli asitlerle muamele etmekle veya basınç altında su ile ısıtmakla yağlar gliserinle serbest aside hidrolizlenirler. Kuvvetli alkalilerin etkisi ile ise gliserinle yağ asitleri alkali tuzları, "sabun" meydana gelir.

Yüksek yağ asitlerinin saf trigliseridleritamamen kokusuz ve tatsızdır. Tereyağı veya zeytinyağı gibi doğal yağların karakteristik koku, renk ve tadları az miktarda içerdikleri trigliserid olmayan başka maddelerden ileri gelir. Fakat düşük yağ asitlerinin gliseridleri de uçucudur ve bundan dolayı bazı doğal yağlara bunlarda koku verir. Doğal yağların renkleri yağda çözünen pigmentlerin bulunmasından ileri gelir. Bu pigmentlerin başlıcaları karotenoidler veya klorofildir; birincisi kırmızı

veya sarı rengi, ikinciside yeşil rengi verir. Karatenoid ri soğurmayan hayvanların yağları renksizdir [1].

2.4. Dünyada Yağ Üretimi

Farklı sınıftaki başlıca sıvı ve katı yağların dünya-
daki üretimi tablo 2.3'de gösterilmiştir [5].

TABLO: 2.3. Dünya Yağ Üretimi (bin ton)

	1984/1985	1985/1986
Soya fasulyesi	13330	13640
Palm	7040	8290
Ayçiçeği	6080	6380
Kolza tohumu	5630	6250
Pamuk	3870	3430
Yer fıstığı	3100	3160
Hindistan cevizi	2690	3350
Zeytinyağı	1580	1480
Hurma çekirdeği	960	1130
Keten tohumu	690	660
Balık	1280	1330
Toplam bitkisel ve deniz hayvanları yağları	46250	49100
Tereyağı	5370	5390
İç ve kuyruk yağı	6570	6400
Toplam hayvansal yağlar	11940	11790
Toplam bitkisel ve hayvansal yağlar.	58190	60890

Yağların kullanımında ülkeler arasında büyük farklılıklar vardır. Bitkisel shortening endüstrisi, örneğin Birleşik Devletlerde önemlidir. Fakat diğer ülkelerde nispeten daha az önemlidir. Diğer deyişle, margarin Kuzey Avrupa ülkelerinde çok kullanılan yağdır. Zeytinyağı ve diğer sıvı yağlar Akdeniz ülkelerinde tercih edilir. Pamuk yağı ve Soya fasulyesi yağı Kuzey Amerika'da hakimdir. Yer fıstığı, hurma, hurma çekirdeği, kolza tohumu ve balina yağları Avrupa'da kullanımı yaygındır. Kolza tohumu, susam ve ayçiçeği yağı Doğu Avrupa ülkelerinde yenilen yağ olarak önemlidir. Ayçiçeği Sovyetler Birliği ve Güney Amerika'da çok önemli bitkisel yağdır.

Sadece Birleşik Devletler ve Sovyetler Birliği nispeten hayvansal ve bitkisel yağ bakımından kendine yeterli durumdadır. Batı Avrupa ülkeleri bitkisel yağ ihtiyacını yağlı tohum olarak Afrika, Hindistan, Çin ve Güney Pasifik adalarından ithal ederek karşılamaktadır. Tereyağını İngiltere ve Almanya, Avustralya, Yeni Zelanda, Danimarka, ve Hollanda'dan önemli miktarda ithal etmektedir. Arjantin keten tohumu ve ayçiçeğinin en büyük üreticisidir. Genelde yağların ve yağlı tohumların ithali endüstrileşmiş ülkeler tarafından daha çok dünyanın tarımsal ve daha az endüstrileşmiş ülkelerinden yapılmaktadır [6].

BÖLÜM 3. HAYVANSAL İÇ YAĞLARI

Kasaplık hayvanların bazı et kısımlarında bulunup, eti ile birlikte tüketilmeyen yağlı dokulara iç yağları denir. Bu yağlar eritilerek yağdan başka dokulardan ve yabancı maddelerden ayrılabilir. Böylece elde edilen eritilmiş iç yağları uzun zaman bozunmadan saklanabilirler. Bu şekilde kalp, böbrek yataklarından ve bağırsak örtülerinden eritmek suretiyle elde edilen iç yağından başka özellikle Karaman koyunlarının kuyruklarından eritmek suretiyle yabancı dokulardan ayrılmış kuyruk yağı vardır [1].

Ana hayvansal yağlar tereyağı, içyağı, domuz yağıdır. Son ikisi et işle me endüstrisinin yan ürünüdür. Domuz yağı venebilen yağ olarak domuzdan, iç yağı ise genellikle sığırdan elde edilir.

Yenilemeyen iç yağı endüstriyel veya teknik iç yağı olarak da bilinir. Yenilebilen ve yenilemeyen iç yağı arasındaki farklılık, kimyasal farklılıktan ziyade sağlıkla ve düzenleyici faktörlerle ilgilidir. Yenilebilir olarak sınıflandırılan iç yağı, sağlıklı kesim yapılmış hayvanın iskeletinden elde edilen doku temiz çıkartılarak elde edilmelidir. Ayrıca yenilebilen iç yağının üretimi sağlıklı şartlar ve devamlı denetim altında işlenmelidir. Yenilebilen iç yağına zıt olarak, yenilemeyen yağ, çeşitli cins, minimum erime noktası (titer), maksimum renk, serbest yağ asid içeriği ve MIU (nem, erime leri, sabunlaşmamaları) ile belirtilir. İç yağı 40 °C min. erime noktasındadır. Yüksek cins iç yağın (extra fancy) min. erime noktası 42.5°C dir [7].

Erime noktasının yüksek oluşundan dolayı bu yağlar ağızda tam olarak erimezler. Bu yağlarla yapılan yemekler yendiği zaman damakta donukluk duygusu verirler. Bu yüzden iç yağının 36°C 'nin üstünde eriyen kısmı ayrılarak don yağı adı altında sanayide kullanılmakta, daha düşük derecede eriyen kısmı yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır. Bu 36°C 'nin altında eriyen yemeklik iç yağı özel koku ve lezzetlerinin tam olarak giderilmesi ve asidiklerinin nötralleşmesi için fiziksel ve kimyasal bir işleme tabi tutulmak suretiyle elde edilen yağlara rafine hayvan yağları denir [1]. Bir kaç istisna ile, yağlarda mevcut spesifik trigliseridler hakkında çok az bilgi vardır. İlgi, yağ asitleri üzerinde toplandığında trigliseridleri metil esterlerine dönüştürerek ve bazı kromatografik işlemlerle analiz ederek problem kolaylaştırılabilir. Bu mevcut yağ asitlerinin miktarı hakkında fikir verir ve lipidlerin bileşimi daha kesin ve hızlı ölçülebilir. Bir kaç yıl önceye kadar lipidlerde sadece 10-15 ana yağ asidi saptanmıştır. Son yıllarda, Slover ve Lauza yaptıkları çalışmalarda sığır lipidlerinde 80-100 yağ asidinin mevcudiyetini göstermişlerdir [7].

Tablo: 3.1'de 1929-1963 yılları arasında saptanan sığır, koyun ve keçi iç yağının bileşimi ve karakteristiği gösterilmiştir.

Tablodaki serbest yağ asidlerine ilaveten, yüksek doymamış C_{20} ve C_{22} asidlerinin eser miktarda mevcudiyeti belirtilmiştir. Yakın zamanda iç yağında 2 ve 3 bağlı, konjuge olmayan asidlerin varlığı saptanmıştır [2]. İç yağında C_{18} asidi diğer yağ asidlerinden daha fazladır [7].

Amerika Birleşik Devletlerinde, ortalama mezbaha iç yağının iyod sayısı 42'dir. Sık sık hazırlanan raporlarda Güney Amerika iç yağları, Kuzey Amerika'ya göre sert ve

düşük iyod sayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu, daha çok hububatla beslenenlerden ziyade otla beslenen hayvanlardan dolayı meydana gelmektedir. Bununla beraber, Birleşik Devletleri, Güney Amerika, Avustralya ve Yeni Zelanda' ülkelerinde yenilebilir İç yağları arasında ne iyod sayısında ne de sertliğinde farklılık yoktur. Sığır iç yağının domuza benzemediğine dair oldukça çok delil vardır ki, bunun hayvanın beslenmesiyle ilgili olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklığın doymamışlığın azalması yönünde etkili olması nedeniyle, Hindistan sığır yağının 26-31 gibi düşük iyod sayısına sahip olacağı ifade edilmiştir. Yumuşak ve doymamış yağların çoğunluğu deriye yakın yerde oluşur. En sert ise iç organlar civarındadır. Bundan dolayı, kıvamlı ve doymamış ticari iç yağları, özel kuruluşlarda süsleme (yemek garnitürü) malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Koyun iç yağı, sığır iç yağına göre daha az sert ve düşük iyod sayısına sahiptir. Tablo 3.1'de koyun eti oldukça yumuşak örnek olarak dikkate alınmıştır. Bu yağın sertliği sığır iç yağı ile karşılaştırılırsa, daha katı yağın büyük kısmının iç dokularda bulunmasının bir sonucu olabilir. Keçi yağı, sığır iç yağına göre daha sert ve daha az doymamıştır. Karakteristiği tablo 3.1'de gösterilmiştir [2].

Bazı çalışmalarda hayvansal yağların bileşiminin coğrafi yerleşim, soy, yaş, cinsiyet ve hayvanın beslenmesine bağlı olduğu belirtilmiştir [7].

Sığır yağının sertliği, beslenmesinden bağımsızdır. Bu geviş getirme yeteneği sayesinde çokdoymamış yağ asidlerini hidrojenle birleştirmesi yüzündendir. Sığır yağının yağ asidi zincir uzunluğundaki bir değişiklik, beslenme değişikliğinin bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur [8].

TABLO: 3.1. Hayvansal İç Yağların Bileşim ve Karakteristiği [2]

Analiz	Sığır (K.Amerika)	Sığır (İngiltere)	Sığır (Hindistan)	Değer sınırları	GLC	Koyun (İngiltere)	Keçi (Hindistan)
Karakteristiği							
İyod i.	49.5	44.7	-	34-47	-	41.2	33.5
Sabunlaşan mad.S.	197	-	-	-	-	197	199
Titer, °C	42.3	-	-	40-46	-	-	46.2
Sabunlaşmayan mad,%	-	-	-	-	-	-	0.18
Yağ asid bileşimi % ağı.							
Laurik	-	0.2	0.2	tr.0-2	-	-	3.5
Miristik	6.3	3.1	3.7	2-8	3	4.6	2.1
Palmitik	27.4	24.9	37.1	24-37	26	24.6	25.5
Stearik	14.1	24.1	29.4	14-29	17	30.5	28.1
Arahidik	-	0.8	1.2	tr. 1.2	tr	-	2.4
Toplam doymuş	47.8	53.1	71.6	-	46	59.7	61.6
Tetradekanoik	-	0.4	0.4	0.4-0.6	1	-	-
Heksadekanoik	-	2.4	1.0	1.9-2.7	6	-	-
Oleik	49.6	41.8	25.9	40-50	43	36.0	38.4
Oktadekanoik	2.5	1.8	0.9	1-5	4	4.3	-
C _{20-C₂₂} doymamış	-	0.5	0.2	-	-	-	-
Toplam doymamış	52.1	46.9	28.4	-	54	40.3	38.4
Gliserid bil.%ml							
Trisaturated(GS, 13.9		15.5	-	15-28	-	26	29.2
Disaturated (GS ₂ U)22-54		31	-	46-52	-	30-52	31-52
Monosaturated(GSU ₂) 0-64		53	-	20-37	-	0-44	0-40
Triunsaturated(GU ₃) 0,3		-	-	0-2	-	-	0-2

Amerikan Yağ Kimyası Komisyonu (AOCS) tarafından saf sığır iç yağı için önerilen standart özellikler;

Spesifik yoğunluk	99/15.5°C	0.860 - 0.870
Refraktif indeks	40°C(Zeiss)	46-49
İyod sayısı		35-48
Sabunlaşma sayısı		193-202
Sabunlaşmayan madde,%		0.8 den fazla değil
Titer, °C		40-46

Tamamiyle sığır veya koyun yağından oluştuğu belli olmayan ticari iç yağının daha genel türleri tablo 3.2' de açıklanmıştır.

TABLO: 3.2 Ticari İç Yağının Genel Türleri

Cins	Min. Titer(°C)	Max FFA(%)	Max FAC renk	Max. MIU(%)
Yenilebilir	41.5	1	5	1
İyi Kalite	41.5	4	7	1
Beyazlatılabilir.	41.5	4	2.0 R	1
Seçkin	41.0	5	9	1
Birinci kalite	40.5	6	13 veya 11B	1
Özel	40.5	10	19 veya 11C	2
No.1	40.0	15	33	2
No.3	40.0	20	39	2
No.2	40.0	35	hiç	2

Genel olarak, iç yağında FFA % 0.3'den daha fazla ise veya kıkırdak veya protein maddesi mevcut ise uygun oksidasyon dengesi için alkali rafinasyonu gerekecektir. Yenilemeyen iç yağı genellikle yenilebilen iç yağından FFA içeriği bakımından daha yüksektir. Bu değer düşürülür, renk ayarlanır ve alkali rafinasyon uygulanır. En iyi şartlarda yüksek ürün ve en iyi kalite için ham iç

yağı 82-93°C'de % 0.05 den daha fazla baz kullanmayarak ön ısıtma yapılır. % 0.05'den daha büyük miktarda baz ile nötral yağ sabun fazında köpük saçarak kaybolur. Sabunlaşma başlar.

Son yıllarda yağ asitlerinin saptanmasında yeni tekniklerin geliştirilmesiyle iç yağına ait detaylı bilgiler elde edilmiştir. 1923-1963 yılları arasında çeşitli iç yağlarının karakteristiği ve bileşimi saptanmıştır. Genellikle dokuz veya on yağ asidi bu dönemde bildirilmiştir. Tablo 3.3'de 1965-1968 yılları arasında iç yağının yağ asid dağılımı çizelge halinde gösterilmiştir. Bu datalar dallanmış zincirin , tek sayılı ve çok doymamış yağ asitlerinin ortaya çıkmasını açıklamaktadır. Bugün 180-200 yağ asidi iç yağında bulunur. Bunların çoğu az veya eser miktardadır. Burada 12 önemli asid vardır.

Tablo:3.4'de 1965-1968 yılları arasında sığır-koyun iç yağlarındaki yağ asid dağılımı belirtilmiştir [9].

TABLO: 3.3 İç Yağındaki Yağ Asid Dağılımı

Yağ asidi ^a	Sığır iç yağı			Koyun iç yağı
	[10] ^b	[10] ^c	[11] ^d	[11] ^e
10:0	-	-	0.1	0.3
12:0	-	-	0.2	0.6
13:2	-	-	-	0.1
14:0	2.4	2.5	2.5	5.5
14:1	2.9	3.0	0.5	-
15:0	eser	eser	0.2	0.8
15:1	-	-	0.1	0.1
16:0	25.4	26.2	22.8	25.8
16:1	11.1	10.8	2.5	1.5
16:2	-	-	0.1	0.6
17:0	eser	eser	0.5	1.4
17:1	-	-	0.1	0.6
18:0	1.4	1.0	-	-
18:1	46.0	46.5	45.5	30.0
18:2	2.2	1.7	7.2	1.4
18:3	1.2	1.1	0.2	0.2
20:0	-	-	0.1	0.2
20:1	-	-	0.2	0.1

- a)- belirli yağ asidlerinin yazılması muhakkak doğru değildir, fakat o dönem için uygun bir rakam göstermektedir.
- b)- sabunlaşma ile metil esterleri, sonra Amberlite IRA-400 reçine ile esterleşme
- c)- $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ile metil esterleri. bve c aynı numune
- d)- sabunlaşma ile metil esterleri H_2SO_4 ile asitleştirme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ ile esterleştirme. %1.7 trans asidler ortaya çıkmıştır.
- e)- d'deki gibi metil esterleri % 6.5 trans asidleri ortaya çıkmıştır.

TABLO: 3.4. Yenilebilen İç Yağlarının Yağ Asid Dağılımı
İçin Yiyecek ve Tarım Organizasyonu/Dünya
Sağlık Organizasyonu Beslenme Komitesi Tarafın-
dan Benimsenen Deneysel Değerlerin Sıralanışı.

Yağ asidi	% Ağırlık
14:0	0.1
14:0	1.4-6.3
14:1	0.5-1.5
15:1 iso	1.5
16:0	20-37
16:0 iso	0.5
16:1	0.7-8.8
16:2	1.0
17:2	0.5-2.0
17:2	1.0
18:0	6-40
18:1	26-50
18:2	0.5-5.0
18:3	2.5
20:0	0.5
20:1	0.5
20:4	0.5

Yüksek doymamış C_{20} ve C_{22} asidlerinin eser miktarda sığır ve koyun iç yağında varlığı bildirilmiştir. Ayrıca mono ve 20 karbon atomlu diethenoid asidleri vardır. İki veya üç çifte bağlı konjuge olmayan asidler iç yağında bulunmaktadır. Bunların başlıcaları normal linoleik ve linolenik asidlerdir. Swern % 5 kadar vaccenik ve elaidik asidlerinin sığır iç yağında bulunduğunu belirtmiştir. Trans-10-octo decenoic asid ayrıca hayvan depo yağları olarak bilinir. Hoffman ve Meijboom, Avustralya ve Hollanda sığır yağında, her ikisinde de % 5 trans izomerlerinin mevcudiyetini saptamıştır [9].

3.1. Hayvansal Yağların İşlenmesi

Hayvansal yağların et ve kalıntılardan kurtarılmasındaki ilk adım eritme(rendering)işlemidir. Diğer metotlar hidrojenasyon, beyazlatma, koku giderme v.b. dir. Bunlar bazen gerekli, bazen yağın tipine bağlı olarak tercih edilen işlemlerdir [12].

3.1.1. Eritme

Eritme işlemi hayvan öldükten sonra yüksek serbest yağ asidi ile sonuçlanan enzimatik hareketi önlemek için mümkün olduğu kadar çabuk yapılması gereken bir işlemdir [13].

Bu işlem hayvansal yağlarda şu yollarla yapılır.

- a)- Buhar (yağ)eritme
- b)- Kuru eritme
- c)- Açık kazan eritme
- d)- Damlama eritme
- e)- Sürekli eritme

3.1.1.1. Buhar Eritme

Ham madde basınca dayanıklı silindirik çelik tanklara yerleştirilir. Tank, ısıtmak için dıştan bir buhar ceketini ile donatılmıştır. Buhar, basınç altında gönderilir. Karıştırma sağlanır. Pişirme buharla doğrudan temasla 110-121°C arasında yapılır. Eritme zamanı 3-6 saat arasında değişir. Buhar kesildiğinde, basınç kademeli olarak azaltılır. Yağ bir kaç saat, faz oluşması için bekletilir. Altta et dokusu, ortada su ve üstte yağ olmak üzere üç tabaka oluşur. İçinde az miktarda su bulunan yağ toplama kabına çekilir. Su, buharla ve ceketle ısıtma yoluyla uzaklaştırılır.

3.1.1.2. Kuru Eritme

Kuru eritme prosesi 1920 yıllarında geliştirilmiştir. Orijinal hayvansal doku önemli miktarda su içerir. Eritme prosesi yağı sudan ve ayrıca kemik ve proteinlerden ayırmak için yapılır. Karışıma fazla su eklememek uygundur. Malzeme horizontal ceketli, ham malzemeyi, sallayan döner kollarla donatılmış pişirme kabına yerleştirilerek eritilir. Dokudan, nem hava deliği ile veya vakumla çekilmek suretiyle alınır. Daha sonra kondense edilir. Malzeme pişirilmesinden sonra dibi sahte delikli tanka çekilir. Yağ, kavrulmuş kısmı delikli tabanda tutularak, sahte tabandan çekilir [12].

3.1.1.3. Sürekli Eritme

Bu yöntemde özel bir düzenle belirli miktarda NaOH ve yağ, küçük bir karıştırıcıda sürekli olarak 20-30°C'de 1 dakikadan az bir zaman karıştırıldıktan sonra buharla ısıtılan ısıtıcı birimine alınır. Burada, emülsiyonu bozmak için sıcaklık hızla 55-75°C'ye çıkarılır. Bu karışım, bir dizi santrifüj bataryasından geçirilerek sabun tortusu yağdan ayrılır. Tüm bu işler yaklaşık 2 dakika da tamamlanır. Santrifüjden ayrılan yağ biraz daha sabun çözeltisi içerdiğinden 75-80°C'de su ile iki kez yıkanır. Her yıkamadan sonra su santrifüjle ayrılır. Yıkanmış yağ sürekli vakum kurutucularından geçirilerek kurutulur. Yani burada kuru ve yağ eritme arka arkaya uygulanmaktadır. Sürekli eritme yöntemi bir nötralizasyon işlemidir.

Sürekli arıtmada alkali ile yağın temas süresi kısaltıldığından nötral yağ kaybı % 25-30 daha az olmakta ise de, en iyi koşullarda bile bir miktar nötral yağ sabunlaşmasının önüne geçilememektedir. Bu nedenle daha yeni olarak, NaOH ile sürekli arıtma yerine Clayton

soda- NaOH sürekli yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde serbest yağ asitleri iki basamakta sodyum karbonat çözeltisi ile nötralleştirilir ve fosfatidler ayrışmaksızın pıhtılaştırılır, sonra da yağ NaOH ile kısmen beyazlatılır.

Clayton yönteminde ham yağa 20 Be' derecesindeki soda sürekli olarak 60°C de karıştırılır ve sonra oda sıcaklığı 90°C ye çıkarılır. Karışım, vakum altındaki tanklar içersine püskürtülerek karbondioksit ve suyundan kurtarılır. Daha sonra yağ seyreltik soda çözeltisi ile karıştırılır, santrifüj edilir. Kısmen arıtılmış yağ 38°C ye soğutulduktan sonra sürekli olarak az miktar derişik NaOH (20-30 Be') ile karıştırılır, karıştırıcıdan 55-65°C de tutulan ısıtıcıya alınan emülsiyon santrifüjlü ayırıcıya gelir. Nötralleşmiş yağ su ile sürekli olarak yıkanır, santrifüjle ayrılır, vakum kurutucularında püskürtmek suretiyle kurutulur. Bu yöntem çok iyi verimle % 0.1 ve daha az serbest yağ asitlerine kadar arıtma yapılabilenkte ise de alet oldukça karışıktır [1]. Eritme işlemi öncelikle fiziksel ayırma ve saflaştırma işlemi olarak teknik yenilemeyen yağlarda uygulanır [7].

3.1.2. Hidrojenasyon

Doymamış yağ asitleri nikel, kobalt, palladyum gibi katalizörler ile birlikte hidrojen atmosferinde ingirgenerek doymuş yağ asitlerine dönüştürürlere. Hidrojenleme sıcak yağın katalizör yanında hidrojenle doyurulması ile yapılır [1].

Reaksiyon hızına etki eden değişkenler;

- a)- Reaktör dizaynı,
- b)- Hidrojen saflığı,
- c)- Katalizör etkisi,

- d)- Operasyon şartları,
- e)- Beslenen hammaddenin kalitesidir.

Yağ asidi hidrojenasyonu için uygun nikel katalizörü ticari işletmelerden kolayca sağlanabilir [14].

Hidrojenlemede kullanılan hidrojen çoğunlukla seyreltik sodyum hidroksit çözeltisinin elektrolizinden veya kızgın demir üzerinden su buharı geçirmekle elde edilir [1].

Reaksiyon hızına etki eden operasyon şartları;

- a)- Basınç,
- b)- Sıcaklık,
- c)- Katalizör yükleme seviyesi,
- d)- Karıştırma,
- e)- Besleme maddesi kalitesidir [14].

3.1.3. Beyazlatma

Yenilebilen yağlar ve iç yağlarında istenmeyen renkli bileşenler ağartmayla giderilebilir. Bu özellikle halis iç yağları ve kuyruk yağlarından sabun eldesi için yapılır. Beyazlatma, hidrojenasyon, sıvı ekstraksiyonu ve ısı gibi kimyasal olaylarla, adsorbsiyonla başdırılır. Kimyasal beyazlatmada, kullanılan maddeler hava, ozon, peroksit, dikromat asidi, permanganat, klorin ve hipokloriddir. Propan ile ekstraksiyon yağdaki renkli bileşenler içeren kirlilik için önemli ayırıcıdır. Bu iç yağının saflaştırılmasında ve ağartılmasında kullanılır. Asit-katalizleşmiş killler, doğal kil, aktif karbon yağdaki renkli maddeleri, jelatin, sakız ve diğer pelteli maddeleri adsorblar [12].

Ağartmada yağın cinsine ve kullanılan toprağın etkinliğine göre % 0.5-5.0 toprak kullanılır. Kuvvetle karıştırılmış yağdan toprağın adsorbe ettiği pigment arasında çok çabuk (yaklaşık 5 dakikada) denge kurulur.

Renk açma, en çok 15 ton yağ alabilen düşey silindirik kazanlarda yapılır. Bazen de yatay kazanlar kullanılır. Kazanlar mekanik karıştırıcı, ısıtma ve soğutma düzeni, gözetleme camı, monometre ve termometre ile donatılmıştır. Rengi açılacak yağ kazana emilerek gönderilir ve 60-80°C ye ısıtılır. Adsorblayıcı kazana hava geçirme-yecek biçimde alınır. Karıştırıcılar hareket ettirilir ve 20- 60 dakikada işlem biter. Yağ soğutulur ve basınçlı süzgece pompalanır. Tüm işlem ortalama 4 saat sürer.

Adsorblama maddesi olan kil, saf olmayan kaolen olup gözeneklidir. Temel maddesi hidratlanmış alüminyum silikattır. Bileşimi ve özellikleri çökelme ile değişir. Etkinliği genellikle asidle muamele etmekle artar. Kullanılan toprak genellikle atılır. Preste kalan toprak buhar veya hava ile püskürtülmek suretiyle tuttuğu yağdan bir miktar kurtarılabilinir. Bu toprakta % 30-40 yağ kalır. Bazı büyük fabrikalar ısıtma veya bir çözücü (hekzan) ile ztlemek yada su ile kaynatmak suretiyle bir miktar yağ kazanmakta iseler de bu kazanılmış yağ ancak teknik amaçlar için kullanılır. Kil genellikle aktif kömürle birlikte kullanılır.

3.1.4. Koku Giderme

Yağlarda hoşa gitmeyen kokuyu veren maddeler, serbest yağ asidleri, aldehid, keton ve hidrokarbonlardır. Bunların miktarlarının % 0.1'den az olduğu biliniyorsa da, ne derişimde oldukları kesinlikle bilinmemektedir.

Teknikte koku giderilmesi yalnız su buharıyla destilleme işlemiyle yapılır. Bu sırada doğal serbest yağ asidlerinin çoğu giderilirse de bunları tamamen ayırmaya olanak yoktur. En az % 0.01-0.02 serbest asid kalır. Çünkü su buharı serbest asidleri sürüklerken daima bir miktar asidi de gliseridden açığa çıkartır. Destillenen asid miktarı bu asidin yağdaki derişimine bağılıdır. Bu yüzden bir zaman sonra, geçen asid ile serbest kalan asid dengeye erişir. Maddelerin buhar basıncı çok düşük olduğundan, koku ve tadın uzaklaştırılması için çok yüksek sıcaklığa gerek vardır. Bu oldukça yüksek vakum ile gerçekleştirilir. Hava oksijeni ile yükseltgenme önlenir. Böylece trigliseridlerin su buharı ile hidrolizi geniş ölçüde engellenir.

Koku giderme işlemi kısım kısım, yarı sürekli veya sürekli yöntemlerle yapılabilir [1].

3.1.5. Plastikleşme

Oda sıcaklığında, et kaynağından elde edilen yağlar, sıvı yağda küçük kristaller kütlesindedir. Katı fazın sıvı faza oranındaki değişiklik plastikleşmede değişiklik yaratır. (Bu özellik yağın küçük basınçlara bir katı gibi davranmasına neden olur, fakat akış, minimal değerin üstündeki basınçlara bağımlı olduğunda bir sıvı gibidir). Genellikle uzun plastikleşme farklı erime noktalı gliserid karışımından elde edilir.

Shortening yağları, dönen soğutma cihazında hızlı soğutma ile plastikleştirilir. Hızlı soğuma küçük kristallerin oluşmasına neden olur. Buda sert ürün verir. Soğutma sırasında sürekli karıştırma, sürekli kafes yapısının oluşumundan dolayı kristalleri engeller, sonuçta yağ çok fazla sertleşir [12].

3.2. Hayvansal Yağ Kaynağı

Eriticiler ham malzemelerini 4 ana kaynaktan elde edilir.

a)- Ev konserveçiliğinde yan ürün; Bunlar, etin yağlı kısmı (deri altındaki yağ), organ yağları, sakatat, kemikler ve hatta hayvan derisi altındaki yağlar olabilir.

b)- Kasap dükkanı artıkları; Bunlar büyük ölçüde deri altı yağlarıdır. Bunlar ayrıca daha fazla kemik ve kıkırdak içerir.

c)- Restaurant yağları; Oldukça çeşitli bileşimde olabilir. Buda yiyecek tipinin işlenmesine bağlı olarak meydana gelmektedir.

d)- Hastalığa yakalanmış yağlar; Hastalıklı hayvanların mevcudiyeti bölgesel arıtıcılar tarafından ele alınarak ortadan kaldırılması gereken bir sorundur.

Yağdaki kirliliğin toplanma ve işlenme sırasında olduğu belirtilmiştir. Kirlilik içinde, yağ asid üretimi için önemli olan polimerik maddeler, örneğin yağın polietilen içermesidir. Bu polimerler parakende et satımında kullanılan ambalaj malzemesinden gelmektedir. Polimerler erime prosesine girdiğinde iç yağında dağılır ve ayırmak zorlaşır [8].

3.3. Hayvansal İç Yağı Kullanımı Ve Dünyada Üretimi

İç yağı sığır ve koyun kesiminin yan ürünüdür. Birleşik Devletlerde yaklaşık olarak üretilen iç yağının % 10'nu öncelikle yenilebilen yağ olarak shortening endüstrisinde kullanılır. Kalan % 90'nu teknik uygulama alanlarında kullanılır [14]. Yenilemeyen yağlar hayvanların protein yiyeceklerinde, yağ asid üretiminde, sabun, yağlayıcı maddeler ve diğer endüstriyel uygulamalarında tüketilir. [12].

Hayvansal iç yağları yüksek seviyede monounsaturated, disaturated (GS_2U) trigliseridleri içerir ve oda sıcaklığında katıdır. Bu trigliseridlerin geometrik düzenlemesi oldukça asimetriktir. Bu yüzden iç yağı kristalleri beta formundadır. Bu merkezde kullanımı kek ve şekerli krema alanlarındadır.

İç yağının bu yapısal özellikleri ile margarin ve kı-zartma yağı olarak kullanımı uygundur [15].

Hayvansal ve bitkisel yağların dünyada üretimi yılda % 3-3.5 artmaktadır. Hayvansal yağların dünya çapında üretimi tereyağı, domuz yağı, yenilebilir ve yenilemeyen iç yağını ve kuyruk yağını içerir. Amerika iç yağı üretiminde, dünya üretiminin % 55'ini içerir. Tablo 3.5'de dünyada üretilen iç yağı ve kuyruk yağını ihraç ve ithal eden ülkeleri göstermektedir. Bu tablo sadece 4 ülkenin net ihraç yaptığını belirtir. Yaklaşık 200 bin tonu bulan net ihracatın, hemen hemen % 80'ni Amerika Birleşik Devletleri tarafından diğer ülkelere yapılmaktadır [16].

TABLO: 3.5. İç ve Kuyruk Yağlarının Ülkeler Tarafından Üretimi (1980) (bin ton)

ÜLKE	ÜRETİM	İHRACAT	İTHALAT	NET İHRACAT
USA	3157	1520	-	1520
Sovyetler				
Birliği	340	-	52	-
Avustralya	309	181	-	181
Arjantin	308	58	-	58
Fed.Almanya	235	142	172	-
İngiltere	235	8	102	-
Fransa	220	166	68	-
Kanada	204	-	5	161
Brazilya	200	-	68	-

Tablo 3.6'da Dünya Üretilen işlenmemiş hayvansal yağ üretiminin kıtalara göre dağılımını göstermektedir.

Buradaki değerler ham, rafine, saf yağlar, arıtılmamış koyun, keçi, sığır iç yağları, domuz stearin yağı ve domuz sıvı yağı üretim rakamlarını içermektedir [17,18],

Tablo 3.7'de bazı ülkelerin iç yağı üretimini göstermektedir [18].

TABLO: 3.6. İşlenmemiş Hayvansal Yağların Dünyada Üretimi (Birim: bin ton)

KİTALAR	1970	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985
AFRİKA	12	12	14	13	13	13	13	14
KUZEY AMERİKA	2746	2654	3593	3497	4019	3894	3567	3642
GÜNEY AMERİKA	258	303	353	350	345	329	328	337
ASYA	179	235	334	348	324	343	387	417
AVRUPA	685	797	1206	1189	1183	1235	1346	1314
RUSYA	301	369	330	333	330	334	352	360
OKYONUSYA	283	447	471	441	429	471	440	538
TOPLAM	4464	4816	6301	612	6643	6618	6433	6622

TABLO: 3.7. (1980-1985 Yılları Arasında Çeşitli Ülkelerin
İç Yağı Üretimi Birim: bin ton)

ÜLKE	1980	1981	1982	1983	1984	1985
TÜRKİYE	14	14	7	8	8	
MEKSİKA	31	34	35	35	35	38
ŞİLİ	5	5	5	5	5	5
VENUZUELA	10	10	10	10	9	9
ÇİN	21	22	23	26	28	31
İRAN	30	48	26	35	35	35
FRANSA	265	260	273	273	273	278
Fed.ALMANYA	78	77	74	75	81	79
İTALYA	25	24	24	24	25	26
HOLLANDA	33	40	40	40	40	41
İRLANDA	0	1	1	1		
PORTEKİZ	6	6	6	6	6	6
İSVEÇ	19	19	19	19	19	
YUNANİSTAN	13	13	12	12	12	12
İSPANYA	18	9	9	9	19	19
YUGOSLAVYA	12	11	11	13	13	13
BULGARİSTAN	3	3	3	3	4	4
RUSYA	330	333	330	334	352	360
A.B.D.	3175	3229	3743	3623	3297	3377
POLONYA	28	22	27	25	29	37

BÖLÜM 4. YENEBİLEN YAĞLARIN FRAKSİNASYONU

Yağ teknolojisinde geniş uygulama alanına sahip olan fraksinasyon, basit olarak yenebilen yağların farklı erime noktalı iki veya daha fazla fraksiyona ayrılması işlemidir. Fraksinasyon prosesinde yağın soğutulması ve fraksiyonlarına ayrılması kontrollü şartlar altında yapılır. Katı ve sıvı fraksiyonlar genellikle filtrasyonla ayrılır.

Yağların fraksiyonunda önemli olan yöntem, sıvı yağda kısmı kristalizasyondur [19]. Kısmi kristalizasyon hayvansal ve bitkisel yağların trigliseridlerinin, sıvı fazda kısmı kristalizasyon sayesinde ayrıldığı bir termomekanik ayırma prosesidir [20].

Doğal katı ve sıvı yağlar farklı karaktere sahiptir. Kimyasal olarak bir trigliserid üç yağ asidi molekülünün kombinasyonudur. Yağ asitleri değişebilen uzunlukta karbon zincirinden ve farklı doymamışlık derecelerinden ibarettir. Trigliseridin erime noktası, yağ asidlerinin karbon ve doymamış yağ asidlerinin çift bağ sayısına bağlıdır. Yüksek doymamışlık derecesine sahip, yüksek iyod değeriyle gösterilen trigliseridler, doymuş yağ asidlerinden daha düşük erime noktasına sahiptir. Eğer bir sıvı yağ belli bir sıcaklığa kadar soğutulursa, düşük erime noktalı olanlar sıvı halde kalırken, yüksek erime noktalı trigliseridler (stearin) kristalize olur. Stearin uygun metotlarla sıvı yağdan (olein) ayrılır. Böylece hem yağ, yüksek erime noktalı stearin ve düşük erime noktalı olein olmak üzere iki fraksiyona ayrılmış olur [21].

Bu metot, 3 aşamaya ayrılabilir;

- 1)- Sıvı yağın doymunluğa kadar soğutulması, . .
kristalizasyon için nükleasyon oluşumu ile sonuc -
lanır.
- 2)- Kademeli soğutma ile kristallerin artarak çoğalma-
sı,
- 3)- Sıvı fazdan kristallerin ayrılmasıdır [20].

Katı ve sıvı yağların etkili olarak ayrılması, kris-
tal büyüklüğüne ve soğutma yöntemine özellikle bağlıdır.
Hızlı soğutma fazla doymunluğa ve çok sayıda küçük kristal-
lere neden olur. Şekilsiz oluşumla sonuçlanan mikrokris-
taller dayanıksız meta stabil alfa şekline yavaşça dönüşür.
Fazla doymun yağın kademeli soğutulması ile dayanıklı beta
formu oluşur ve filtrasyonla sıvı fazdan kolayca ayrılabil-
rir [21]. Bu yüzden, fraksinasyon cihazı, yağın kademeli
soğutulduğu bir veya daha fazla kristalizör içerir.

4.1. Fraksinasyon Prosesleri

Hayvansal ve bitkisel yağların fraksiyonel kristali-
zasyonu için günümüzde üç metot, ticari ölçekte uygulanır.
Arındırma genellikle, kristalizasyon düzenleyiciler, de-
terjanlar, çözücüler ve su gibi proses yardım cıların ve
ve serbest yağ asitleri, peroksitler ve renk vericiler
gibi yağın içerdiği maddelerin uzaklaştırılmasını kapsar.

Organik çözücü içeren çözeltide bitkisel ve hayvan-
sal yağın çözülmesiyle kristalizasyon kontrollü şartlarda
soğutma ile oluşturulur.

Ayırma metotları filtrasyon ve/veya santrifüj içerir. Yağın çözücü , hidrolik pres ve sulu deterjen ile muamelesiyle takip edilir. Suyun çoğu ayrılır. Organik çözücünün kullanılmasında amaç, ayırma metotunda sıvı fazın viskozitesini azaltarak süzmeyi kolaylaştırmaktır.

Trigliseridlerin fraksinasyonu için kristalizasyon ve ayırma adımlarını içeren üç farklı proses ticari ölçekte kullanılmaktadır.

Bunlar;

- a)- Kuru fraksinasyon
- b)- Çözücü fraksinasyonu
- c)- Sulu deterjan fraksinasyon prosesleridir.

Ticari proseslerin her biri özel fabrikasyon ihtiyaçlarını karşılamak üzere verimi artırmak veya kolayca bulunan yağ kaynaklarından yeni ürünler sağlamak için değişime tabi tutulur.

4.2. Tarihçe

1823 de Chevreul doğal yağların palmitik, stearik, oleik ve diğer yağ asidlerinin esterleri olduğunu keşfetmiştir. Bir kaç yıl bu esterlerin tripalmitin, tristearin ve triolein içeren basit trigliserid karışımı olduğu kabul edilmiştir. 1860 da Bertholet birden daha fazla yağ asidi içeren karmaşık trigliseridlerin mevcudiyetini belirtmiştir.

Basit trigliserid görüşü, 1897 yılında Heise'nin All-blackia stuhlmanni'den çözücülü basit kristalizasyon ile oleodistearinin önemli miktarını elde etmesine kadar hakim olmuştur. 1901 de Holde ve Strange küçük bir miktar, şimdi oleodipalitin olduğu bilinen katı gliseridi ayırmış ve elde etmiştir. Bu ilk trigliseridin çözücü sayesinde

ayrılmasında, fraksiyonlu kristalizasyonda düşük sıcaklık kullanıldığı belirtilmiştir.

Doğal yağların kimyasal bileşimi hakkındaki bilgilerin artmasında, modern araştırmalar, ayırma, arındırma ve trigliseridin tanınması için karışık analitik tekniklerin gelişmesi rol oynamıştır. Bu metotların bazıları, katı ve sıvı yağların ticari fraksiyasyonunda uygulanması için bazı metotlar olası olmasına rağmen, bu olasılıklar henüz gerçekleştirilememiştir. Fraksiyonel kristalizasyon ile trigliseridlerin ayrılması çoğunlukla ticari metot olarak uygulanır [20].

4.3. Fraksiyonel Kristalizasyon İçin Uygun Bitkisel ve Hayvansal Yağlar

Fraksiyonlu kristalizasyon ile muamele edilen tipik bitkisel ve hayvansal yağlar şunlardır;

- * İç yağı
- * Domuz yağı
- * Palm yağı
- * Kısmen hidrojene edilmiş soya fasulyesi yağı
- * Kısmen hidrojene edilmiş kolza tohumu yağı
- * Pamuk yağı
- * Ayçiçek yağı
- * Mısırüzü yağı
- * Zeytin yağı
- * Balık yağı
- * Hindistan cevizi yağı
- * Yağ asitleri

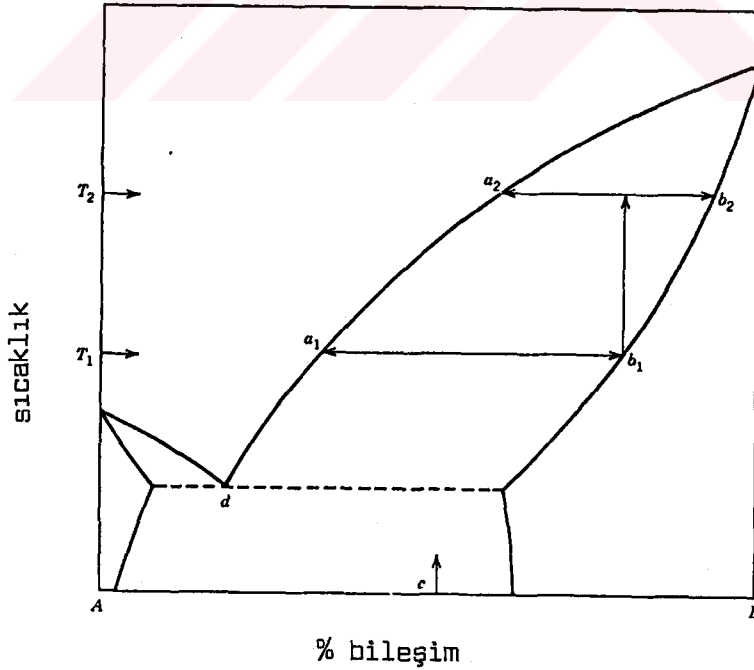
Pamuk yağı, zeytin yağı gibi bitkisel yağlar ile balık yağlarının kullanıldığı proses, genellikle vinterizasyon olarak adlandırılır ve prosesin işleyiş sıcaklığı genellikle düşüktür. İç yağı gibi hayvansal yağlar ile palm

yağının tabi tutulduğu kristalizasyon sıcaklığı ortam sıcaklığından yüksektir. Bu nedenle bu tip proses "fraksinyasyon" olarak adlandırılır.

4.4. Fraksinyasyonel Kristalizasyonun Prensipleri

Uygulanan herhangi fraksiyonel kristalizasyon ile ana sıvı maddeden kristallerin verimli bir şekilde ayrılması, ayırma mekanizmasına, ayrıca sistemin faz davranışına bağlıdır. Bununla beraber, prensiplerin anlaşılmasıyla, daha ideal haldeki faz davranışıyla ve konulan sınırlamaların göz önünde bulundurulması ile etkili ayırma elde edilebilir.

Bileşimi C olan ikili karışımdan, B komponentinin yüksek saflıkta ayrılması istendiği farz edilirse, eutectic d ikinci komponent A ile oluşur ve o noktadaki yerde katı karmasının oluştuğu tahmin edilebilir. Bu, şekil 4.1'de faz diyagramı kullanılarak gösterilebilir.



ŞEKİL: 4.1. Fraksiyonel Kristalizasyon İle Bir Komponentin Saf Halde Elde Edildiği İkili Faz Diyagramı.

Erimiş karışım T_1 sıcaklığına kadar soğutulursa, a_1 bileşiminde sıvı ürün ve b_1 bileşimli kristallerden ibaret ayırma oluşur. B komponentinden ibaret olan kristaller, A komponentini alıkoymaktadırlar. Kristaller sıvı yağdan arınmamış ise yeniden eritilir ve daha düşük T_2 sıcaklığına soğutulur. Ayırma, a_2 bileşiminde bir sıvı ürünü ve b_1 den daha büyük saflıkta b_2 bileşiminde kristallerden oluşur. Kristallenmenin yeniden tekrarı ile B komponentinin az miktarının yüksek saflıkta ayrılması olasıdır. Sıvıdan kristalizasyonun yeniden tekrarlanması ile, kristallerin yerine eutectic d nin küçük oranda meydana çıkması muhtemeldir. Bu faz diyagramında gösterilen saf A komponenti karışımdan kolay elde edilemez. Faz eutectic tipte davranmazsa tamamiyle katı ayrılmış tipte karakterize edilir [20].

Bu prensipler sadece ikili sistemlere uygulanmaz. Ayrıca tek komponent gibi davranan iki sınıf komponentlerinden polynary sistemlere uygulanır. Yağ sistemlerinin faz davranışı Bailey tarafından tanımlanmıştır [23]. Kristalizasyona daha genel yaklaşım mühendislik görüş noktasına göre Nyolt tarafından açıklanmıştır. Öncelikle bahsedilen ayırma için olasılık ayırma mekanizması tarafından sınırlandırılmıştır. Köpüren sıvının varlığı ürünü azaltır ve kristalize fraksiyonun saflığını teorik olarak ulaşılabilenin altına düşürür. Sonuçta, yeniden kristallendirme sayısı ürünlerin yüksek maliyet-değer ilişkisi tarafından sınırlandırılır.

4.5. Ticari Prosesler

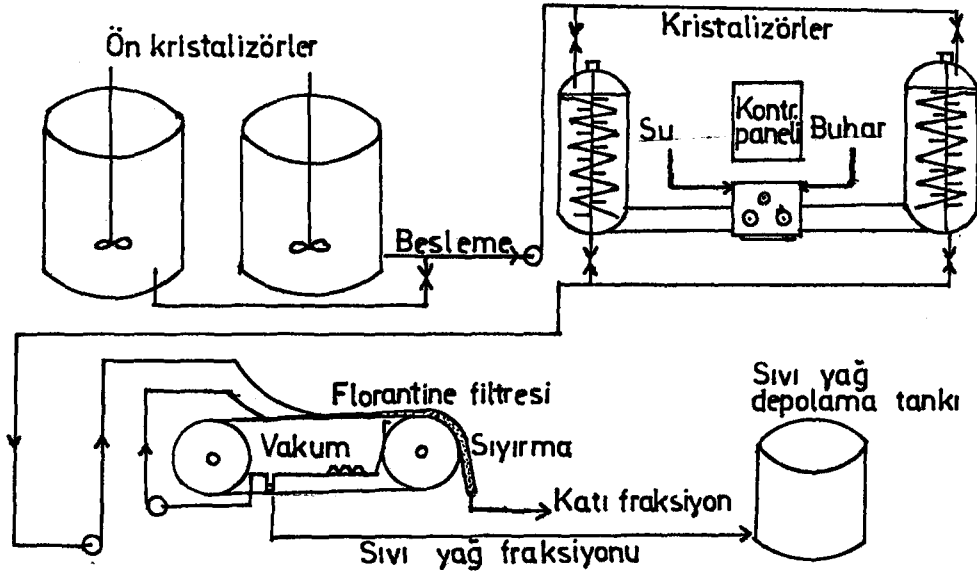
4.5.1. Kuru Fraksinasyon Prosesleri

Doğal yağlardan elde edilen katı trigliseridler üzerindeki ilk çalışmalar, eritilen yağın soğutulmasının sağlanmasını takiben sıvı kalan yağdan kristal kütlesinin ayrılmasıyla sonuçlanmasına yöneliktir. Bu proses kuru fraksinasyon olarak bilinir. Proses, kristaller çok miktarda saf halde kaldığında filtrasyon veya santrifüj ile kolayca ayrılabilmesinde çok etkilidir. Genellikle kuru fraksinasyon prosesi, çözünürlükleri birbirine yakın olan trigliseridlerin etkin bir şekilde ayrılmasının gerekmediği durumlarda kullanılır.

4.5.1.1. Tirtiaux Prosesi

Kuru fraksinasyon, erimiş yağın veya sıvı yağın kontrollü şartlar altında solvent ilave etmeksizin soğutulması esasına dayanır. Normalde katı ve sıvı fazlar filtrasyon ile ayrılır. Bu tipin en iyi bilinen fraksinasyon örneği Tirtiaux ve De Smet prosesidir. Tirtiaux prosesinin ana prensipleri şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Bu yarı sürekli proses beslemenin hafifçe soğutularak nükleasyonun sağlandığı bir ön kristalizör ve ön kristalizasyon tanklarından besleme yapılan dört kristalizör ile karakterize edilir. Kristalizörler karıştırıcılı, soğutma helezonları ile etkili kristallenmenin sağlandığı çift duvar soğutma sistemine sahiptir. Yağ, soğutulmuş tuzlu su ile kontrollü şartlar altında soğutulur. Yağ çamuru Flo-rantin sürekli kayış filtresinde süzülür. Soğutma sirkülasyon pompası ve bir otomatik kontrol sistemi ile kontrol edilir.



ŞEKİL: 4.2. Tirtiaux Fraksinasyon Tesisinin Şematik Diyagramı

Operasyon şartları tablo 4.1'de gösterilmiştir.

TABLO: 4.1. Tirtiaux Prosesi İçin Tipik İşlem Şartları

Tesis kapasitesi	80 ton/gün
Ön kristalleştirici kapasitesi	100 ton
Ön kristalleştirici sıcaklığı	50°C
Kristalleştirici kapasitesi	her biri 20 ton
Kristalizörün dolma aralığı	6 saat
Kristalizör dolma zamanı	2 saat
40°C ye ulaşma zamanı	6 saat
40°C de kalma zamanı	4 saat
20°C ye ulaşma zamanı	6 saat
Filtrasyon zamanı	6 saat

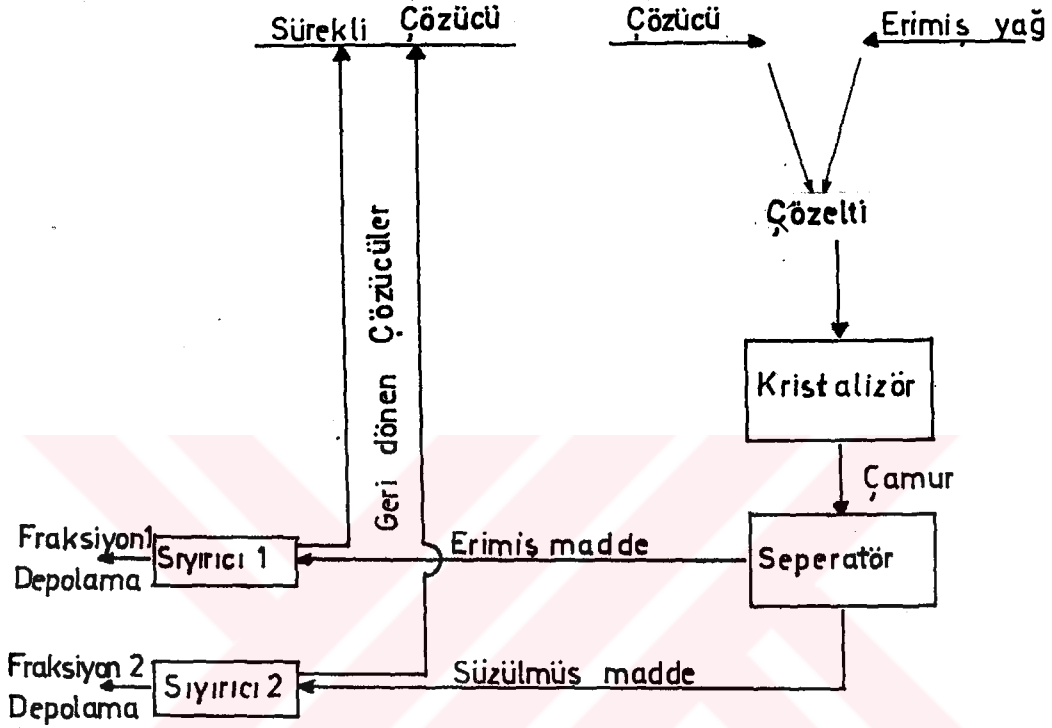
Hidrolik Pres;

Yenilebilir sığır iç yağı veya domuz yağının preslenmesiyle sıvı oleo yağı ve yüksek eriyen oleostearin üretmek et-konserveciliği endüstrisinde eski bir metottur [24]. Bitkisel yağlarda katalitik hidrojenasyonun gelişmesinden dolayı ana ürünleri üretmeyi sağlayan presleme oldukça çok uygulanıyordu. Proses yağın eritildiği tanktan ibarettir. Eritilen yağ daha küçük tanka nakledilir. Yağ çamuru kütleleri düşük sıcaklıkta bir kaç gün kalır. Sığır iç yağı için sıcaklık 32°C'dir. Kısmen kristalize olan kütle bir kumaşa taşınır ve hidrolik preste sıkıştırılarak oleo yağı ve oleostearin elde edilir.

4.5.2. Çözücü Fraksinasyon Prosesi

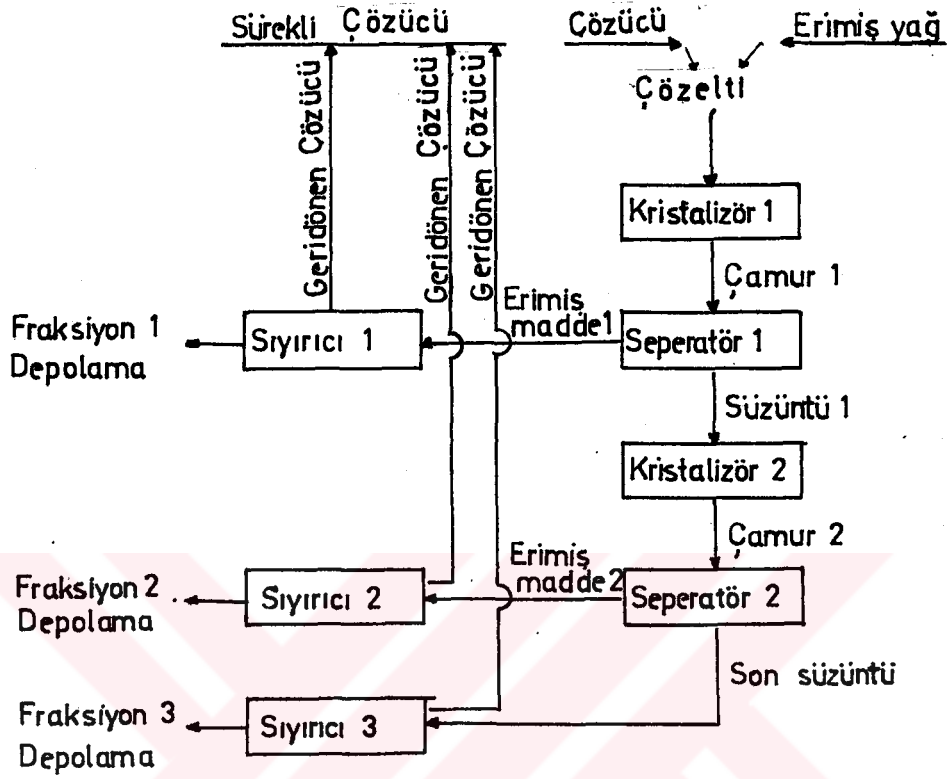
Saptanmış prensipler göstermiştir ki, sulu çözeltide meydana gelen fraksiyonel kristalizasyonda, çözücünün yokluğunda yapılan fraksinasyona göre ürünlerde daha etkili ayırma yapılır, zaman daha kısadır ve ürün daha saftır. Bu özellikle trigliseridler için, fraksinasyonun istenilen sıcaklıkta vizkoz sıvı ve/veya katı eğiliminde olan uzun yağ asid zincirini kapsamaması bakımından önemlidir. Bu belirli yararlar, nispeten daha yüksek çözücü prosesi yatırım maliyetini dengelemektedir. Bununla beraber, çözücü fraksinasyonun ürettiği özel yağlar için sınırlı piyasa mevcuttur ve çözücü prosesleri vintelize yağ üretmek için esnekliğe ve ayrıca kuru fraksinasyona göre daha az kritik ürünlere sahiptir. Thomas ve Poulicka sürekli tek aşamalı ve sürekli çok aşamalı prosesler için tipik akış diyagramları tanımlanmıştır. Akış diyagramı şekil 4.3'de tipik sürekli ve tek aşamalı proses için belirtilmiştir. Bir kristalizör, bir seperatör (ayrıca bir filtre) ve iki tane geridönen çözücü almak için sıyrıcılardan ibarettir. Yağ çözeltisi ve çözücü yağın kısmen kristallendirildiği soğutma kristalizörüne girer. Yağ çamuru kristalizörden

ayrılır ve seperatöre pompalanır. Çözücünün uzaklaştırılması için 1. katı fraksiyon 1. sıyırıcıya 2. fraksiyon ise 2. sıyırıcıya gelerek çözücü kurtarılır. Tek aşamalı proses ürünlerinde iki fraksiyon aynı zamanda olur.



ŞEKİL: 4.3. İdeal Tek Aşamalı Sürekli Proses.

Tipik çok aşamalı proses diyagramı şekil 4.4'de gösterilmiştir. Kristalizör ilavesi, ayırıcı ve sıyırıcı üç fraksiyonun aynı anda yapılmasına izin verir. Tek sıyırıcı, tek aşamalı da veya üçten daha az sıyırıcı çok aşamada prosesle kullanıldığında proses yarı sürekli olur.



ŞEKİL: 4.4. İdeal Çok Aşamalı Sürekli Proses.

Sadece bir kaç farklı çözücü prosesinin yenilebilen yağların fraksiyasyonu için ticari ölçekte kullanım alanının olduğu bilinir. Bunlar Bernardini "CMB" proses, Emerson Proses ve Zondek proseslerini içerir. Diğer patentli ticari tesisler bir veya daha fazla proseslerin birleştirilmesiyle meydana getirilmiştir. Bununla beraber, çözücü proseslerinin herhangi biri çözücü winterizasyonu için kullanılmaz.

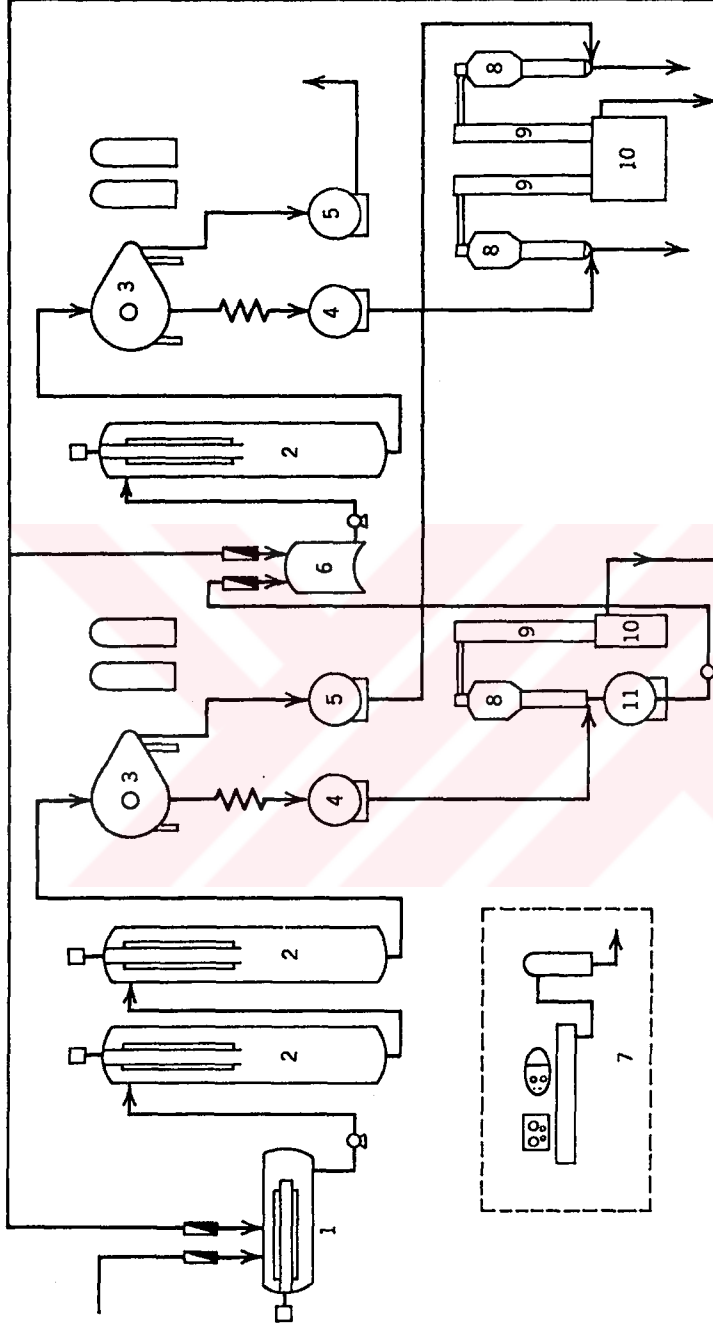
4.5.2.1. Bernardini CMB Prosesi

Bu proses seçilmiş çözücü olarak hekzan ile çalışır. Öncelikle palm yağı ve diğer yağların fraksinasyonu için endüstriyel uygulama alanı vardır.

CMB sisteminin akış diyagramı şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Krevlen palm yağı fraksinasyonunu CMB prosesini kullanarak açıklamıştır. 1:1 oranında hekzan ile karıştırılmış yağ 45°C ye bir karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtılır. Çözelti ilk aşamada soğutma tankına pompalanır. Orada yağ yaklaşık $30-33^{\circ}\text{C}$ ye soğutulur. Oradan mis ella ilk kristalizöre pompalanır. 20°C ye soğutulur ve sonra ikinci kristalizöre giderek 10°C ye soğutulur. Bu noktada kristalize kütle iki sürekli davul filtreden geçirilerek sıvı yağ ve çözücü fazı katı yağdan ayrılır. Katı faz bir tanka boşaltılır, eritilir ve distilasyon birimine pompalanır. Hekzan distillenir ve prosese geri döndürülür.

İkinci aşamada, mis elladan sıvı faz soğutma tankına pompalanır. 10°C den 7°C ye soğutulduğu ilk kristalizöre girer. Daha sonra mis ellanın yaklaşık 4°C ye soğutulduğu ikinci kristalizöre pompalanır. Son soğutma 2°C de üçüncü kristalizörde oluşur. İkinci filtrasyonda katı trigliseridler sıvı fazdan ayrılır ve iki fraksiyon hekzandan distilasyon ile kurtarılır. CMB prosesi sürekli kristalizör tipiyle çalışır. Filtre döner davul tasarımı yapılmıştır.



ŞEKİL:4.5. Bernardini Sisteminin Akış Diyagramı
1- Karıştırıcı, 2- Kristalizör, 3- Sürekli filtre, 4- Sıvı faz tankı 5- Katı faz tankı
6- Karıştırıcı, 7- Soğutma ünitesi, 8- Distilasyon ünitesi, 9- Kondansör, 10- Su-Çözeltili
seperatörü, 11- Depolama tankı.

5.4.2.2. Çözücü Fraksinasyonunda Kullanılan Çözücüler

Katı ve sıvı yağların fraksinasyonunda en önemli faktör çözülebilirliktir. Trigliserid bileşiği verilen sıcaklıkta farklı çözünme özelliği ile fraksiyonel kristalizasyonla genellikle ayrılabilir. Çözücü seçiciliği fraksinasyon prosesine yardım eden ikinci derecede önemli unsurdur. Genellikle doymuş trigliseridler yüksek erime noktasına sahip olma eğilimindedirler. Aynı şekilde, trans-doymamış trigliseridler, cisdoymamış trigliseridlerden daha yüksek erime noktasına ve daha az çözünürlüğe sahiptir.

Çözücüler, araştırılmış ve çözücü kristalizasyonunu etkili kılanlar tablo 4.2'de gösterilmiştir.

TABLO: 4.2. Çözücü Fraksinasyonu İçin Kullanılan Çözücüler.

Çözücüler
Aseton
Hekzan
2. Nitropropan
Aseton-Hekzan karışımı
İsopropil alkol
İsopropil asetat
Metil iso bütil keton
Etil asetat
Trifluorotrichlorometan
1. Nitro propan
Etonal
Bütan
Propan

Genellikle polar olmayan (hekzan gibi) solventler daha soğuk kristalizasyon gerektirir. Filtrasyon sıcaklığı yarı polar çözücülerden daha soğuktur. Çözücü seçimi trigliserid tipi ve arzulanan fraksinyasyon ürünlerinin karakteristiğı gibi faktörlere bağılıdır. Kararlılık, uçuculuk kaybı, soğutmak ve sıyırmak için enerji gereksinimi, taşımanın bütünlüğü ve diğler faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Aseton, hekzan ve 2-nitro propan trigliseridlerin ticari fraksinyasyonu için kullanılan çok genel çözücülerdir.

4.5.3. Diğler Ticari Olmayan Prosesler

Koslowky prosesi, sürekli sulu-isopropil alkol fraksinyasyonu olarak çalışır. Proses, katı veya sıvı yağın çözücü ile çözümlmesini ve çözeltisindeki trigliseridin yüksek erime içeriğine bağılı olarak iki veya üç adımda soğutulmasıyla katı fraksiyonun kristalizasyonunu kapsar. Kristal fraksiyonu, ana sıvıda askıda olan katı yağ kristallerini içeren üst tabakanın boşaltılmasıyla sıvıdan ayrılır. Çoğu çözücü prosesinde gliseridlerin ve serbest yağ asidlerinin mevcudiyeti kristalizasyonu engelleme eğilimindedir.

Bu proses pompa, soğutucu-ısıtıcı kristalizasyon hücresi ve depolanma tanklarını içerir. İso-propil alkol ağırlıkça % 2-10 su içerir. İdeal solvent: yağ oranı 0,5:1 den 4:1 'e kadar değişir. Ticari cihazlarının çalışması bilinmeyen bu prosesin pilot kapasitesinin 500 kg/ saat olduğu bildirilmiştir.

Paulicko, çözücü ile lipidlerin fraksiyonel kristalizasyonu için bir prosesin patentini almıştır. Çamurun içediğı yıkanmış kristaller boşaltıldığı bölgeden sıvı tipik olarak ortaya çıkar ve kristaller çözücünden ayrılır. Bu prosesde kristalizasyon, temizlenme ve ayırma hepsi kristalizörde oluşur [20].

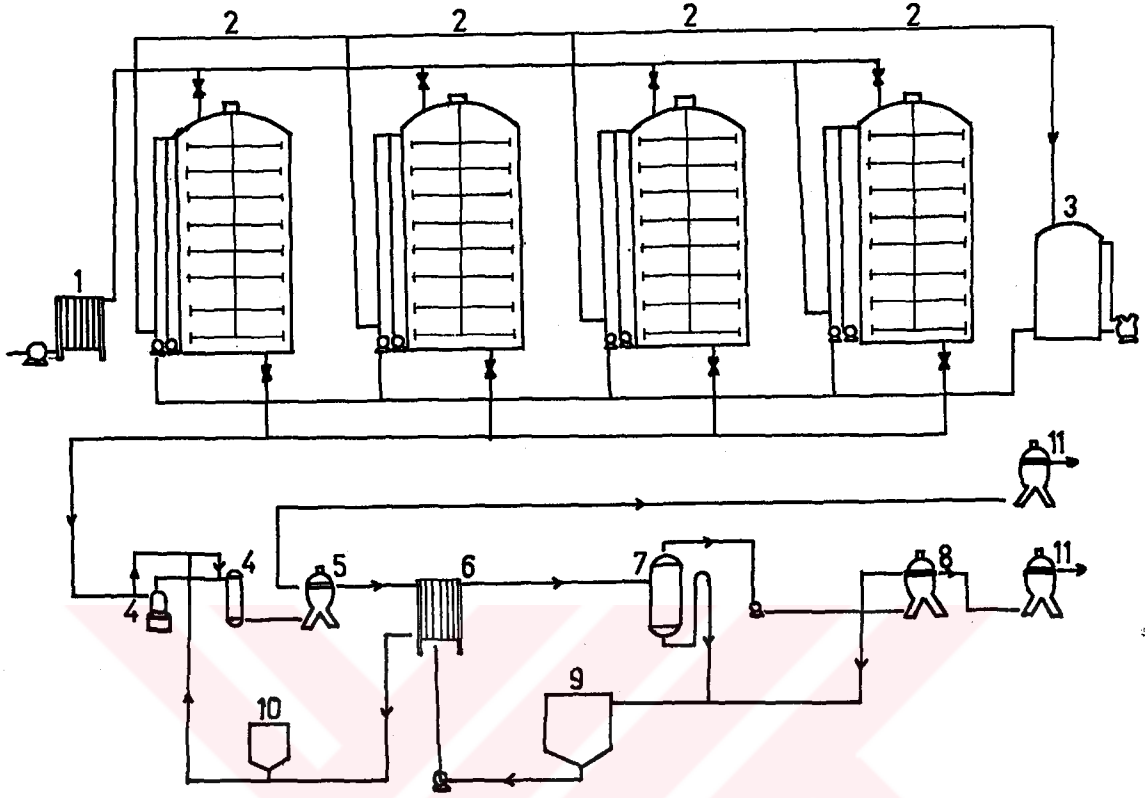
4.5.4. Sulu Deterjan Fraksinasyon Prosesi

Bu tip fraksinasyon 1905 yılında Fratelli Lanza tarafından geliştirilmiştir. 1963 yılına kadar proses ticari olarak kullanılmamıştır. Lipofrak prosesi olarak da adlandırılan bu proses dünyada 80 tesisten fazla çalışmaktadır [21].

Lanza tipi proses, kuru fraksinasyon prensiplerini ve bu prensiplere dayanan işlemlerin kullanımıyla yapılan kristalizasyonu içerir. Kütleye sulu deterjan çözeltisi ilave edilerek, sulu fazda kristallerin dağılımı oluşur ve bunu takiben kristaller sıvı yağ fazından santrifüj ile ayrılabilir.

Alfa-Laval Lipofrak prosesi, bu tip fraksinasyonun bilinen en iyi örneğidir. Şekil .46.'da yarı sürekli Alfa-Laval fraksinasyon tesisinin akış diyagramı gösterilmiştir.

Her biri 20 ton alabilen 4 kristalizör ile 80 ton/gün kapasiteye sahip bir tesistir. Yağ, gerekiyorsa bir ısı değiştiricide (1) ön soğutmadan geçirilir ve gerekli sıcaklığa kadar soğutulacakları kristalizörlere (2) pompalanır. Soğutma tankları seçenek olarak veya seperatörlere sürekli besleme verecek şekilde düzenlenerek kullanılır. Yağın soğutulması ve yağın kristalizasyonu sırasında ısı'nın uzaklaştırılması tankın dışından soğutma sıvısının püskürtülmesi ile yapılır. Soğutma sıvısının (normalde su) sıcaklığı yağ ve soğutma vasıtası arasında uygun sıcaklık farkı elde etmek için otomatik düzenlenir. Kristalizasyon tamamlanır tamamlanmaz, yarı katı kütle ayırma bölümüne pompalanır ve deterjan çözeltisi ile karıştırılır. (4) Bu çözelti sodyum laury sülfat ve elektrolit olarak tercihen magnezyum sülfat veya sodyum sülfat içerir. Kristal süspansiyonu seperatörde (5) sıvı fazdan ayrılır. Yağ



1- Isı değiştirici 2- Kristalizör, 3- Soğutucu tankı
4- Karıştııcı, 5- Seperatör, 6- Isı değiştirici, 7- Depolama
tankı, 8- Seperatör, 9- Sulu deterjan tankı , 10- Deterjan
karşılama tankı, 11- Yıkayıcılar.

şEKİL: 4.6. Alfa-Laval Fraksiyasyon Tesisinin Akış
Diyagramı.

kristalleri ısı değiştiricide (6) sıcak deterjan çözeltili ve buharla eritilir. Sıcak yağ-su karışımı tanktan (7) stearin fraksiyonunu ayıran bir seperatöre (8) taşınır. Deterjan solusyonu prosese geri döndürölür. Olein ve stearin fraksiyonları santrifüjle yıkanır [19]. Yaklaşık 8-10 ppm yüzey aktif maddenin fraksiyon ürünlerinde kaldığı bildirilmiştir [20].

TABLO: 4.3. İç Yağı İçin 100t/24 sa. Kapasiteli Firma İçin Proses Ayrıntıları [21].

Buhar (4 bar) (kg)	150
Proses suyu (m ³)	0.2
Soğutma suyu (m ³)	1.5
Elektrik enerjisi (kwh)	18
Islatma vasıtası (kg)	0.2-0.6
Elektrolit (kg)	0.2- 0.7
(Na ₂ SO ₄ veya MgSO ₄)	

4.5.4.1. İç Yağının Deterjan Fraksinasyonu

Bir yağın deterjan fraksinasyonu, kristalizasyon ve ayırma kademelerinden ibarettir. İlk araştırmacılar kristalizasyon ve ayırma kademeleri için istenilen şartlarda farklı referanslar vermişlerdir.

İç yağı için, Rek ve Bussey ve çalışma arkadaşları, daha düşük sıcaklık fraksiyonları için (5-25°C) ayırmanın daha yüksek sıcaklık fraksiyonları için yapılandan daha zor olduğunu belirtmişler ve bunun yüksek ve düşük sıcaklıklardaki kristal oluşumunun farklılıklarından dolayı olduğunu vurgulamışlardır.

Ayırma kademesi için spesifik referanslar büyük ölçüde değişir. Krevlen, deterjan çözeltisinin % 0.5 sodyum dedosil sülfat içerdiğini tespit etmiştir [19]. Rek, ağırlıkça % 0.6 sodyum dedosil sülfat kısmen kristalize yağın ağırlığına dayanan en uygun değer olduğunu bulmuştur. Ayrıca deterjan çözeltisi için yağ hacmine göre 0.2-0.8 oranını önermiştir. Önerilmiş elektrolit konsantrasyonu, sulu çözeltinin ağırlığına göre % 2,5-5'dir. Tercihli elektrolitler sodyum sülfat, magnezyum sülfat veya sodyum sitrat içerir [25]. Stein, ağırlıkça % 1.2 magnezyum sülfatın iyi bir elektrolit konsantrasyonu olduğunu gösterir ve ayrıca karışım fraksiyonunun hacmine dayanarak 1:1 veya 1:2 deterjan çözeltisinin yağ oranını önermiştir [26]. Bussey ve arkadaşları, 4:1 elektrolit

surfaktant (ağırlıkça) oranını en uygun değer olarak bulmuştur. Surfaktant gibi yağın ağırlığına dayanarak, ağırlıkça % 0.6 sodyum dedosil sülfat kullanmışlardır [27]. Kristalizasyon ile katı fazın ayrılması durumunda, kristal şeklindeki çöküntünün maksimum elde edilmesi gerekir. Sıvıdan, oluşan bütün kristallerin taşınması önemlidir [28].

4.5.4.2. Deterjan Teorisi

Kısmen kristalize yağın, sıvı yağla kuşatılmış katı yağ kristallerinden oluştuğu dikkate alınmalıdır. Kristaller, surfaktant ve elektrolit içeren sulu çözelti tarafından sıvı yağın yer değiştirmesiyle kazanılır. Bu öneriler bir deterjan olayıdır. Su yeterli miktarda surfaktant içerirse su-kristal sınır yüzeyi ile yağ-kristal sınır yüzeyinin yer değişimini açıklayan teori vardır [29].

Surfaktantlar her çeşit sınır yüzeyinde adsorblanırlar. Surfaktantın adsorbsiyonu fraksinasyon prosesi için önemlidir. Çünkü kristal-olein sınır yüzeyi özellikleri,

kristal-sulu ve sulu-olein sınır yüzeyleri ile değiştirilir. Adsorbsiyon derecesi, surfaktantın derecesine, surfaktantın konsantrasyonuna, çözelti ve yağdaki mevcut diğer maddeler ve surfaktın adsorbladığı maddelere bağlıdır. Surfactın adsorbsiyonu sodyum sitrat gibi bir elektrolitin ilavesiyle artar ve yükselen sıcaklıkla azalır.

Adam, çalışmalarıyla yağın kristal yüzeylerinden tercih edilen bir ıslatma mekanizması sayesinde su yıkanmasıyla uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Kling bunu değiştirilebilen ıslatma mekanizması olarak adlandırmıştır. Çünkü yağ kristal sınır yüzeyi, su kristal yüzeyi olması için değişir.

Adam, Stevenson ve Moillet ve arkadaşları tercih edilen ıslatma veya sarılma mekanizmasının tarifini aşağıda vermiştir. Kısmen bir yağ filmiyle kaplı kristal^e sulandırılmış sulu surfaktant çözeltisinin ilavesiyle denge durumu oluşur. Yağ ve sulu çözeltinin her ikisinde kristal ile temasında arta kalır. Surfactant molekülleri tek molekül sıralı filmde kristal-su ve yağ-su sınır yüzeylerinde adsorblanır. Surfactant moleküllerinin filmi sıvı yağla yer değiştirerek kristal yüzeyinde adsorblanır. Çünkü surfaktant, kristal yüzeyine yağa yapıştığından daha kuvvetli yapışır.

Yağın pürüzsüz filmi tamamıyla bir kristal yüzeyini kaplarsa, sulu çözelti yağı ıslatmak için kristal yüzeyini yaramaz. Üç yüzeyin karşılaştığı noktada yağın sarılması gerekir. Eğer üç faz için nokta teması kurulursa sıvı yağ-kristal sınır yüzeyinin sulu-kristal sınır yüzeyi ile yer değiştirmesi gerekir.

4.5.4.3. Sıvı Ve Katı Fazın Ayrılması İçin Önerilen Mekanizma

Deterjan teorisi, kristal büyüklüğünün ve surfaktant konsantrasyonunun emülsiyone olein ürününe etkilerini açıklamakta kullanılır.

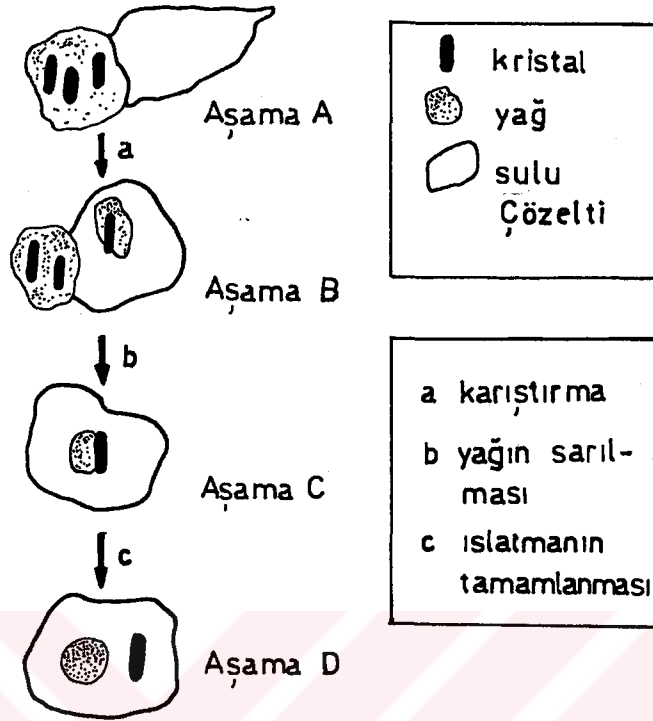
Yağ, kristal ve sulu fazın birbiri ile iyi bir şekilde temas etmesini sağlamak için, kısmen kristalize olmuş yağa deterjan çözeltisi ilave edildikten sonra karıştırma yapılır.

Üç fazın teması meydana geldiği anda, sulu çözeltideki, surfaktantın yüksek konsantrasyonu hemen doğrudan doğruya kristal yüzeyinden yağı toplar ve bir araya getirir.

Şekil 4.7'de kısmi kristalizasyon işlemi ile küçük tek kristallerin meydana gelmesi için gerekli işlemleri gösterir. İşlem komponentlerinin mikroskopik gözlemi şekil 4.7'deki mekanizmanın diyagramı için temel sağlamıştır. A ve D aşamaları doğrudan doğruya gözlenir. B ve C aşamalarının deterjan teorisine dayanması önerilmiştir. Ortadaki adımlar o kadar hızla oluşur ki , normal mikroskopik tekniklerle gözlenemez.

Kısmen kristalize yağ deterjan çözeltisi ile karıştırılarak 3 fazın teması sağlanır. Bunu takiben yağ, kristallerden ayrılır ve kristaller deterjan çözeltisinde ıslanırlar.

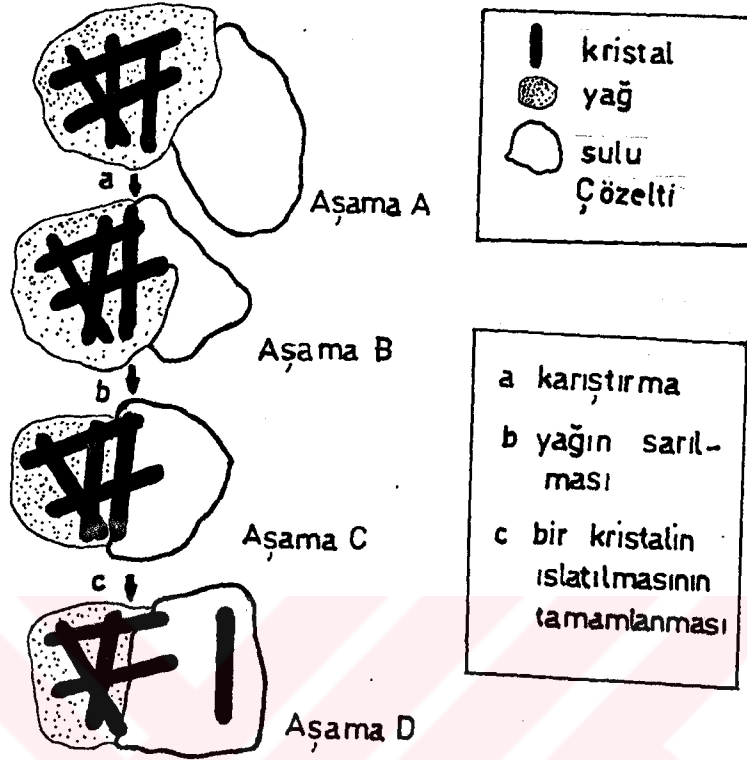
Şekil 4.8'de görüldüğü gibi,kümesel şekildeki kristaller,yağın damla boyutunda oluşması hariç, benzer şekilde ıslatılır ve aynı sonuç elde edilir. Sulu çözelti içinde billur halindeki polikristallerin deterjanla ıslatılması billurlardan (kristallerin kümeleşmiş hali) tek tek kristallerin koparılıp alınmasına atfedilir.



ŞEKİL: 4.7. Tek Kristal Islatma Mekanizması.

Surfaktant çözeltisi kristal lifleri arasından içeri sızarlar ve sonra büyük kümeden ayrılırlar. Sarılması bitmiş her bir kristal, yağla kuşatılmış kalan yığını ile temasta kalır. Son kristal ıslatıldığında emülsiyone yağ damlacıkları oluşur ki, damlacık küçük bir kristalden daha büyüktür. A aşaması doğrudan mikroskopla gözlenebilir.

D aşamasından sonra kristal yığınının geri kalanı çabukça ıslatılır. Kristallerin büyük kısmı sulu çözeltide ıslatmadan sonra bir mikroskopta gözlenmiştir. Ayırmadan sonra hiç bir kristal yığını gözlenmemiştir.



ŞEKİL: 4.8. Kristal Yağının Islatma Mekanizması.

Şekil 4.8'deki gelişen olaylarda kısmen kristalize yağ karıştırıldıktan sonra, sulu çözelti 3 faz temasını sağlar, yağınların ıslatılması başlar. Sürfaktant, kristallerin arasına nüfuz eder ve tek tek hepsini ıslatır.

Özellikle surfaktant olarak sodyum dedosil sülfat olarak artan surfaktant konsantrasyonu ile değişmeyen yağ damlacıklarının büyüklüğü stabilize emülsiyonlar olarak bilinir. Eğer yağ damlacıklarının büyüklükleri artarsa, surfaktant konsantrasyonlarının ayrı kalması ile, daha büyük damlacıklarını diğer yağ damlacıkları ile birleştirmek için daha az kuvvet gerekecektir [25].

Uygun kristal ayırımı elde etmek için, dispersion aşağıdaki durumlara uymalıdır.

a)- Yağ damlacıkları, yağ kristallerini içermemelidir. Bu uygun miktarda deterjan kullanarak başarılabilir.

b)- Damlacıklar 12 μ m çapından daha küçük olmamalıdır. (Emülsion çok kuvvetli karıştırıldığında çok küçük damlacıklar oluşur).

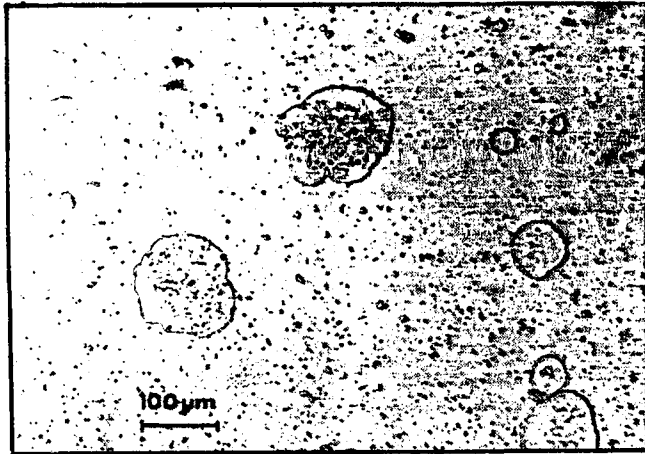
c)- Yağ kristalleri topaklanmamalıdır. (Bu çok düşük deterjan konsantrasyonlarında olabilir).

Şekil 4.9 , 4.10 ve 4.11 istenilen ayrılmaya izin veremeyen tipik dispersion örneğidir. Şekil 4.9'da yağın içinde kristaller mevcuttur.

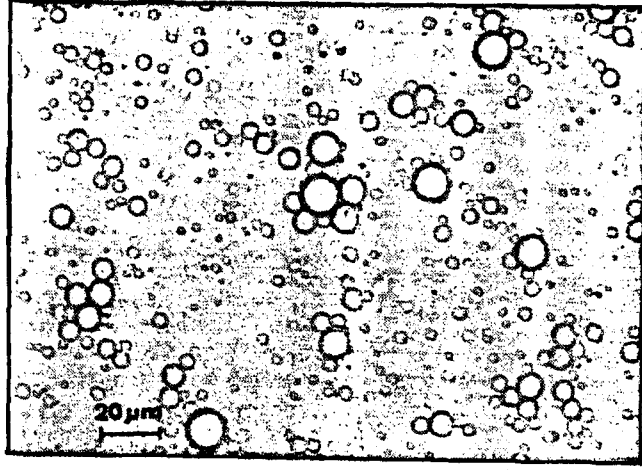
Şekil 4.10'da yağ damlacıkları çok küçüktür. Bu yüzden yeterli ıslatılamamıştır. Emülsiyon çok stabildir.

Bu nedenle santrifüjle ayırmak zordur. Şekil 4.11. Kristallerin topaklanması olayı var. Doğru konsantrasyon uygulanmış fakat sulandırmadan sonra surfaktant konsantrasyonu çok düşük görünmektedir.

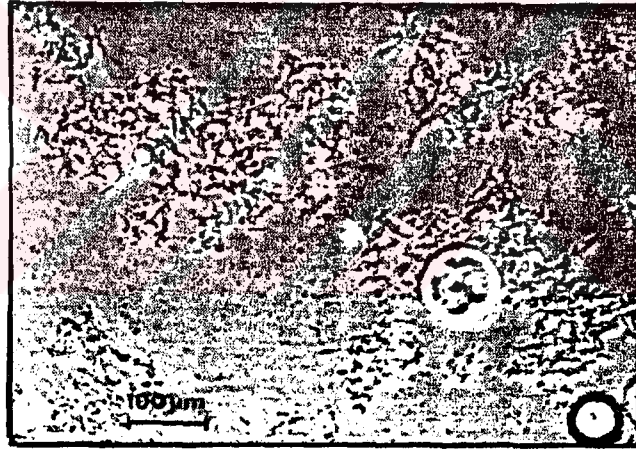
Şekil 4.12'de bütün kristaller istenilen şekilde ıslatılmıştır. Yağ damlacıklarında kristaller yoktur. Büyük damlacıklar santrifüj ile kolayca ayrılabilir .



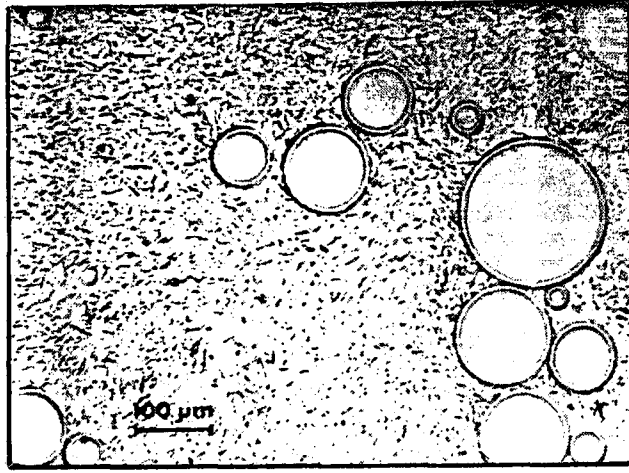
ŞEKİL: 4.9. Kristallerin Yeterli Islatılmaması Hali.



ŞEKİL: 4.10. Yağ damlacıklarının Çok Küçük Olması Hali.



ŞEKİL: 4.11. Kristallerin Topaklanması Hali.



ŞEKİL: 4.12. Kristallerin İyi Islatılması Hali.

Poot çalışmalarında sulu çözelti ağırlığına göre surfaktant konsantrasyonunu % 3.3 veya yağın ağırlığına göre % 2-2.75 olarak bul muştur. Yağ damlacıklarının basit sıralanışı, kesinlikle surfaktant tipine ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmiştir [30].

Spesifik iç yağından elde edilen oleinürünün kristal büyüklüğü ve kullanılan surfaktant miktarına bağlı olduğu bildirilmiştir [31].

Elde edilen fraksiyonların genellikle çok az miktarda deterjan içerdiği bulunmuştur. Bu yağlardaki kirliliğin yıkama ile kolayca giderilebileceği görülmüştür. Yağın içereceği deterjan hassas analitik metotlarla tespit edilebilir [32].

Deterjan prensiplerinin fraksinasyon proseslerine uygulanması, fraksinasyon sonuçlarını açıklamak için bir mekanizma sağlar. Bilim adamları morfolojik kristalleri açıklamak ve nicel bir proses modelini geliştirmek için, iç yağının deterjan fraksinasyonu üzerinde sürekli araştırmalar yapmaktadır [25].

4.6. Üç Prosesin Karşılaştırılması

Kuru fraksinasyon en eski metottur. Bu proste yağlar istenilen sıcaklığa kadar soğutulur. 3 gün içinde kristallendirilir . Filtrasyon veya preslemeyle katı fazın (stearin), sıvıdan (olein) ayrılması sağlanır.

Bu proses için çok zaman ve işçilik sarf edilir. Filtre bezleri maliyeti yüksektir ve sık sık temizlenmelidir ve bu kolayca yapılamamaktadır. Bu stearin kristallerinin olein fazına geçmesine neden olur. Diğer mahsuru sıvı fazın önemli miktarı katı fraksiyonunda tutulur ve proses ürününü azaltır.

Çözücü fraksinasyonu metodunda, yağlar uygun hacimde çözücü (hekzan) ile karıştırılır. Çözücü içindeki yağın fraksinasyonu için düşük viskoziteli karışım kabul edildiğinde, kristalizasyon ve filtrasyon zamanı azalır. Bununla beraber, fraksinasyonda çözücüler kullanmak iki büyük sakınca doğurur. Çözücünün geri kazanılması için gereken enerji maliyeti yüksektir ve cihazlar yüksek sabit yatırım masrafı gerektiren, patlamaya dayanıklı malzemeden olmalıdır.

Alfa Laval-Lipofrak prosesinde temel prensip basittir. Kısmen kristallenmiş katı yağ bir ıslatma maddesi içeren su ile karıştırılır. Surfaktant sulu faza geçen yağ kristallerini ıslatmaya yardım eder. Yağ kristallerinin sulu suspansiyonu santrifüjle hafif yağ fazından (olein) ayrılır. Bu işlemde geleneksel metodun filtrasyon aşamasından sakınılır. Reaktif ve santrifüj diğer metotlara göre ayırımı kolaylaştırır.

Diğer fraksinasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında Lipofrak prosesinin en büyük avantajları şunlardır.

- *Ham ve rafine yağ işlenebilir.
- *Olein ürünü yüksektir. (Kuru fraksinasyonla karşılaştırıldığında)
- *Filtre yoktur.
- *Patlama riski yoktur.
- *Zarar maliyeti yoktur ve çözücü yeniden elde edilir.
- *Yatırım maliyeti daha düşüktür (çözücü fraksinasyonu ile karşılaştırılırsa)
- *Daha az insan gücü gerektirir.
- *İşletmesi kolaydır.

Bir seçenek olarak, temel techizat ayrıca alkali rafinasyonu için kullanılabilir[21].

4.7. Fraksinasyon Beslemesi

Ticari katı ve sıvı yağlar, hayvanlardan, bitkilerden elde edilir veya balık kaynaklıdır. Birleşik Devletlerde bitkisel katı ve sıvı yağlar daha çok kullanılır. Bazı ülkelerde hayvan ve balıktan elde edilen katı ve sıvı yağlar, bitkisel yağlara göre daha fazla miktarda tüketilmektedir.

Ham yağlar, genellikle rafinasyon, beyazlatma ve koku giderme ile yenilebilir hale getirilir. Yenebilen, yağ trigliseridleri hidrojenasyon veya interesterifikasyon gibi kimyasal işlemlere tabi tutularak dayanıklılığı ve kullanım alanları artırılır. Ham yağlar, rafine yağlar ve kimyasal işlemler uyarlanmış yağlar fraksiyonlanmış veya vintelize ürünler için beslenme olarak kullanılabilir.

4.8. Fraksinasyon Ürünleri

Katı ve sıvı yağlar değişik erime ve çözünme karakteristiğinde trigliserid karışımları içerirler. Ticari katı ve sıvı yağlarda erime ve çözünürlük karakteristikleri karıştırma, hidrojenasyon ve interesterifikasyon işlemleriyle artar. Genelde farklı trigliserid tipleri farklı şekillerde kullanım uygulamaları göstermektedir [20].

4.9. İç Yağının Fraksinasyonundan Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi

Modern teknoloji sayesinde sığır iç yağları katı ve sıvı yağ ürünlerine fraksiyone edilir. Fraksiyone sığır yağından elde edilen ürünler kakao yağı, palm yağı ve diğer katı ve sıvı yağların yerine geçerek şekerleme ve diğer gıda endüstrisinde kullanılabilir.

Pahalı ithal yağlarına olan desteği azaltmak için ve sığır iç yağını istenilen bileşiklere ayırmak için fraksinasyon yöntemi geliştirilmiştir.

Ürünlerden biri olan sıvı yağ yiyecek olarak salata ve pişirme yağı kullanımı için değerlidir. Sıvının kısmı hidrojenasyonu, daha fazla fraksinasyon gerektirmeyen yarı katı yağlarla sonuçlanmıştır. Bu yarı katı yağlar şekerleme ve shorteing uygulamalarında ümit vermektedir. Şekerlemeler, katı çikolata, diğer gıdalarla karışık katı çikolata, çikolata ile kaplama, sert şeker, karamel, lokum, nugat, krema, yumuşak şekerleme, bar yiyecekleri gibi ürünleri içerir.

Bu yağ, kokusu giderilmiş ve uygun seviyede antioksidant ilavesiyle mükemmel oksidatif kararlılıkta ve hafif renkli olarak değerlendirilir. Bu gelişmeler ve ticari değerlendirmeler altında, şekerlemeler, fırıncılık yiyecekleri, shortening yağları, margarin, salata gibi yiyecek ürünleri yapılabilir. Pahalı ithal yağlara desteği azaltırken, daha düşük fiyatta tüketilir. Yabancı piyasa iç yağının dünyada üretiminin % 55'ini elinde tutan Amerika Birleşik Devletleri için diğer bütün yağların maliyetindeki artışa rağmen, palm yağını sığır iç yağı fiyatından aşağıda tutmak suretiyle yıldırmaya çalışmaktadır [33].

Stearin, endüstride stearatlar olarak kullanılabilir. Çok genel metal sabunları alüminyum ve çinko stearattır. Çinko stearat tek başına yağlayıcı maddedir. Beyaz veya pastel renk tonlarına sahiptir. Bu özelliğiyle yüz pudralarının genel unsurudur. Kozmetik ve farmakolojik özelliğindedir. Safleştirilmiş stearik asit güçlü metal çalışmaları ve alüminyum tel çekmekte yağlayıcı olarak kullanılır. Stearatlar mükemmel koyulukta boya imalinde kullanılır. Özelliğiyle boyada katılaşmayı geciktirir. Tek zincir yağ asitlerinin çinko sabunları meyva ağaçları için toksik olmayan etkili küf öldürücü oldukları bulunmuştur. Ayrıca kalsiyumstearatın büyük ölçüde üretimi yapılmaktadır. İlaveten magnezyum, baryum, bakır, çiva, nikel, kobalt, kurşun sabunları daha az miktarda üretilmektedir.

Oleik ve stearik asit ürünleri yıllardır iç yağından çeşitli yöntemlerle elde edilir. Yağ asidi ürünlerinin ayrılması için 5 temel ticari proses vardır. Bunlar pan-nig-pressing, Selexol prosesi, Emersol prosesi, Armour-Texoco Prosesi ve Henkel prosesleridir [34].

Panning - Pressing operasyonundan elde edilen ticari oleik asid ayrıca kirmizi yağ olarak bilinir ve genellikle yaklaşık % 70'den daha fazla gerđek oleik asid içerir. Doymuş yağ asidleri ve linoleik asid yaklaşık eşit oranlardadır.

Stearik asidin tek, ęift, üğlü preslenmesiyle erime noktaları sırasıyla 52-53⁰C, 53-54⁰C, 54-55⁰C olan ürünler elde edilir. İyod sayıları üç türün ortalama 12,7 ve 5' in altındadır. İyi kalite stearik asid beyaz veya hafif sarımsı renkte olup, iç yağının karakteristiğine sahiptir. Bununla beraber, kuvvetli kokusu olmayan ve hafif mumumsu maddeler içerir. Elde edilen oleik asid normalde bazı derecelerde renklidir. Renk, demir ile ürünlerin kirletilmesine büyük ölçüde bağlıdır. Ticari oleik asidlerin iyod değeri genellikle 88-93 ve sık sık 90 na yakındır.

Henkel prosesinde katı fraksiyonun iki aşamalı ayırımında yüksek sıcaklık ürünleri, iyod değeri 4-6 olan stearik asid fraksiyonudur [35].

Son yıllarda ęeřitli Amerika ve Kanada firmaları Henkel prosesini düşük sıcaklıkta kristalizasyon nedeniyle, ticari oleik ve stearik asid fabrikasyonu için tercih etmektedirler [36].

Yağ asidleri, surfaktant, sabun, kimyasal maddeler , yağlı nitrojen bileşikleri, reçine ve plastikler, lastik, yağlayıcı madde, boyama, tekstil, yiyecek ilavesi, kozmetik alanlarında kullanılır [35].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan Numunenin Ve Düzeneğin Tanıtılması

5.1.1. Nunume Özellikleri Ve Hazırlanması

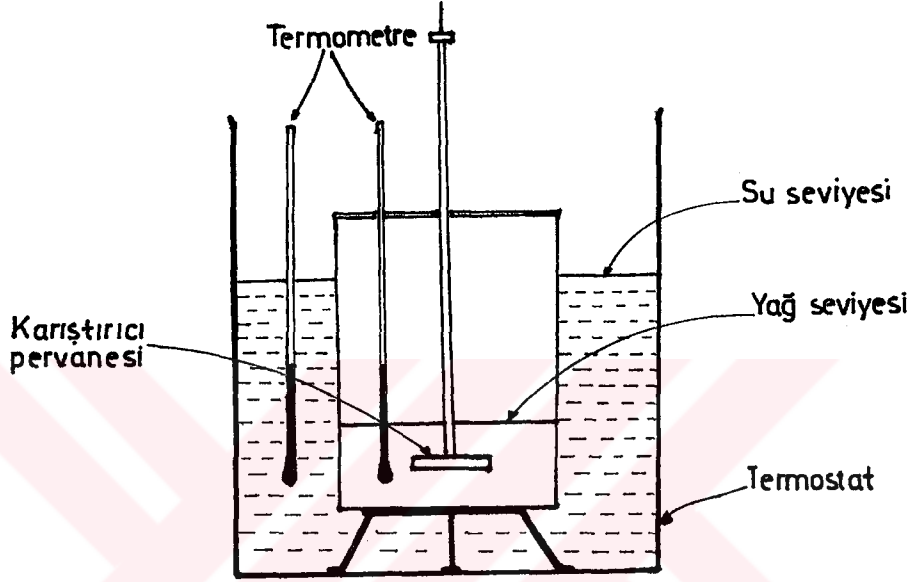
Deneylerde, ilki ön çalışmalarda olmak üzere ticari işletmelerden alınan üç yağ türü kullanılmıştır. Eritilen yağlar, yabancı dokulardan süzülerek ayrılmıştır. Kapaklı cam kavanozlara konulan yağlar, deneyler süresince soğukta muhafaza edilmiştir. Üç tür yağ örneğine iyod indeksi, asid indeksi, sabunlaşma indeksi ve sabunlaşamayan madde indeksi tayini yapılarak tanınmaları sağlanmıştır. Her deneyde kullanılan numuneler 600ml ölçüsündeki beherlerde 100 g olarak tartılmıştır.

Solüsyonlar için, elektrolit olarak sodyum sitrat, surfaktant olarak sodyum dodesil sülfat ve distile su kullanılmıştır.

5.1.2. Düzenek

Proses için kristalizasyon ve ayırma kablari olarak 600ml ölçüsünde beherler kullanılmıştır. İçinde yağ bulunan beher termostata yerleştirilmiştir. Yağın kontrollü şartlar altında soğutulmasının sağlanabilmesi için sıcaklık ayarı yapılabilen termostat kullanılmıştır. Karıştırma işlemi, devir sayısı ayarlanabilen bir karıştırıcı ile sağlanmıştır. Tüm deneylerde ve deney süresince karıştırıcı sabit hızla çalıştırılmıştır. Yağın sıcaklık değişimleri ölçümlerinin yapılabilmesi için

yağ kabına bir termometre yerleştirilmiştir. Ayrıca suyun sıcaklığının daha hassas ölçümlerinin yapılabilmesi için bir termometre de su için kullanılmıştır. Deney düzeneği basit olarak şekil 5.1'de gösterilmiştir.



ŞEKİL: 5.1. Deney Düzeneği.

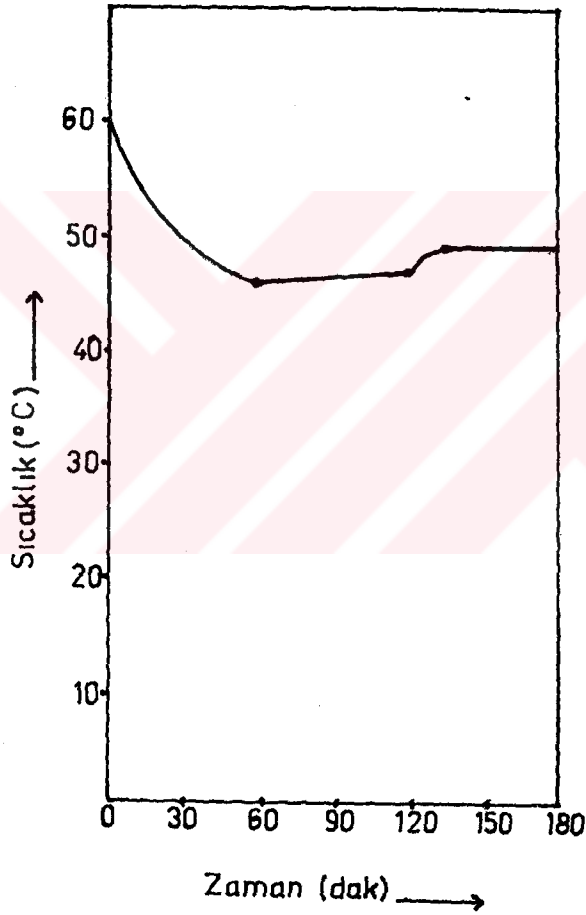
5.2. Denemelerin Yapılışı

5.2.1. Kristalizasyon

100 g olarak tartılan iç yağı termostatta 60°C de tamamiyle eritilmiştir. Karıştırma sağlanarak 2 saat müddetince yağkristallendirilmiştir. Yağ 1 saatten sonra bulanmayabaşlamışve kristal nükleasyonu gözlenmiştir. Aynı sıcaklık civarında 1 saat daha tutulan yağda, nükleasyon devam etmiştir. Katılma ısı, iç yağı sıcaklığının kristalizasyon başlangıcına göre 1°C artmasına neden olur. İki saatlik nükleasyon zamanının sonunda iç yağı sıcaklığı 47°C dir. 15 dakika içinde yağın sıcaklığı 49°C ye

yükseltilmiş, 18 saat kristalizasyon için, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda tutulmuştur. Sıvı ve kristal iç yağı arasında denge sağlamak için 18 saat zaman gerekir. Bu süre içinde karıştırma yapılmamıştır ve kristalize yağın sıcaklığı 49°C de sabit kalmıştır.

Zamanın fonksiyonu olarak kristalizasyon işleminin genel hatlarını kapsayan sıcaklık profili şekil 5.2'de gösterilmiştir.

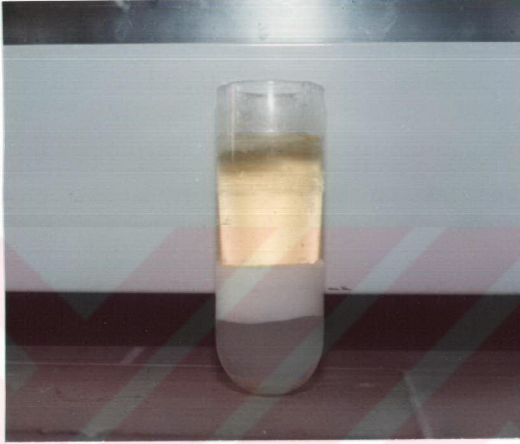


ŞEKİL: 5.2. Zamanın Fonksiyonu Olarak Kristalizasyon İşleminin Sıcaklık Profili.

5.2.2. Dispersion Oluşumu Ve Ayırma

Elektrolit (sodyum sitrat) ve deterjanın (surfactant sodyum dedosil sülfat) destile suda çözülmesi ile hazırlanan belli konsantrasyondaki sulu çözelti kristalizasyonu tamamlanmış olan yağın son sıcaklığı olan 49°C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu şekilde hazırlanan deterjan çözeltisi kısmen kristallenmiş iç yağına ilave edilmiş ve homojen bir kısım elde edilinceye kadar bir bagetle karıştırılmıştır. Islatma mekanizmasının oluşması için yağ-deterjan çözeltisi karışımı 1 saat kendi halinde bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım bir kaç kez bagetle karıştırılarak santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Kullanılan santrifüj Heraeus marka olup maksimum 6000 devir/dak. ile dönmektedir. Optimum santrifüj süresinin 20 dakika ve devir sayısının 4000 devir/dak. olduğu ön denemelerde tespit edilmiştir. Santrifüj işleminin sonunda 3 faz birbirinden ayrılarak tüp içinde sıralanmıştır. Şekil 5.3'de santrifüj sonunda fazların tüp içindeki durumu görülmektedir. Olein üst fazı, stearin orta fazı deterjan çözeltisi de alt fazı oluşturur. Santrifüj tüpü, olein fazının eridiği, fakat stearin fazının erimediği sıcaklığa (50°C) kadar ısıtıldıktan sonra üst faz pipetle alınarak toplanmıştır. Daha sonra tüp 70°C'ye kadar ısıtılarak stearin fazının erimesi sağlanmıştır. Böylece stearin tekrar santrifüj edilerek, solusyondan uzaklaştırılarak ayrı bir yerde toplanmıştır. Olein ve stearin fazları tartılarak, numune içindeki yüzde miktarları bulunmuştur. Fazların ayrılması sırasında bir takım kayıplar (pipet içinde kalanlar tüp kenarına yapışanlar) olduğu için iki fazın ağırlıkları toplamı orijinal numunenin ağırlığı olan 100 g'dan azdır. Bu nedenle, her deneyde aynı kayıplar olacağından sonuca etki etmeyeceği kabul edilmiştir.

Elde edilen olein ve stearin ürünleri iyod indeksi yağ asidi indeksi ve serbest yağ asidi içeriği ile karakterize edilmiştir.



ŞEKİL: 5.3. Santrifüjden Sonra Elde Edilen Fazların Tüp İçindeki Görünüşü; Üstte olein, Ortada stearin ve Altta deterjan solusyonu.

5.3. Yağın Karakteristiğini Belirlemede Kullanılan Analizler

5.3.1. İyod İndeksi

Bu, doymamış yağ asitlerinin halojen bağlama özelliğine dayanan bir doymamışlık derecesinin ölçüsüdür.

İlke;

Reaksiyona etkisi olmayan bir çözücü içerisinde çözüldürülmüş yağ, bir iyod çözeltisinin fazlası ile belirli bir zaman reaksiyona bırakılır. Bu zamanın sonunda kalan iyod, tiyosülfat çözeltisi ile geri titre edilerek 100 g. yağ tarafından bağlanan gram olarak iyod miktarı iyod indeksi (i.i.) ni (sayısını) verir.

HanusYöntemi;

I₂Br çözeltisi; 13 g ince toz edilmiş iyod bir litrelik balon jofede biraz buzlu sirke ile karıştırılır, üzerine 8 g brom (d=3.12) ilave edildikten sonra tüm iyod çözününceye kadar çalkalanır ve gene buzlu asetik asid ile bir litreye tamamlanır.

Potasyum iyodür çözeltisi; % 10'luk kullanılacağı zaman hazırlanacaktır.

0.1N tiyosülfat çözeltisi; 25 g . Na₂S₂O₃-5H₂O
0,1 g: Na₂CO₃ taze kaynatılmış 1 l
suda çözülerek hazırlanır. Potasyum
bikromat ile ayarlanır [37].

Kloroform

Analizin yapılışı;

Yağ duyarlı terazide tartılır (sığır ve koyun iç yağı için 0.3 g dan fazla tartmamalıdır) içinde yağ tartılmış erlene 15ml kloroform katılır, döndürülerek yağ çözüldükten sonra üzerine duyarlı olarak ölçülmüş tam 25 ml iyod monobromür çözeltisinden pipetle katıp kapağı kapatılır. Aynı şekilde başka bir erlene 15ml kloroform ve 25 ml iyod monobromür katılır ve kapağı kapatılır (boş deneme). Erlenler ara sıra döndürülmek

suretiyle karıştırılarak 1 saat karanlık bir yerde tutulur. Bu zamanın sonunda 20ml % 10'luk KI ve 50ml su ilave edilir, kalan iyod fazlası nişasta yardımı ile 0.1N tiyosülfat ile geri titre edilir.

$$\text{İyod indeksi (ii)} = \frac{1.269(a-b) f}{S} \quad (5.1)$$

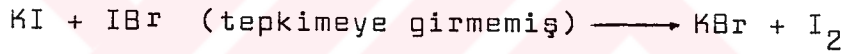
a= 25 ml iyod monobromür için boş denemede harcanan 0.1N tiyosülfat

b= geri titrilemede harcanan tiyosülfat ml sayısı

S= tartılan yağ gram olarak

f= 0.1N tiyosülfat çözeltisinin ayar faktörü

Titrilemelerde esasen var olan iyod ile iyod monobromürün potasyum iyodürden açığa çıkardığı iyod toplamı titre edilmektedir.



5.3.2. Asid İndeksi, Serbest Yağ Asidleri

Doğal yağlar her zaman az miktarda da olsa serbest yağ asidlerini içerirler ve bunların miktarı zamanla artar. 1 g yağda serbest halde bulunan yağ asidlerinin nötralleştirmek için harcanması gereken mg cinsinden KOH miktarı o yağın asid indeksi veya nötralleşme sayını verir.

İlke;

Yağ bir etanol-etil eter karışımında çözülür ve içindeki serbest yağ asidleri alkali ile fenolftaleine karşı titre edilir.

Reaktifler

Alkol-eter karışımı 1+1

Sodyum hidroksit 0.1N, 4 gr NaOH 1 l suda çözülerek hazırlanmıştır.

H₂SO₄'e karşı ayarlanmasıyla elde edilmiştir

Fenolftalein, % 1 alkolde;

Yapılışı;

Yaklaşık 5 g (katı ise eritilmiş) yağ, 0.01 duyarlılıkla 250 ml 'lik bir erlene tartılır, 25-50ml alkol eter karışımında çözülür 2-3 damla fenolftalein katarak 0.1N NaOH ile 10ml lik bir büret yardımı ile 5 saniye dayanan açık pembe renk elde edilinceye kadar titre edilir.

Asid indeksi (AI) (mg KOH/g olarak)=

$$= \frac{5.61.a.f}{T} \quad (5.2)$$

Serbest yağ asidleri (f.f.a.= free fatty acids),%=

$$= \frac{M.a.f}{100.T} \quad (5.3)$$

a= harcanan 0.1N alkali

f= alkali ayar faktörü

T= tartım, g olarak

M= söz konusu yağ asidinin molekül tartısı

Serbest yağ asidleri oleik asid cinsinden M= 282, stearik asid cinsinden M=284 dür.

5.3.3. Sabunlaşma İndeksi

1 g yağda bulunan serbest asidlerle, gliseridlerin sabunlaşması sırasında açığa çıkan serbest yağ asidlerini nötralleştirmek için gereken milligram cinsinden KOH miktarına sabunlaşma indeksi denir.

İlke;

Tartılmış bir miktar yağ tam olarak ölçülmüş alkol-lü potasyum hidroksit çözeltisi ile geri soğutucu altında sabunlaştırılır. Sonra alkali fazlası asidle geri titre edilir ve harcanan alkali miktarından sabunlaşma sayısı hesap edilir.

Gerekli çözeltiler;

Alkollü KOH çözeltisi yaklaşık 0.5 N

Alkolü arıtmak için 10 g potasyum hidroksidin en çok 5 ml sudaki çözeltisine 1 l alkol ve sonra yaklaşık 5 gr çinko tozu katılır. Su banyosunda bir dik soğutucu altında 2 saat kaynatılır ve sonunda alkol hemen damıtılır. Bu sırada ilk geçen 50ml atılır.

Yaklaşık 0.5N KOH hazırlamak için 35 g KOH 20 ml suda çözülür ve arıtılmış alkolle 1 l ye tamamlanır. Çözelti 3-5 gün kapalı halde bekletildikten sonra renksiz ve duru olan üst kısım çöken potasyum karbonattan lastik tıpalı kahverengi bir şişeye çabucak aktarılır. Bu çözeltinin alkol içeriği en az % 90 olmalıdır.

0.5 N HCl çözeltisi; 50 ml asid 1 l ye tamamlanır.

Na_2CO_3 ile ayarlanması yapılarak hazırlanır.

Belirleme;

5 gr yağ dikkatle, kabın kenarına bulaştırmaksızın 200 lük bir dibi düz balon içinde 75 mg duyarlılıkla tartılır. Pipetle tamolarak 50ml alkollü potasyum hidroksid ilave edilir. Biraz kaynama taşı da koyarak 30-60 dakıda dik soğutucu altında, ufak alevde, hafif fakat sürekli olarak kaynatılır. Aynı zamanda ikinci bir balonda (boş deneme) gene tam olarak ölçülmüş 50ml alkollü alkali çözeltisi aynı süre kaynatılır. Soğuduktan sonra, biraz ılık olabilir, 4-5 damla fenolftalein katılarak alkali fazlası 0.5N HCl ile titre edilir.

$$\begin{aligned} \text{Sabunlaşma indeksi (SI), mg KOH/g olarak} \\ = \frac{28,05 \times (a-b)}{C} \end{aligned} \quad (5.4)$$

a= kullanılan alkollü alkalinin 0.5 N HCl ile titrilenme değeri (boş deneme)

b= sabunlaşmadan sonra geri titrasyonda harcanan HCl ml miktarı

C= Gram olarak alınan yağ tartısı

28,05= her bir ml 0,5N HCl e karşılık olan mg potasyum hidroksiddir.

5.3.4. Sabunlaşmayan Maddeler

Bu alkalilerle sabunlaşmayıp, genel yağ çözücülerinde çözünen kısmın yüzde olarak anlatımıdır. Bunun için alkollü KOH ile sabunlaştırılır , sabunlaşmayan kısım eterle çekilir, yıkanır, kurutulur, eter uçurulur ve kalıntı tartılır.

Yağların sabunlaşmayan kısmında a)-Nötral yağlar
b)- başlıcası fosfatidler olan lipoidler bulunur.

Reaktifler;

Alkollü potasyum hidroksid çözeltisi, yaklaşık 1N

Sulu potasyum hidroksid çözeltisi, yaklaşık 0.5N

Eter, peroksidsiz

Alkol

Aseton

Yapılışı;

5 gr yağ 250 ml lik bir balonda tam olarak tartılır
50 ml 1N alkollü KOH çözeltisi katılır, dik soğutucu al-
tında bir saat süresince yavaş durumda kaynatılarak sa-
bunlaştırılır. Bu sırada balon ılımlı bir biçimde, ara-
sıra döndürülerek karıştırılır. Henüz sıcak olan bu çö-
zelti 500 ml bir ayırma hunisine aktarılır, balon içeriği
toplam 100 ml su ile huniye yıkanır. Soğumaya bırakılır.
Soğutucu ve balon toplam 100ml peroksidsiz eter ile 3
kez huniye yıkanır. Kuvvetle çalkaladıktan sonra iki
sıvı fazın duru olarak ayrılmasına kadar bekletilir ve
sonra alttaki sulu katman sabunlaşmada kullanılan balo-
na geri alınır. Eterli çözelti, içinde 40ml su bulunan
aynı hacimde ikinci bir ayırma hunisine alınır. Sabun
çözeltisi birinci ayırma hunisine tekrar alınarak iki
kez daha 100'er ml lik eterle çekilir ve özütler ikinci
ayırma hunisinde birinci özütle birleştirilir ve bu huni
kuvvetle çalkalanır, bekletilir, ayrılan sulu evre alttan
alınır. Eğer eterli çözeltide katı kısımlar bulunursa
dikkatle süzülür ve süzgeç biraz eterle yıkanır. Daha
sonra eterli çözelti arka arkaya ikişer kez 40 ml 0,5N
sulu KOH ve 40ml su ile yıkanır. Bundan sonra, yıkama
suyu bir damla fenolftalein çözeltisi ile pembe renk

vermeyinceye kadar su ile yıkama sürdürülür.

Ayırma hunisindeki eterli çözelti huninin üst yanından, darası alınmış 200ml lik dibi düz bir balona yavaşca, nicel olarak aktarılır ve su banyosunda eter olabildiğince uçurulur. Balona 6 ml aseton katılır, balon kaynamakta olan su banyosu içine eğik olarak batılır ve çözücüler hafif bir hava akımında tam olarak uçurulur. Kalıntı, 100°C lik etüvde balonu yatay durumda 15 dakika tutarak kurutulur, desikatörde soğutulur ve tartılır 15 er dakikalık süreler ile kurutma eylemi, birbirini izleyen iki tartım arasındaki tartı kaybı balon içeriğinin % 0.1' inden az oluncaya kadar sürdürülür.

$$\text{Sabunlaşmayan kısım \% olarak} = \frac{100 \times B}{A} \quad (5.5)$$

A= yağ tartısı g olarak

B= sabunlaşmayan maddelerin tartısı

sabunlaşan kısımların yokluğunu saptamak için balon içeriği 20 ml alkolde çözülür ve 0.1N alkollü potasyum hidroksid çözeltisi ile fenolftalein varlığında titre edilir. Burada 0.1 ml den fazla alkali kullanılırsa belirleme yeniden yapılmalıdır [1].

5.4. Deneylerde Kullanılan İç Yağı Numunesinin Özellikleri

Deneylerde üç tür iç yağı numunesi kullanılmıştır. Bunlardan ilki ön denemelerde ve diğer ikisi parametrelerin olein ürününe etkisini belirlemede kullanılmıştır. Bu yağlara yapılan analizlerle tanınmaları sağlanmıştır.

Ön denemelerdeki numune;

İyod indeksi = 32.1

Asid indeksi = 2.61

Sabunlaşma indeksi = 193

Sabunlaşmayan madde, % 0.71

1- İç yağı numunesi

İyod indeksi = 33.2

Asid indeksi = 5.44

Sabunlaşma indeksi = 198

Sabunlaşmayan madde % = 0.73

2- İç yağı numunesi

İyod indeksi = 30.3

Asid indeksi = 1.01

Sabunlaşma indeksi= 201

Sabunlaşmayan madde%= 0.47.

5.5. Deneylerde İzlenen Yol

Deneyler yağın kristalizasyonunu ve kristalize yağa **çözelti** ilavesiyle oluşan dispersionu takiben santrifüj edilmesini kapsamaktadır. Santrifüj sonucunda yüksek erime noktasına sahip stearin ve düşük erime noktasına sahip olein elde edilmiştir. Bu fazlar ayrılarak miktarları bulunmuştur.

İç yağının sulu deterjan fraksinasyonu yöntemi ile yapılan deneysel çalışma, surfaktant ve elektrolit konsantrasyonu ve deterjan çözeltisinin yağa oranı gibi parametrelerin olein verimi ne etkisinin tespit edilmesi esasına dayanmıştır.

Bu parametreler, çeşitli konsantrasyonlarda ve oranlarda kullanılarak olein verimi ile arasındaki ilişkiler saptanmıştır.

Bütün deneylerde yağ numunesi olarak 100 gr iç yağ kullanılmıştır. Her bir deney, kristalizasyon sıcaklığı kristalizasyon süresi, kristalize yağın 18 saat kristallenme zamanında kalması, yağa çözelti ilavesiyle ısıtma mekanizmasının oluşması için yağ-deterjan çözeltisi karışımının 1 saat kendi halinde kalma süresi, santrifüj devir sayısı ve santrifüj zamanı sabit tutulmak suretiyle yapılmıştır.

Çeşitli surfaktant ve elektrolit konsantrasyonları ve ayrıca deterjan çözeltisi oranları ile yapılan deneylerde, ayrılan olein ve stearin fazlarının tanınmaları için çeşitli yağ analizleri yapılmıştır.

5.6. Surfactant Konsantrasyonunun Olein Verimine Etkisi

Surfactant olarak sodyum dodesil sülfat kullanarak ve diğer parametreler sabit tutularak çeşitli surfaktant konsantrasyonlarının olein verimi üzerine etkisinin saptanmasına çalışılmıştır.

I. GRUP DENEYLER

Çeşitli surfaktant konsantrasyonlarında ve çözeltinin yağ (ağ.) oranı 0.8 olan bu gruptaki deneyler aşağıdaki şartlar sabit tutularak yapılmıştır.

$g \text{ (çözelti)} / g \text{ (yağ)} = 0.8$

Çözeltinin içerdiği elektrolit (sodyum sitrat) konsant-rasyonu (ağ)= % 5

Kristalizasyon sıcaklığı= 46°C

Santrifüj devirdeğeri = 4000 devir/dak

Santrifüj süresi = 20 dak.

1. yağ numunesi kullanılmıştır.

Bu şartlara uygun olarak yapılan % 0.1 SDS konsant-rasyonundaki 1. deney şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

Beherde bulunan 100 g yağ termostat içine yerleş-tirilerek 60°C de tamamiyle eritilmiştir. Karıştırma işle-mi için bir karıştırıcı kullanılmıştır. Kademeli soğutma uygulanmış ve bir saat sonra 46°C de nükleasyon başlamıştır. İkinci saat sonunda nükleasyon devam ederek, yağın sı-caklığı 1°C artarak 47°C ye ulaşmıştır. Daha sonra yağ sıcaklığı 15 dakika içinde 49°C ye çıkartılmıştır. Kris-talize yağ, 49°C da sabit sıcaklıkta 18 saat kristali-zasyon zamanında, bu sıcaklığı 50°C olan termostatta tutulmuştur. Bu süre içinde karıştırma yapılmamıştır.

Ağırlıkça % 5 elektrolit ve % 0.1 SDS içeren çözel-ti , yağa göre ağırlıkça 0.8 oranında hazırlanarak yağla aynı sıcaklıkta olması için 49°C ye ısıtıldı. 18 saat kristalizasyon zamanının sonunda bu çözelti kris-talize yağa ilave edilmiş ve bir bagetle karıştırma sağlanarak tam bir dispersion oluşturulmuştur. 1 saat ara sıra karıştırılarak kendi halinde kaldıktan sonra sant-rifüj tüplerine boşaltılmış 4000 devir/ dak devir sa-yısı ile 20 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjden sonra tüplerde, üstte sarı renkli olein fazı, ortada beyaz renkli stearin fazı ve altta çözelti olmak üzere 3 faz oluştuğu görülmüştür. Tüpler içinde bir miktar su bu-lunan behere konularak erime noktası düşük olan oleinin

erimesi ve yüksek erime noktasına sahip stearinin katı halde kalması için , 50°C olan su banyosuna yerleştirildi. Eritilen olein fazı darası alınmış kaplarda önceden etüvde ısıtılmış pipetle çekilerek alınmıştır. Kalan stearin fazı ise 70°C gibi daha yüksek sıcaklıkta eritilerek tekrar santifüj edilmiştir. Katılaşan stearin tüplerden alınarak darası alınmış kaplarda toplanmıştır. Kaplar tartılarak olein ve stearin miktarları bulunmuştur. Bunların toplamı 100 gr dan daha azdır. Bunun nedeni, çok az miktarda yağ pipette ve tüplerde yapışarak kalmaktadır. Olein ve Stearin miktarı, orijinal iç yağına göre ağırlıkça yüzde olarak belirtilmiştir.

Elde edilen olein ve stearin ürünlerine iyod indeksi ve yağ asidi indeksi tayini için analizler yapıldı. % 0.1 SDS kullanarak ve diğer parametreler sabit tutularak yapılan deneyde elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

	<u>Olein</u>	<u>Stearin</u>
Miktar, %	74.42	24.04
İyod indeksi	33.7	4.6
Asid indeksi	6.1	1.0
Serbest yağ		
asidi , %	3.08	0.54

Bundan sonra, surfaktant konsantrasyonu %0,1 değerinden itibaren sistematik olarak arttırılarak %1.4 SDS değerine kadar SDS'in olein verimine etkisi incelenmiştir. Tüm deneylerde aynı işlemler uygulanmıştır.

1. Grup deneylerden elde edilen deney sonuçları Tablo 5.1'de toplu olarak verilmiştir. Bu tablolardaki değerler kullanılarak çizilen olein veriminin (% olein) SDS'a karşın değişimini gösteren grafik şekil 5.4'de görülmektedir.

I. Grup Deneylerin Değerlendirilmesi

Deneyler, surfaktant konsantrasyonu artırılırken olein ürününün artacağını göstermiştir. Bununla beraber yüksek surfaktant konsantrasyonlarında emülsiyone olein olduğu saptanmıştır. Maksimum olein ürünü 88.2 g olarak elde edilmiştir. Bu maksimum, solusyonun içerdiği ağırlıkça % 0.6 SDS konsantrasyonunda oluşmuştur. % 0.1 SDS den daha düşük konsantrasyonlarda ve çözelti nun surfaktant içermemesi durumunda yapılan deneylerde surfaktantın kristalleri etkilislatmaması nedeniyle olein ürünü oluşmadığı görülmüştür. % 0.6 SDS konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda emülsiyone olein oluşmuştur. Bu ürün stearinden santrifüjle ayrılmış ve stearin ile birlikte alınmıştır. Emülsiyon fazı su ile olein arasında bir yoğunluğa sahiptir ve olein verimini azaltır. Deterjan mekanizması surfaktantın kristal yüzeyde adsorblandığını açıklar. Çok fazla surfaktant kullanılması durumunda, surfaktant kristal yüzeyi tamamiyle kaplar ve aşırı surfaktant emülsiyone oleine neden olur. % 0.6 SDS konsantrasyonuna kadar artan olein ürünü, bu konsantrasyondan sonra hızla azalmaya başlamıştır. % 1.4 SDS konsantrasyonunda emülsiyone olein oluşumuyla, olein ürünü azalmış ve 1.9 g gibi çok az miktara ulaşmıştır.

Elde edilen olein ürünlerinin bütün deneylerde iyod indeksleri genel olarak 33-34 arasında olup hemen hemen sabittir. Stearin fazının iyod indeksi % 0.1 SDS konsantrasyonunda minimum olmasına karşın, SDS konsantrasyonunun artması ile iyod indekside artmıştır. Bu saflığın azalması yani stearin ürününün olein damlacıkları içermesi demektir.

Asid indeksi ve serbest yağ asidleride, iyod indeksi gibi olein ürününde hemen hemen sabit olmasına rağmen, stearin ürünü değişmektedir. Bu beyaz renkli stearin fazında gözlenebilen sarı renkli olein damlacıklarının içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

% 1.2 SDS ve % 1.4 SDS konsantrasyonlarında olein ürünü çok azaldığı için asid indeksi analizi yapılamamıştır.

TABLO: 5.1. Kristalize Yağa İlave Edilen 0.8 Oranındaki Çözeltinin İçerdiği Sürfaktantın Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi.

SÜRFİKTANT KONSANTRASYONU	% olein	% stearin	İyod indeksi			Asid indeksi		Serbest yağ asidleri, %	
			olein	stearin		olein	stearin	olein	stearin
% 0.1 SDS	74.42	24.04	33.7	4.6		6.1	1.0	3.08	0.54
% 0.2 SDS	82.51	15.32	33.4	4.9		5.2	1.5	2.6	0.78
% 0.4 SDS	84.52	11.02	34.5	8.6		5.5	1,3	2.78	0.69
% 0.5 SDS	86.29	12.62	35.0	6.0		5.8	1.4	2.91	0.71
% 0.6 SDS	88.19	10.07	33.9	10.8		5.2	2.6	2.63	1.34
% 0.7 SDS	53.58	45.40	33.7	13.9		5.4	4.2	2.56	2.15
% 0.8 SDS	16.31	82.26	33.7	29.3		5.4	4.1	2.73	2.09
% 1 SDS	14.42	83.22	32.1	24.7		5.4	4.6	2.72	2.33
% 1.2 SDS	4.36	94.78	33.4	23.1		-	5.1	-	2.51
% 1.4 SDS	1.90	97.40	31.3	30.8		-	4.9	-	2.58

II. Grup Deneyleri

Çeşitli surfaktant konsantrasyonlarında ve solusyonun yağa 0.6 oranını kullanılarak diğer parametreler sabit tutulmak suretiyle yapılan deneyler aşağıdaki şartları kapsamaktadır.

$$\text{gr(çözeltili)}/\text{gr(yağ)} = 0.6$$

Çözeltilinin içerdiği elektrolit(sodyum sitrat) konsantrasyonu (ağ.) = % 0.5

Kristalizasyon sıcaklığı = 46°C

Santrifüj devirdeğeri = 4000 devir/dak.

Santrifüj süresi = 20 dak.

2. yağ numunesi kullanılmıştır.

Bundan önceki deneylerde uygulanan işlemler, aynen bu gruptaki deneylerde de uygulanmıştır.

Diğer değişkenler sabit tutularak çeşitli surfaktant konsantrasyonlarında yapılan deneylerin olein verimine etkisinin sonuçları tablo 5.2 ve şekil 5.4'de gösterilmiştir.

II. Grup Deneylerin Değerlendirilmesi

1. grup deneylerde olduğu gibi, bu grupta yapılan deneylerde de maksimum olein ürünü % 0.6 SDS konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bununla beraber bu konsantrasyonda elde edilen olein ürünü 83.4 g. ile 1. gruptaki deneyden daha azdır. Diğer konsantrasyonlarda çözeltilinin yağa ilavesiyle homojen dağılma oluşmamıştır. Santrifüj sonrasında elde edilen fazların sınır yüzeylerinde kesin bir ayırım gözlenmemiştir. Bu nedenle, 1. grupta olduğu gibi çeşitli surfaktant konsantrasyonları ile

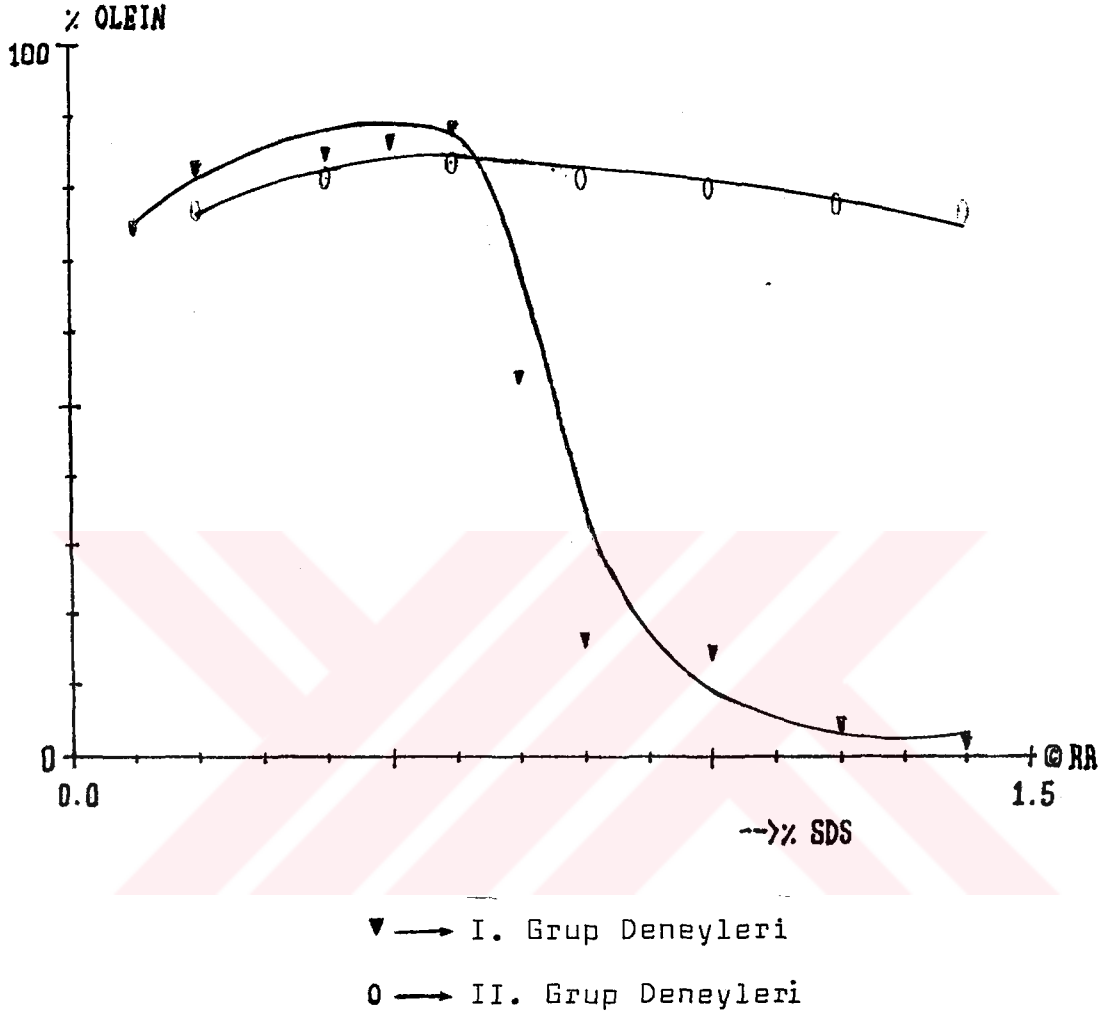
olein verimi çok fazla değişmemiştir.

Deneysel çalışmalarda, % 0.6 SDS konsantrasyonu kadar olein ürününde artış gözlenmiştir. Bu konsantrasyondan sonra azalma görülmektedir. Bütün deneylerde olein ürününün iyod indeksi 32 civarında olup hemen hemen sabittir. Stearin ürününün iyod indeksi, artan surfaktant konsantrasyonu ile azalmıştır. % 0.6 SDS konsantrasyonunda en düşük iyod indeksine sahip olup, bu konsantrasyonda elde edilen stearin en saf olanıdır. Bu konsantrasyondan sonra olein ve stearin fazları arasında kesin bir ayırım olmamaktadır. Stearinin olein damlacıkları içerdiği, beyaz stearin fazında sarı renkli oleinin olduğu görülerek saptanmıştır. Kristallerin olein içinde askıda kaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden stearin içerdiği olein miktarına göre iyod indekslerinde değişme olmuştur, buna bağlı olarak iyod indeksleri de yüksek değerdedir. Özellikle % 1.4 SDS konsantrasyonlarında elde edilen olein ve stearin ürünleri arasında iyod indeksleri bakımından az bir fark bulunmuştur. Bu da, fazlar arasında iyi bir ayırım olmadığını göstermektedir.

Aynı şekilde, her bir deneyde elde edilen olein ürünü üzerinde yapılan asid indeksi analizinden elde edilen değerlerde büyük bir farklılık yoktur. Stearin içerdiği oleine bağlı olarak, asid indeksleri ve serbest yağ asidi içeriği değişmektedir.

TABLO: 5.2. Kristalize Yağa İlave Edilen 0.6 Oranındaki Çözeltilerin İçerdiği Sürfaktantın Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi.

SÜRFİKTİNT KONSANTRASYONU	% olein	% stearin	İyod İndeksi		Asid İndeksi		Serbest Yağ Asidi, %	
			olein	stearin	olein	stearin	olein	stearin
% 0.2 SDS	76.85	20.79	32.3	14.0	1.4	1.0	0.70	0.54
% 0.4 SDS	81.35	16.09	31.7	11.1	1.4	0.9	0.70	0.46
% 0.6 SDS	83.42	14.66	32.5	10.8	1.4	0.8	0.71	0.40
% 0.8 SDS	81.14	16.83	33.3	16.5	1.5	1.1	0.77	0.57
% 1 SDS	79.86	18.28	32.3	19.0	1.3	1.0	0.65	0.53
% 1.2 SDS	77.53	20.86	32.6	24.8	1.4	1.1	0.69	0.54
% 1.4 SDS	76.57	21.45	32.3	28.1	1.4	1.2	0.69	0.59



ŞEKİL: 5.4. Çeşitli Sürfaktant Konsantrasyonlarının Olein Verimine Etkisi. Deterjan çözeltisi yağa göre 1. grup deneyler için 0.8 ve 2. grup deneyler için 0.6 oranındadır.

5.7. Elektrolit Konsantrasyonunun Olein Verimine Etkisi

Bu grupta yapılan deneylerde surfaktant konsantrasyonu, çözelti /yağ oranı sabit tutularak elektrolit değiştirilmiştir.

Deneylerde sabit tutulan koşullar

$$g \text{ (çözelti) } / g \text{ (yağ) } = 0.8$$

$$\text{SDS konsantrasyonu} = \% 0.6$$

$$\text{Santrifüj devir sayısı} = 4000 \text{ devir/dak.}$$

$$\text{Santrifüj süresi} = 20 \text{ dak.}$$

$$\text{Kristalizasyon sıcaklığı} = 46^{\circ}\text{C}$$

Bundan önceki deneylerde uygulanan işlemler, aynen bu gruptaki deneylerde de uygulanmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar toplu olarak tablo 5.3'de gösterilmiştir. Tablodaki son üç deneyde 2. nolu yağ, diğerlerinde ise 1. nolu yağ kullanılmıştır. Olein veriminin, elektrolit konsantrasyonuna karşı değişimi şekil 5.5.'deki grafikte gösterilmiştir.

Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elektrolit konsantrasyonu % 5 e ulaşana kadar olein ürününde artma olmuştur. %5 in üzerindeki elektrolit konsantrasyonları olein verimini fazla etkilememiştir.

% 1 elektrolit konsantrasyonunda, çözelti ilavesiyle kristalize yağda dispersion oluşmamıştır. Santrifüjden sonra olein ve stearin fazları arasında kesin bir ayırım olmamıştır. Ortadaki stearin fazında kristaller olein damlacıkları arasında askıda kalmış durumdaydı. Bu durum stearin fazının iyod indisinin değerinin yüksek olmasına neden olmuştur. Tablodan elektrolit konsantrasyonunun

% 5 olmasına kadar stearin fazın iyod indeksinin düşmekte olduğu görülmektedir. Bu stearin fazının saflaşması, yani daha az olein içermesi demektir. Oleinin iyod indeksi hemen hemen sabit kalmıştır.

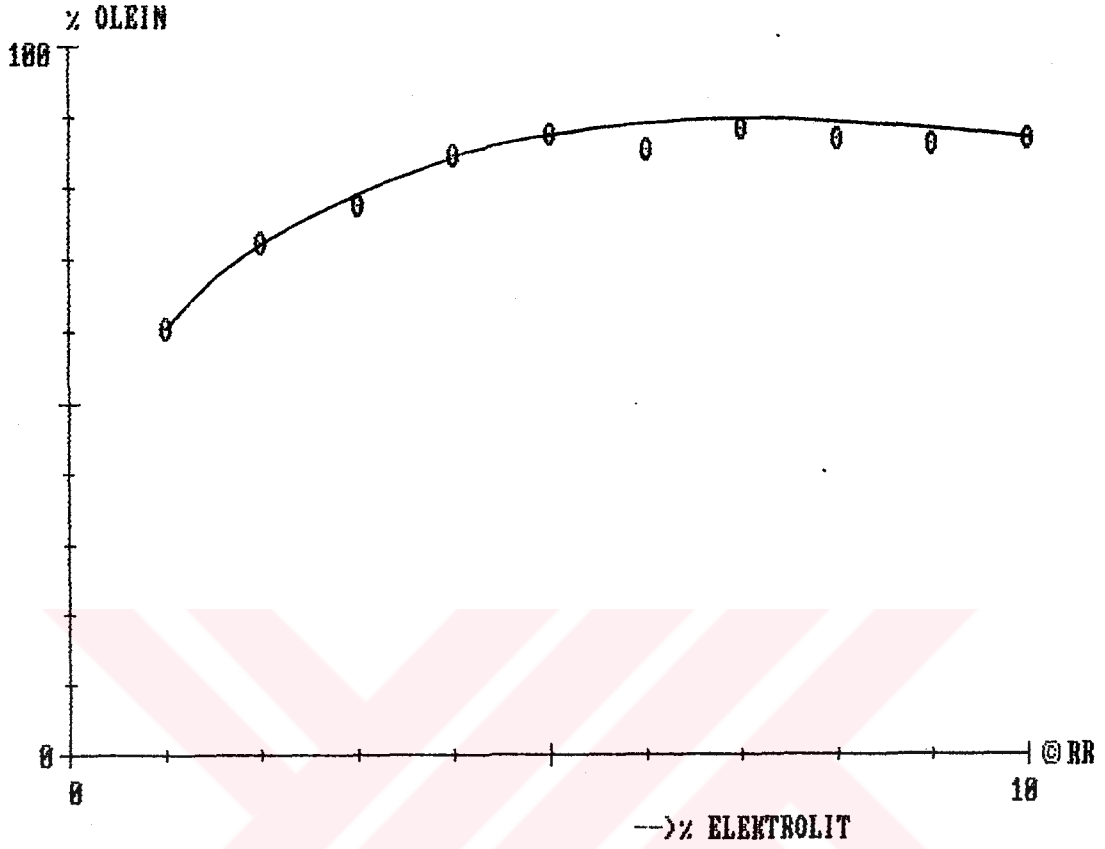
Asit indeksi ve serbest yağ asitleri, % 1 elektrolit konsantrasyonunda aynı sebepten dolayı yüksek değerdedir. Diğer konsantrasyonlar ise olein içeriğine göre değişmekte, % 5 elektrolit konsantrasyonuna kadar düşmektedir.

İç yağının sulu deterjan fraksiyası için yüksek konsantrasyonlarda verim değişmediğinden , % 5 elektrolit konsantrasyonu uygundur.

Elektrolit (sodyum sitrat) konsantrasyonlarındaki artma deterjan solusyonunun ionik gücünü artırır. Bu, kristallerin yüzeyinde sodyum dodesil sülfatın sıralanmasına izin verir. Sürfaktant molekülleri kristal yüzeyi ile temas edecek gerekli hacim ve boyutlara sahiptir. Sürfaktant molekülü, hidrokarbon ucu ve yüklü sülfat ucu ile son bulmaktadır. SDS molekülleri hem dik, hem de kristal yüzeye 90° den daha küçük açıyla sıralanabilirler. Hidrokarbon ucu kristal ile temasında yüklenirken, sülfat ucu ionik solusyon tarafından hidratlanır. Kristallerin yüklü tabaka ile kuşatılması onların sulu fazda ıslatılmalarını sağlar. Elektrolit veya sürfaktant çok düşük ise, kristaller sulu fazda tamamen ıslatılmazlar. Sürfaktant konsantrasyonu çok düşük ise sürfaktant molekülleri kristalleri kaplamak için etkisizdir. Elektrolit konsantrasyonu çok düşük ise, sürfaktant molekülleri kristal üzerine düzenli sıralanamaz.

TABLO: 5.3. Kristalize Yağa İlave Edilen Deterjançözeltisininİçerdiği Elektrolitin Çeşitli Konsantrasyonlarda Olein Verimine Etkisi.

ELEKTROLİT KONSANTRASYONU	% olein	% stearin	İyod indeksi			Asid indeksi			Serbest Yağ Asidi,%	
			olein	stearin		olein	stearin		olein	stearin
% 1 Sodyum Sitrat	60.24	38.76	34.4	24.7		5.5	4.3		2.76	2.17
% 2 " "	72.26	26.94	35.1	15.8		5.5	2.3		2.75	1.17
% 3 " "	77.48	22.02	35.0	12.3		5.9	2.3		2.95	1.14
% 4 " "	84.27	15.13	35.2	9.61		5.4	2.1		2.72	1.08
% 5 " "	87.53	12.12	34.3	8.3		5.4	2.6		2.74	1.29
% 6 " "	85.02	14.53	34.0	7.9		5.7	2.3		2.69	1.14
% 7 " "	88.22	10.22	35.0	6.8		5.6	1.5		2.80	0.74
% 8 " "	86.73	11.18	32.0	12.3		1.4	1.1		0.71	0.53
% 9 " "	85.70	12.31	32.4	8.4		1.4	0.7		0.69	0.38
% 10 " "	86.64	11.29	32.2	15.4		1.4	0.9		0.72	0.47



ŞEKİL: 5.5. Çeşitli Elektrolit Konsantrasyonlarının Olein Verimine Etkisi.

5.8. Çözelti /Yağ Oranının Olein Verimine Etkisi

Değişik çözelti /yağ oranları kullanılarak, olein verimi üzerindeki etkisinin saptanmasına çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar tablo 5.4 ve şekil 5.6.'da gösterilmiştir.

Deneyler aşağıdaki şartları kapsamıştır.

SDS konsantrasyonu (ağ.) = %0.6

Elektrolit Konsantrasyonu(ağ.) = %5

Kristalizasyon sıcaklığı = 46°C

Santrifüj devir sayısı = 4000 devir/ dak.

Santrifüj süresi = 20 dak.

2. nolu yağ numunesi kullanılmıştır.

Deneylerin Değerlendirilmesi

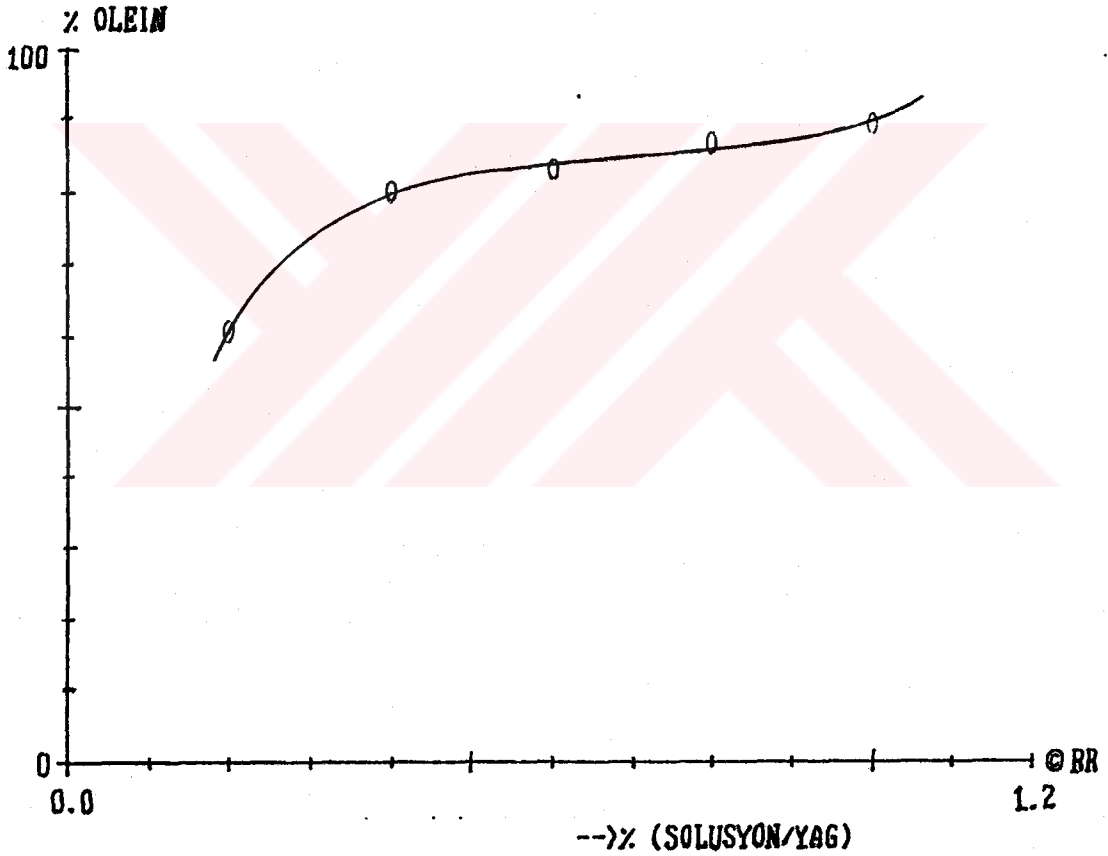
Deneysel verilerden, kullanılan deterjan çözeltisi oranının artmasının olein verimi üzerinde büyük etkilerinin olduğu anlaşılmıştır. 0.2 gibi düşük çözelti oranında, olein verimi de düşüktür. Bu oranda yapılan çalışmada, çözeltinin kristalize yağa ilavesiyle dispersion oluşmamıştır. Su ve yağ ayrı fazlar halinde daha santrifüj yapılmadan ayrılmıştır. Santrifüjden sonra da su-yağ sınır yüzeyinde ince tabaka halinde kristal oluşmuş, kristallerin çoğu gözle görülür şekilde olein fazında asılı kalmıştır. 1 oranındaki deterjan çözeltisine kadar olein veriminde artma olmasına rağmen en iyi sonuç 0.8 oranında kullanılan deterjan çözeltisinde alınmıştır. 1.2 ve 1.4 oranında kullanılan deterjan çözelti lerinde fazların ayrımı olmamıştır. Yalnızca su ile yağ arasındaki sınır yüzeyde çok ince kristal tabakası olmasına rağmen bunu ayırmak mümkün olmamıştır.

Asid indeksi ve serbest yağ asidleri içeriği aynı şekilde olein fazı için fazla değişiklik göstermemiştir. Stearin fazının ise içerdiği olein miktarına göre asid indeksi ve serbest yağ asidleri içeriği değişmiştir.

TABLO: 5.4. Değişik Oranlarda Kullanılan Çözeltili / Yağ Oranının Olein Verimine Etkisi.

SOLÜSYON/YAĞ ORANI	% olein	% stearin	İyod indeksi		Asid indeksi		Serbest Yağ Asidi, %	
			olein	stearin	olein	stearin	olein	stearin
0.2	60.52	36.28	31.5	20.5	1.4	1.2	0.69	0.59
0.4	79.98	18.95	33.1	10.6	1.5	0.9	0.75	0.47
0.6	83.07	16.03	32.5	12.3	1.4	0.8	0.71	0.40
0.8	87.75	11.08	32.06	8.2	1.4	0.8	0.71	0.41
1	89.13	9.83	32.2	18.2	1.4	1.1	0.71	0.56

Gözlemlere göre, en iyi ayırma 0.8 oranında kullanılan deterjan çözeltisi oranında elde edilmiştir. Bu oranda olein verimi hem yüksek, hem de stearin fazı daha saftır. 1 deterjan çözeltisi oranında elde edilen olein verimi yüksek olmasına rağmen iyi bir ayırımla stearin fazının elde edilememesi nedeniyle iyod indeksi değeri yüksek çıkmıştır. Bu nedenle 0.8 deterjan çözeltisi oranı iç yağının sulu deterjan fraksinasyonu için uygun gözükmetedir.



ŞEKİL: 5.6. Çeşitli Deterjan Çözeltisinin Yağa Göre Oranlarının Olein Verimi Üzerine Etkisi.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR

1)- Yağda 46°C de kristallenme başlar ve nükleasyon devam ederek kristallenme tamamlanır. 18 saat kristalizasyon zamanında kalması için sıcaklık 49°C ye getirilir. Daha düşük sıcaklıklarda yağ katılaşmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Bu yüzden bu sıcaklıklar yağın kısmi kristalizasyonu için uygundur.

2)- Yağın 2 saat içinde kristallendirilmesi, fraksiyasyonun başarılı bir şekilde yürütülmesinde önemli faktörlerden biridir. Hızlı kristallendirme muhtemelen küçük kristallerin oluşumuna neden olur. Bu nedenle, olein ürünü azalır. Yavaş soğutma dayanıklı kristallerin oluşumuna neden olur ve santrifüjle sıvı faz kolayca ayrılabilir.

3)- Kristalize yağa ilave edilen deterjan çözeltisinin içerdiği surfaktant konsantrasyonu için, maksimum olein ürünün elde edildiği % 0.6 SDS (ağ.) konsantrasyonu uygundur. Surfactant miktarının artması ile olein veriminde artma olur. Düşük konsantrasyonlarda surfaktantın kristalleri etkisiz ıslatması nedeniyle olein verimi düşüktür. % 0.6 SDS konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda emülsiyone olein oluşur. Aşırı surfaktant emülsiyone olein oluşumuna neden olur ve olein verimi düşer.

4)- Yağa ilave edilen deterjan çözeltisindeki elektrolit konsantrasyonunun % 5'e ulaşana kadar olein veriminde artma olduğu ve bu konsantrasyonun üzerinde olein veriminin değişmediği saptanmıştır. % 1'in altındaki konsantrasyonlarda ve elektrolit mevcudiyetinin olmadığı durumunda fazların ayrılmasının mümkün olmadığı gözlenmiştir. Elektrolit konsantrasyonu çok düşük olduğunda surfaktant molekülleri kristal üzerinde düzenli sıralanamadığından, surfaktantın etkisiz ıslatmasına neden olur.

5)- Yağın olein ve stearin fazlarına ayrılması için ilave edilen çözeltinin, yağa oranının 0.8 olması, tam bir dispersion oluşturur. Düşük oranlardaki çözelti ilavesi ile santrifüj adımıyla sonra fazların kesin ayrımı yapılamamıştır. Stearin kristalleri olein fazı içinde askıda kalmıştır. Çözelti arttıkça, olein veriminde artmıştır.

6)- Surfactant, elektrolit konsantrasyonlarının ve çözelti oranının fazların ayrılmasında büyük rol oynamaları nedeniyle, elde edilen olein ve stearin fazının saflığı bu faktörlere bağlıdır. Stearin fazının iyod sayısı, asid indeksi ve serbest yağ asidi olein damlacıkları içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Olein fazı ise genelde sabit iyod indeksine, asid indeksine ve serbest yağ asidi yüzdesine sahiptir.

7)- Bu deneylerde elde edilen bilgiler, iç yağının deterjan fraksiyasyonu için kurulacak endüstriyel prosesde operasyon şartlarının belirlenmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KESKİN, H., Besin Kimyası, Cilt I, 5. Baskı, İstanbul 1987.
- [2] MATTIL, K.F., NORRIS, F.A., ALEXANDER, S.S., Ed.by SWERN, D., "Bailey"s Industrial Oil and Fat Products", Third edition, New York, 1964.
- [3] KIRK, OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", Third Edition, Vol. 9, 1980.
- [4] Sektör Raporu, Bitkisel Yağlar ve Margarin, Mart, 1988.
- [5] J.AM. OIL, CHEMISTS' SOC. 63, 946, 1986.
- [6] KIRK, OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology" Second Edition, Vol.8, 1965.
- [7] MAEKER, G., J.AM, OIL CHEMISTS' SOC. 56, 726, 1979.
- [8] EDMONDSON, L.F., VONCOSCIÉ, R.A., RAINEY, N.H., DOUGLAS F.W., and BITMAN, J., J.AM., CHEMISTS'SOC. 51,72, 1974.
- [9] FORMO , M.W., JUNGEMANN, E., NORRIS, F.A., SONNTAP, N.O.V., Ed. by SWERN D., "Bailey"s Industrial Oil and Fat Products", Vol.I, Fourth Edition, New York, 1979.
- [10] MC GINNIS, G.W. and DUGAN, L.R., J.AM.OIL, CHEMISTS' SOC., 42, 305, 1965.
- [11] SREENIVASON, R., J.AM.OIL, CHEMISTS'SOC., 45, 259, 1968.
- [12] KIRK, OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol, 13, Second Edition, 1965.
- [13] The Chemistry and Technology of Food and Food Products Edited by JACOBS, MORRIS B., Second Edition, Vol. III, 1951.
- [14] HASTERT, R.C., J.AM.OIL CHEMISTS'SOC., 56, 732, 1979.

- [15] KINGS, F.R., J.AM.OIL CHEMISTS' SOC. 62,815, 1985.
- [16] MAEKER, G., J. AM,OIL, CHEMISTS' SOC, 62,800,1985.
- [17] Yearbook of Industrial Statistics 1979, Vol.II,
Commodity Production, Data(1970-1979).
USA, pp 111-112, 1981.
- [18] Industrial Statistics Yearbook 1985, Vol.II, Commo-
dity Production Statistics (1976-1985)
USA, pp.153-154,1987.
- [19] KREVLIN, K.P.,J.AM.OIL CHEMISTS' SOC. 53,393,1976.
- [20] CHRYSAM, M. M.,ERICSON, D.R., JACKSON, H.W.,CEO,D.A.
GARY, R.L.,SCEETER,R.T.,THOMAS III,A.E.,
Ed.by APPLEWHITE, T.H., "Bailey's Indust-
rial Oil and Fat Products", Vol.3, New
York, 1985.
- [21] Published by Alfa-Laval, division Food Technology
Departman Fats and Oil, Lipofrac Process,
"Fractionation of Fatty Oils and Fatty
Acids".
- [22] JEWELL, G.G. and MEARA, M.L.,J.AM.OIL CHEMISTS', SOC.
47, 535, 1970.
- [23] BAILEY, A.E., "Melting and Solidification of Fats",
New York, 1950,
- [24] HAMILTON, R.J. and BHATI, B., Fats and Oils;Chemistry
and Technology, Applied Science Publis-
hers, London, 1980.
- [25] GLASSNER, D.A., GRULKE, E.A. and GRAY J.J.AM.OIL
CHEMISTS' SOC, 61, 1919, 1984.
- [26] STEIN, W., J.AM, OIL, CHEMISTS' SOC, 45, 171,1968.
- [27] BUSSEY, D.M.,RYAN, T.C., GRAY, J.I. and ZABIK, M.E.,
J. FOOD, SCIENCE, 46, 526, 1981.
- [28] BRENNAN, J.G., BUTTERS, J.R., COWEL N.D.,LILLY, A.E.
V., "Food Engineering Operations",
Second Edition, London, 1981.
- [29] SCHOTT, H., in Detergency, Part I, Ed. by CUTTER, W.
G. and DAVIS, R.C., New York, 1972.

- [30] POOT, C., DIJKHOORN, W., HAIGHTON, A.J. and VERBURG, C.C., J.AM.OIL CHEMISTS' SOC, 52,69, 1970.
- [31] GLASSNER, D.A., GRULKE, E.A., J.AM.OIL, CHEMISTS'SOC. 63, 1066, 1986.
- [32] REK, J.H.M. and APPEL, A.C.M., J.AM.OIL.CHEMISTS'SOC. 56, 861, 1979.
- [33] TAYLOR, H.H., LUDDY, F.E., HAMPSON, J.W. and ROTHBART, H.L., J.AM.OIL CHEMISTS'SOC. 53,491, 1976.
- [34] ZILCH, K.T., J.AM.OIL CHEMISTS'SOC, 56,739 A, 1979.
- [35] ALLEN, R.R., FORMO, M.W., KRISHNAMURTHY, R.G., DERMOTT G.N., NORRIS, F.A., SONNTAG, N.O.V., "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", Vol. 2, Ed.by SWERND., Fourth Edition, New YORK, 1982.
- [36] SONNTAG, N.O.V., J.AM.OIL CHEMISTS'SOC, 56,861A, 1979.
- [37] AYÇA, E., Analitik Kimya, II.Baskı, İstanbul, 1983.

SULU DETERJAN FRAKSİNASYON PROSESİNİN HAYVANSAL

İÇ YAĞLARINA UYGULANMASI

Döne SENTÜRK.

Anahtar Kelimeler: iç Yağı, Deterjan Çözeltisi, Surfaktant Elektrolit

Özet: Ticari olarak kullanılan üç tip yağ fraksiyasyon işlemi mevcuttur. Bunlar kuru, çözücü ve deterjan prosesleridir. Bu çalışmada iç yağının deterjan fraksiyasyonu çalışılmıştır. Deterjan fraksiyasyonunda surfaktant ve elektrolit içeren sulu çözeltinin kısmen kristalize yağa ilavesi ile kristaller sulu çözeltide ısıtılır katı - sıvı yağ ayrımı yapılır. Deneylerde surfaktant, elektrolit ve deterjan çözeltisinin iç yağına çeşitli oranlarda ilavesi ile olein verimine etkileri saptanmıştır. Fraksiyonel kristalizasyon çeşitli işlemler için daha uygun katı ve sıvı yağlar elde etmekte kullanılır.

THE APPLICATION OF AQUEOUS DETERGENT FRACTIONATION

PROCESS TO TALLOW

Döne SENTÜRK

Keywords: Tallow, Detergent Solution, Surfactant Electrolyte

Abstract: Three fat fractionation processes have commercialized: Dry, solvent and detergent. In this study, the detergent fractionation of tallow have been studied. In detergent fractionation, the liquid separation accomplished by adding an aqueous solution, containing a surfactant and electrolyte to a partially crystallized oil which wets the crystals into the aqueous solution. Experiments were performed to determine the effects on the olein yield using various rations of surfactant, electrolyte and detergent solution to tallow. Fractional crystallization is used to obtain fats or oils better suited for various applications.

T. C.

Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Çankırı'da doğdu. İlk öğretimini İstanbul'da Yavuz Selim İlkokul'unda, Orta öğretimini Fatih Kız Lisesi'nde tamamladı. 1982 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi. 1986 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1988 yılında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

