



KAFEİNİN SU VE BAZI ORGANİK ÇÖZÜCÜLER ARASINDAKİ DAĞILMA KATSAYILARININ SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

İ. Metin HASDEMİR, İsmail İNCİ, Mehmet BİLGİN, Mine ÖNDER, Ahmet AYDIN
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850/Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 23.11.1999

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, ülkemizin önemli bir tarım ürünü olan çayın önemli bileşenlerinden biri olan kafeinin, su ve bazı organik çözücüler arasındaki dağılma katsayılarının sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelenmesidir. Çalışmada kullanılan organik çözücüler kloroform, etilasetat, n-butil asetat, karbon tetraklorür ve benzendir. Deneysel çalışmada hazırlanan % 1'lik (hacmen) kafein çözeltisinden belirli miktar alınarak çözücü ile birlikte karıştırılmış ve yapılan analizler sonucunda kafein miktarı tespit edilmiştir. Bu işlem dört ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilerek dağılma katsayılarının sıcaklığa ne şekilde bağlı oldukları incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek dağılma katsayısı kloroformla elde edilmiş ve kloroform ile elde edilen dağılma katsayılarının kullanılan diğer çözücülerin aksine sıcaklıkla azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kafein, Ekstraksiyon, Dağılma katsayısı

INVESTIGATION OF VARIATION OF DISTRIBUTION COEFFICIENT OF CAFFEINE BETWEEN WATER AND SOME ORGANIC SOLVENTS DEPEND ON THE TEMPERATURE

ABSTRACT

Caffeine is a main component of tea which is an important agricultural product. The aim of this study is to investigate the variation of the distribution coefficients of caffeine between water and some organic solvents. Organic solvents used in this study were chloroform, ethyl acetate, n-butyl acetate, carbon tetrachloride and benzene. In experimental works, 1 % aqueous solution of caffeine was used. Iodometry method was used in analysis of caffeine. It was seen that the distribution coefficient of caffeine between water and chloroform was decreased with increasing temperature and increased by using other solvents (ethyl acetate, n-butyl acetate, benzene, carbon tetrachloride) with increasing temperature.

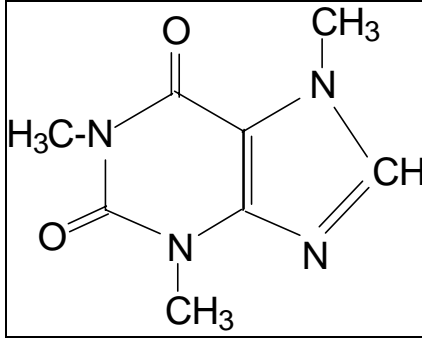
Key Words : Caffeine, Extraction, Distribution coefficient

1. GİRİŞ

Kafein çayda, kahvede ve daha az miktarda olmak üzere kakaoda bulunan purin grubu alkaloidlerin en önemli ticari üyesidir. Merkezi sinir sistemindeki uyarıcılığı, idrar söktürücü ve dolaşım sistemindeki etkileri nedeniyle ilaç endüstrisinde geniş bir kullanım alanı vardır. Kafeinin en geniş kullanımı ise kolalı içeceklerdir. Kafein ilk defa 1820'de

Runge tarafından kahve çekirdeklerinden izole edilmiştir ve yapısı E. Fischer tarafından aydınlatılmıştır (Şekil 1) (McKetta ve Cunningham, 1977).

Suda oldukça iyi bir şekilde çözünen kafein, sulu çözeltisinden bir mol su ile, organik çözücülerden ise anhidrat formunda kristallenir. Monohidrat formundaki kafein 100 °C'de anhidrat formuna kolaylıkla dönüştürülebilir.



Şekil 1. Kafeinin kimyasal formülü

Anhidrat kafein 235 °C'de erir. Kokusuz ve kötü bir tadı olan kafein, atmosferik basınçta 176 °C'de bozunmaksızın süblime olur.

Kafein üretimi çay, kahve ve kakao gibi doğal maddelerin ekstraksiyonu ile ya da ürik asit veya üre ile klorasetikasiten yola çıkarak sentetik yöntemlerle yapılabilmektedir.

1945'li yıllara kadar sentetik kafein üretiminin büyük bir kısmı kakao kabuğundan 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 (Zosel, 1974; Katz ve Skitf, 1985).

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 (Chougle, 1982). Çeşitli kafeinli bitkilerde bulunan % kafein miktarları Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi kafeinli bitkilerin içerdikleri kafein miktarları % 1.1-7.9 arasında değişmekte olup, bu oran çay atıklarında % 0.56-3.09 arasındadır (Sezik ve ark., 1975; Kaçar, 1991).

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 kafeinin saflaştırılmasından ibarettir (Hirsbrunner, 1998). Bu prosesin ekonomik açıdan en önemli adımı kafeinin sulu fazdan çözücü fazına alınması işlemidir. Bu açıdan kafeinin organik

Tablo 1. Kafeinli Bitkilerin ve Çeşitli Fabrikalardan Alınan Çay ve Çay Atıklarının İçerdikleri Kafein Miktarları (Sezik ve ark., 1975; Kaçar, 1991)

Örnek	Kafein (%)
Kahve	1,1-2,0
Guarana	4,0
Cola Nut	1,5
Türk Çayı	2,7-5,0
Sri Lanka	2,8
Assam	3,6
Darjeeling	4,2
Özçay	7,9
Çay Atığı Çeşidi	
Çay Tozu	1,55-3,09
Çay Lifi	1,22-2,93
Çay Çöpü	0,81-1,80
Çırpma	0,59-1,63
Yeşil Yaprak	0,56-1,06

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 (Seibert ve Fair, 1988; Bilgin ve ark., 1998).

2. KURAMSAL

Sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücünün seçimi prosesin ekonomikliği açısından büyük önem taşımaktadır (Treybal, 1981; Klaus, 1986). Bu çalışmada, kullanılan çözücünün seçiminde dağılıma 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 dağılıma katsayıları muhtelif sıcaklıklarda incelenmiştir.

Birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda çözünebilen 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 (Sherwood ve Pigford, 1952; Alders, 1955).

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Bu ifade Nerst Dağılıma Kanunu olarak bilinir ve orantı katsayısı K ise dağılıma katsayısı olarak adlandırılır. Ekstraksiyon işleminde C_1 organik fazdaki konsantrasyonu, C_2 ise su fazındaki konsantrasyonu gösterir.

3. DENEYSEL

Dağılım katsayısının denel tayini için ceketli küçük bir kaptan yararlanılmıştır. Kaba, çeşitli sıcaklıklarda çalışıldığından, istenilen sıcaklıkta sabit kalabilen bir su banyosu bağlantısı yapılmış ve su banyosundaki su bir pompa yardımıyla kabın ceketinden dolaşır tekrar kaba dönmüştür. İkinci bir kontrol amacıyla kabın girişine de bir termometre takılmıştır. Kafein çözeltisinin çözücüyle iyi bir şekilde karışması için magnetik karıştırıcı kullanılmış, ayrıca deneme sırasında kabın ağzı kapatılmak suretiyle çözücü buharının kaçması engellenmiştir.

Dağılım katsayılarının belirlenmesi için kaba 10 ml % 1'lik sulu kafein çözeltisi ve 10 ml çözücü konulduktan sonra dinamik dengenin kurulması için 20 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve fazların net bir şekilde ayrılmasından sonra solvent faza geçen ve rafinat fazda kalan kafein miktarı iyodometri yöntemi (Ettre ve Snell, 1969) ile tayin edilmiştir.

Analizde kullanılan İyodometri yöntemi şu şekilde özetlenebilir: Rafinat fazdan 5 ml numune alınıp ağzı şilifli erlene konulmuş ve bunun üzerine 10 ml 0,1 N iyot çözeltisi ve 5 ml % 10'luk HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Numune 20 dakika karanlıkta bekletildikten sonra, ağzı kapalı santrifüj tüplerinde 5 dakika süre ile 2000 rpm de santrifüjlenmiştir. Çökeltiden ayrılan berrak sıvı fazdan 2 ml sıvı alınarak, nişasta çözeltisi indikatörlüğünde 0,01 N sodyum tiosülfat çözeltisi ile titrasyon yapılarak kafein miktarı tespit edilmiştir (İmre ve Tulus, 1989).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Değişik sıcaklıklarda farklı çözücüler kullanılarak elde edilen dağılım katsayısı değerleri Tablo 2'de sunulmuştur.

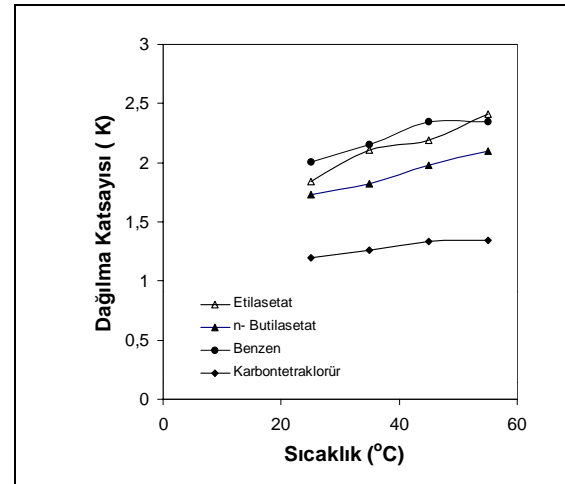
Tablo 2'de sunulan değerler yardımıyla çizilen dağılım katsayısı - sıcaklık grafikleri Şekil 2 ve 3'de sunulmuştur.

Tablo 2 ve Şekil 3'den de görülebileceği gibi kafein için en yüksek dağılım katsayısını veren çözücü kloroformdur. Sıcaklık yükseldikçe kafeinin kloroform ve su arasındaki dağılım katsayılarının düştüğü görülmüştür. Kullanılan tüm çözücüler için 25 °C'de elde edilen dağılım katsayıları ise büyükten küçüğe doğru şu şekilde sıralanmıştır:

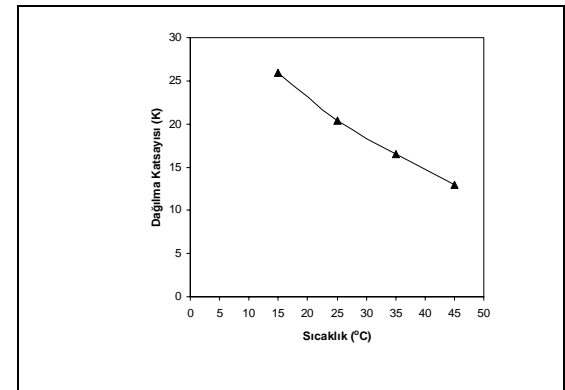
Kloroform > Benzen > Etilasetat > n- butilasetat > Karbontetraklorür

Tablo 2. Sıcaklığa Bağlı Olarak Dağılım Katsayılarının Değişimi

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Dağılım Katsayısı
Kloroform	15	25.88
	25	20.36
	35	16.48
	45	12.94
Etilasetat	25	1.84
	35	2.11
	45	2.19
n-butilasetat	25	1.73
	35	1.82
	45	1.98
Benzen	25	2.01
	35	2.15
	45	2.35
Karbontetraklorür	25	1.20
	35	1.26
	45	1.33



Şekil 2. Kafeinin su ve bazı organik çözücüler arasındaki dağılım katsayılarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3. Kafeinin su ve kloroform arasındaki dağılım katsayısının sıcaklıkla değişimi

Kloroform dışındaki çözücüler için ise, sıcaklığın yükselişiyle dağılıma katsayılarının arttığı görülmüştür. Bu durumun anlaşılması için bir maddenin başka bir madde içerisinde çözünmesinin hangi aşamalardan meydana geldiğinin bilinmesi gerekir. Bu aşamalar:

Çözünen maddenin taneciklerinin birbirinden ayrılması (endotermik)
Çözücü taneciklerinin birbirinden ayrılması (endotermik)
Çözücü ve çözünen madde taneciklerinin birbirini çekmesi (ekzotermik) şeklindedir.

Görüldüğü gibi her bir çözünme aşamasında ısı alışverişi söz konusudur. Bunun sonucu olarak çözünürlük üzerine sıcaklığın önemli bir etkisi vardır. Çözünmede üçüncü aşama diğerlerine üstün geliyorsa çözünme ekzotermiktir. Çözünme ekzotermik ise, sıcaklık arttığında çözünürlük azalır, endotermik ise artar.

Kafeinin kloroformdaki çözünürlüğünün ekzotermik olduğu ve bunun sonucunda sıcaklık arttıkça kafeinin kloroformdaki dağılıma katsayısının küçüldüğü tesbit edilmiştir (Tablo 2, Şekil 3). Etilasetat, n-butil asetat, karbon tetraklorür ve benzen ile yapılan ekstraksiyon denemelerinde ise çözünmenin endotermik olduğu ve sıcaklık artışı ile kafeinin bu çözücülerdeki dağılıma katsayılarının arttığı tespit edilmiştir (Şekil 2).

5. KAYNAKLAR

Alders, L. 1955. Liquid-Liquid Extraction, Elsevier Pub. Co. Amsterdam.

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, (22), 471-477.

Chougley, J. B. 1982. Factors Influencing the Caffeine Content of Black Tea, Food Chemistry,

9 (4), 269-276.

Ettre S. L., Snell D. F. 1969. "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Jonh Wiley and Sons Inc., New York , Volume 8.

Hirsbrunner, P. 1998. Purification of Caffeine, United States Patent, US04,768,662 , July, 19, 1998, Switzerland.

İmre S., Tulus R. 1989. "Analitik Kimya" İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Kaçar, B. 1991."Çay Analizleri" Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.

Katz, N. S., Skitf, R. H. 1985. Multi-Phase Liquid Solvent Decaffeination, United States Patent, US04, 545, 998, Oct., 8, 1985, USA.

Kirk-Othmer, 1981 "Encyclopedia of Chemical Technology" The Interscience Encyclopedia,0, Inc., Newyork, Vol. 3 .

Klaus, F. 1986. "Analytical Profiles of Drug Substances", Vol. 15, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, USA.

McKetta, J. J., Cunningham, W. A. 1977. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekkel Inc., New York.

Sherwood T. K., Pigford R. L. 1952. "Absorbtion and Extraction" McGraw-Hill Book Co., New York.

Seibert, A.F., Fair, J. 1988. Hydrodynamics and Mass Transfer In Spray and Packed Liquid-Liquid Extraction Columns, Ind, Eng. Chem. Res., (27), 470-481.

Sezik, E., Çalış, İ., Yeşilada, E. 1975. "Tübitak Temel Bilimler Araştırma Grubu", Proje No: TBAG-146, Ankara.

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.