



KAFEİNİN SU VE ETİL ASETAT / KLOROFORM KARIŞIMI ARASINDAKİ DAĞILMA KATSAYILARININ ORTAM ASİTLİĞİNE BAĞLI OLARAK DEĞİŞİMİ

(VARIATION OF DISTRIBUTION COEFFICIENT OF CAFFEINE BETWEEN WATER AND ETHYL ACETATE / CHLOROFORM MIXTURE DEPENDING ON THE MEDIUM ACIDITY)

Ö. VATAN*, İ. M. HASDEMİR*, İ. İNCİ*, M. BİLGİN*, A. AYDIN*

ÖZET/ABSTRACT

Kafein, ülkemizde önemli bir tarımsal ürün olan ve büyük miktarlarda üretilen çayın en önemli bileşenidir. Kafein, çok yaygın ve farklı alanlardaki kullanımı nedeniyle büyük ticari değer taşımaktadır. Bu nedenle, ekonomik üretim proseslerinin geliştirilmesi son derece önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, kafeinin su ve etil asetat/kloroform karışımı arasındaki dağılma katsayılarının pH'a bağlı olarak değişiminin incelenmesidir. Çalışmada organik çözücü karışımı etil asetat/kloroformun beş farklı oranı kullanılmıştır. Bu oranlar %20, %40, %50, %60 ve %80 kloroform içerecek şekilde seçilmiştir. Ayrıca dağılma katsayısının pH'ya bağımlılığının incelenmesi için denemeler beş farklı pH'da yapılmıştır. Bu pH değerleri 5.65, 5.90, 6.25, 7.10 ve 7.90'dır. Deneysel çalışmada hazırlanan % 1'lik (hacimsel) kafein çözeltisinden belirli miktar alınarak çözücü karışımı ile ekstrakt edilmiş ve iyodometri yöntemiyle kafein analizi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, pH değerinin yükselmesiyle dağılma katsayısının arttığı tespit edilmiştir.

Caffeine is a main component of tea, which is an important agricultural product in our country. It has a great economical value because of its different and extensive industrial applications.

The aim of this study is to investigate the variation of the distribution coefficients of caffeine between water and ethyl acetate/chloroform mixture depending on pH. Ethyl acetate/chloroform mixture was used in five different ratios. These ratios were selected as to contain 20%, 40%, 50%, 60% and 80% chloroform. Also five different pH were selected to investigate the distribution coefficient depending on pH. These pH values were 5.65, 5.90, 6.25, 7.10 and 7.90.

In experimental investigations, 1% aqueous solution of caffeine was used. Caffeine content was analysed by means of Iodometry method.

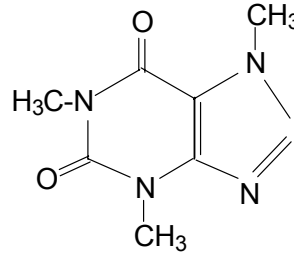
It was seen that the distribution coefficient of caffeine between water and solvent mixture was increased with increasing pH.

ANAHTAR KELİMELEK/KEY WORDS

Kafein, Ekstraksiyon, Dağılma katsayısı
Caffeine, Extraction, Distribution coefficient

1. GİRİŞ

Kafein ilk defa 1820’de Runge tarafından kahve çekirdeklerinden izole edilmiştir ve yapısı E. Fischer tarafından aydınlatılmıştır (Şekil 1) (McKetta, 1977). Kafein, purin sınıfı alkaloidler grubunun en önemli üyesi olup, çayda ve kahvede yüksek oranda, kakao ve kola da ise daha düşük oranlarda bulunur. Saf ve katı halde beyaz toz veya parlak görümlü iğneler şeklindedir. Suda yüksek oranda çözünür (50 g kafein / 100 g su). Sudan kristallendirilerek eldesinde 1 molekül kristal suyu ile, çözücünden kristallendirildiğinde ise susuz olarak elde edilir. Monohidrat formundaki kafein 100 °C’de anhidrat formuna kolaylıkla dönüştürülebilir. Anhidrat kafein 235 °C’de erir. Kokusuz ve kötü bir tadı olan kafein, atmosferik basınçta 176 °C’de bozunmaksızın süblime olur. Kafein ilaç sanayiinde sodyum benzoat ve sodyum salisilat gibi karışım temel maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır.



Şekil 1. Kafeinin kimyasal formülü

Tarihsel olarak incelendiğinde, kafeinin üretimi başlangıç maddeleri ve proses maliyetlerine bağlı olarak çay ve kahve gibi doğal maddelerin ekstraksiyonu, kakao gibi maddelerin ekstraksiyonu ve metilasyonu, ürik asit veya üre ile klorasetikasitten yola çıkarak tamamen sentetik yöntemlerle yapılabilmektedir.

1945’li yıllara kadar sentetik kafein üretiminin büyük bir kısmı kakao kabuğunda ve atığından ekstrakte edilen teobrominin metilasyonu ile üretilmekteydi. 1945’ten sonra ise kakaodan ziyade çay atıklarından üretimi önem kazanmıştır. Ayrıca kafeinsiz kahve üretiminde yan ürün olarak kazanılması da mümkündür (Katz vd., 1985; Zosel, 1974).

Kolalı içecekler için giderek artan kafein ihtiyacı, günümüzde genellikle sentetik yöntemlerle karşılanmakta ise de, tarıma dayalı ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de çay ve çay atıklarından üretimi, prosesin ekonomikliği sebebiyle giderek önem kazanmaktadır. Çay bitkisinin kafeinin içeriği sürgün dönemlerine, genetik özelliklere, toprak koşullarına ve kültürel önlemlere göre değişmektedir (Chougley, 1982). Kafeinli bitkilerin içerdikleri kafein miktarları %1,1-7,9 arasında değişmekte olup bu oran çay atıklarında % 0,56-3,09 civarındadır. Çeşitli kafeinli bitkilerde ki kafein miktarları Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Kafeinin çay atıklarından üretimi esasen üç aşamadan ibarettir (Kirk-Othmer, 1981). Bunlardan ilki, çay atıklarının sıcak su ile katı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulmasıdır. Buradan elde edilen sulu ekstrakt, ikinci aşamada kloroform gibi kafeini iyi çözebilen bir çözücü ile sıvı ekstraksiyona tabi tutulur. Son aşama ise çözücünün geri kazanımı ve ham kafeininin saflaştırılmasından ibarettir. Bu prosesin ekonomik açıdan en önemli adımı kafeinin sulu fazdan organik fazına alınması işlemidir. Bu açıdan kafeinin organik faza mümkün olduğunca fazla miktarda geçmesini sağlayacak çözücülerin ve şartların belirlenmesi ekonomik bir üretim prosesi için büyük önem taşımaktadır ve bu konuda çeşitli araştırmalar yapılmaktadır (Bilgin, 1998; Hirsbrunner, 1998; Seibert, 1988).

Cizelge 1. Kafeinli bitkilerin ve çeşitli fabrikalardan alınan çay örneklerinin içerdikleri kafein miktarları (Kaçar, 1991; Sezik vd., 1975)

Bitki Adı	Kafein %
Kahve	1,1-2,0
Guarana	4,0
Cola Nut	1,5
Türk Çayı	2,7-5,0 (Kaptan, B., 1968)
Türk Çayı	2,8-3,9 (Yurdagel, Ü., 1978)
Türk Çayı	3,1-3,8 (Yılmaz, H., 1982)
Türk Çayı	3,4-4,1 (Öksüz, M., 1987)
Sri Lanka	2,8 (Smith ve Rees, 1963)
Assan	3,6 (Smith ve Rees, 1963)
Darjeeling	4,2 (Smith ve Rees, 1963)
Özçay	7,9 (Smith ve Rees, 1963)
Atığın Cinsi	
Çay Tozu	1,55-3,09
Lif Çayı	1,22-2,93
Çöp Çay	0,81-1,80
Çırpma	0,59-1,63
Yeşil Yaprak	0,56-1,06

2. KURAMSAL

Sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücünün seçimi, prosesin ekonomikliği açısından büyük önem taşımaktadır (Treybal, 1981). Bu çalışmada, kullanılan çözücünün seçiminde dağılma katsayısı, çözünmezlik, seçicilik, geri kazanılabilirlik, yoğunluk, yüzey gerilimi, kimyasal aktivite, buhar basıncı ve donma noktası gibi özellikler göz önünde bulundurularak, kafeinin farklı yapıdaki çeşitli çözücüler ile su arasındaki dağılma katsayıları muhtelif sıcaklıklarda incelenmiştir. Örneğin, 1 gram anhidrit kafeini oda sıcaklığında çözmek için yaklaşık 600 ml eter, 100 ml benzen, 75 ml etil alkol veya 50 ml aseton gerekirken bu miktar kloroformda 6 ml'ye kadar düşmektedir (Klaus, 1986).

Birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda çözünebilir bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler yapıda ise belli bir sıcaklıkta denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise, bu konsantrasyonlar arasında aşağıdaki ifade geçerlidir (Alders, 1955).

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

Bu ifade Nernst Dağılma Kanunu olarak bilinir ve orantı katsayısı K ise dağılma katsayısı olarak adlandırılır. Ekstraksiyon işlemi C_1 organik fazdaki konsantrasyonu, C_2 ise su fazındaki konsantrasyonu gösterir.

Yapılan çok sayıda çalışmada ekstraksiyon için çözücü karışımlarının kullanılmasının, hem ekonomiklik hem de çözücü tasarrufu bakımından tek çözücünün kullanıldığı duruma göre daha avantajlı olduğu görülmüştür (Bilgin vd., 1998, Hasdemir vd., 1998). Son

zamanlarda çözücü karışımı ile ekstraksiyonun pek çok endüstriyel alanda kullanımında önemli artış olmuştur. Çözücü karışımları iki veya daha fazla bileşenli olabilir. En basit durum iki çözücünün birbirinde tamamen karıştığı haldir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü karışımı kullanarak, tek bir çözücü ile elde edilemeyecek çözücü kapasitesine, yani ekstrakte edilecek maddeyi daha fazla çözme yeteneğine ve daha yüksek dağılma oranına sahip olunur. Ayrıca bu şekilde çözücünün uygun olmayan diğer özelliklerinin (viskozite, yoğunluk, vb.) iyileştirilmesi sağlanabilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Dağılma katsayılarının belirlenmesi için ağız şilifli bir ayırma hunisi kullanılmıştır. Kafeinin sudaki hacimsel % 1'lik çözeltisi hazırlanmış ve çözücü karışımı olarak etil asetat-kloroform karışımı 5 farklı oranda hazırlanmıştır. pH'ın dağılma katsayıları üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH'larda hazırlanan tampon çözeltilerden yararlanılmıştır. Deneysel prosedür şu şekildedir: Kafeinin % 1'lik çözeltisinden 5 mL, tampon çözeltisinden 5 mL ve etil asetat-kloroform karışımından 10 mL ayırma hunisine alınmış, ve dengeyi sağlamak için karıştırma işlemi yapılmış ve fazların ayrılması için dinamik denge kuruluncaya kadar beklenmiştir. Fazların net bir şekilde ayrılmasından sonra çözücü faza geçen ve rafinat fazda kalan kafein miktarları volumetrik olarak tayin edilmiştir. Tayinde kullanılan metot iyodometridir (Ettre, 1969). Bu yöntem, kafeinin asidik ortamda I_2 ile reaksiyon vererek kafein periyodid ($C_8H_{10}O_2N_4HI.I_4$) bileşimini vermesine dayanır. Suda çözünmeyen bu bileşik ortamda daha fazla iyot olması durumunda ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilerek fazla olan miktar tespit edilir.

Ortamın asitliğini ayarlayabilmek için kullanılan tampon çözeltiler 1/15 M disodyum hidrojen fosfat ve 1/15 M potasyum dihidrojen fosfattır. Bu çözeltiler, farklı oranlarda karıştırılarak ortam pH'sı istenen değere ayarlanmıştır (Çizelge 2).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan denemelerde kullanılan etil asetat / kloroform çözücü karışımının oranları, hangi pH değerlerinde çalışıldığı ve elde edilen dağılma katsayıları Çizelge 3'de sunulmuştur.

Ekstraktan karışımlarını meydana getiren çözücülerden kloroformdaki dağılma katsayısının oldukça büyük ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 20,36), etil asetatdaki dağılma katsayısının ise oldukça küçük ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1,84) olduğu literatürden bilinmektedir. Bu çalışmada bu iki çözücünün farklı oranlardaki karışımları kullanılmış ve beklendiği gibi karışımdaki kloroform yüzdesi arttıkça dağılma katsayısının arttığı görülmüştür. %20 Etil asetat ve % 80 kloroform içeren karışım ile bu çalışmaya ait maksimum dağılma katsayısı olan 10,763 değerine ulaşılmıştır (pH=7,90).

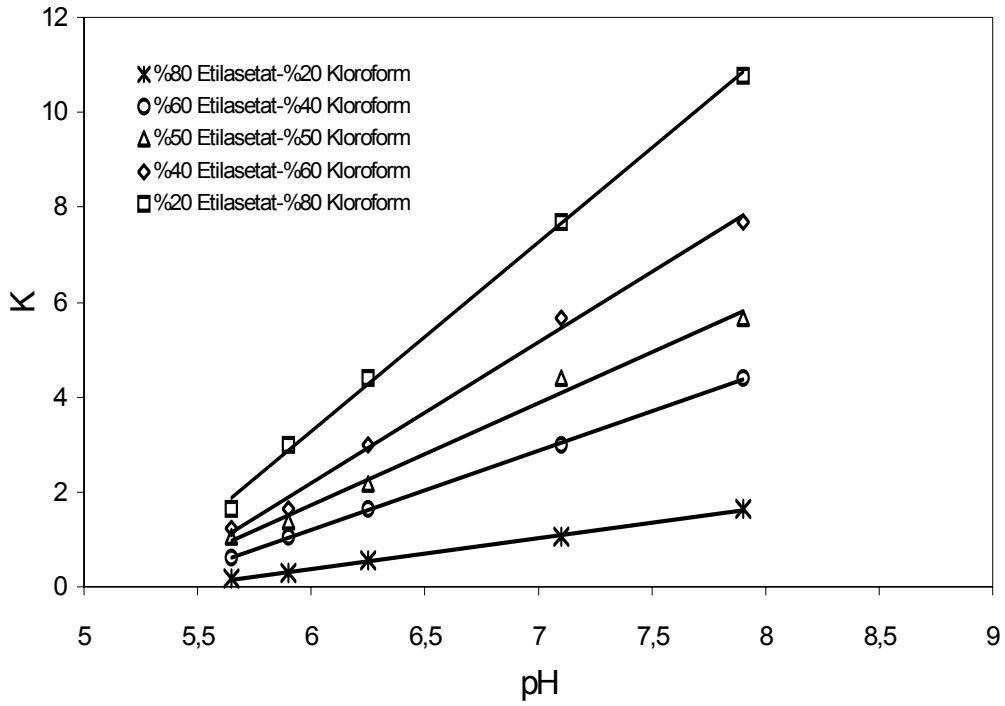
Çizelge 2. pH Ayarlamada kullanılan tampon çözeltiler ve karışım oranları

PH	1/15 M Na_2HPO_4 (hacmen)	1/15 M KH_2PO_4 (hacmen)
5,65	2,7	97,3
5,90	6,0	94,0
6,25	13,0	87,0
7,10	60,0	40,0
7,90	92,0	8,0

Çizelge 3. Etil asetat/kloroform karışım oranları, pH değerleri ve elde edilen dağılma katsayıları

%80 Etil asetat - %20 Kloroform	PH	5,65	5,90	6,25	7,10	7,90
	K	0,183	0,283	0,550	1,061	1,631
%60 Etil asetat - %40 Kloroform	PH	5,65	5,90	6,25	7,10	7,90
	K	0,626	1,061	1,631	3,000	4,405
%50 Etil asetat - %50 Kloroform	PH	5,65	5,90	6,25	7,10	7,90
	K	1,061	1,380	2,174	4,405	5,666
%40 Etil asetat - %60 Kloroform	PH	5,65	5,90	6,25	7,10	7,90
	K	1,222	1,631	3,000	5,666	7,695
%20 Etil asetat - %80 Kloroform	PH	5,65	5,90	6,25	7,10	7,90
	K	1,631	3,000	4,405	7,695	10,764

Farklı karışım oranları ve pH ile dağılma katsayılarının ne şekilde değiştikleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ortamın asitliğindeki artış her karışım oranı için dağılma katsayısında artışa sebep olmuştur.



Şekil 2. Kafeinin su ve etil asetat/kloroform karışımı arasındaki dağılma katsayılarının pH ile değişimi

KAYNAKLAR

- Alders L., (1955): "Liquid-Liquid Extraction", Amsterdam, Elsevier Pub. Co..
- Bilgin M., Hasdemir İ.M., Aydın A., Dramur U., (1998): "Kafeinin Dolgulu Bir Kolonda Ekstraksiyonuna Ait Kütle Transfer Parametrelerinin İncelenmesi", Tr. J. of Eng. and Environmental Science, vol. 22, 471-477.
- Bilgin M., Hasdemir İ.M., İnci İ., Aydın A., (1998): "Malik Asidin Aliquat-336 İle Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi", Erzurum, Atatürk Üniversitesi, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, C.II, s.1000-1005.
- Chougley J.B., (1982): "Factors Influencing the Caffeine Content of Black Tea", Food Chemistry, vol. 9, no. 4, 269-276.
- Ettre S.L., Snell D.F., (1969): "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", New York, John Wiley & Sons Inc., Vol. 8.
- Hasdemir İ.M., Bilgin M., İnci İ., Aydın A., (1998): "Tartarik Asidin Alamin-336 İle Ekstraksiyonunda Seyreltici Etkisinin İncelenmesi", Erzurum Atatürk Üniversitesi, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, C.II, s.994-999.
- Hirsbrunner P., (1998): "Purification of Caffeine", United States Patent, US04,768,662, July, 19, 1998, Switzerland.
- Kaçar B., (1991): "Çay Analizleri", Ankara, Ankara Üniversitesi Basımevi.
- Katz N.S., Skitf R.H., (1985): "Multi-Phase Liquid Solvent Decaffeination", United States Patent, US04,545,998, Oct., 8, 1985, USA.
- Kirk O., (1981): "Encyclopedia of Chemical Technology", The Interscience Encyclopedia, Inc., Vol. 3, New York.
- Klaus F., (1986): "Analytical Profiles of Drug Substances", Vol. 15, Academic Press Inc., Orlando, Florida, USA.
- Mc Ketta J.J., Cunningham W.A., (1977): "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Marcel Dekker Inc., New York.
- Seibert A.F., Fair J., (1988): "Hydrodynamics and Mass Transfer In Spray and Packed Liquid-Liquid Extraction Columns", Ind, Eng. Chem. Res., Vol. 27, 470-481.
- Sezik E., Çalış İ., Yeşilada E., (1975): "Tübitak Temel Bilimler Araştırma Grubu", Ankara, Proje No: TBAG-146.
- Treybal R.E., (1981): "Mass Transfer Operations", Second Edition, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Zosel K., (1974): "Process for Recovering Caffeine", United States Patent, US03,806,619, Apr., 1998, Germany.