

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJENE RBD PKS YAĞLARININ
AĞARTILMASI İŞLEMİNDE
PARAMETRE VE DEĞİŞKENLERİN
İNCELENMESİ

Serkan KIYAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

HİDROJENE RBD PKS YAĞLARININ
AĞARTILMASI İŞLEMİNDE
PARAMETRE VE DEĞİŞKENLERİN
İNCELENMESİ

Serkan KIYAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.07.2011 tarih ve 2011/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30.06.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serkan KIYAK'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER

ÜYE

:Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Tunahan ÇAKIR

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: HİDROJENE RBD PKS YAĞLARININ AĞARTILMASI İŞLEMİNDE PARAMETRE VE DEĞİŞKENLERİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: SERKAN KIYAK

Hidrojene rbd PKS (nötralize edilmiş-ağartılmış-deodorize edilmiş palm çekirdeği stearin) yağlarının hem depolama ve taşınım esnasında kazanmış olduğu safsızlıkların giderilmesi, hem de hidrojene edilmesi sonucu yağda kaçak halde bulunan nikel katalist varlığının ulusal standartlar içerisinde belirlenen spek aralıklarında sağlanabilmesi için ağartma işlemi yapılır. İstenmeyen pigmentler ve katalistler, ağartma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ile adsorblanarak filtrasyonla yağdan uzaklaştırılırlar. Ağartma işleminde kalite parametreleri olarak renk, asit, sabun ve nikel varlığı belirlenir. Kalite değer aralıkları temel alınarak hidrojene rbd PKS yağlarının ağartılması işleminde optimum toprak miktarı, sıcaklık ve zamanın tespit edilmesi bu çalışmanın amacıdır. Uygulanan ağartma işlemleri için güvenli çalışma talimatı, belirlenen proses şartları ile 15 tonluk ağartma tankında, 100 rpm karıştırıcı motor hızında, yaklaşık 120-150 mbar vakum altında ve 25 dakikalık ağartma süresinde standart hale getirilmiştir. Sıcaklık (85-90-95 °C) ve toprak miktarında (30-40-50 kg) değişimler gözönüne alınarak kalite parametreleri incelendiğinde, optimum ağartma sıcaklığının (95 °C) ve toprak miktarının (30 kg), kaçak halde bulunan nikel katalist varlığını (0.09 ppm) kalite standartları içerisinde belirlenen asgari düzeye indirdiği, bununla birlikte ağartma sonrası süreçler (interesterifikasyon, harmanlama, deodorizasyon) için proses maliyetini en aza düşürecek şekilde serbest yağ asitlerini, renk ve sabun miktarlarını sırasıyla, 0.1 (% ffa), 0.8 (kırmızı), 0 (% sabun) değerlerine getirdiği proses çalışmalarımızda neticelendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: palm çekirdeği stearin, Tonsil optimum 210 FF, ağartma

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: TO INVESTIGATE THE VARIABLES AND PARAMETERS OF HYDROGENATED RBD PALM KERNEL STEARIN OIL IN THE POST BLEACHING PROCESS

AUTHOR: SERKAN KIYAK

A post bleaching process is used both for removing impurities which are enhanced when hydrogenated rbd palm kernel stearin oil is stored and transported and for keeping the presence of nickel catalysis in oil, which resulted from hydrogenation, in a range of scala which is evaluated in national standardization. In a post bleaching process, undesired pigments and catalysis are removed from oils by absorption using acid activated bleaching earth via filtration. The amount of color, acid, soap and presence of nickel as quality parameters in the post bleaching process are investigated. Based upon the range of scala of quality, this thesis's aim is to point out the optimum amount of bleaching earth, temperature and reaction time in the process which is bleached for hydrogenated rbd palm kernel stearin oil. The bleaching process was carried out in bleaching tank roughly 15 ton, range of mixing 100 rpm, pressure 120-150 mbar. The optimum amount of bleaching earth, temperature and reaction time was implemented 30 kg, 95 °C, 25 minutes respectively by considering the national standardization for edible oil and fats. Consequently, the quality parameters, which are free faty acid, colour and amount of soap and nickel, were investigated 0.1 (% ffa), 0.8 (red), 0 and 0.09 ppm respectively.

Key words: palm kernel stearin, Tonsil Optimum 210 FF, bleaching

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans araştırma projesi süresince yanımda olan ve desteğini esirgemeyen ÜLKER Besler Gıda ve Kimya San. ve Tic. A.Ş. Rafineri ve Modifikasyon Fabrikaları, Ağartma I Ünitesi çalışanlarına, üretim ve vardiya mühendisleri arkadaşlarıma, işletmede çalışma imkanı sağlayan değerli yöneticim Dr. Müjde OLÇAY'a ve danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER'e teşekkürü borç bilir, saygılarımı sunarım.

Son olarak sabırla beni bugünlere yetiştiren ve her zaman yanımda olan aileme sevgilerimi ve şükranlarımı sunarım.

Eylül 2011

Serkan KIYAK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Çikolata Üretiminde Kakao Yağlarının Kullanımı	1
1.2. Kakao Yağı Alternatifi (CBA) Yağları	3
1.2.1. Kakao Yağı Muadili (CBE)	4
1.2.2. Kakao Yağı Yerini Tutan (CBR)	4
1.2.3. Kakao Yağı Yerine Geçen (CBS)	4
1.2.4. CBA Yağlarından Beklenen Önemli Özellikler	5
1.3. Palm Çekirdeği Yağları ve Fraksiyonları	6
1.4. Bitkisel Yağların Hidrojenasyonu	8
1.5. Bitkisel Yağların Ağartılması	10
1.5.1. Ağartma İşleminde Yağın Kimyasal Özelliklerinde Değişmeler	12
1.5.2. Ağartma İşleminin Parametreleri	13
1.5.2.1. Ağartma Sistemleri	14
1.5.2.2. Ağartma Toprağı ve Miktarı	15
1.5.2.3. Ağartma Sıcaklığı	18
1.5.2.4. Ağartma Zamanı	19
1.5.2.5. Toprak Nemi	20
1.5.2.6. Filtrasyon	20

2. GİRİŞ	21
2.1. Hipotez	23
2.2. Amaç	23
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Kullanılan Materyaller ve Analizleri	24
3.1.1. Serbest Yağ Asidi (% ffa) Tayini ve Asit Sayısı	24
3.1.2. Renk Tayini	26
3.1.3. Sabun Tayini	26
3.1.4. Nikel Tayini	28
3.1.5. Tonsil Optimum 210 FF	29
3.2. Metot	30
3.2.1. Ağartma Tankının Doldurulması	30
3.2.2. Vakum Tutma	30
3.2.3. Ağartma Sıcaklığı	31
3.2.4. Ağartma Toprağının Eklenmesi	31
3.2.5. Ağartma Süresi	31
3.2.6. Filtrasyon ve Analiz İçin Numune Alımı	32
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	33
4.1. Ağartma İşlemi Öncesi Değerlendirme	33
4.2. Ağartma İşlemi Sonrası Değerlendirme	34
4.2.1. Ağartma İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi	36
4.2.2. Ağartma İşlemine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	36
4.2.3. Ağartma İşlemine Toprak Miktarının Etkisi	39
4.3. Genel Değerlendirme	40
4.3.1. Gelecek Çalışmalar	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
kg	Kilogram
l	Litre
mbar	Milibar
m ²	Metrekare
pH	Asitlik
ppm	Milyonda bir birim
μ	Mikron
%	Yüzde
<	Küçük
>	Büyük
°C	Santigrad derece

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CB	Kakao Yağı (cocoa butter)
CBA	Kakao Yağı Alternatifi (cocoa butter alterative)
CBE	Kakao Yağı Muadili (cocoa butter equivalent)
CBR	Kakao Yağı Yerini Tutan (cocoa butter replacer)
CBS	Kakao Yağı Yerine Geçen (cocoa butter substitute)
Po	Palm Yağı
PO	Palm Olein Yağı
PS	Palm Stearin Yağı
PKo	Palm Çekirdeği Yağı
PKO	Palm Çekirdeği Olein Yağı
PKS	Palm Çekirdeği Stearin Yağı
RBD	Nötralize edilmiş-ağartılmış-deodorize edilmiş
RBD PKS	Nötralize edilmiş-ağartılmış-deodorize edilmiş palm çekirdeği stearin yağı (refined-bleached-deodorized palm kernel stearin)
Hidr. RBD PKS	Nötralize edilmiş-ağartılmış-deodorize edilmiş palm çekirdeği stearin yağının hidrojene edilmiş hali
MPOB	Malezyalı Palm Oil Birliği
AOCS	Amerikan Yağ Kimyacıları Birliği
PORAM	Malezyalı Palm Yağı Rafinerileri Derneği
SFS	Katı Yağ Miktarı
FFA	Serbest Yağ Asitleri
PV	Peroksit Değeri
AnV	Anisidin Değeri
IV	İyot Değeri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Çikolatalı Ürünler İçeriği	1
1.2. Palm Meyvesi ve Kısımları	6
1.3. Besler Hidrojenasyon Prosesi	9
3.1. Kesikli Ağartma Prosesi	30
4.1. Hidrojene Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Renk Değişiminin İncelenmesi	37
4.2. Hidrojene Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Asit Değişiminin İncelenmesi	38
4.3. Hidrojene Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Nikel Miktarı Değişiminin İncelenmesi	39

TABLolar DİZİNİ

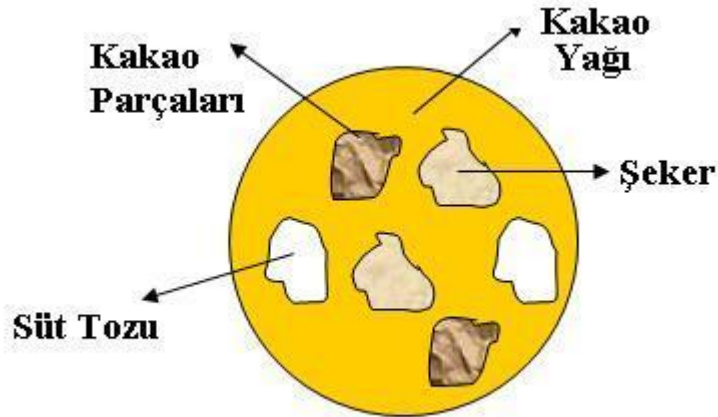
<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünyada Bitkisel Yağ Üretim Miktarı	6
1.2. Palm Çekirdeği ve Fraksiyonlarının Bilinen Özellikleri	7
1.3. Fraksiyon İşlemi İle Palm Çekirdeği Stearin Yağının Bilinen Özellikleri	8
3.1. Tonsil Optimum 210 FF Özellikleri	29
4.1. Rbd PKS Yağının Hidrojenasyon İşleminde Proses ve Kalite Analiz Değerleri	33
4.2. Rbd PKS Yağının Ağartma İşlemi Sonrasında Proses ve Kalite Analiz Değerleri	34

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Çikolata Üretiminde Kakao Yağlarının Kullanımı

Çikolata, kakao ürünleri ile şeker ve/veya tatlandırıcı; gerektiğinde süt yağı dışındaki hayvansal yağlar hariç olmak üzere diğer gıda bileşenleri ile süt ve/veya süt ürünleri ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde izin verilen katkı ve/veya aroma maddelerinin ilavesi ile tekniğine uygun şekilde hazırlanan ürünü ifade eder [Türk Gıda Mevzuatı, 23/2003].

Kakao yağ fazının içinde şeker, kakao parçaları ve süt partikülleri homojen olarak dağılmışlardır (Şekil 1.1). Çikolatalı ürünlerin lezzet, erime ve kristalizasyon gibi özellikleri kakao yağ fazının özelliklerine bağlıdır.



Şekil 1.1. Çikolatalı Ürünlerin İçeriği

Kakao yağının görevi, içindeki partikülleri bir arada tutmak olduğu gibi ürünün tüketilmeden önceki lezzet ve rengi gibi faktörleri yerine getirmektir. Kakao yağ fazı sert olmalı ve ortam sıcaklığında dokunulduğunda mumsu ve yapışkan değil kuru olmalıdır. Aynı zamanda yenildiğinde vücut sıcaklığında veya yakınında çabucak ve tamamen erimelidir [Lees ve ark., 1973].

Çikolatanın kendine özgü lezzeti % 50-55 oranında kakao yağından kaynaklanır. Bunun yanında kullanılan kakao, süt, şeker, vanilya ve çeşni verici maddeler de lezzete katkıda bulunurlar.

Çikolata üretim aşamaları basitçe aşağıda belirtilen adımlar uygulanarak gerçekleştirilmektedir.

Karıştırma: İşlem tartılan bileşenlerin karıştırılmasıyla başlar.

Ön öğütme: İki silindirde şeker kristalleri, kakao likörü ve süt tozundaki katı partiküllerin boyutu yaklaşık 200-250 mikron boyutuna düşürülür.

Öğütme: Karışım beşli silindirde silindirlerin arasındaki hız, sıcaklık ve basınç farkının etkisiyle yaklaşık 18-20 mikron boyutuna inceltir.

Konçlama: Yüksek sıcaklıkta şiddetli karıştırma, dövme (shear) anlamına gelmektedir. Bu aşamada istenilen inceliğe kavuşmuş çikolata karışımı karıştırılır, dövülür ve havalandırılır. Konçlama işlemi bitmiş olan homojen yapıdaki sıvı çikolata dinlendirilmek ve depolanmak üzere 45 °C sıcaklıktaki tanklara sevk edilir.

Kalıplama: Depozitörlerden yaklaşık 32 °C' de gelen sıvı çikolata 27-28 °C' ye ısıtılmış temiz ve kuru çeşitli büyüklük ve şekillerdeki kalıplara özel başlıklar ile boşaltılır. Sıvı çikolatanın kalıplara tam olarak yerleşmesi için vibrasyon işlemi uygulanır. Temperleme (ön kristalleşme) gerektirmeyen CB (kakao yağı) alternatifleri için; yağın sıcaklığı erime noktasının yaklaşık 5 °C üzerinde olmalıdır.

Soğutma: Kalıba dökülen çikolata soğutma tüneline girer. 14–18 °C' de 5-6 dakikada katılaşarak kalıbın şeklini almış olarak tünelden çıkar. Tünelde soğutma işlemi hava sirkülasyonu ile yapılır.

Ambalajlama: Çikolataların nakliyesi ve depolanması 18±2 °C aralığında ve %65'ten daha düşük bağıl nemde olmaktadır. Bu koşullar sağlanmazsa çikolata yüzeyinde çiçeklenmeler meydana gelir. [Cook ve ark., 1982].

CBE (kakao yağı muadili) yağları için; 18± 2 °C

CBR (kakao yağı yerini tutan) yağları için; 18± 2 °C

CBS (kakao yağı yerine geçen) yağları için; 21 °C

1.2. Kakao Yağı Alternatifi (CBA) Yağları

İki tip çikolatalı ürün vardır. Bunlar hakiki ve taklit çikolatalardır. Hakiki çikolatalı ürünlerde yağ fazı sadece iki komponentten oluşur. Bunlar kakao yağı ve süt yağıdır. Taklit çikolatalı ürünlerde ise yağ fazının büyük bir bölümünü kakao yağının özelliklerine benzer yağlar oluştururlar.

Gerek hakiki gerekse taklit çikolatada yağın yerini kısmen veya tamamen alan yağlara CBA (kakao yağı alternatifleri) denmektedir.

Ürünleri geliştirirken veya uyarlarken kakao yağı alternatifleri kullanmanın nedeni ürün kalitesini azamileştirme veya masrafları asgarileştirme isteği ile üretim sürecindeki değişiklikler yoluyla yeni iş değeri oluşturmak arasında değişebilir [Leisner ve ark., 1991].

Kakao yağının çok özel olan özelliklerine rağmen CBA yağlarının geliştirilmesinin ve kullanılmasının nedenlerini şöyle sıralayabiliriz:

- ✓ Çok iyi parlaklık ve parlaklığın uzun süre korunması
- ✓ Kırılabilirlik ve sertliğin çok iyi olması
- ✓ Çok iyi yeme özelliğine sahip olması
- ✓ Ağızda çabuk ve net erime ile serinlik hissi vermesi
- ✓ El izine dayanıklı olması ve dokunulduğunda elde erimemesi

Bunun yanında, CBA yağlarının üretime getirdiği bazı zorluklar da bulunmaktadır.

- ✓ Tabii bir kaynak olduğundan fiziksel özelliklerinde her zaman dalgalanmaların olması
- ✓ Sıcak iklimlerde katkı maddesi ilave edilmeden kullanılmaması
- ✓ Sıcaklık değişimlerinde parlaklığın kaybolması ve çiçeklenmenin oluşması
- ✓ Bazı ürünlerde limitli kullanılabilmesi
- ✓ Pahalı olması ve fiyatının her zaman dalgalanması

Bu yağları, yağ kaynaklarının dominant özelliğine göre sınıflamak en anlaşılırı ve basitidir. Bu sınıflamaya göre CBE, CBR ve CBS olmak üzere 3 ana grup vardır.

1.2.1. Kakao Yağı Muadili (CBE)

Bu yağlar simetrik trigliserid yapısınca zengin olan yağlardan veya fraksiyonlarından üretilir. Fiziksel özellikleri kakao yağıyla kıyaslanabilir, dolayısıyla tamamen uyumludur. Diğer hammaddelerin tatlarını ortaya çıkartır. Avrupa Birliği'ndeki % 5 kuralına göre çikolataya eşdeğer olarak kabul edilir. İşleme gereksinimleri kakao yağı bazlı ürünlere benzer, tavlama gereklidir. Yağ kusmasına dayanıklıdır. Laurik yağ asitleri içeriği yoktur. Hidrojenlenmemiş ve trans yağları içermez.

Yağ kusması: Yüksek çevre ısısının ve yağ kristallerinin içten çikolata kabuğuna geçmesiyle meydana gelen, çikolata yüzeyinde beyaz kristaller olarak görülen bir olgudur. [Croklaan, 2007].

1.2.2. Kakao Yağı Yerini Tutan (CBR)

Kakao yağıyla az uygunluğu vardır, toplam yağ fazında en fazla % 20'dir. Genelde pamuk, soya, yarfıstığı gibi yağlardan formüle edilmişlerdir. Laurik yağ asitleri içeriği yoktur. Yağ asitleri kompozisyonundan dolayı yeterli sertliğe sahip değildir ve genelde bar çikolata yapımında kullanılmazlar ancak çikolatalı dolgular için uygundur. Değişik ürünlerde kullanılabilen kaplama yağıdır. Yağ kusmasına dayanıklıdır. Temperleme (ön kristalleşme) gerektirmez. Genellikle trans yağ içerir, bunlar bazen yüksek seviyede bile olabilir. Bisküvi kaplama, gofret, bisküvi, mısır gevreği (müsli) barlar da çikolata ve kaplama amaçlı kullanılabilir.

Laurik ve Non-laurik yağlar: Şekerleme ve çikolata sanayine yönelik yağlar laurik ve non-laurik tip olarak ayırt edilirler. Laurik yağlar, hindistan cevizi ve palm çekirdeği gibi kaynaklardan elde edilmiş olup, bileşimleri diğer bitkisel kaynakların (pamuk, soya, ayçiçeği) farklı yağ asitleri kompozisyonlarına sahip olmasından ötürü kakao yağı alternatifi olarak kullanımında üstün özellik sağlamaktadır [Croklaan, 2007].

1.2.3. Kakao Yağı Yerine Geçen (CBS)

Kakao yağıyla uygunluğu düşüktür, toplam yağ bazında en fazla % 5'dir. Laurik yağ bazlıdır. CBS'lerin ham maddesi koko ve palm çekirdeği yağlarıdır. Mükemmel serinlik tadıyla ve temiz erimesiyle birinci sınıf yeme özelliklerine sahiptir. Temperleme gerektirmez ve yüksek kristalleşme hızı vardır. Farklı işlemler

için uygundur. Isı dayanaklılığı çok iyidir. Şekerlemeler, çikolatalar ve unlu mamullerde çikolata ve kaplama amaçlı kullanılabilir [Croklaan, 2007].

1.2.4. CBA Yağlarından Beklenen Önemli Özellikler

Kakao yağından daha ucuz olmalıdır.

CB yağı pahalı bir yağ olduğundan CBA'nın kullanılmasının birinci amacı maliyeti düşürmektir.

Beklenen görevi yapmalıdır.

Eğer CBA, CBE olarak geliştirilmiş ise formülasyonda hedeflendiği kadar kakao yağının yerine ürünün kalitesinde bir değişikliğe neden olmadan kullanılabilir. Diğer taraftan eğer CBA, CBS olarak formüle edilmiş ise damak lezzeti erime profili gibi beklenen özellikleri taşımalıdır.

Kanuni standartlara uymalıdır.

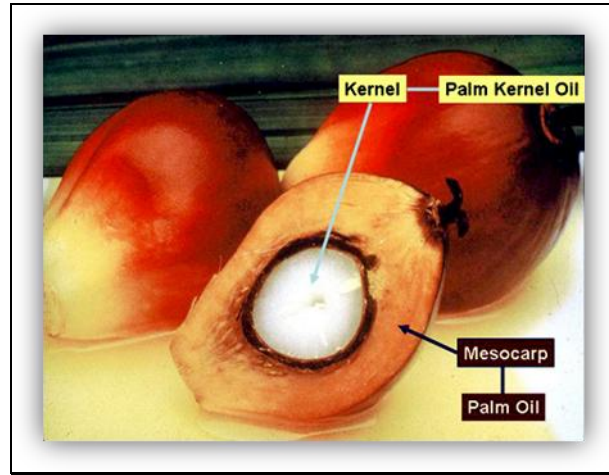
Avrupa Birliği'ndeki çikolata mevzuatları 2000/36 no. AB Direktifi, çikolata ve bununla ilgili ürünlerde bitkisel yağ kullanımı ve etiketlenmesini düzenler. Çikolata adlı ürünlerde sadece sınırlı hammaddeden edinilen yağlar kullanılabilir, bu yağlar kakao yağıyla uygun olmalı ve enzimatik işlemlerle modifiye edilmemiş olmalıdır. Kullanılacak bu yağların azami miktarı (tarife göre hesaplanan) % 5 olup, bitkisel yağ olarak bildirilecektir. Uygulama CBR yağları ile CBS yağları arasında seçim yapmayı gerektirir. CBR ve CBS yağlarının her birinin kendine özgü kaliteleri ve işleme özellikleri vardır. Doğru yağı seçmek gereksinimlerimize ve üretim ortamına bağlıdır.

Kolay ve her zaman bulunabilir hammaddeden üretilmelidir.

CBA kullanımının giderek arttığı dikkate alındığında, formülasyonda bu isteğe yeterli gelebilecek özel hammaddeler kullanılmalıdır, ilaveten bu maddeler kolaylıkla işlenebilir [Croklaan, 2007].

1.3. PALM ÇEKİRDEĞİ YAĞLARI VE FRAKSİYONLARI

Palm meyvesinden iki ayrı yağ türü elde edilmektedir: Bunlar palm yağı (Po) ve palm çekirdeği yağıdır (PKo). Her ikisi de yenilebilir yağlardır, fakat çok farklı kimyasal bileşim, fiziksel özellikler ve uygulamalara sahiptir. Her bir palm meyvesinden, yaklaşık % 90 palm yağı ve % 10 palm çekirdeği yağı elde edilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Palm Meyvesi ve Kısımları [MPOC, 2011]

Palm çekirdeği yağı, palm meyvesinin öğütülmesi ile elde edilen önemli bir yan üründür. Dünyada bu yağların üretimi son 20 yıldır kararlı bir şekilde artmaktadır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Dünyada Bitkisel Yağ Üretim Miktarı [MPOB, 2009].

Dünyada Bitkisel Yağ Üretim Miktarı (*1000 ton)								
Yağ Cinsi	1990	2000	2003	2004	2005	2006	2007	2010*
Toplam Bitkisel Yağ	59868	92438	102977	109022	117366	125985	129374	141523
Palm Yağı	11019	21876	28111	30909	33326	36203	38309	45984
Soya Yağı	16135	25531	31288	30317	33287	34364	37481	38558
Kanola Yağı	8175	14471	12660	14904	16027	16939	18521	19916
Ayçiçek Yağı	7818	9745	8962	9402	9681	9956	10997	10832
Palm Çekirdeği Yağı	1462	2698	3339	3568	3906	4194	4458	5441

Palm çekirdeği yağı, palm yağı gibi aynı ağaçtan elde edilmiş olmasına rağmen, çok farklı özelliklere ve serbest yağ asidi kompozisyonuna sahiptir. Ham palm yağı kendisine farklı bir kırmızımsı renk veren karotenlerce zengindir, palmitik (C_{16:0}) ve oleik asitleri (C_{18:1}) yüksektir ve 33-39 °C arasında erime noktasına

sahiptir. Ham palm çekirdeği yağı sarımsıdır, neredeyse hiç karoten içermez. Bu yağ laurik ve mistirik asit değerine yüksek miktarda sahiptir ve kaprik (C_{10}), kaprilik (C_8), oleik asit ($C_{18,1}$) miktarlarına çok az sahiptir. 25-27 °C arasında keskin bir erime noktası vardır (Tablo 1.2).

Tablo 1.2. Palm Çekirdeği ve Fraksiyonlarının Bilinen Özellikleri [MPOB, 2009].

Palm Çekirdeği ve Fraksiyonlarının Bilinen Özellikleri		
Ürün	Özellikleri	
1. Ham Palm Çekirdeği Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 5
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	max. 19
2. Ham Palm Çekirdeği Olein Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 5
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	min. 21
3. Ham Palm Çekirdeği Stearin Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 5
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	max. 8
4. RBD (nötralize edilmiş-ağartılmış-deodorize edilmiş) Palm Çekirdeği Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 0.1
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	max. 16.2-19.2
	Renk (Lovibond Cihazı)	max. 1.5 kırmızı
5. RBD Palm Çekirdeği Olein Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 0.1
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	min. 21
	Renk (Lovibond Cihazı)	max. 1.5 kırmızı
6. RBD Palm Çekirdeği Stearin Yağı	Serbest Yağ Asitleri (Laurik asit cins.)	max. % 0.1
	İyot Sayısı (Wijs Metodu)	max. 19
	Renk (Lovibond Cihazı)	max. 1.5 kırmızı

Palm çekirdeği olein yağı (PKO), palm çekirdeği yağının fraksiyone edilmesi ile elde edilen sıvı kısımdır. Palm çekirdeği yağı 28–30 °C arasında erirken, palm çekirdeği olein kısmının erime sıcaklığı 25 °C civarındadır. Bu yağ hidrojene edilerek istenilen erime derecesine sahip endüstriyel ürünlerde kaplama yağı olarak kullanılabilir. Palm stearin yağı ile interesterifiye edildiğinde margarin yağlarında komponent olarak da kullanılabilir.

Palm çekirdeği stearin yağı (PKS), palm çekirdeği (PKo) yağının fraksiyone edilmesi ile elde edilen çok yüksek kaliteli bir üründür. Tablo 1.3. incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak katı yağ miktarının, yani erime profilinin, çok keskin bir

şekilde 35 °C de sifıra yakın, ürünün eriyik halde, olduğu görülmektedir. Dolayısıyla CA yağlarının geliştirilmesine ve kullanılmasını, ağızda çabuk ve net erime ile serinlik hissi vermesi ve diğer üstün özellikleri ile fayda sağlamaktadır. [Basiron ve ark., 2005].

Tablo 1.3. Fraksiyon İşlemi İle Palm Çekirdeği Stearin Yağının Bilinen Özellikleri

Fraksiyon İşlemi ile Palm Çekirdeği Stearin Yağının Bilinen Özellikleri						
Parametreler	Ham Palm Çekirdeği Stearin Yağı		RBD Palm Çekirdeği Stearin Yağı		RBD Hidrojene Palm Çekirdeği Stearin Yağı	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Erime (°C)	31,3-32,6	31,9	31,8-32,6	32,2	32,7-34,6	33,3
IV (Wijs)	5,8-8,1	6,9	6,0-7,7	6,8	0,1-0,3	0,2
FFA (% laurik asit)	0,35-1,12	0,79	0,02-0,2	0,08	0,03-0,15	0,11
Sıcaklık (°C)	% Katı yağ miktarı (SFC)		% Katı yağ miktarı (SFC)		% Katı yağ miktarı (SFC)	
5	91,3-93,9	92,9	91,6-93,9	92,9	95,6-95,8	95,7
10	89,3-92,8	91,5	90,2-93,2	91,9	95,5-95,7	95,5
15	88,7-91,0	89,6	88,1-91,6	89,9	95,2-95,3	95,2
20	78,0-86,5	83,2	79,8-84,2	82,6	93,1-94,6	94,2
25	60,7-73,0	67,2	64,5-70,9	67,9	85,1-89,6	86,4
30	24,7-43,2	33,9	30,2-38,4	34,9	40,3-48,3	43,9
35	eriyik		eriyik		0-5,4	1,6
40					0-1,2	0,3
45					eriyik	

1.4. Bitkisel Yağların Hidrojenasyonu

Yağ modifikasyonu teknikleri arasında yer alan hidrojenasyon, karbon zincirinde çift bağ bulunduran yağ asitlerini içeren bitkisel sıvı yağların belirli koşullar altında ve katalizör varlığında hidrojenle doyurularak katılaştırılması işlemidir.

Reaksiyon sırasında katalizör değişime uğramamakta, ancak yağda yapısal değişiklikler meydana gelmektedir. Yapısal değişiklikler sonucunda sıvı yağlar yarı katı ya da katı hale dönüşmekte, bu yağlar ise margarin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tepkimeler sırasında doymamış yağ asitlerinde pozisyonel ve geometrik izomerizasyonun meydana gelmesi, hidrojenasyon işleminin karmaşık bir tepkime olmasına neden olmaktadır. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörler; sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör tipi ve konsantrasyonu ile yağ tipidir. Ancak bu faktörlerin etkilerini birbirlerinden soyutlamak mümkün

Reaksiyon tamamlandığında hidrojene rbd PKS yağı soğutulmadan 1382B tankına indirilir. Ve buradan 1302 nötr yağ giriş tankındaki serpantinlerden geçerek, giren yağ bir ön ısıtma sağladığı gibi kendi de 120–130 °C civarında soğuyarak, dikey 4 grup içeren filtrelerden geçirilir. Böylece giren ve çıkan yağlarda ısıl kazanç sağlanarak hidrojene rbd PKS yağlarının post bleaching işlemi için yağın şartlandırılması da sağlanmış olunur [Demir, 2008].

1.5. Bitkisel Yağların Ağartılması

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri ve kendilerine özgü renk veren lipokromlardan kaynaklanmaktadır. Doğal renk maddelerinden bitkisel kaynaklı yağlarda en yaygın olarak bulunanları alfa ve beta karoten, ksantofil, klorofildir. Ancak uygun koşullarda depolanmayan düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında, oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşenleri de içermektedirler.

Yağdaki bu renk maddelerinin bir kısmı, asitler ile yapılan yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi sırasında yağdan alınmaktadır. Alkaliler ile yapılan asitlik giderme işlemi sırasında da fenolik maddeler (tokoferoller, gossipol, sesamol, okside hidroksilik yağ asitleri) sabun ile beraber yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ancak nötr yağda da renk açma işlemi ile yağdan alınması gereken önemli miktarda renk maddeleri bulunmaktadır.

Günümüzde yağların renklerinin açılmasında uygulanan en yaygın yöntem, yağdaki renk maddelerinin, kalan fosfolipidlerin, oksidasyon ürünlerinin, iz metallerin, sabun kalıntılarının adsorbantlarla tutulup, daha sonra adsorbantların filtrasyon ile yağdan uzaklaştırılmasıdır.

Adsorplanan madde ve adsorbant arasında gerçekleşen iki tip adsorbsiyon vardır; fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon geriye dönüşümlü adsorbsiyon olup molekül içi zayıf kuvvetlerin yönlendirdiği bir olaydır. Kimyasal adsorbsiyon ise geriye dönüşümsüz olduğu için adsorblanan maddenin yapısal değişikliğe uğramaksızın geri kazanılması mümkün olmamaktadır. Kimyasal adsorbsiyon, adsorblanan madde ile adsorbant arasındaki kimyasal tepkimeler sonucu oluşmaktadır. Adsorbsiyon olayının tipini ise sıcaklık ve fiziksel koşullar belirlemektedir [Gümüşkesen, 1999].

Uygun olmayan sıcaklık, nem ve oksijenli ortamda uzun süre depolanmış yağlı tohumlarda yanma ve bozulma oluşabildiğinden taze tohumlara oranla daha koyu renkli yağ verirler. Uzun süre depolanmış tohumlardan elde edilen yağın renginin ağartılması güçtür. Yağın koyu renkli olması yağ işleme sırasında tohumun yüksek veya uzun süre kavurma sıcaklığından da ileri gelir. Yağın oksidasyona uğraması ve kısmen renkli parçacıkların sıcak yağ tarafından yağlı tohumdan ve tohum kabuğundan ekstrakte edilmesi de koyu renkli yağ elde edilmesine sebep olur. Yağın koyu renkli olması, bir dereceye kadar da sabunlaşmayan maddelerin okside olması ile (gama tokoferol gibi) yağa kahverengi renge benzer bir renk vermesinden ileri gelebilir.

Bozuk renkler ile arzu edilmeyen tat ve koku arasında bir bağlantı olup, ağartma işlemi ürünün tat ve kokusunu da olumlu yönde geliştirir. Bazen yenilebilir katı ve sıvı yağlarda bulunan tabii renk maddelerini uzaklaştırmak için ağartma işlemi yapılabilir. Hindistan cevizi yağı, palm yağı ve hidrojene katı yağlar saf halde beyazdır. Bu nedenle beyaz renge ağartılırlar.

Ağartma işleminin diğer olumlu tarafları yağın renginin açılması yanında, yağda bulunan klorofil ve diğer pigmentlerin tutulması, nötralizasyon artığı sabunun tutulması, Fe, Cu, Pb, gibi ağır metal iyonlarının tutulması, okside yağ asitlerinin ve her türlü okside olmuş maddelerin tutularak peroksit değerinin düşürülmesi ve fosfatid ve diğer sterollerin yağdan uzaklaşmasıdır. Ağartma, yağların tat stabilitesini önemli derecede arttırıcı etkiye sahiptir. İstenen rengi bulmak ve tat stabilitesini sağlamak için yeterli miktarda ağartma toprağının kullanılması gereklidir.

Ağartma işlemi yapılırken aşağıda sıralanan 3 noktaya mutlaka dikkat edilmelidir:

1. Yağ, aktif toprakla karıştırılıp ısıtılmadan önce vakum yapılarak içerisinde bulunan hava dışarı atılmalıdır.

2. Aktif killer yağa katılırken yağda belirli oranda rutubetin bulunmasına dikkat edilmelidir.

Eskiden yağ tamamen kurutulduktan sonra aktif toprağın yağa karıştırılması önerilirken son araştırmalarla ortaya çıkan gerçek, adsorbantların içinde aktif

maddelerin belirli bir nem oranında daha etkin olduğu ve ağartmada iyi sonuç alındığını göstermektedir.

Aktif toprak sıcak yağ içerisine katılırsa, toprağın nemi hızlı uzaklaşır. Toprağın yapısında çökme meydana gelir ve yağ emme kapasitesi düşer. Bunun sonucu yüzey aktifliği azalır. Bu nedenle yağlar, 50-60 °C'ye ısıtıldıktan sonra adsorbantlar yağa karıştırılmalı ve ondan sonra ağartma sıcaklığına kadar ısıtmaya devam edilmelidir. Son geliştirilen bazı sistemlerde ağartma kazanlarında karıştırma işlemlerinin açık buharla yapıldığı da görülmektedir. Sürekli asitlik gidermede kurutma tam yapılmayıp ağartma kazanlarına ağartma maddeleri katıldıktan sonra kurutmanın tamamlanması tavsiye edilmektedir.

3. Ağartılmış yağın sıcakken hava ile teması önlenmelidir. Bu amaçla yağlar ağartma işleminden sonra soğutularak filtrelere verilir. Soğutma, filtrasyonu zorlaştırır. Onun için kapalı tip filtreler kullanılarak, filtre geçirgenliğini arttırmak üzere yağlar sıcak olarak filtreye verilir. Filtreden çıkan yağ doğrudan soğutucudan geçirildikten sonra depolara alınır.

1.5.1. Ağartma İşleminde Yağın Kimyasal Özelliklerinde Değişmeler

Alkalilerle yapılan nötralizasyon işlemi sırasında, birincil oksidasyon ürünlerinde parçalanma meydana gelmektedir. Yağdaki hidroperoksitlerin miktarları sabit kalmakta, ya da nötralizasyon sırasında yağın havayla uzun süreli teması, bu bileşiklerin miktarlarını yükseltmektedir. Bu nedenle rengi açılacak yağ belirli miktarlarda birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin içermektedir. Renk açma işleminde kullanılan asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının ortama proton vermesi sonucu hidroperoksitler, uçucu (aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar vb.) veya uçucu olmayan (hidroksiasitler, dimerik trigliseridler vb.) ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmaktadır. Asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ile yapılan renk açma işleminden sonra yağın peroksit değeri sıfır ya da sıfıra yakın bir değere düşmektedir. İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak AnV değeri yükselmektedir.

Yüksek miktarda doymamış yağ asitleri içeren yağların asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ile 150 °C sıcaklıkta renklerinin açılması sonucu, dimerler de oluşmaktadır. Dimerlerin bir kısmı ağartma toprağı tarafından adsorblanmaktadır.

Hidroperoksitlerin dehidrasyonu sonucu keto bileşenleri de meydana gelmektedir. Trigliseridlerde pozisyonel (konjugasyon) ve geometrik (cis/trans) izomerler oluşmakta, dienoic (232 nm) ve trienoic (268 nm) yapı değişikliklerine bağlı olarak $E^{1}_{1\text{ cm}}$ değerlerinde artış saptanmaktadır. Bu artış, hidroksimonoenlerin ve hidroksidienlerin kısmi olarak dehidrasyona uğramalarından kaynaklanmaktadır. Trien düzeyinde dehidrasyon ve dimerizasyon arasındaki dengeden dolayı başlangıçta bir değişim olmamakta, ancak renk açma işlemi uzadıkça konjuge çift bağlarının sayısı azalmaktadır.

Steroller, steroidler hidro karbonlara dehidrate olmakta, tokoferol dimerleri monomerlere bağlanmaktadır. Ayrıca adsorbsiyon/kemisorpsiyon sonucu tokoferol miktarı azalmakta, 150 °C sıcaklıkta karotenoidler konjuge moleküllere parçalanmaktadır [Kayhan, 2003].

Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının iyon değiştirici özellikleri, yağdaki iz miktarda ağır metallerin miktarında da azalma oluşturmaktadır. Renk açma işleminden sonra rengi açılan yağda çok az miktarda ağartma toprağının kalması bile, toprağın iyonik demir içeriğinin nedeni ile prooksidatif madde gibi davranarak yağın tat ve kokusunda bozulmalara neden olmaktadır.

1.5.2. Ağartma İşleminin Parametreleri

Ağartma işleminin amacı sadece daha açık bir renkte yağ sağlamak değil, aynı zamanda sonraki prosesler için ön hazırlık işleminde yağı saflaştırmaktır. Rafineri edilmiş yağ çözelti ve koloidal süspansiyonlarının her birinde istenmeyen pek çok empürite izleri içermektedir. Bu empüriteler adsorbent yüzeyindeki boşluklar için renk pigmentleri ile yarışa girerler. Pek çok durumda, ağartma prosesi daha çok pigment içermeyen maddelerin (sabun, gumlar, prooksidant metaller) kaldırılması için uygulanır ki bu maddeler rafineri edilmiş yağın tadına etki bırakırlar ve yağa koyu renk verirler.

Pek çok kaliteli işletmeci tarafından birincil olarak düşünülen diğer fonksiyon da peroksitlerin ve ikincil oksidasyon ürünlerinin kaldırılmasıdır. Ağartma için anahtar süreç parametreleri; (a) Ağartma sistemleri, (b) Ağartma toprağı ve miktarı, (c) Sıcaklık, (d) Zaman, (e) Nem ve (f) Filtrasyondur. Her bir değişken sisteme ışık tutmakta ve yağın ağartılmasında göz önüne alınmaktadır [Richardson, 1978].

1.5.2.1. Ağartma Sistemleri

Ağartma işlemini hem kesikli hem sürekli olarak yapmak mümkündür. En eski ağartma metodu olan ve hala birçok tesiste uygulanmakta olan kesikli ağartma yöntemidir.

Kesikli Ağartma

Bu tip ağartma yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak fabrikalar arasında ve aynı fabrikada ürüne göre farklı uygulamalar bulunabilir.

Ağartma işlemi 10–15 tonluk demirden veya paslanmaz çelikten yapılmış silindirik tanklarda yapılır. Tankın dibi koniktir. Tank kuvvetli vakuma dayanacak şekilde imal edilmeli ve vakumda hiçbir sızıntı olmamalıdır. Tankın içinde serpantin ve hızı ayarlanabilen karıştırıcı bulunur.

Ağartılacak yağ ağartma tankına alınır. Sıcaklığı 95–98 °C'ye çıkarılan yağ (sıcaklık 105 °C aşmamalıdır) 40–70 mbar vakum altında % 0,1–0,3 nem kalıncıya kadar kurutulur. Yağın rengine göre gerekli miktardaki ağartma toprağı toprak/yağ oranı 1:3 olacak şekilde bulamaç yapıp tanka emdirilir. 20–30 dakikalık bir karıştırma yapılır. Beş dakikalık bir sürede renk alma işlemi gerçekleşmekte ve bir denge oluşmaktadır. Fakat hidroperoksitlerin de yıkımını sağlamak için işleme 30 dakika süreyle devam edilir.

Bu süre sonunda yağın oksidasyonunu önlemek amacı ile sıcaklık 70 °C'ye düşürülür, ağartma toprağı filtre edilerek yağdan uzaklaştırılır.

Filtrasyonda basınçlı filtreler kullanılabileceği gibi Niagara filtrelerde kullanılabilir. Bunlar sisteme ikili bağlanır. Yarı sürekli bir işlem gerçekleştirmek mümkündür. Niagara filtrenin özelliği vakum uygulanarak yağ süzmesidir; titreşimle filtre yüzeyindeki toprak temizlenerek daha uzun süre çalışma fırsatı verir.

Filtre edilen koyu renkli ve yağlı ağartma toprağı istenirse biriktirilip ekstraksiyon yöntemi ile üzerindeki yağ alınıp sanayide kullanılabilir.

Ağartma toprağı ile tutulan ve kaybolan yağ miktarı % 35 ile % 100 arasında değişir [Rich, 1967].

Sürekli Ağartma

Yağların rengi, sürekli sistemlerde de alınabilir. Ağartma işlemi sürekli ağartma sistemlerinde de yapılır. Toprakla iyice karışan yağ renk açma tankın önce üst kısmına gelerek kurutulur ve havası alınır. (54.4 °C ve 15 mm Hg) Daha sonra buharla ısıtılarak tankın 120 °C'deki alt kısmına gelir ve rengi alınır. Rengi alınan, yani ağartılan yağ tankının altından alınarak presli filtreye verilir. Sonra tekrar bir ısı değiştiriciden geçirilerek suyundan ayrılır ve ağartılmış yağ deposuna gelir.

1.5.2.2. Ağartma Toprağı ve Miktarı

Renk açma işleminde kullanılan ve ağartma toprağı olarak adlandırılan adsorbantlar; doğal ve asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları olmak üzere iki tiptir.

Doğal Ağartma Toprağı

Doğal ağartma toprakları; magnezyum, kalsiyum, sodyum ve demir içeren alüminyum silikat yapısındaki bentonitlerdir. Montmorillonit ve attapulgit minerallerini içeren doğal yapıdaki killer buharla ısıtılıp kurutuldukları zaman, tabakalar halindeki moleküler kafes açılarak, su, yağ, fosfatidler, sabun, renk maddeleri gibi bileşenleri kolayca adsorblayabilen aktif noktaların yer aldığı makroporlar oluşmaktadır. Doğal yapıdaki bu adsorbantların aktif noktalarının önemli kısmı metallerle işgal edilmiş durumda olduğu için renk açma yetenekleri zayıftır. Bu tip topraklarla yapılan renk açma işleminde tutulan yağ miktarı, toprağın ağırlıkça % 30 una eşittir [Brien, 2009].

Sadece fiziksel işlemler ile kendi doğal durumlarının absorblayıcı özelliğini gösteren bentonit toprakları doğal ağartma toprağı veya Fuller's Earth olarak bilinirler. Moleküler yapısı, makropor yapısı ve partikül büyüklüğü metalleri, renk maddelerini, sabunu, fosfatitleri, yağı ve suyu adsorblayan toprak kapasitesini tümüyle etkiler. En iyi doğal toprak kendi ağırlığının % 15 i kadarını pigmentler ve diğer empüriteler olacak şekilde tutar. Buna ilaveten doğal topraklar doymamış yağ asitleri grubunu izomere etmezler ve serbest yağ asitlerini de yükseltmezler.

Asitle Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı

Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının üretiminde sülfürik veya hidroklorik asit kullanılmaktadır. Doğal yapıdaki killerin asidik çözeltilerle yüksek sıcaklıklarda muamele edilmesi, metaller tarafından işgal edilen aktif noktaların serbest hale geçmesine neden olmaktadır. Asitle muamele edilen kil daha sonra fazla asidin giderilebilmesi için su ile yıkanarak kurutulmaktadır. Bu şekilde hazırlanan asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları yağdaki iz metallerin alınmasında da etkili olmaktadır. Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının, yağa ilave edilen miktarlarına eş değer düzeyde yağ tuttukları kabul edilmektedir. Aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanılarak daha açık renkli yağ üretmek mümkün olmaktadır. Ancak asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının % 2'den daha fazla miktarda kullanılması durumunda rengi açılan yağın asitliğinde yükselme meydana gelmektedir. Bu durum, 95 °C sıcaklıkta, gerek adsorblanan sabunun parçalanarak serbest asit oluşturması, gerek yağdaki mineral asit kalıntılarının serbest hale geçmesinden kaynaklanmaktadır [Richardson, 1978].

Partikül büyüklüğü ağartma toprağı performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir, çünkü tüm adsorbsiyon teorileri yüzey taşınımı olarak adsorbsiyonu tanımlar. Genellikle, en iyi partikül büyüklüğüne sahip olan killer en iyi ağartma gücüne sahiptir. Fakat partikül büyüklüğü çok küçük olursa filtrasyonda ciddi problemlere ve yağ kayıplarına neden olurlar. Bu yüzden kullanılan adsorbent, filtre sisteminde etkili şekilde tutunabilecek küçük bir partikül büyüklüğüne sahip olmalıdır [Morgan ve ark., 1985].

Aktive edilmiş ağartma toprağı normal şartlarda % 10–18 arasında nem içerir, nem ise kildeki montmorillonitin tabakalarında yer alır. Eğer kil ağartma işlemi öncesi tamamen kurutulursa, pigmentleri ve diğer empüriteleri adsorblayacak yüzey alanı azalacağı için tabakalar çökecektir.

Anlık yoğunluk, birim hacim başına ağırlık, kildeki boş alanların miktarı ile orantılıdır. Ne kadar boş alan varsa, yoğunluk o kadar düşüktür. Aktifleştirilmiş killer doğal killerden daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Böylece yağ tutunması aktif killerde daha fazla olacaktır. Toplam yüzey alanı ve boşluk miktarı arttıkça ağartma toprağının % 70'i kadar yağ toprakta kalabilmektedir [Weidermann, 1981].

Aktifleştirilmiş ağartma toprağının serbest yağ asitlerini yükseltmesi, izomerizasyonu oluşturması, peroksidi ve ikincil oksidiyon ürünlerini yıkması ve sabun kalıntılarını parçalaması mümkündür. Modifiye edilmiş ağartma toprakları özellikle en zor yağların ağartılması işleminde kullanılır. Bu işlemler palm, soya yağı ve kanola da olabilir veya fosfatitlerin, metallerin kaldırılması için fiziksel rafinasyonun ön işlemlerinde de olabilir.

Düşük asitli doğal ağartma toprakları genellikle sabun kalıntılarının uzaklaştırılması ve açık renkli yağların renklerinin açılması amacı ile kullanılmaktadır. Bu toprakların % 10 luk çözeltilerinin pH'ı 8 olup, yoğunlukları 0,7–0,9 g/ml dir. Ucuz olmaları ve yağ ile kimyasal reaksiyona girmemeleri olumlu olan yönleridir [Gümüşkesen, 1999].

Orta düzeyde asitlendirilmiş aktif topraklar ise renk açma işleminde yaygın olarak kullanılan adsorbantlardır. Bu toprakların % 10 luk çözeltilerinin pH'ı 4, yoğunlukları ise 0,5–0,7 gr/ml arasında değişmektedir.

Özel amaçlar için aktifleştirilmiş yüksek asitli adsorbantların % 10 luk çözeltilerinin pH'ı 3, yoğunlukları ise yaklaşık 0,4 g/ml olarak belirtilmektedir. Ayrıca ağartma topraklarının partikül büyüklükleri de önemlidir. Partikül çapının 40 µm den büyük olması, ağartma toprağının aktivitesini düşürmektedir. Ancak partikül çapının 20 µm den küçük olması ise filtrasyon işleminde problemlere neden olmaktadır. Filtrasyon sırasında filtre bezi üzerinde yeterli kalınlıkta filtre keki oluşumu için kullanılması gereken en düşük ağartma toprağı miktarı ise % 0,2 dir. Genel olarak kullanılan ortalama ağartma toprağı miktarı % 0,5–1,5 arasında değişmektedir. Ağartma toprağının nem içeriği % 10 düzeyindedir. Ancak renk açma işleminden önce nötrleştirilen yağ kurutulmadığı durumlarda, nem içeriği çok düşük olan ağartma toprakları kullanılarak yağdaki nemin de adsorblanması gerekmektedir.

Ağartma toprağı miktarı kullanılan adsorbent tipini ve rafine edilmiş yağın cinsine bağlıdır, bunların yanı sıra renk maddelerinin adsorbsiyonuna ve diğer empüritelere de bağlıdır. Toprak yüzdesi % 0,15–3 aralığında kullanılabilir [Goebel, 1976].

Asitle muamele edilmiş ve aktive edilmiş topraklar, daha yüksek ağartma etkinliğine, özellikle daha koyu ve yüksek klorofil içeren yağlar için doğal killerden

daha fazla kullanılırlar. Bir adsorbantın etkinliği, ihtiyaç duyulan seviyeye kadar adsorbent konsantrasyonunu azaltarak ihtiyaç duyulan minimum miktar ile ölçölür. Bu yüzden karbon ve toprak miktarı veya çeşidi, pigmentleri ve istenmeyen empüritelere her birini kaldıracak ve deoderizasyon ile hidrojenasyon öncesi yağtı temizleyecek kadar yeterlikte olmalıdır. İhtiyaç duyulan minimum ağartma toprağı yağ kayıplarının artmasına ve yağın tadının değişmesini engelleyecek miktarda olması en iyisidir. Herhangi bir özel uygulama esnasında kullanılan ağartma toprağının seçimi ve seviyesi tüm epüritelere kaldıracak, klorofili 1.00 ppm den daha az yapacak, peroksidi sıfıra düşürecektir, sabunu kaldıracak ve fosforu 1,0 ppm in altına düşürecektir şekilde dikkate alınmalıdır.

1.5.2.3. Ağartma Sıcaklığı

Düşük sıcaklıkta ağartma toprağı ve yağın bulamaç haline getirilmesi ve son sıcaklığa kadar tamamen karıştırarak sıcaklığın ağartma sıcaklığına yükseltilmesi önemlidir. Deneyimler sıcak yağta toprak eklendiğinde, en son ağartma renginin daha koyu olduğunu göstermektedir. Açıkçası bu etki iki sebepten kaynaklanmaktadır:

1. Sıcak yağta toprak ekleyerek onun adsorbsiyon kapasitesini azaltırız, çünkü topraktaki nem çok hızlı bir şekilde uçacaktır. Empürite ve pigmentleri adsorbe edecek yüzey alanı etkinliği azalacağı için toprağın tabakaların arasında çökme meydana gelecektir.
2. Toprak eklenmeden önce yağ ısıtıldığında, oksidasyona karşı korunmasızdır, bu da bazı renk değişimlerinin meydana gelmesine sebep olur.

Ağartma toprağının aktifliği sıcaklık arttıkça artar, çünkü yağın viskozitesi azalmış olacaktır. Ama optimum sıcaklıktan sonra renkteki değişim miktarında azalma görülecektir. Optimum toprak ve yağ etkileşim sıcaklığı yağın cinsine ve ağartma sisteminin tipine bağlıdır. Vakumlu ağartma sistemleri için ihtiyaç duyulan sıcaklık normal şartlarda optimum rengin kaldırılması için atmosferik ağartma sistemine göre daha düşüktür [Rich, 1964].

Kabul edilebilir oksidasyon kararlılığında bir yağ üretmek proses sıcaklığını dikkatli bir şekilde kontrol etmeyi gerektirir. Ağartma sıcaklığı 100 °C altında olduğunda çok az problem ile karşılaşılır ve stepler hava oksidasyonunu kontrol etmek için alınmalıdır. Ağartma sıcaklığı 100 °C'nin üzerinde olduğunda oksidasyon kararlılığına zarar verdiğini gösteren AnV değeri artmaya başlar. Neredeyse tüm yenilebilir yağlarda optimum ağartma sıcaklığı aralığı 70–100 °C arasındadır [Rich, 1964].

Yenilebilir yağların ağartılmasında bir adsorbentın aktivitesi yağ cinsi ve proses şartlarının değişmesine bağlı olarak bazı sıcaklıklarda maksimumdur. Düşük sıcaklık toprağın yüzeyinde adsorbe edilmiş pigmentlerin tutulmasını sağlarken, yüksek sıcaklık kemisorbsiyonun (doymamış yağ asitlerinin yapısında değişmeler) olduğu porlara doğru hareketin ilerletmesi oldukça mümkündür. Aşırı yüksek sıcaklıktan kaçınılmalıdır, çünkü doymamış yağ asitleri grubunun izomerizasyonu ve serbest yağ asitlerinin gelişimi meydana gelmektedir [Patterson, 1976].

1.5.2.4. Ağartma Zamanı

Teoride, adsorbsiyon ani bir şekilde olmaktadır, fakat pratikte bu öyle değildir. Yağ ile adsorbentın birbiri ile temas ettiği birkaç dakika içerisinde renk azalması oranı çok hızlıdır ve eşitliğe ulaşıldığı yerde bir noktaya düşer ve artık renk azaltılamaz. Zamanla, topraktaki tüm bağlı nemlerin serbest hale geçmesi için ihtiyaç duyulur ve maksimum kapasitede renk pigmentleri ve empüriteler alınır. Genellikle, 15–20 dakika arası etkileşim süresi, suyun kaynama noktasının üzerindeki bir ağartma sıcaklığında yeterlidir. Yaygın bir hata ise optimumun zamanın ilerisinde ağartma süresini uzatmaktır. Atmosferik ağartma işlemlerinde fazla etkileşim süresi genellikle yağın koyu renk alması eğilimindedir [Rini, 1960].

Ağartma işlemi için etkileşim süresi iki zaman zarfından oluşur:

1. Ağartma tankındaki zaman
2. Son süzme ve sirkülasyon esnasında filtredeki temas süresi [Mag, 1990].

Bazı işletmeciler süzme sonucu oluşan basınç etkisinden faydalanıp hem yağdaki peroksitlerin ve diğer empüritelerin adsorblanmasını sağlarken hem de kullanılan ağartma toprağı miktarının seviyesini azaltıp avantaja çevirmektedirler.

1.5.2.5. Toprak Nemi

Biraz nemin bulunması iyi bir ağartma işlemi için olması gerektir. Kullanımdan önce tamamen kurutulan ağartma toprakları inaktif durumdadır. Toprak, montmorillonit tabakalarının tutmayı sağlayan bir yapı olarak nemi normal şartlarda % 10–18 ihtiva eder. Ağartma esnasında optimum ağartma kapasitesini elde etmek için topraktaki nemin kaldırılması gereklidir. Renk maddeleri ve diğer empüriteler tüm nem kaldırılana kadar maksimum kapasitede adsorblanamaz. Yüksek ağartma sıcaklığına kadar nem serbest hale geçmez. Rafineri edilmiş yağda % 0,1–1 arasında nem bulunabilir ki bu nem rafinasyondan sonra sabun iz kalıntılarının etkili adsorbsiyonu için kaldırılması gerekmektedir. Deneyimler çok hafif nemli yağın daha açık bir renkte yağ ve renk pigmentlerinin kaldırılması için faydalı olabileceğini belirtirler. Suyun kaynama noktasının altında su ile yağ bulamaç haline getirildiği zaman maksimum adsorbsiyona ulaşılır ve sonra ağartma sıcaklığı arttırılır, ısınan yağdan önce ağartma toprağı eklemenin yağda kararmayı önlediği de bulunmuştur [Brien, 2009].

1.5.2.6. Filtrasyon

Adsorbent, empüriteleri yakaladıktan sonra, yağdan ayrılması gerekmektedir. Çünkü diğer istenmeyen reaksiyonlar ve renk gelişimleri için bir kataliste dönüşebilir. Süzme, atık ağartma topraklarının kaldırılması için çok sık kullanılan ayırma metodudur. Gözenekli bir filtre materyali boyunca akışkandan partikülleri ayırma için bir akışkanın geçirilmesi işlemidir. Kullanılan filtrasyon materyal kaynakları filtre kâğıtları, kumaşları, bezleri ve zarlarıdır.

Filtrasyon işleminde 3 adım vardır. Ön kaplama, süzme ve yıkamadır. Ön kaplama yapmanın amacı; filtre perdelerini korumak, daha çok saydamlığı sağlamak, akış hızını arttırmak ve temizlik esnasında filtre kek tabakasını kaldırmaktır. Ayrıca ürün akışını durduran tıkanmanın da önüne geçilmesini sağlar [Butterworth, 1978].

Ön kaplama miktarı her metrekare başına 5–11 kg arasında değişmektedir. Ön kaplama sırasında filtrede bir kek elde edebilmek için akış hızı aynı olmalıdır. Aynı olmayan kek büyüklükleri filtrenin tıkanmasına ve süzmenin kısılmasına neden olur [Latondress, 1983].

2. GİRİŞ

Palm çekirdeği yağları Endonezya ve Malezya gibi tropik iklime sahip olan ülkelerde palm meyvesinden elde edilen yağlardır. Palm meyvesinin çekirdek kısmı ayrılarak bu kısımdan elde edilen yağlar, fraksiyon sistemi ile birlikte palm çekirdeği olein (PKO) ve stearin (PKS) kısımlarına ayrılmaktadırlar.

Bilindiği üzere palm çekirdeği yağları, endüstriyel yağ hattında çikolata ve şekerleme yağları grubunda diğer yağlar ile birlikte harmanlanarak veya tek komponent halinde kullanılarak maliyetli ürünlerin elde edilmesinde alternatif yağ olarak kullanılmaktadır. Palm çekirdeği yağları çikolata kaplama yağı, gofret kaplama yağı veya ara krema yağları gibi çeşitli kullanım amaçları ile birlikte, özellikle PKS yağları farklı yağ asidi kompozisyonlarına ve keskin bir erime profiline sahip olmasından dolayı çikolata alternatifi yağları olarak günümüzde kakao yağı maliyetini düşürme amaçlı yaygın bir şekilde kullanılırlar.

Üretimi yapılan ülkelerde palm meyveleri toplandıktan sonra çekirdeğinden elde edilen ürün; nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon süreçlerinden geçirilerek rbd (refined-bleached-deodorized) palm çekirdeği yağları haline getirilmiş olurlar. Rbd palm çekirdeği yağları fraksiyon işlemi ile stearin ve olein kısmına ayrılırlar. Yurt dışında fraksiyone edilen bu yağlar limanlara uzun boru hatları ile sevk edilip, gemiler ile dünyada ihtiyaç duyulan ve talep edilen bitkisel yağ üretici firmalara sevk edilmektedirler.

Rafinasyon işlemleri yapılmış olmasına karşın sevkiyat, depolama, transfer, ortam sıcaklığı ve ortam nemine maruz kalan her yağda, oksidatif kararlılığın kaybedilmesi, renginin kararmasına ve serbest yağ asitlerinin hızlı bir şekilde oluşmasına yol açar. Bu yağların tüketime uygun yenilebilir hale getirilebilmesi ve belirlenen ihtiyaçlar doğrultusunda modifiye edilmesi için bir takım rafinasyon işlemleri uygulanır. Çalışma kapsamında, PKS yağlarından oda sıcaklığında sert ve kırılgan, yenilmeye başlandığında ağızda çok hızlı bir şekilde eriyen ve damakta yapışmayan bir ürün elde edilmesi beklenir. Bu beklentinin karşılanması için PKS yağlarının erime profilinde birtakım değişikliklerin yapılmasına ihtiyaç duyulur. Bu revizyonda PKS yağları, yağ asiti kompozisyonları da göz önüne alınarak tamamen hidrojene edilip, erime profilinde oda koşullarında 25 °C’de % 90–95 katı yağ ihtiva

eden (sert ve kırılğan) ve yenilmeye başlandığında yaklaşık 35 °C'de içeriğinde hiç katı içermeyen (tamamen eriyik halde) erime profiline sahip ürünü oluştururlar. Böylece çikolata alternatifini ürün olarak PKS yağları, hidrojene edildiğinde beklenti karşılanmış olacaktır.

PKS yağları hidrojenasyon işleminde kullanılan nikel katalist ile reaksiyona girmektedirler. Hidrojenasyon esnasında filtreden süzölen yağlar ile nikel katalist uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. 50 ppm değerinde nikel katalist çoğunlukla koloidal formda, filtrasyondan sonra hidrojene edilmiş PKS yağında kalabilir. Yağda kalan nikel katalist miktarı oksidasyon prosesini hızlandırarak yağın stabilitesini ve kararlılığını etkileyebilir [Brien, 2009].

Hidrojenasyon işleminde yüksek sıcaklıklarda çalışılmasından ötürü sarı ve kırmızı pigmentler saklanarak yeşil renkler, hidrojene edilmiş yağda görölebilmektedir. Hidrojenasyon sürecinde, karoten içeren pigmentler renksiz bir forma azaltılırken, klorofil içeren pigmentler 660 µm den 640 µm değışerek absorpsiyon olurlar. Maskelenmiş kırmızımsı pigmentlerin uzaklaştırılmasından sonra, yeşilimsi pigmentler doğal olarak baskın hale geçerler, sonuç olarak yeşil görünlü yağ elde edilir [Shahidi ve ark., 1996].

Hidrojenasyon işleminin sonrası, PKS yağlarında süzölmeden sonra kalabilecek eser miktarda nikel varlığının belirli değerler arasına getirilebilmesi için ağartma işleminin yapılmaktadır. Ağartma işleminin esnasında Tonsil Optimum 210 FF ticari marka asitle aktive edilmiş ağartma toprağı tercih edilmiştir. Ülkemiz yemeklik yağ sanayinde yer alan işletmelerin tümünde, rengi güç açılan yağlar için Optimum FF adı ile bilinen Tonsil çeşiti bir topraktan faydalanılmaktadır. Ticari olarak Bensan, Maghnia, Fuller, Trysil, Perform gibi pek çok marka ağartma toprakları da bitkisel yağ sanayicileri tarafından kullanılmaktadır [Makhoukhi, 2009]. Bazı işletmeler araştırma ve geliştirme çalışmalarında bu ağartma topraklarını belirli oranlarda karıştırmakla yağlarda istedikleri kalite değerlerini elde etmek için uğraşmaktadırlar.

Çalışmalarımızda ticari marka Tonsil Optimum 210 FF ağartma toprağı kullanılmıştır. Çünkü Tonsil, diğer ağartma topraklarına kıyasla ağartma özelliğı, oksidatif kararlılığı, serbest yağ asit değışim değerlerine göre daha uygun olduğundan yaygın olarak kullanılmakta ve neredeyse tüm bitkisel yağların ağartılması işleminde tercih edilmektedir [Omar, 2003]. Pamuk, zeytin, kolza,

yerfistığı, ayçiçek, soya, palm, mısır ve birçok bitkisel yağların ağartılması için kullanılmaktadır [Girgis, 2003].

Tonsil ağartma toprağının, palm çekirdeği yağlarının ağartılması işleminde serbest yağ asitlerindeki değişime etkisi üzerine bazı bilimsel makalelere rastlanmıştır [Iwoha ve ark., 1999]. Ancak palm çekirdeğinin stearin kısmı ile ilgili yapılan bilimsel makalelere ulaşamamıştır. Bu nedenle Tonsil Optimum 210 FF ağartma toprağı ile PKS yağlarının ağartılması işleminde elde edilecek verilerin ileride yapılacak olan bilimsel çalışmalara fayda sağlaması düşünülmüştür.

2.1. Hipotez

İstenmeyen pigmentler ve katalistler, ağartma işleminde asitle aktiveleştirilmiş ağartma toprağı ile adsorblanarak filtrasyonla yağdan uzaklaştırılabilirler.

Ağartma işleminde, hidrojene rbd PKS yağlarının hem depolama ve taşınım esnasında kazanmış olduğu safsızlıkların giderilmesi, hem de hidrojene edilmesi sonucu yağda kaçak halde bulunan nikel katalist varlığının ulusal standartlar içerisinde belirlenen değer aralıklarına getirilebilmesi sağlanabilir.

2.2. Amaç

Ağartma işleminde kalite parametreleri olarak renk, asit, sabun ve nikel varlığı belirlenir. Kalite spekleri temel alınarak hidrojene rbd PKS yağlarının ağartılması işleminde optimum toprak miktarı, sıcaklık ve zamanın tespit edilmesi bu çalışmanın amacıdır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Materyaller ve Analizleri

3.1.1. Serbest Yağ Asidi (% ffa) Tayini ve Asit Sayısı

Bu metot yağların asit muhtevasını yağ asidi olarak tayin eder, ham ve rafine bitkisel ve hayvansal yağlar için kullanılır.

Yağlarda bulunan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi bir gram yağın nötrleşmesi için gerekli olan potasyum hidroksitin mg ağırlığı (asit sayısı) şeklinde de belirtilebilir.

Reaktifler:

0,1 N NaOH sudaki çözeltisi

Etil alkol (% 95 lik) (2 kısım) + Dietil eter (1 kısım) karışımı, numuneye ilave edilmeden önce NaOH ile nötralize edilmelidir.

Fenolftalein indikatörü, % 95 lik alkolde % 1 lik çözeltisi

Aletler:

250 ml. erlen

0,05 ml taksimatlı renkli 10 ml. büret veya dijital büret

İşlemler:

Serbest yağ asitleri, Amerikan Yağ Kimyacıları Birliği kalite metodu ile belirlenir [AOCS methods, Ca 5a-40].

5–10 gr eritilmiş ve iyice karıştırılmış yağ numunesi 0,01 gr duyarlıkta 250 ml. erlene tartılır. Hafifçe 60 °C'yi geçmeyecek şekilde ısıtılarak erimesi sağlanır.

50 ml nötrleşmiş alkol + eter karışımı ilave edilerek çözülür.

1–2 ml fenolftalein ilave edilir.

Çalkalanarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile pembe renk 30 saniye devamlı kalana kadar titre edilir.

Hesaplama:

Serbest yağ asidi %si (% ffa) oleik asit olarak = $(V/M) \times 2,82$

Serbest yağ asidi %si (% ffa) palmitik asit olarak = $(V/M) \times 2,56$

Serbest yağ asidi %si (% ffa) laurik asit olarak = $(V/M) \times 2,00$

Burada;

V = Harcanan 0,1 N NaOH çözeltisi, ml

M = Numune ağırlığı, gr

Koko ve palm çekirdeği yağlarında serbest asit laurik asit cinsinden, palm yağında palmitik asit cinsinden hesaplanır.

Genel Formül:

$\% ffa = (N \times F \times S \times \text{molekül ağırlığı} \times 100) / (1000 \times \text{tartım})$

10 gr yağ için = sarfiyat x molekül ağırlığı / 1000

N: Normalite

F: Faktör

S: Sarfiyat

ASİT SAYISI = $\% ffa \times 1,99$

(1 gr numune için gerekli kg/mg olarak KOH miktarı)

Yağ asidi molekül ağırlığı**Yağ cinsi**

284	Kakao (Stearik asit)
282	Ayçiçek, Mısır, Pamuk, Soya (Oleik asit)
256	Palm Yağı, Palm Olein (Palmitik asit)
217	Palm Çekirdeği (Laurik asit)
200	Palm Çekirdeği Stearin (Laurik asit)

3.1.2. Renk Tayini

Yağların rengi, Lovibond Tintometresinin renkli camları ile mukayese ile tayin edilir.

Aletler:

Lovibond tintometre

5 ¼" (133 mm) ve 1"lik hücreler

İşlemler:

Renk tayini, Amerikan Yağ Kimyacıları Birliği kalite metodu ile belirlenir [AOCS methods, Cc 13e-92].

Renk tayini yapılacak yağın tamamen berrak olması gerektiğinden yağ kurutulur ve süzülür. Oda sıcaklığında katılaştıran yağlar likit halde iken ve berrak iken ölçülür. Ölçümü yapılacak yağ numunelerinin ısısı 40–50 °C arasında olmalıdır.

5 ¼ " hücre hacminin % 75'ine kadar berrak yağ ile doldurulur ve cihaza yerleştirilir.

Cihaz ekranında yazan veriler okunarak yağın renk analiz değerleri tayin edilir.

3.1.3 Sabun Tayini

Nötralize edilmiş yağlarda çözünmüş olan sabun miktarını beyazlatma safhasından evvel tayin etmek gerekir. Bu metotla nötr yağlarda bulunan sabun miktarı sodyum oleat olarak tayin edilir.

Nötralize edilen yağlardan mümkün olduğu kadar çok sabun yıkanarak uzaklaştırılmalıdır. Bu beyazlatma için çok önemlidir. Eğer yağda sabun kalırsa beyazlatma safhası bozulabilir ve yağın lezzet kalitesini de etkiler. Asit yağlarda ise bu test asit yağın uygun bir şekilde yapılıp yapılmadığını gösterir (Soapstock'u parçalamak üzere yeterli mineral asit kullanılıp kullanılmadığını gösterir).

Belirli miktardaki yağın uygun bir çözücü içerisindeki çözeltisi uygun bir indikatörle karıştırılıp seyreltik bir asit çözeltisi ile renk dönüşümü olana kadar titre edilir. % sabun, % sodyum oleat olarak hesaplanır.

Reaktifler:

Aseton, destile edilmiş, % 2 oranında su katılmış hidrolorik asit çözeltisi, ayarlı (0.01 N)

Bromfenol mavisi, % 1'lik çözelti.

Sodyum hidroksit çözeltisi ayarlı (0.01 N)

Not: Bromfenol çözeltisi % 1'lik bir çözeltidir. Aseton ile hazırlanır ve % 2 oranında saf su ilave edilir. Analizde kullanılmadan önce nötrleştirilir. Nötrleştirmek için hazırlanan stok çözeltiden bir miktar alınır. Önce 0,1 N NaCl ile yeşil daha sonra 0.01 N HCl ile renk sarıya dönene kadar titrasyon yapılır.

Aletler:

250 ml erlen

10 cc'lik büret

İşlemler:

Sabun tayini Amerikan Yağ Kimyacıları Birliği kalite metodu ile belirlenir [AOCS methods, Cc 17-79].

10 gr numune 0,01 gr hassasiyette, önceden yıkanmış ve kurutulmuş erlene tartılır. 50 ml sabun çözeltisi katılıp su banyosunda hafifçe ısıtıldıktan sonra iyice çalkalanır ve iki faz ayrılana kadar beklenir. Numunede sabun varsa üstteki faz yeşil veya mavi olur.

Bu takdirde büretten her defasında azar azar verilerek 0,01 N asit ilave edilip çalkalanır ve ısıtılır. Üstteki fazın rengi devamlı olarak sarı olana kadar bu işleme devam edilir.

(Not: 0.001 N asit ile daha hassas sonuç alınır.)

Hesaplama:

Sabun miktarı (% Sodyum oleat) = $[(S \times N \times 0,304) / m] \times 100$

S = Sarfiyat, ml (HCl)

N = Asitin normalitesi (0,01 N)

m = tartım, g (yağ)

veya % Na sabunu = $(304 \times N \times S) / (m \times 10)$

10 gr numune için yapılan 0,01 N HCl sarfiyatına karşılık % sabun miktarı aşağıdaki listede verilmiştir.

ml	%Sabun	ml	% Sabun	ml	% Sabun	ml	% Sabun
0.1	0.003	3.1	0.102	6.1	0.202	9.1	0.301
0.2	0.007	3.2	0.106	6.2	0.205	9.2	0.304
0.3	0.010	3.3	0.109	6.3	0.208	9.3	0.307
0.4	0.013	3.4	0.112	6.4	0.211	9.4	0.311
0.5	0.017	3.5	0.116	6.5	0.215	9.5	0.314
0.6	0.020	3.6	0.119	6.6	0.218	9.6	0.317
0.7	0.023	3.7	0.122	6.7	0.221	9.7	0.321
0.8	0.026	3.8	0.126	6.8	0.225	9.8	0.324
0.9	0.030	3.9	0.129	6.9	0.228	9.9	0.327
1.0	0.033	4.0	0.132	7.0	0.231	10.0	0.330

3.1.4. Nikel Tayini

Bitkisel yağlarda nikel miktarının tahmini, ASTM E-63-86 standartları ile atomik absorpsiyon cihazında yapılmaktadır.

Aletler ve Reaktifler:

PinAAcle 900F marka (2006) atomik absorpsiyon spektrometresi, 100 ml erlen, 1 adet nikel metal, 1:1 hidro klorik asit çözeltisi, % 1 dimethylglyoxime çözeltisi, distile edilmiş su, bitkisel yağ numunesi.

İşlemler:

Nikel standart çözeltisi ASTM E-63-86 ile hazırlanır [Price ve ark., 1970].

Ağırlıkça 1,9094 gr yağ numunesi temiz bir erlene alınır. Üzerine 10 ml 1:1 HCl çözeltisi eklenir. Karışım kaynayınca kadar ısıtılır ve sıcak ortamda yağ asitlendirmek için üzerine 10 ml %1 lik dimethylglyoxime çözeltisi eklenir. Karıştırma esnasında çözeltiliye 2-3 damla 1:1 amonyak ilave edilir. Çözelti süzgeç kâğıdı ile ayrılır, sıvı fazı 100 ml lik erlene alınır, yağ kısmı yaklaşık 25 ml sıcak su ile yıkanır. Yıkama işlemi en az 2 kez yapılır, daha sonra süzülür ve üzerine 5 ml 1:1 HCl çözeltisi eklenir. Çözünmüş yağdan 1, 2, 3 mg/L alınır, ve standart çözelti ile atomik absorpsiyon cihazında kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Perkin Elmer yazılımı ile yağın içerisinde % nikel miktarı, kalibrasyon verileri ile hesaplanır.

3.1.5. Tonsil Optimum 210 FF

Ülkemiz yemeklik yağ sanayinde yer alan işletmelerin tümünde, rengi güç açılan yağlar için Optimum FF adı ile bilinen Tonsil çeşiti bir topraktan faydalanılmaktadır [Gümüşkesen, 1983]. Çalışmalarımızda asitle aktiveleştirilmiş ağartma toprağı olarak kullanılan ticari marka Tonsil Optimum 210 FF kullanılmıştır [SÜD-CHEMIE, 2010].

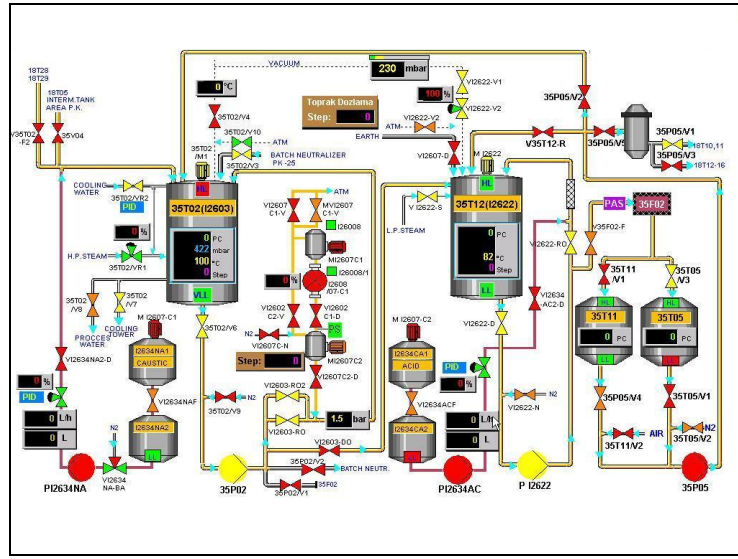
Tonsil Optimum 210 FF, kalsiyum bentonitin asitle aktivasyonu sonucu elde edilmiştir. Bilinen bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 3.1. Tonsil Optimum 210 FF Özellikleri

Tonsil Optimum 210 FF Özellikleri			
Nem İçeriğı (110 °C; 2 sa)	%	10,3	9,0-12,0
pH Değeri (%10 luk süsp.)		2,7	2,2-4,8
Asitliğı	mg KOH/g	4,5	
Klorit içeriğı	mg Cl/g	0,5	
Yüzey Alanı (B.E.T)	m ² /g	200	
Partikül Büyüklüğü			
>150 µm	%	5	
>100 µm	%	17	
>63 µm	%	29	
>45 µm	%	40	
>25 µm	%	60	
Yoğunluğu	g/l	550	500-580
Ortalama Kimyasal İçeriğı (110 °C; 2 sa)			
SiO ₂	%	66,8	
Al ₂ O ₃	%	14,2	
Fe ₂ O ₃	%	3,7	
CaO	%	1,1	
MgO	%	2,3	
Na ₂ O	%	0,8	
K ₂ O	%	2,2	
Loss on Ignition	%	8	
Toplam	%	99,1	

3.2. Metot

Ağartma işlemi, silindirik tankta (tankın dibi konik) gerçekleştirilmektedir. Ağartma tankı, 35T12 kod numarası ile DeSMET Ballestra şirketi tarafından montajı sağlanmıştır. Onbeş tonluk kapasiteye sahip, yüksekliği 7,48 m, çapı 3,02 m ve malzemesi paslanmaz çeliktir. Tank kuvvetli vakuma dayanacak şekilde imal edilmekte ve vakumda hiçbir sızıntı olmamaktadır (Şekil 3.1). Tankın içinde serpantin ve hızı ayarlanabilen karıştırıcı bulunmaktadır. Ağartma prosedürü aşağıdaki reçeteye göre uygulanmaktadır.



Şekil 3.1. Kesikli Ağartma Prosesi

3.2.1. Ağartma Tankının Doldurulması

Hidrojene edilmiş 70–80 °C sıcaklıkta 15 tonluk bitkisel yağ ağartma tankına ortalama 25 dk süre içerisinde otomasyonla alınmaktadır.

3.2.2. Vakum Tutma

Yağın içerisinde bulunan nemi neredeyse tamamen kurutmak için 100–150 mbar arasında vakum ejektörleri vasıtasıyla ortalama 5 dk içerisinde ayarlanan vakum değerleri sağlanmaya çalışılır. Vakum tutma esnasında tankın karıştırıcısı 100 rpm dönme hızıyla sürekli çalışır vaziyettedir.

3.2.3. Ağartma Sıcaklığı

Ağartma işleminin sıcaklığını, yağın cinsi ve ağartma tipi belirlemektedir. Nötralizasyon işlemi 80–90 °C arasında yapılmaktadır. Ancak nötralize olan yağların depolanması ve transferi esnasında yağın sıcaklığı 50–60 °C'ye kadar düşmektedir. Bu yağlar, ağartma sıcaklığının altında bir sıcaklığa sahip olduğu için ağartma tankında bulunan serpantinler vasıtasıyla 70–80 °C arasında ısıtılırlar. Hidrojene olan yağlar reaksiyon sıcaklığının 150–180 °C olması nedeniyle giren ve çıkan yağların sıcaklıkları eşanjörde karşılaştırılıp çıkan yağ soğutulurken ortalama 70–80 °C sıcaklıkta ağartma tankına gönderilmesi mümkündür. Dolayısıyla hidrojene olan yağlar için ekstra bir ön ısıtma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır.

3.2.4. Ağartma Toprağının Eklenmesi

Ağartılacak yağ, reaksiyon sıcaklığının ortalama 10–15 °C altında ve ayarlanan vakum değerlerine getirildikten sonra ağartma toprak vanası açılarak vakum vasıtasıyla ağartma tankına % 0,1–0,3 (30–40–50 kg) arasında toprak çekilir. Bu işlem esnasında ağartma toprağının eklendiği vana açılmasından dolayı vakum değerlerinde sapma gözlenmektedir. Toprak verme işlemi tamamlandıktan sonra vakum tutma işlemi sürdürülerek set edilen vakum değerleri kısa bir süre (ortalama 5 dakika) sonra tekrardan sağlanmış olmaktadır.

3.2.5. Ağartma Süresi

120–150 mbar vakum değerinde, 70–80 °C sıcaklığındaki yağa deneysel çalışmaya göre 30–40–50 kg asitle aktive edilmiş Tonsil ticari marka ağartma toprağı vakum altında verildikten sonra, 20–25–30 dk süreyle 100 rpm karıştırma hızıyla ağartma reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Bu işlem esnasında yağın sıcaklığı tankın içerisinde bulunan serpantinler vasıtasıyla (içerisinden buhar geçirilmekte) ortalama 10 dk içerisinde deneysel parametrelere göre 85–90–95 °C ağartma sıcaklığına çıkartılmaktadır. Karıştırıcı 100 rpm de çalıştırılmaya devam etmektedir. Karıştırıcı kullanılmasının amacı yağ ile serpantinlerin direk temas sürelerini azaltmak ve böylece yağların okside olmasını mümkün olduğunca asgari düzeye indirmektir.

3.2.6. Filtrasyon ve Analiz İçin Numune Alımı

Ağartma işlemi tamamlandıktan sonra yağlar, kapalı tip GALIGANI marka 80 adet plaka içeren - her bir plakanın boyu 172 cm ve genişliği 84,5 cm - 10 bar basınca dayanıklı, 35F02 kodlu filtre preslere gönderilirler. Filtre üzerinde kek oluşturulması için ağartma tankından çıkan yağ, filtreden süzülerek bulamaç yağ tankına toplanıp ağartma tankı ile filtre arasında bir süre sirküle edilmektedir. Filtre üzerinde ön kaplama yapmanın amacı filtre perdelerini korumak, yağın daha çok rengini açabilmek, akış hızını arttırmak ve ürün akışını durduran tıkanmanın önüne geçilmesini sağlamaktır.

Filtreden süzülen yağlar pompa vasıtasıyla (35P05) temiz yağ tankına alınırlar (Bkz. Şekil 3.1). Temiz yağ tankından (18T02) alınan numunelerde renk, asit, sabun ve % nikel analizleri yapılmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

4.1. Ağartma İşlemi Öncesi Değerlendirme

Hidrojene palm çekirdeği stearin (PKS) yağının ağartılmadan önceki özellikleri aşağıda ki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1. Rbd Pks Yağının Hidrojenasyon İşleminde Proses ve Kalite Analiz Değerleri

Rbd Pks Yağının Hidrojenasyon İşleminde Proses Değerleri	
Hidrojenasyon Sıcaklığı	150 - 160 °C
Vakum Değeri	200 mbar
Hidrojenasyon Süresi	90-95 dk
Tüketilen H ₂ miktarı	70-75 m ³
H ₂ Basıncı	4000 mbar
Kalite Analiz Değerleri	
Renk (kırmızı)	1-1,2
Asit (% ffa)	0,05-0,08
Sabun (ppm)	0
Nikel (ppm)	0.64

Tablodaki veriler incelendiğinde, yağın oksidatif kararlılığını en çok etkileyen hidrojenasyon işlemi sonrasında filtreden süzülen ve kaçak halde olan nikel katalist varlığının yüksek değerde olduğu görülmüştür. Tüketime uygun ve yenilebilir endüstriyel yağların kullanımı için nikel miktarının en fazla 0,1 ppm olması Türk Gıda Mevzuatı tarafından belirlenmiştir [Türk Gıda Mevzuatı, 21/2008].

Hidrojenasyon işlemi tamamladıktan sonra yapılan nikel miktarı hariç diğer kalite analiz değerlerinde (renk, asit, sabun) net bir sonucu ortaya koymak mümkün değildir. Her bir ağartma işlemi için ayrı ayrı hidrojene palm çekirdeği stearin yağının (şarz) hazırlanması gerekmektedir. Bilindiği üzere hidrojenasyon işlemine giren yağın ilk renk ve asit değerleri de farklı aralıklarda olabileceği için ağartma işlemi sonrası yağın kalite kontrol analiz değerlerini etkileyebilir. Bununla birlikte proses değişkenleri olan sıcaklık, basınç ve filtrasyon işleminde plaka sayısı ve filtre bezlerin temizliği hidrojene olan yağın kalite analiz değerlerini de etkilemektedir. Netice itibarıyla hidrojenasyon işlemi yapılan ve kapalı tip filtrelerden süzülen hidrojene palm çekirdeği stearin yağlarının renk, asit değerleri her ölçümün iki kez

yapılması, tekrar edilmesiyle yukarıdaki değer aralığında sunulmuştur. Hidrojenasyon işlemi yüksek sıcaklıkta ve vakum altında yapıldığı için yağda bulunabilecek su uzaklaştırıldığından sabun değeri genel olarak sıfır ppm dir.

İkinci kez yapılan ağartma işlemi ile kaçak halde bulunan nikel katalist varlığının asgari düzeye indirilmesi ve ağartma sonrası süreçler (interesterifikasyon, deodorizasyon) için proses maliyetini en aza düşürecek şekilde kalite standartlarının elde edilmesi amaçlanır.

Endüstriyel hatlarda çikolata kaplama yağı alternatifleri olarak kullanılan CBS yağlarında (PKS) deodorizasyon çıkışı son ürün için sabunun sıfır, renk ve asit değerlerinin sırasıyla en fazla 1,5 kırmızı ve 0,1 % ffa olacak şekilde en düşük maliyette proses parametrelerinin optimize edilmesi ürünün kalitesinde doğrudan etkilidir. Bu amaçla kalite spekleri temel alınarak hidrojene rbd PKS yağlarının ağartılması işleminde optimum toprak miktarı, sıcaklık ve zamanın tespit edilmesi çalışmamızda incelenmiştir.

4.2. Ağartma İşlemi Sonrası Değerlendirme

Yenilebilir yağların ağartılmasında bir adsorbentin aktivitesinin, yağın cinsi ve proses şartlarının değişmesine bağlı olarak bazı sıcaklıklarda maksimum olduğu gözlenebilir [Patterson, 1976]. Proses çalışmalarında vakumlu ve ısıtma serpantinleri olan kapalı tip tank kullanılmıştır. Vakumlu ağartma sistemi, daha yüksek sıcaklıklarda deneysel çalışmaların sürdürülmesine olanak sağlamıştır. Vakum altında yağın hava ile teması kesilip, oksidasyona uğraması önlenmiş olunur.

Tez kapsamında, ülkemiz yemeklik yağ sanayinde yer alan işletmelerin tümünde, rengi güç açılan yağlar için kullanılan ticari marka Tonsil Optimum 210 FF tercih edilmiştir [Kayhan, 1983]. Böylece önceki yapılan çalışmalar ile prosesi inceleyip, ileride yapılacak olan çalışmalara fayda sağlaması düşünülmüştür.

Ağartma işlemi sonrasında materyal ve metod bölümlerinde de belirtildiği üzere ağartılan hidrojene rbd palm çekirdeği stearin yağlarında renk, asit, sabun ve nikel analiz değerlerine bakılmıştır. Her bir kalite kontrol analiz değeri ağartma işlemi sonrasında da en az iki kere yapılarak emin adımlar ile ilerlenmiştir.

Ağartma işlemi, ağartma güvenli çalışma talimatına göre yürütülmektedir. Ağartma güvenli çalışma talimatıyla, ağartılacak yağın önce ağartma işlemi yapılacak sıcaklığa kadar getirilmesi ve sonra bu sıcaklıkta yağdaki ve topraktaki nemin vakumla bir süre uzaklaştırılıp ağartma toprağının tanka yüklenmesi ile proses sürdürülmektedir. Belirtilen talimat uygulandığında 85 °C ağartma sıcaklığı ve 30, 40 ve 50 kg toprak miktarları ile yapılan çalışmalarda doğrudan ağartma sıcaklığındaki yağa toprak eklendiğinde toprağın adsorbsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Tablo 4.2). Çünkü topraktaki nem, yüksek ağartma sıcaklığında çok hızlı bir şekilde uçtuğu için empürite ve pigmentleri adsorbe edecek yüzey alanı etkinliği kısa sürede azalmıştır [Rich, 1964].

Tablo 4.2. Rbd PKS Yağının Ağartma İşlemi Sonrasında Proses ve Kalite Analiz Değerleri

Sıcaklık Değerleri °C	95 °C	Renk (Kırmızı)	0.8	Renk (Kırmızı)	0.7	Renk (Kırmızı)	0.7
		Asit (% ffa)	0.1	Asit (% ffa)	0.11	Asit (% ffa)	0.13
Sabun (ppm)	0	Sabun (ppm)	0	Sabun (ppm)	0		
Nikel (ppm)	0.09	Nikel (ppm)	0.09	Nikel (ppm)	0.06		
90 °C	Renk (Kırmızı)	0.8	Renk (Kırmızı)	0.8	Renk (Kırmızı)	0.7	
	Asit (% ffa)	0.07	Asit (% ffa)	0.08	Asit (% ffa)	0.09	
	Sabun (ppm)	15	Sabun (ppm)	0	Sabun (ppm)	0	
	Nikel (ppm)	0.08	Nikel (ppm)	0.11	Nikel (ppm)	0.08	
85 °C	Renk (Kırmızı)	0.9	Renk (Kırmızı)	0.9	Renk (Kırmızı)	0.8	
	Asit (% ffa)	0.05	Asit (% ffa)	0.05	Asit (% ffa)	0.07	
	Sabun (ppm)	0	Sabun (ppm)	0	Sabun (ppm)	0	
	Nikel (ppm)	0.09	Nikel (ppm)	0.07	Nikel (ppm)	0.13	
Reaksiyon Süresi 25 dakika	30 KG		40 KG		50 KG		
	TONSİL OPTİMUM 210 FF Miktarı KG						

Sonraki yapılan ağartma proseslerinde; 100 rpm karıştırma hızı, 25 dakika ağartma süresi ve 120-150 mbar vakum değer aralığında, 90 ve 95 °C ağartma sıcaklıklarında yapılan çalışmalar için, ağartma toprağı reaksiyon sıcaklığının ortalama 10–15 °C altında verilmesine dikkat edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, ağartma toprağı tankın içerisine ortalama 75-80 °C sıcaklık aralığında verilmiştir. Bu sıcaklığın sağlanması için herhangi bir ısıtma, soğutma enerjisine genel olarak ihtiyaç duyulmamıştır. Çünkü bu sıcaklık, hidrojenasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için müteakiben depolama ve transfer esnasında istenilen değerlere kadar düşerek sağlanmaktadır.

4.2.1. Ağartma İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi

Yağ ile adsorbentin birbiri ile temas ettiği birkaç dakika içerisinde renk azalması oranı çok hızlı olmaktadır. Bu oran eşitliğe ulaşıldığı yerde bir noktaya düşer ve artık renk azaltılamaz. Topraktaki tüm bağlı nemlerin serbest hale geçmesi için 15-20 dakikalık zamana ihtiyaç duyulur ve maksimum kapasitede renk pigmentleri ve empüriteleri alınır. Vakumlu ağartma tankında, vakum tarafından hava ve nem bir anda uzaklaştırıldığı için renk azalması ilk üç dakikalık temas süresinde fark edilebilir [Rini, 1960].

İlk proses çalışmalarımızda vakumlu ağartma tankında, ağartma süreleri 20-25-30 dakika olarak belirlenmiştir. Aslında 5 dakikalık bir sürede renk alma işlemi gerçekleşmekte ve bir denge oluşmaktadır. Fakat hidroperoksitlerin de yıkımını sağlamak için işleme yukarıda belirtilen sürelerle devam edilmektedir. İlk yapılan çalışmalarda aynı toprak miktarı ve ağartma sıcaklığında 25 dakikanın üzerindeki ağartma sürelerinde (Bkz. Tablo 4.2.) kalite analiz değerlerinin (renk, asit, sabun) değişmediği tespit edilmiştir. Literatür verilerini ve kalite speklerini temel alarak çalışmalarımız 25 dakika ağartma süresi olarak standartlaştırılmıştır.

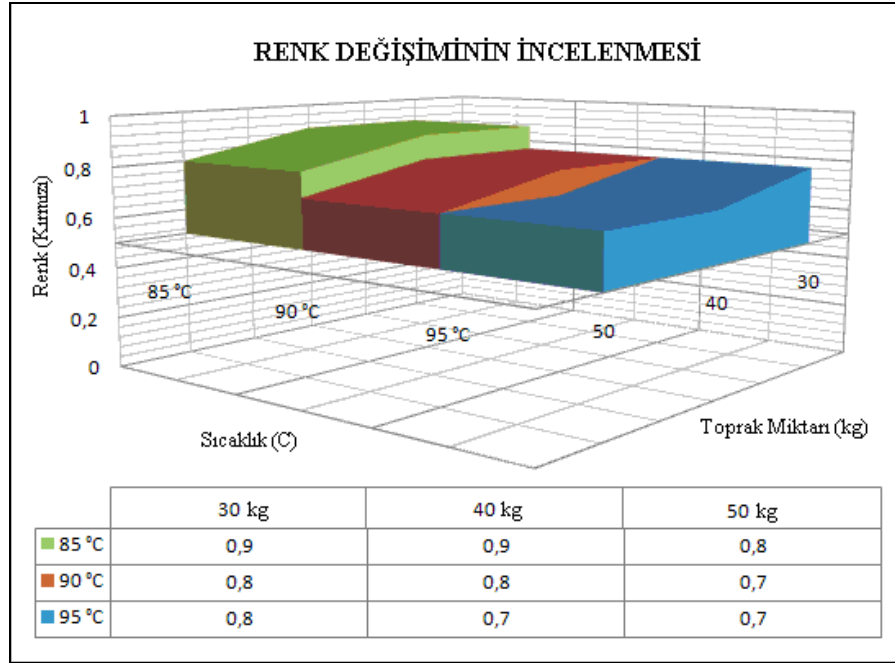
4.2.2. Ağartma İşlemine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Düşük sıcaklıkta, ağartma toprağı ile yağın bulamaç haline getirilmesi ve karıştırıcı ile yağın serpantinle direk temas süresini azaltıp, yağın okside olmasını önleyerek ağartma sıcaklığına kadar şartlandırılması önemlidir [Rich, 1964].

Yüksek sıcaklıkta, topraktaki nem miktarının daha hızlı uçmasına bağlı olarak pigmentlerin adsorbsiyonunun daha hızlı olabileceği düşünülebilir.

Ağartma toprağının aktifliği, sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde artmaktadır. Çünkü yağın viskozitesi sıcaklıkla birlikte azalacağından asitle aktiveleştirilmiş toprakta porlara doğru hareketin ilerlemesi artacaktır. Ayrıca yüksek ağartma sıcaklığına kadar nem serbet hale geçmez. Literatür çalışmaları incelendiğinde, ağartılacak yağdaki nemin uzaklaştırılmasının daha fazla rengin adsorbe edilmesinde etkili olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda (Şekil 1.10) sabit toprak konsantrasyonunda, ağartma sıcaklığındaki artış ile birlikte ağartılmış yağda daha açık renklere rastlanmıştır. Proses verileri incelendiğinde belirli bir sıcaklıktan sonra renkteki (kırmızı) değişim miktarında azalma görülmektedir [Taylor, 2005].

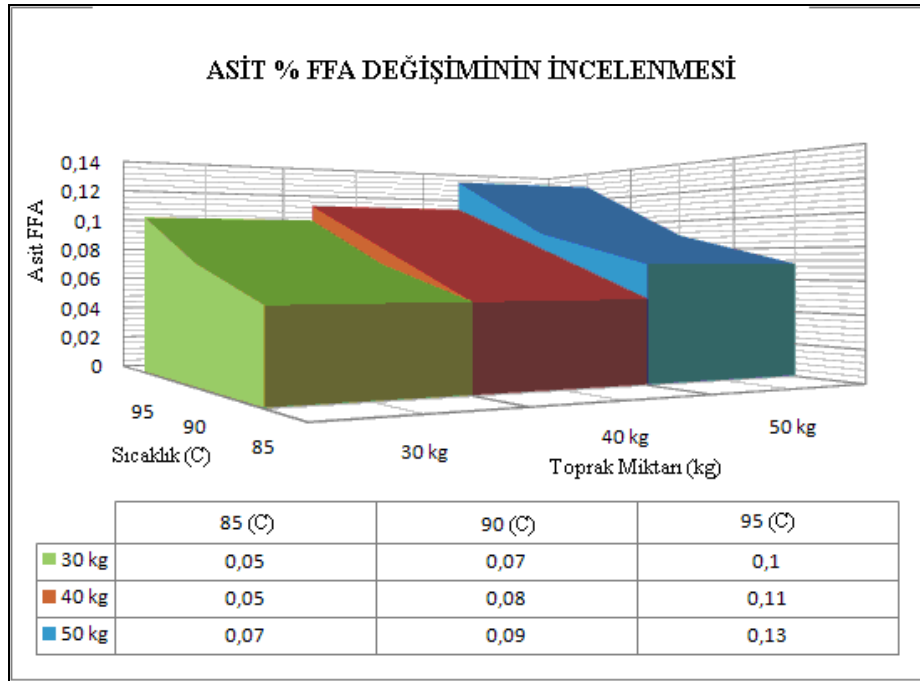


Şekil 4.1. Hidr. Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Renk Değişiminin İncelenmesi

Ayrıca ağartılmak üzere değerlendirilen hidrojene rbd PKS yağlarında hiç nem bulunmadığı için sabit toprak konsantrasyonunda, sıcaklık arttıkça sabun değerleri de sıfır olarak tespit edilmiştir (Bkz. Tablo 4.2). Çünkü 200 mbar ve 150 °C de hidrojenasyon koşullarında tüm nem vakumla uzaklaştırıldığı için sabun içeriği ortadan kalkmaktadır. Ayrıca, hidrojenasyondan ağartma tankına kapalı sistem transfer hattı kullanıldığından yağda sabun içeriğinin bulunması oldukça zordur. Tablo 4.2. de belirtildiği üzere 30 kg ağartma toprağı ve 90 °C ağartma sıcaklığında yağda ki sabun miktarı 15 ppm olarak kayıt altına alınmıştır. Bunun nedeni ağartma tankının içerisinde soğutma amaçlı kullanılan serpantinlerinden birinde kaçak (delik) olmasından dolayıdır. Bakım grubu tarafından ağartma tankı boşaltılıp çürüyen kısma kaynak çalışması yapılarak problem giderilmiştir. Sonraki ağartma çalışmaları aynı tank kullanılarak sürdürülmüştür.

İstenilen kalite analiz değerlerinde bir yağ üretmek için proses sıcaklığını dikkatli bir şekilde takip etmek gerekmektedir. Ağartma sıcaklığı (yağın cinsine göre) 100 °C nin üzerinde olduğunda, doymamış yağ asitleri grubunun izomerizasyonu ve serbest yağ asitlerinin (ffa) gelişimi meydana gelmektedir. Ayrıca yağın stabilitesini doğrudan etkileyen anisidin (AnV) değerinde artış görülebilir [Patterson, 1976].

Ağartılmış yağdaki serbest yağ asitleri (ffa), sabit toprak konsantrasyonunda ağartma sıcaklığının yükselmesi ile hızlı bir şekilde artış göstermektedir (Şekil 4.2). Çünkü yüksek sıcaklıklarda serbest yağ asitlerinin gelişimi meydana gelmektedir [Shahidi, 2005].



Şekil 4.2. Hidr. Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Asit Değişiminin İncelenmesi

Ağartma işlemi sonrası deodorizasyon prosesinde yüksek değerlerdeki serbest yağ asitlerinin alınması için daha fazla buhar, ısıtma ve vakum ihtiyacına gerek duyulacaktır. Dolayısıyla ağartma işleminde optimum toprak miktarı kullanımına ve ağartma sıcaklığına dikkat edilmesi gerekmektedir.

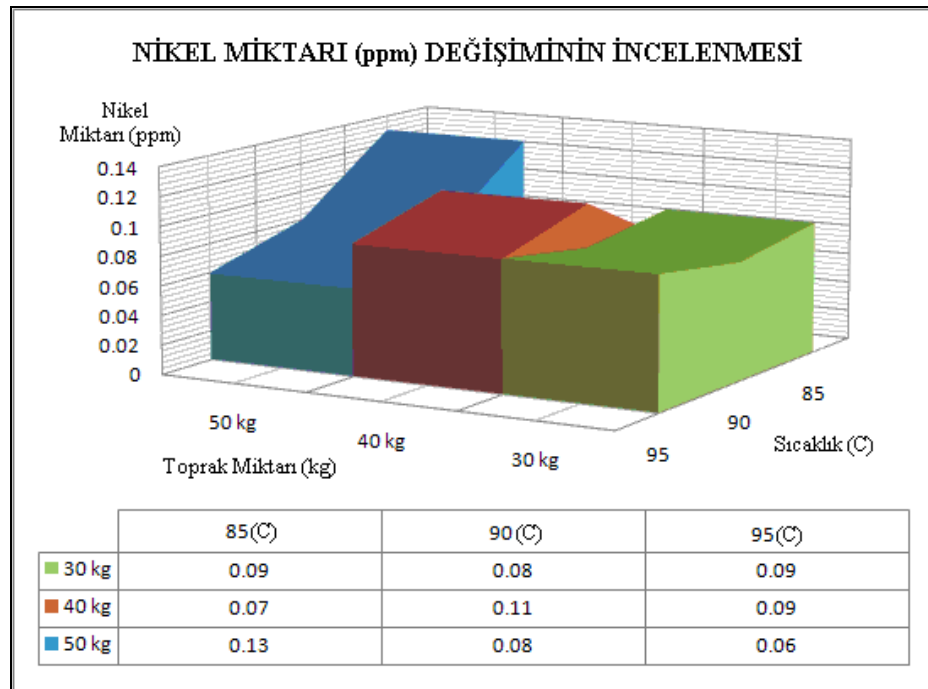
Oluşan serbest yağ asitleri yağın oksidatif kararlılığına ve raf ömrüne doğrudan etkilidir. Ayrıca yağın stabilitesinde etkili rol oynayan nikel miktarında sıcaklık arttıkça düzensiz olarak değiştiği, ancak yüksek sıcaklıklarda daha çok nikel miktarının toprakla adsorbe olduğu çalışmalar sonucunda belirlenmiştir (Tablo 4.2).

4.2.3. Ağartma İşlemine Toprak Miktarının Etkisi

Proses verileri incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.2), 95 °C sıcaklıkta 30 kg toprak miktarı hariç diğer toprak miktarlarındaki artışlarda serbest yağ asitlerinin % 1,0 'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Yağdaki pigmentlerin yüksek sıcaklıklarda ağartma toprağı ile daha etkili adsorpsiyonu yapılırken, serbest yağ asitlerinin gelişimine de göz önüne almak gerekmektedir [Richardson, 1978]. Toprağın asit bölgelerinin miktarının artması, yağ asitlerinin oluşmasını etkilemektedir.

Ağartılacak yağdaki renk pigmentlerinin miktarı, toprak konsantrasyonunun artması ile birlikte azalmıştır. Fakat 95 °C ağartma sıcaklığında renk pigmentlerindeki değişim kararlı bir değere (0.8) gelmiştir (Şekil 4.1). Bu değerden sonra toprak miktarının artırılması renk değişimini pek fazla etkilemeyip, yağdaki serbest yağ asitlerinin artmasına neden olmaktadır (Şekil 4.2). Ayrıca belirtilen proses şartlarında, yağdaki sabun miktarının sıfır olduğu tespit edilmiştir. Çünkü kapalı tip vakum tankında, toprak ve yağdaki nem vakumla birlikte hızlı bir şekilde uzaklaştırılmıştır [O'Brien, 2009]. Hidrojene rbd PKS yağının süzülmesinden sonra kaçak halde olan nikel değerinin de ağartma işlemi sonrasında standartlar içerisinde $0.09 < 0.1$ olduğu görülmektedir. Toprak miktarında artış ile yağdaki nikel miktarının da genel olarak adsorbe olduğu Şekil 4.3 de belirtilmiştir.

Şekil 4.3. Hidr. Rbd PKS Yağları İçin Ağartma İşleminde Nikel Miktarı Değişiminin İncelenmesi



4.3. Genel Değerlendirme

Değişik koşullarda yapılan toplam 9 örnekle yürütülen renk açma işlemi ve rengi açılmış yağlarda yapılan kalite kontrol analiz verilerine göre, optimum FF ağartma toprağının etkinliği birinci derecede işlem sıcaklığına ve uygulanan vakum değerine bağlı olarak değişmektedir. Ancak bu etkenlerin sabit tutulması halinde bile, söz konusu son kalite analiz verileri hidrojene palm çekirdeği stearinin yağlarının ağartma işlemi öncesi kalite değerlerine de bağlı olarak değişebilir. Ağartma işlemi sonrası bazı kalite analiz sonuçlarına bakıldığında; 90 °C ağartma sıcaklığında 30 kg dan 40 kg a geçiş esnasında; toprak miktarı artması bağlı olarak yağdaki renk miktarının azalması beklenirken her hangi bir değişme olmadığı (0.8 kırmızı) tespit edilmiştir. Ağartma işlemi için tüm proses şartlarının sabit olduğu varsayılsa dahi, hidrojenasyon işlemine giren yağdaki yüksek renk miktarı hidrojene olacak başka bir yağdaki renk miktarına kıyasla ağartma işlemi sonrası kalite analiz sonuçlarını etkileyebilmektedir. Fakat umut vericidir ki hidroneje olan yağda ki renk ve asit değerleri için bu değişim dar aralıktadır (Bkz. Tablo 4.1).

Vakum değerini tek bir ölçüde tutmak oldukça zordur. Alt ve üst değerler verilerek proses kontrolü otomasyon ile sağlanarak belirtilen değer aralığında sabitlenmeye çalışılır. Ancak buharın sürekli aynı debi ve basınçta kojenerasyon sisteminden rafinasyon kollektörüne kadar sürdürülmesi, çalışma esnasında başka bir ağartma tankının devreye alınması ile buhar basıncının düşmesi, buhar hattında çürümeden dolayı kaçak oluşması, dolayısıyla birçok değişken vakum değerinin etkileyebilmektedir. Vakum değerinin etkilenmesi sonucu yağda sabun miktarının oluşması ve istenilen sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşmediği görülebilir. Ağartma işlemi sonrası kalite analiz değerlerini etkileyen vakum problemi yaşanmamıştır. Çünkü kapalı tip kazanda vakum değeri istenilen şartlara gelene kadar belirli bir sürenin geçmesi beklenmiştir. Çalışmalarımızda ağartma süresi 25 dakika olarak sabittir. Ancak vakum problemi yaşandığı dönemlerde bu sürenin 1 ve/veya 1.5 saati geçmesi kontrol ettiğimiz kalite değerlerine etki etmemektedir. Sürenin uzaması sadece enerji zahiyatıdır.

Kalite kontrol analiz değerleri önceden de bahsedildiği üzere az iki kez yapılmıştır. Tablo 4.1 de belirtilen sabun miktarı değerinin 15 ppm görüldüğü proses şartları yeni bir ağartma işlemi fırsatı bularak (şarz) tekrar edilmiştir. Belirtilen şartlarda yağda sıfır ppm sabun içeriği olduğu kayıt altına alınmıştır.

Yüksek toprak miktarlarında yapılan renk açma işlemlerinde, ağartma sonrası kalite analiz değerlerinin uygun olduğu 90 °C çalışma sıcaklığında Tablo 4.2. incelenerek değerlendirilebilir. İşletme açısından prosesin verimliliği, kapasitesi, risk analizleri ve üretim geliştirme faaliyetleri göz önüne alındığında yüksek toprak miktarının kullanımı ağartma işlemi sonrası filtrelerin temizlenmesi esnasında büyük yük oluşturmaktadır. Genel bilgiler kısmında da belirtildiği üzere ağartma toprağı ağırlığının % 70 ine kadar yağı ihtiva edebilir [Weidermann, 1981]. Filtrede kek halde bulunan yağlı toprak, buharla kurutulduktan sonra, tahta kürekler ve/veya spatula ile kazınır ve bir tonluk bigbag torbalara doldurulurlar. Ağartma işleminde fazla miktarda toprağın kullanılması, işçi/çalışma saati değerinde yük oluşturabileceği gibi, kontrollü bir şekilde depolanması gerektiğinden envanter kaybına da neden olur. Ayrıca derhal bertarafının yapılmasını da gerektirir. Yağlı toprak, yağ asidi içeriğinin fazla olmasından ötürü kendi kendine yanabileceğinden yangın riskini de beraberinde getirebilir.

Yenilebilir hale getirilmesi beklenen hidrojene rbd PKS yağlarının son rafinasyon ayağı deodorizasyon sistemidir. Bu sistemin çıkışında, çalışılan yağ için belirli kalite parametrelerinin uygun olması istenmektedir. Rafinasyon sistemi bir bütün olarak düşünölmelidir. Hidrojenasyon işlemine giren yağın kalite analiz değerlerinin deodorizasyon sisteminden çıkan yağın kalite analiz değerlerine kadar tüm süreçleri kapsamaktadır. Serbest yağ asitlerinin ağartma işlemi sonrası sıcaklık ve/veya toprak miktarından ötürü yüksek değerde (> % 1.00) çıkması deodorizasyon işleminde kameralarda kalış süresinin uzatılması ve buhar miktarının arttırılması ile karşılanabilir. Tablo 4.2. de 90 °C ağartma sıcaklığı ve 30 kg toprak miktarı ile yapılan çalışmalarda uygun değerler elde edilmiştir. Fakat hidrojenasyon işleminde yürütölen 9 örneğın kalite analiz değerleri belirli aralıklarda olduğundan (Bkz. Tablo 4.1.) ağartma işlemini palm çekirdeğı stearin yağları için daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmek literatür bilgilerine dayanarak uygun olacaktır [Patterson, 1976]. Çünkü yenilebilir yağların ağartılmasında bir adsorbentin aktivitesi yağın cinsine ve proses şartlarının değışmesine bağılı olarak yüksek sıcaklıkta en fazladır. Hidrojene rbd palm çekirdeğı stearin yağları diğeri bitkisel yağlara kıyasla iyot sayısının düşük, kararlı olmasından ötürü yüksek sıcaklıklarda ağartma işleminin yapılmasına elverişlidir. Yalnız yüksek sıcaklık literatür bilgilerine göre oksidasyon kararlılığını etkilemeyecek şekilde 100 °C ye kadar olmalıdır. [Rich, 1964]. Uyguladığımız

proses şartları en fazla 95 °C olacak şekilde kalite kontrol analizleri kayıt altına alınmıştır.

Belirtilen proses şartları ile 15 tonluk ağartma tankında, 100 rpm karıştırıcı motor hızında, yaklaşık 120-150 mbar vakum altında ve 25 dakikalık ağartma süresinde ağartma işlemi uygulanmıştır. Sıcaklık (85-90-95 °C) ve toprak miktarında (30-40-50 kg) değişimler gözönüne alınarak kalite parametreleri incelendiğinde, optimum ağartma sıcaklığının (95 °C) ve toprak miktarının (30 kg), kaçak halde bulunan nikel katalist varlığını (0.09 ppm) kalite standartları içerisinde belirlenen asgari düzeye indirdiği, bununla birlikte ağartma sonrası süreçler (interesterifikasyon, harmanlama, deodorizasyon) için proses maliyetini en aza düşürecek şekilde serbest yağ asitlerini, renk ve sabun miktarlarını sırasıyla, 0.1 (% ffa), 0.8 (kırmızı), 0 (% sabun) değerlerine getirdiği proses çalışmalarımızda neticelendirilmiştir.

4.3.1. Gelecek Çalışmalar

Ağartılacak yağın doymamışlık derecesine göre ağartma sıcaklığının belirlenmesi ve toprak miktarının kullanılması, kalite değerlerinin oluşturulması için optimum proses parametrelerinin belirlenmesinde etkili olabilir. Doymamış yağ asidi içeriği yüksek, iyot (IV) sayısı fazla olan yağlar, yüksek ağartma sıcaklıklarında daha hızlı olarak stabilitesini kaybedip bozunmaya başlarken, hidrojenle doyurulmuş veya iyot değeri (IV) sayısı daha düşük olan yağlarda yüksek ağartma sıcaklıklarında çalışarak daha etkili adsorbsiyon işleminin yapılması mümkün olabilir. Bu öneri hidrojene rbd PKS yağı ile başka bir cins yağın aynı proses şartlarında anisidin ve iyot değerleri ile termal analiz yöntemlerinden diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanarak yenilebilir yağların oksidatif bozunmalarının incelenmesi ileri bir çalışma olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Butterworth, E. R. (1978). Separation methods in processing edible oils. *JAACS* (55), 781–782.
2. Cook, R. L. (1982). Chocolate production and use. Harcourt Brace Jovanovich, New York, N.Y., U.S.A.
3. Davison, G. (2001). The amazing characteristics of trisyl Silica. Columbia, MD.
4. Demir, M. (2006). Güvenli Hidrojenasyon Çalışma Talimatı, Ülker Besler Gıda ve Kimya San. ve Tic. A.Ş.
5. Goebel, E. H. (1976). Bleaching practices in the U.S. *JAACS* (53), 342–343.
6. Gümüşkesen, S. A. (1999). Bitkisel yağ teknolojisi. Asya Tıp Yayıncılık, 73-80, 101-120.
7. Hastert, R. C. (1999). Hydrogenation. Introduction to Fats and Oils Technology. 114-136.
8. Iwoha, C. I., Aguanne, C. I. (1999). Effect of acid activation of locally available adsorbents for refining palm kernel oil. *Journal of Food Science* (36), 217–221.
9. Kayhan, M., Gümüşkesen, S. A. (1983). Optimum FF ağartma toprağının etkinlik değeri ve bu değere renk açma koşullarının etkisi. E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.
10. Kayhan, M. (2003). Yağ Kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, 188-189, Ankara.
11. Latondress, E. G. (1983). Oil–solids separation in edible oil processing. *JAACS* (60), 259–260.
12. Lees, R., Jackson, E. B. (1973). Sugar Confectionery and Chocolate Manufacture. Leonard Hill Book Company. Aylesbury, Great Britain.

13. Leissner, R., Hogenbirk, G., Nilsson, J. (1991). Cocoa butter alternatives. *Oils & Fats AB*.
14. Loders Croklaan Company. (2010). Filling fats brochure. The Netherlands.
15. Loders Croklaan Company. (2010). Coating fats brochure, The Netherlands.
16. Mag, T. K. (1990). Bleaching — theory and practice. *AOCS*, 107–116.
17. Malaysian Palm Oil Board (MPOB). 2009. Pocketbook of Palm Oil Uses.
18. Makhoukhi, B., Azzauz, A. (2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. *Applied Clay Science* (42), 336-344.
19. Morgan, D.A., ve ark. (1985). The Function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel, and coconut oils. *JAOCs* (62), 292–299.
20. MPOB. (2008). Malaysian Oil Palm 2007 Statistic. Bangi.
21. MPOB. (2007). Review of the Malaysian Oil Palm Industry. Bangi.
22. MPOB. (2009). Palm kernel products – characteristic and applications. Bangi.
23. O'Brien, R. D. (2009). Fats and Oil Processing, Formulating And Processing For Applications. 103, 107-108, CRC Press.
24. Oil World Annual. (1999-2007) and MPOB. (2007).
25. Omar, S., Girgis, B. (2003). Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. *Food Research International* (36), 11-17.
26. Patterson, H. B. W. (1976). Bleaching practices in Europe. *JAOCs* (53), 341.
27. Price, W. J., Roos J. T. H., Clay, A. F. (1970). Rapid determination of nickel in edible fats by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* (95), 760-762.
28. Richardson, L. L. (1978). Use of bleaching clays in processing edible oils. *JAOCs* (55), 777.

29. Rich, A. D. (1964). Some basic factors in the bleaching of fatty oils. *JAOCS* (41), 315–321.
30. Rini, S. J. (1960). Refining, bleaching, stabilization, deodorization, and plasticization of fats, oils, and shortening. *JAOCS* (37), 515–520.
31. Shahidi, F., Basiron, Y. (2005). Bleaching. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, 333-423.
32. Shahidi, F., Taylor, R. D. (2005). Bleaching. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 318-320.
33. Shahidi, R., Shukla, V. K. S. (1996). Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *INFORM* (7), 1227–1232.
34. SÜD-CHEMIE. 2003. Tonsil® Optimum 210 FF. Technical Information Brochure.
35. Türk Gıda Mevzuatı. (2003/23). Çikolata ve Çikolata Ürünler Tebliği.
36. Türk Gıda Mevzuatı. (2003/19). Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği.
37. Türk Gıda Mevzuatı. (2008/21). Sürülebilir Yağlar/Margarin ve Yoğun Yağlar Tebliği.
38. Weidemann, L. H. (1981). Degumming, refining and bleaching soybean oil. *JAOCS* (58), 159–165.
39. Wilson, J. E., Pease, J. J. (1998). Confectionery fats from palm and lauric oils. *JAOCS* (62), 426-430.
40. Wolf, J. A. (1978). The Manufacturing Confectioner. *JAOCS*, 48.
41. www.malaysianpalmoil.org (Erişim Tarihi: Haziran 2011)
42. www.mpoa.org.my (Erişim Tarihi: Haziran 2011)

ÖZGEÇMİŞ

10.06.1985 Şişli, İstanbul doğumlu olan Serkan KIYAK, eğitimini sırasıyla 1991-99 İMKB Tuncay Artun İÖÖ; 1999-02 Beşiktaş Anadolu Lisesi; 2002-06 Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde tamamladı. Lisans eğitiminden sonra 2006-07 yılları arasında Yüksekova, Hakkâri'de asteğmen olarak askerlik görevini yerine getirdi. Mart 2008 de Ülker Besler Gıda ve Kimya San. ve Tic. A.Ş. de Vardiya Mühendisi olarak göreve başladı. Vardiyalı çalışırken 2009 bahar döneminde GYTE, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gıda Teknolojileri A.B.D de yüksek lisans eğitimini almaya hak kazandı. Ders aşamasında iken yüksek lisans tezini iş yerinde uygulama imkânı bularak tamamladı. Temmuz 2010 tarihinde Erasmus değişim programı vasıtasıyla TU/e, Proses Sistem Mühendisliği A.B.D de yüksek lisans eğitimine devam edebilmek için iş yerinden ayrıldı. Yurt dışında eğitim sonrası Mart 2011 tarihinde SunChemical Matbaa Mürekkepleri ve Kimya San. ve Tic. A.Ş. de Üretim Geliştirme Sorumlusu olarak göreve getirildi. Halen bu görevini sürdürmektedir.