

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞ+ YAĞ ASİDİ+ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SIVI-SIVI FAZ DENGELERİNDE
KİSMİ GLİSERİDLERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu SÖZER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞ+ YAĞ ASİDİ+ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SIVI-SIVI FAZ DENGELERİNDE
KİSMİ GLİSERİDLERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burcu SÖZER
(506101010)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burcu SÖZER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YAĞ+ YAĞ ASİDİ+ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SIVI-SIVI FAZ DENGELERİNDE KISMİ GLİSERİDLERİN ETKİSİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Selma Türkay**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet BİLGİN

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**

Savunma Tarihi : **21 Ocak 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım çalışmalarda ve araştırmalarda bütün bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, karşılaştığım her türlü problemin çözümünde sabırla yardımlarını benden esirgemeyen ve bana her konuda destek olan tez danışmanım Prof.Dr. Hale GÜRBÜZ'e ve kıymetli hocam Prof.Dr. Selma TÜRKAY'a, yüksek lisans çalışmalarımda bilgi ve birikimleriyle desteklerini eksik etmeyen Prof.Dr. Güldem ÜSTÜN'e ve Prof.Dr. Melek TÜTER'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan, bana inanan ve her türlü sıkıntıda desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Ar.Gör. Pelin UZUN'a ve Kim.Müh. Tuğçe ULUSOY'a çok teşekkür ederim.

Bu süreçte her türlü sıkıntımı sabırla karşılayan, duraksadığımda ilerlememi sağlayan, her an varlığını ve desteğini hissettiğim Kim.Müh. Erdem ÖZBEY'e çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2013

Burcu SÖZER
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	5
1.2 Literatür Araştırması	6
1.2.1 Bitkisel yağlar	6
1.2.1.1 Çörek otu tohumu (<i>Nigella Sativa L.</i>) ve çörek otu yağı	8
1.2.2 Bitkisel yağlardan SYA giderme yöntemleri	10
1.2.2.1 Geleneksel asit giderme yöntemleri	11
1.2.2.2 Alternatif asit giderme yöntemleri	14
1.2.3 Bitkisel yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile SYA giderimi	17
1.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu	17
1.2.3.2 Bitkisel yağlarda uygulamaları	19
1.2.4 Sıvı-sıvı ekstraksiyon faz dengeleri	22
2. DENEYSEL BÖLÜM	27
2.1 Kullanılan Malzemeler	27
2.2 Çalışma Yöntemi	28
2.2.1 Ham ÇOY üretimi	28
2.3 Sıvı-Sıvı Faz Dengeleri Eldesi	30
2.4 Analiz Yöntemleri	31
2.4.1 Çözücü miktarının belirlenmesi	31
2.4.2 SYA analiz yöntemi	32
2.4.3 Nötral yağ analizi	32
2.4.4 Kolon kromatografisi	33
2.4.5 İnce tabaka kromatografisi	34
3. SONUÇLAR	35
3.1 ÇOY+SYA+%82EtOH Sistemi Sıvı-Sıvı Faz Denge Verileri	39
3.2 ÇOY+SYA+MeOH Sistemi Sıvı-Sıvı Faz Denge Verileri	46
3.3 Sonuçların Referans Değerlerle Kontrolü	50
4. VARGILAR	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

TG	: Triglisericid
SYA	: Serbest Yağ Asidi
MG	: Monoglisericid
DG	: Diglisericid
TYA	: Trans Yağ Asidi
3-MCPD	: 3-Monokloropropan 1,2-diol
ÇOY	: Çörek Otu Yağı
%82 EtOH	: %82'lik Sulu Etanol
MeOH	: Metanol
RO	:Ters Osmoz
NF	: Nanofiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
MF	: Mikrofiltrasyon
PA	: Propionik Asit
HY	: Ham Yağ
TK	: Toplam Karışım
RF	: Rafinat Faz
EF	: Ekstrakt Faz
TG_{KK}	: Kolon Kromatografisi sonuçlarına göre TG içeriği
KG_{KK}	: Kolon Kromatografisi sonuçlarına göre KG içeriği
SYA_{KK}	: Kolon Kromatografisi sonuçlarına göre SYA içeriği
SY	: Sarımsak Yağı
ÜÇY	: Üzüm Çekideği Yağı
MY	: Mısır Yağı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bitkisel yağlarda yaygın olarak bulunan yağ asitlerinin yapıları.	7
Çizelge 1.2 : Üzüm çekirdeği yağı,mısır yağı ve ÇOY'nın yağ asidi bileşimleri[1]...	7
Çizelge 1.3 : Türk kökenli çörek otu tohumu bileşimi [8].	8
Çizelge 1.4 : Farklı kökenli çörek otu tohumu yağlarının karakterizasyonu [8].	8
Çizelge 2.1 : Kullanılan malzemeler ve markaları.	27
Çizelge 2.2 : Öğütülmüş çörek otu tohumundan elde edilen ham ÇOY'nın SYA içeriğinin zamanla değişimi [5].	29
Çizelge 3.1 : SYA analiz sonuçları.	35
Çizelge 3.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi HY kolon kromatografisi sonuçları.	37
Çizelge 3.3 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi HY kolon kromatografisi sonuçları.	37
Çizelge 3.4 : ÇOY+SYA+%82EtOH sıvı-sıvı faz denge verileri(25°C).....	43
Çizelge 3.5 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.	46
Çizelge 3.6 : ÇOY+SYA+MeOH sıvı-sıvı faz denge verileri(30°C).	47
Çizelge 3.7 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.	48
Çizelge 3.8 : Yüksek SYA içerikli deneyler ve referans deney HY içerikleri.	51
Çizelge 3.9 : Referans deney sıvı-sıvı faz denge verileri.	52
Çizelge 3.10 : Yüksek SYA içerikli deneyler ve referans deneyleri dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.	54
Çizelge A.1 : ÇOY eldesi yöntemleri ve SYA analiz verileri.	65
Çizelge A.2 : ÇOY+ SYA+ %82 EtOH sisteminde elde edilen rafinat ve ekstraktların SYA analizi verileri.	66
Çizelge A.3 : ÇOY+SYA+MeOH sisteminde elde edilen rafinat ve ekstraktların SYA analizi verileri	67
Çizelge A.4 : HY'ların kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımlarında SYA analizi verileri.	68
Çizelge A.5 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi rafinatlarının kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımların SYA analizi verileri....	68
Çizelge A.6 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi rafinatlarının kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımların SYA analizi verileri.	69
Çizelge B.1 : Kolon kromatografisi analizlerinde kullanılan maddeler.	73
Çizelge B.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi için kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan bileşenlerin miktarları.	74
Çizelge B.3 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi kolon kromatografisi sonuçları.	75
Çizelge B.4 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi için kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan bileşenlerin miktarları.	76
Çizelge B.5 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi kolon kromatografisi sonuçları.....	77
Çizelge C.1 : ÇOY+SYA+%82EtOH sisteminde toplam karışım, rafinat ve ekstrakt faz miktarları.	81

Çizelge C.2: ÇOY+SYA+MeOH sisteminde toplam karışım, rafinat ve ekstrakt faz miktarları.....	81
Çizelge C.3: ÇOY+SYA+%82EtOH sisteminde rafinat ve ekstrakt fazların çözücü içerikleri.....	82
Çizelge C.4: ÇOY+SYA+MeOH sisteminde rafinat ve ekstrakt fazların çözücü içerikleri.....	82
Çizelge C.5: ÇOY+SYA+%82EtOH sıvı-sıvı denge verileri.....	83
Çizelge C.6: ÇOY+SYA+MeOH sıvı-sıvı denge verileri.....	83
Çizelge C.7: ÇOY+SYA+%82EtOH ve ÜÇY+SYA+%82EtOH [6] sistemi RF ve EF'daki SYA içerikleri.....	84
Çizelge C.8: ÇOY+SYA+MeOH ve MY+SYA+MeOH [7] sistemi RF ve EF'daki SYA içerikleri.....	84
Çizelge C.9: %82EtOH ve MeOH deneyleri için ekstrakt ve rafinattaki SYA içerikleri.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Öğütülmüş çörek otu tohumunun parçacık boyutuna göre SYA içeriğinin zamanla değişimi (30°C) [8].	9
Şekil 1.2 : İki kademeli karıştırma-durultma kaskad sistemi [27].	19
Şekil 1.3 : Püskürtmeli ekstraksiyon kolonu.	20
Şekil 1.4 : Döner diskli ekstraksiyon kolonu tipleri [27].	21
Şekil 2.1 : Soğuk pres cihazı ve aparatları.	28
Şekil 2.2 : Öğütülmüş çörek otu tohumunun SYA içeriğinin zamanla değişimi (◆:%82 EtOH ile yapılan deneylerde kullanılan yağlar, ■ MeOH ile yapılan deneylerde kullanılan yağlar.).	29
Şekil 3.1 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi HY'larının SYA içeriğine göre TG ve KG içeriği değişimi (◆:TG, ■:KG).	38
Şekil 3.2 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi HY'larının SYA içeriğine göre TG ve KG içeriği değişimi (◆:TG, ■:KG).	38
Şekil 3.3 : D3_HY ince tabaka kromatografi sonucu	39
Şekil 3.4 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi ortalama değer sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).	43
Şekil 3.5 : ÜÇY+SYA+%82EtOH ile SY+SYA+%82EtOH sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C) [6].	44
Şekil 3.6 : ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÜÇY+SYA+%82EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramı.	44
Şekil 3.7 : ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÜÇY+SYA+%82EtOH [6] sistemlerinde SYA dağılımının karşılaştırması.	45
Şekil 3.8 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi ortalama değer sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).	47
Şekil 3.9 : ÇOY+SYA+MeOH ile MY+SYA+MeOH [7] sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramları.	48
Şekil3.10: ÇOY+SYA+MeOH ile MY+SYA+MeOH [7] sistemlerinde SYA dağılımının karşılaştırması.	49
Şekil3.11: ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÇOY+SYA+MeOH sistemleri için çözücülerin SYA seçiciliğinin kıyaslanması.	49
Şekil3.12: %82EtOH deneylerinde kullanılan HY'ların SYA ve KG içeriği.	51
Şekil3.13: MeOH deneylerinde kullanılan HY'ların SYA ve KG içeriği.	51
Şekil3.14: ÇOY+SYA+%82EtOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇOY+ SYA+%82 EtOH bağlantı doğruları kıyaslaması.	52
Şekil3.15: ÇOY+ SYA+ MeOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇOY+ SYA+ MeOH bağlantı doğruları kıyaslaması.	53
Şekil3.16: ÇOY+SYA+%82EtOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇOY+SYA+%82EtOH ekstrakt ve rafinattaki %SYA kıyaslaması.	53
Şekil3.17: ÇOY+SYA+MeOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇOY+SYA+MeOH ekstrakt ve rafinattaki %SYA kıyaslaması.	54

Şekil3.18: ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÇOY+SYA+MeOH sistemleri referans deneyler için çözücülerin SYA seçiciliği.	55
Şekil C.1 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi paralel deney üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).....	85
Şekil C.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi ortalama değer üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).....	86
Şekil C.3 : ÜÇY+ SYA + %82 EtOH ile SY+ SYA + %82 EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).	87
Şekil C.4 : ÇOY+ SYA+ %82 EtOH ile ÜÇY+ SYA+ %82 EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).	88
Şekil C.5 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi paralel deney üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).....	89
Şekil C.6 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi ortalama değer üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).....	90
Şekil C.7 : ÇOY+SYA+MeOH ile MY+SYA+MeOH [7] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).	91

YAĞ+YAĞ ASİDİ+ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SIVI-SIVI FAZ DENGELERİNDE KİSMİ GLİSERİDLERİN ETKİSİ

ÖZET

Ham bitkisel yağlardan, gıda veya endüstriyel amaçlı kullanıma uygun yağ elde etmek üzere yağın oksidasyon direncini, tadını ve kokusunu bozarak tüketiminde sorun yaratan serbest yağ asitlerinin (SYA) giderilmesi, rafine yağ kalitesi ve fiyatına en fazla etkiyi yapan adım olarak büyük önem taşır. Asit giderme işlemi için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanan prosesler, endüstride uygulanmakta olan kimyasal (alkali nötralizasyonu) ve fiziksel (distilasyon) yöntemlere alternatif olarak geliştirilen diğer yöntemlere göre öne çıkmaktadır. Ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında uygulanması nedeniyle daha az enerji tüketen “ılımlı” bir ayırma yöntemi olması ve atık probleminin olmaması, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en önemli avantajlarını oluşturmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanan alternatif proseslerin endüstriyel ölçekte geliştirilmesi için bitkisel yağ+yağ asidi+çözücü sistemlerine ilişkin sıvı-sıvı faz denge verileri temel oluşturmaktadır. Ancak, bu konuda literatürde yer alan veriler son yıllarda gerçekleştirilen sınırlı sayıdaki çalışmalara dayanmaktadır. Konuyla ilgili verilerin azlığı; ayrıca, bu verilerin genellikle rafine yağ+saf yağ asidi+çözücüden oluşan model karışımlarla elde edilmiş olması nedeniyle konu hala araştırmaya açık bir alan olarak önem taşımaktadır.

Rafine yağ+saf yağ asidi+çözücüden oluşan model sistemler, yağların doğal hidrolizi sonucunda SYA ile birlikte oluşan kısmi gliseridleri içermezler. Hidrolizlenmiş yağlarda doğal olarak bulunan kısmi gliseridlerin, sıvı-sıvı ekstraksiyon için önemli olan faz dengeleri üzerine etkisi olabileceği öngörüldüğünden, bu çalışmada bu etkinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen deneysel çalışmada, sıvı-sıvı faz dengelerinin belirlenmesi için kullanılan yağ-yağ asidi-çözücü sistemleri, asit değeri doğal olarak hidrolizle değişen, dolayısıyla içerdiği SYA yanında hidroliz reaksiyonu ile oluşan farklı miktarlarda kısmi gliseridleri de içeren bir yağ kullanılarak hazırlanmıştır. % 82 etanol içeren sulu etanol veya mutlak saflıkta metanol olmak üzere iki farklı çözücü için farklı sürelerde hidroliz sonucunda SYA ve kısmi gliserid içeriği değiştirilen çörek otundan elde edilen yağ (çözücü/yağ oranı 2:1) kullanılarak hazırlanan ÇOY+SYA+%82EtOH ve ÇOY+SYA+MeOH karışımları, 25°C’de çalkalamalı bir su banyosunda 24 saat bekletilmesi ile dengeye ulaşması sağlanmış; karışımın santrifüjlenmesi ile ayrılan rafinat ve ekstrakt fazlarının SYA, çözücü ve nötr yağ içerikleri ile bu çalışmada etkisi incelenen kısmi gliseridlerin ham yağ, rafinat ve ekstrakt fazlardaki içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen iki sıvı-sıvı faz diyagramının benzer koşullarda (sıcaklık, çözücü cinsi, asit değeri) saf sistemler için elde edilmiş literatür verileriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca, kısmen asitliği giderilmiş ve doğal olarak kısmi gliserid içeriği düşürülmüş çörek otu yağı kullanılarak yağ+saf yağ asidi+çözücü sistemi hazırlanarak kısmi gliserid etkisinin sıvı-sıvı faz dengelerinde belirgin olarak

görüldüğü yüksek asitlik bölgesi için kıyaslama yapılmıştır. Bu kıyaslamalar sonucunda elde edilen bulgulara göre:

- KG'lerin ÇOY+SYA+çözücü sistemi sıvı-sıvı faz dengeleri üzerinde dikkate değer bir etkisi bulunmaktadır.
- Yağda SYA oluşumunun sonucunda doğal olarak meydana gelen polar yapılı KG'lerin ikili heterojen faz bölgesini biraz daralttığı belirlenmiştir. Bu etki özellikle KG derişiminin de yüksek olduğu yüksek SYA içerikli bileşimlerde (faz diyagramı üst bölgesi) belirginleşmektedir.
- KG'lerin varlığı, her iki çözücü sisteminde de bağlantı doğrularının eğimini rafine yağ + saf yağ asidi + çözücüden oluşan model karışımlarda elde edilen bağlantı doğrularına kıyasla belirgin şekilde değiştirmektedir. Bu değişimin sonucu olarak SYA'lerinin dağılım katsayısı KG'lerin varlığında düşmektedir. Bu durum çözücülerin SYA ekstraksiyon kapasitesini düşürmektedir ve özellikle yüksek asitli yağlardan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanan asit giderme proseslerinin tasarımında dikkate alınması gereklidir.
- Kullanılan çözücülerin polaritelerinin hemen hemen aynı olması nedeniyle, hem ÇOY+SYA+%82EtOH hem de ÇOY+SYA+MeOH sistemlerinde çözücülerin SYA seçicilikleri hemen hemen aynı olup, başlangıç yağındaki SYA derişiminin ve buna paralel olarak KG derişiminin artmasıyla azalmaktadır.
- Çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme yönteminin endüstriyel uygulamalarda kullanımını için sıvı-sıvı faz denge verileri üzerine daha çok çalışma yapılmasına ihtiyaç vardır. Bu çalışmalarda, ham yağdan kaynaklanan bütün önemli bileşenlerin etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.

EFFECT OF PARTIAL GLYCERIDES ON EQUILIBRIUM DATA FOR THE SYSTEM OF VEGETABLE OIL+FATTY ACIDS+SOLVENT

SUMMARY

The crude oil, extracted from oilseeds is a mixture of triglycerides, partial glycerids (mono- and diglycerides), free fatty acids (FFA), phosphatides, pigments, sterols and tocopherols. The complete steps of treatment to make the oil suitable for edible use is called refining and usually refers to the operations of pretreatment, deacidification, bleaching and deodorization.

Crude oils consist of varying quantity of FFA along with triglycerides and increase of that has negative effects on the oxidation rancidity, flavor and odor of edible oil. FFA can be formed, however, by enzyme (lipase) action, after the oilseeds harvested. Hydrolysis of ester bonds in oils resulting in the liberation of FFA, may be caused by enzym action or by heat and moisture.

In oils industry, the removal of free fatty acids (deacidification) of oils is important not only for the consumer acceptance but also because it has the maximum economic impact on production.

Industrially the two most commonly used methods for refining are chemical (alkali neutralization) and physical (distillation) deacidification. However, for oils with high acidity, chemical refining causes high loses of neutral oil due to saponification and emulsification. The physical method is also a feasible process for deacidification of high acid oils. For deacidification of high acid oils this method has several advantages over traditional alkali deacidification such as reduced oil losses, simplified operation, less steam, water and power consumption, and reduced generation of environmental pollutants. However, it has also some inconveniences such as very stringent pretreatment requirements and unsuitable for heat sensitive oils.

The basic unit operations in vegetable oil processing have remained relatively unchanged for 6-7 decades. Because of the several drawbacks to today's technology, alternative approaches are needed to overcome these drawbacks.

New approaches for deacidification of vegetable oils have been proposed in literature, such as biological deacidification, chemical reesterification, supercritical fluid extraction, membrane processing and solvent (liquid-liquid) extraction.

Liquid-liquid extraction, which is based on the differences in the solubility of FFA and triglycerides in a organic solvent, has been receiving attention due to its advantages in comparison to conventional and the other alternative processes. It can be carried out under mild conditions (at room temperature and atmospheric pressure), thereby reducing the energy consumption. Besides, liquid-liquid extraction has the advantages of avoiding the formation of waste products and reducing the loss of neutral oil. Furthermore, solvent stripping from deacidified oil and solvent recovery

from extract stream can be easily performed by evaporation at relatively low temperatures.

For industrial adoption of liquid-liquid extraction as a deacidification method, it is necessary to generate liquid-liquid equilibrium data of the vegetable oil + free fatty acid + solvent systems. However, the data existing in the related literature is limited to just a few studies conducted only in the recent years. Furthermore, most of these data has been obtained by using model systems, which consist of "refined oil + fatty acid + solvent".

The model systems consisting of refined oil + pure fatty acid + solvent exclude partial glycerides as a result of hydrolyze reaction of neutral oils with the product of FFA. Because of the prediction of the partial glycerides in the hydrolised crude oil could affect the phase equilibrium important for the liquid-liquid extraction; the purpose of the present study is the investigation of this effect.

As a result of hydrolyze reaction, raw vegetable oils contains partial glycerides in addition to FFAs. On the other hand, these compounds are not exist in the model systems prepared by using the refined vegetable oils. These compounds may have an important effect on the liquid-liquid phase diagram. The presence of partial glycerides may change the distribution of FFAs between the phases. Therefore, the aim of the present study is to investigate the effect of partial glycerides on the liquid-liquid equilibrium data of the vegetable oil + free fatty acid + solvent systems. For this aim, black cumin (*Nigella Sativa L.*) seed oil (BCS oil) was selected for preparing the vegetable oil + free fatty acid + solvent system. The reason for this choice is the increase in FFA and partial glyceride content of the oil in ground black cumin (*Nigella Sativa L.*) seeds by rapid hydrolysis reaction as a result of high lipase activity. In the dormant seeds lipase enzymes are generally inactive, but when the seeds are ground to obtain the oil, the lipase and oil come into direct contact and enzymatic hydrolysis reactions commence immediately. Since the black cumin (*Nigella Sativa L.*) seed oil contains both FFAs and partial glycerides, unlike the model systems, vegetable oil + free fatty acid + solvent systems were prepared by mixing the oil with the selected solvents without extra addition of FFAs.

Aqueous ethanol (82% EtOH) and anhydrous methanol (MeOH) were selected as solvents.

In the edible oil processing ethanol is considered as an appropriate solvent because it has low toxicity, easy recovery in the process, good values of selectivity and distribution for FFAs. Moreover, with EtOH, the loss of neutraceutical compounds during liquid-liquid extraction is relatively low. Although FFA distribution coefficient decreases slightly by adding water to the ethanol, because of large increase in the heterogeneous region and in the selectivity in the presence of water, aqueous ethanol (82% EtOH) was preferred.

MeOH is already used as reactant in the production of biodiesel. Therefore, it is appropriate for deacidification of high acidity vegetable oils by liquid-liquid extraction for using as raw material in biodiesel production.

Based on the rapid hydrolysis of oil in the ground black cumin (*Nigella Sativa L.*) seed, in order obtain oils with varying FFAs and partial glyceride contents ground seeds were hold at ambient conditions for varying periods of time. The oil was obtained either by solvent extraction or by cold pressing of the seeds. For the determination of liquid-liquid equilibrium data, BCS oil were mixed with the

selected solvents in the volume ratio solvent/oil 2:1. Then, the mixtures were hold in a thermostatic shaker (Julabo SW23) at a selected temperature for 24 hours. The shaking frequency was adjusted to 150 rpm in all experiments. After this treatment, the mixtures were centrifuged for 1 h at 3500 rpm and the clear phases were separated. For determining the composition of both phases the concentration of FFAs was determined by titration with an automatic buret. The total solvent concentration was determined by evaporation in a rotary evaporator. Having determined the concentration of FFAs and the solvent, the concentration of triglycerides was obtained by difference. The content of partial glycerides in the BCS oils and in the raffinate phases was determined by classical column chromatography. As stationary phase silica gel was used.

The predicted effects of partial glycerides on the liquid-liquid equilibrium data were examined by comparing the experimental data obtained in this study with the data taken from the literature. For this comparison the data taken from the literature was selected among the data obtained under the same equilibrium conditions (temperature, type of solvent) but by using model systems, namely refined oil+FFA+solvent. The liquid-liquid equilibrium data of “BCS oil +FFAs+82% EtOH” system was compared with the data of “Refined Grapeseed Oil+Linoleic Acid+82% EtOH”. The liquid-liquid equilibrium data of “BCS oil +FFAs+ MeOH” system was compared with the data of “Corn Oil+Oleic Acid+MeOH”.

In order to verify the conclusions obtained from the comparisons, additional equilibrium experiments with one selected initial acidity of BCS oil were performed for each system (“BCS oil +FFAs+82% EtOH” and “BCS oil +FFAs+ MeOH”). For these experiments the BCS oil was partially deacidified by ethanol extraction. After this treatment the acidity of the partially deacidified BCS oil was readjusted to a selected value. Because the differences between the equilibrium data of model systems and the systems investigated in this study are more pronounced on the high acidity region of the phase diagrams, these reference experiments were performed with BCS oil containing FFAs of about 31%.

As a result of this study, it was concluded that:

- the partial glycerides have considerable impact on the liquid-liquid equilibrium data of BCS oil +FFAs+Solvent system.
- the presence of partial glycerides in raw vegetable oils slightly increases binary heterogeneous phase region. This effect is more noticeable on the high acidity region of the phase diagrams.
- both in “BCS oil +FFAs+82% EtOH” system and “BCS oil +FFAs+ MeOH” system the more remarkable effect of partial glycerides on the liquid-liquid equilibrium is the change of the slopes of tie lines. This change is also more noticeable on the high acidity region of the phase diagrams. This effect is to decrease the distribution coefficient of FFAs. Therefore, decreasing capacity of solvent for extracting FFAs should be considered in the design of liquid-liquid extraction processes for deacidification of high acidity vegetable oils.

- the selectivity of 82% EtOH and anhydrous MeOH for FFAs is almost same because of their similar polarities. The selectivity of both solvents decreases with increasing partial glyceride content of the oil.
- industrial scale applications of solvent extraction as deacidification process require further investigations on the related liquid-liquid equilibrium data and models.

1. GİRİŞ

Esas olarak trigliseridlerden (TG) oluşan (yaklaşık % 95) ham bitkisel yağların kalitesi yağın elde edildiği kaynağa, işleme ve saklama koşullarına bağlı olarak değişebilir. Ham bitkisel yağlar TG dışında değişen miktarlarda serbest yağ asitleri (SYA), mono-gliseridler (MG) ve di-gliseridler (DG) ile birlikte; çok daha düşük derişimlerde fosfolipid, serbest ve esterlenmiş steroller, triterpen alkoller, tokoferoller ve tokotrienoller, karotenler, klorofil ve diğer pigmentler, metaller, oksidasyon ürünleri, arzu edilmeyen tat ve koku maddelerini de içermektedirler. Ham bitkisel yağları tanımlanmış spesifikasyonları karşılayan ürünlere, örneğin yemeklik yağ ya da biyodizel üretimi için uygun hammadde haline dönüştürmek üzere çeşitli rafinasyon işlemleri uygulanmaktadır. Rafine ürünün kalite kriterleri yağ türünün yanı sıra, kullanım amacına bağlı olarak ve ülkeden ülkeye farklılıklar gösterir [1].

Yemeklik yağ olarak kullanılacak rafine bir yağın kalitesi genel olarak düşük SYA içeriği, yüksek oksidatif stabilite, açık bir renk, nötral koku ve tat gibi kalite parametreleri ile değerlendirilir. Buna ek olarak, yüksek kaliteli yemeklik yağların trans-yağ asidi (TYA) içeriğinin çok düşük, doğal antioksidan ve vitamin içeriğinin yüksek, polimerize olmuş TG ve oksidasyon ürünleri içeriklerinin de düşük olması istenmektedir. Ayrıca yemeklik yağlar pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksinler ve 3-MCPD esterleri gibi sağlık açısından zararlı kirleticileri de içermemelidir.

Ham bitkisel yağların rafinasyonunda uygulanan işlemler dört temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım fosfolipidlerin uzaklaştırıldığı degumming işlemidir. Fosfolipidler yağın depolanması sırasında çökelme yapabilir, şişelenmiş yağlarda tat değişimine, yağın kızartma işleminde kullanılması sırasında ise renginde koyulaşmaya neden olur. Degumming işlemi, en genel anlamıyla, fosfolipidlerin yağa ilave edilen su ile hidrasyonu sonucunda yağda çözünmeyen bir yapıya dönüştürülmesidir.

Çözünmeyen bu faz çökeltme, filtrasyon veya santrifüjleme işlemleri ile yağdan ayrılır [1,2].

Rafinasyonun ikinci adımı ham yağa acımsı bir tat veren ve oksidasyon stabilitesini düşüren SYA'lerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yöntem SYA'lerinin bir alkali ile nötralizasyonuna ve oluşan çözünmeyen sabun fazının (soap-stok) santrifüjlenerek yağdan ayrılmasına dayanan "alkali nötralizasyon" yöntemidir [1,2].

Üçüncü adım olan ağartma işlemi için uygulanan klasik yöntemde, ham yağa renk veren pigmentlerin azaltılması için yağ toz halindeki adsorblayıcı bir madde olan ağartma toprağı ile muamele edilir [1,2].

Yağ rafinasyonunda uygulanan ilk üç adım ham yağın kalitesi ve elde edilecek yağın kullanım amacına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Ancak, bunlardan bağımsız olarak tüm rafinasyon proseslerinde son adım yağa istenmeyen koku veren bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem yağa koku veren bileşiklerle ana bileşen olan TG'lerin buhar basınçlarındaki farka dayanmaktadır. Yağın düşük basınç altında ısıtılmasıyla koku veren uçucu bileşikler distile edilerek yağdan ayrılmaktadır [1,2].

Ham bitkisel yağların gıda ya da endüstriyel amaçlı kullanıma yönelik rafinasyonunda, nötral yağ (NY) kaybına bağlı olarak rafinasyon prosesinin fiyatını etkileyen en önemli adım SYA giderme işlemidir. Yağlı tohumların hasattan sonra depolanması, yağ elde edilmek üzere işlenmesi ve ham yağın elde edilmesinden sonraki taşıma ve depolama sırasında meydana gelen reaksiyonlarla SYA'leri oluşmaktadır.

Codex Alimentarius'da belirlenmiş standartlara göre, rafine yemeklik yağların asit değeri için kabul edilen maksimum değer 0,6 mg KOH/g yağ olmalıdır [3]. Bitkisel yağlardan SYA'lerinin giderilmesi işlemi sadece yemeklik yağ üretiminde değil, yağların endüstriyel amaçlı kullanımında da önem taşımaktadır. Günümüzde, bitkisel yağların yemeklik yağ dışında en çok kullanıldığı alan biyodizel üretimidir. Hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların SYA ve su içeriği, biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan alkali katalizörlü transesterleştirme reaksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, SYA içeriğinin %1 sınırını geçmemesi gereklidir [4].

Gerek yemeklik yağların, gerekse biyodizel hammaddesi olarak kullanılan yağların SYA içeriğinin düşürülmesi için hala yaygın olarak uygulanan alkali nötralizasyon yönteminin en önemli avantajı, ham yağın başlangıç SYA içeriğinden bağımsız olarak asit değerinin istenilen sınıra düşürülebilmesidir. Ancak, özellikle yüksek SYA içerikli ham yağlarda bu yöntemin kullanılması önemli miktarda nötral yağ kaybına neden olmaktadır. Bu kayıp esas olarak nötral yağın alkali ile sabunlaşması nedeniyle oluşmakta; ancak nötral yağın oluşan sabun fazı (soap-stok) içinde tutulması nedeniyle de artmaktadır. Alkali nötralizasyon yönteminin diğer sakıncaları rafine yağdan sabun kalıntılarının giderilmesi için yüksek miktarda su kullanılması nedeniyle önemli bir atık su probleminin ortaya çıkması; sabun fazının (soap-stok) sülfürik asit ile muamele edilip ürün olarak değerlendirilecek SYA'lerine dönüştürülmesi durumunda da asit içeren atık akım oluşmasıdır [2].

Alkali nötralizasyon yönteminin sakıncaları nedeniyle, ham bitkisel yağlardan SYA'lerinin giderilmesi için kullanılan bir diğer yöntem fiziksel asit giderme işlemidir. SYA'lerinin vakum altında buharla sıyrılarak yağdan ayrılmasına dayanan bu yöntemde, SYA ile birlikte koku veren uçucu bileşenler ve sabunlaşmayan maddeler de giderilmektedir. Vakum sistemlerindeki gelişmelere bağlı olarak, özellikle 1970'lerden sonra yaygın olarak kullanılmaya başlanan bu yöntemin alkali nötralizasyona göre en önemli üstünlüğü soap-stok, atık su, atık asit gibi atık probleminin neden olmaması ve enerji gereksiniminin daha düşük olmasıdır. Ancak bu işlemden önce yağın fosfor ve demir içeriğinin çok düşük değerlere indirilmesinin gerekliliği, yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmesi, bu koşullarda gerçekleşen yan reaksiyonlarla polimerik maddeler ve trans-izomerleri gibi istenmeyen bileşiklerin oluşması da yöntemin göz ardı edilemeyecek sakıncalarıdır [2].

Geleneksel asit giderme yöntemleri olarak kabul edilen alkali nötralizasyon ve fiziksel asit giderme yöntemlerindeki sakıncalar, 1900'lü yılların ikinci yarısından itibaren bu yöntemlere alternatif oluşturacak yeni yaklaşımların araştırılmasına neden olmuştur. Bu konuda yapılan araştırmalarda öne çıkan yöntemler biyolojik asit giderme, kimyasal yeniden esterleştirme, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, membran teknolojileri ve çözücü ekstraksiyonudur [2].

Biyolojik asit giderme yöntemleri laurik, miristik, palmitik, stearik ve oleik asit gibi uzun zincirli SYA'lerini karbon kaynağı olarak seçimli şekilde tüketen mikroorganizmalar, örneğin *Pseudomonas* türü bir mikroorganizma ile SYA'lerinin

giderilmesine; ya da *Mucor miehei* gibi bazı mikrobiyal lipazların katalitik etkisi ile SYA'lerinin TG ve gliserole dönüştürülerek giderilmesine (enzimatik yeniden esterleştirme) dayanan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin en önemli sakıncası yüksek enzim fiyatları nedeniyle ekonomik olmamalarıdır [2].

Kimyasal yeniden esterleştirme yöntemi SYA'lerinin yüksek sıcaklıkta katalizörlü veya katalizörsüz olarak yeniden esterleştirilerek TG'lere dönüştürülmesine dayanmaktadır. Bu yöntemin sakıncası ise uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle yağda termal polimerizasyona neden olmasıdır.

Ekstraksiyon çözücüsü olarak süperkritik akışkanlar, genellikle de süperkritik-CO₂ kullanılarak SYA giderilmesine dayanan yöntem ise pahalı olması nedeniyle sadece yüksek asitli yağlardan SYA giderilmesi için uygun bir yöntem olarak görülmektedir [2].

Membran teknolojileri ile SYA giderilmesi TG ve SYA'lerinin moleküler ağırlıklarındaki farktan yararlanılarak, ham bitkisel yağların doğrudan veya bir çözücü ile seyreltikten sonra bir membrandan geçirilmesine dayanmaktadır. Ilımlı proses koşulları, düşük enerji gereksinimi, kimyasal madde kullanılmaması ve yağdan giderilmesi istenmeyen yararlı bileşenlerin işlem sırasında yağda kalması gibi avantajlarına karşılık; TG ve SYA'lerinin moleküler ağırlıklarındaki farkın yeterince büyük olmaması ve kullanılabilir yüksek seçicilikli membranların bulunmaması nedeniyle ticari uygulaması yaygınlaşmamıştır [2].

Çözücü ekstraksiyonu ile SYA giderilmesi nötral TG ile SYA'lerinin seçilen uygun bir çözücü içindeki çözünürlük farkına dayanmaktadır. Ilımlı koşullarda, genellikle ortam sıcaklığı ve atmosferik basınçta, uygulanması nedeniyle enerji gereksiniminin düşük olması ve yağda istenmeyen değişimlere neden olmaması; nötral yağ kaybının düşük olması ve atık akım oluşturmaması yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu yöntem klasik alkali nötralizasyonu ve fiziksel asit giderme yöntemlerine kıyasla üstünlükleri nedeniyle son yıllarda gittikçe artan bir ilgi kazanmıştır.

1.1 Çalışmanın Amacı

Bitkisel yağ endüstrisinde ham bitkisel yağların üretimi ve rafinasyonu için uzun yıllardır elde edilen deneyimlere dayanan, iyi bilinen teknolojiler hala kullanılmaktadır. Ancak çevre dostu temiz prosesler için gereksinim ve ilginin artması; ayrıca, bitkisel yağlara dayanan yeni ürünler için yeni pazarların oluşması bu endüstrinin durağan olmasını engellemektedir. Bu nedenle daha az enerji harcanan, daha az atık oluşturan ve yenilenebilir kaynaklara dayanan proseslere yönelik olarak çalışmalar sürmektedir.

Klasik asit giderme yöntemlerine göre avantajları dikkate alındığında, çözücü ekstraksiyonu yönteminin bitkisel yağ rafinasyonu için gelecek vaat eden potansiyel bir yöntem olduğu açıktır. Ancak, asit giderme adımında bu yöntemin kullanıldığı rafinasyon proseslerinin geliştirilmesi ve endüstriyel ölçekte uygulanabilmesi için gereken temel bilgi, “bitkisel yağ + SYA + çözücü” sistemlerinin sıvı-sıvı faz dengeleridir. Bu konuda son yıllarda farklı yağlar kullanılarak birçok sistematik çalışma yapılmış olmasına karşın, bu çalışmalarda genellikle rafine yağa SYA ilavesiyle asit değeri ayarlanmış model yağlar kullanılmıştır. Rafinasyonun asit giderme kademesine giren ham bitkisel yağların nötral TG’ler dışındaki diğer bileşenleri dikkate alındığında, model yağlar kullanılarak elde edilen sıvı-sıvı faz denge verilerinin gerçek durumu tam olarak yansıtmayacağı açıktır. Bu nedenle, bu konuda yapılacak çalışmalarda bu bileşenlerin etkisinin de incelenmesi gereklidir.

Bu çalışmada, ham yağda diğer minör bileşenlerden daha yüksek derişimlerde bulunan kısmi gliseridlerin “yağ + SYA + çözücü” sistemlerinin sıvı-sıvı faz dengesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, asit değeri hidroliz ile doğal olarak ayarlanabilen çörek otu (*Nigella sativa L.*) yağı (ÇOY) kullanılmıştır. Çörek otunun bu çalışma açısından en önemli özelliği yüksek lipaz enzimi içeriğidir. Yağların hidrolizini katalizleyen lipaz enzimi su-yağ ara yüzeylerinde etki gösterdiğinden, çörek otu tohumlarının öğütülmesinden sonra tohumdaki ve ortamdaki nemin de etkisi ile hidroliz reaksiyonu hızla ilerlemektedir. Bu nedenle, öğütülmüş tohumların belirli sıcaklık ve nem koşullarında, değişen sürelerde bekletilmesiyle tohumun içerdiği yağın SYA derişiminin ayarlanması mümkün olmaktadır [5]. Bu arada, kısmi hidroliz nedeniyle yağda kısmi gliseridler de oluşmaktadır.

Çalışmada çözücü olarak sulu etanol (% 82 EtOH) ve metanol (MeOH) kullanılmış, “ÇOY + SYA + % 82EtOH” ve “ÇOY + SYA + MeOH” sistemlerinin 25°C’deki sıvı-sıvı faz denge verileri deneysel olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, benzer yağ asidi bileşimine sahip rafine yağların kullanıldığı model sistemlerde ve aynı koşullarda elde edilen literatür verileriyle kıyaslanarak kısmi gliseridlerin etkisi değerlendirilmiştir.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Bitkisel yağlar

Başlıca kaynakları bitkilerin yağlı tohumları ve meyveleri olan bitkisel yağlar tarih öncesi çağlardan beri gıda ve diğer çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Bitkisel yağlar fiziksel yapılarına göre katı ve sıvı bitkisel yağlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Katı bitkisel yağlar bileşimlerinde yüksek miktarda doymuş yağ asitleri içeren ve oda sıcaklığında katı halde bulunan yağlardır. Sıvı bitkisel yağlar ise oda sıcaklığında sıvı halde kalan tohum yağlarıdır.

Soya, pamuk, yer fıstığı, ayçiçeği, kolza, susam, mısır, zeytin, palm, palm çekirdeği, hindistan cevizi, keten tohumu yağları çoğunlukla yemeklik yağ olarak büyük ölçekte üretilen bitkisel yağlardır. Son yıllarda beslenme diyetlerinin iyileştirilmesi yönündeki tüketici ilgisi, özel yağ asidi bileşimleri yanında fitosteroller ve doğal antioksidanlar gibi diğer yararlı bileşenleri de içeren ve genellikle gıda, ilaç, kozmetik ürünlerde katkı maddesi ya da gurme yağlar olarak kullanılan özellikli (spesiyal) yağların üretimine olan ilgiyi de artırmıştır.

Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde, TG molekülünde bulunan yağ asitlerinin türü ve pozisyonu ile belirlenir. Bu nedenle sınıflamada kullanılan önemli bir ölçüt yağ asidi bileşimidir. Doğada 1000’den fazla yağ asidi türü bulunmasına karşın, en önemlileri palmitik, oleik, linoleik, stearik ve linolenik asit olmak üzere bunların yaklaşık 20 tanesi ticari önemi olan yağların yapısında yer almaktadır. Bitkisel yağlarda yaygın olarak bulunan yağ asitlerinin yapıları Çizelge 1.1’de verilmektedir.

Çizelge 1.1 : Bitkisel yağlarda yaygın olarak bulunan yağ asitlerinin yapıları.

İsim	Sembol	Çift bağ yeri ve yapısı
<u>Doymuş</u>		
Laurik	12:0	-
Miristik	14:0	-
Palmitik	16:0	-
Stearik	18:0	-
<u>Tekli doymamış</u>		
Oleik	18:1	9c
Petroselinik	18:1	6c
Eurisik	22:1	13c
<u>Coklu doymamış (konjuge olmayan)</u>		
Linoleik	18:2	9c12c
Linolenik (α)	18:3	9c12c15c
Linolenik (γ)	18:3	6c9c12c
<u>Coklu doymamış (konjuge)</u>		
Eleostearik	18:3	9c11t13t
Kalendik	18:3	8t10t12c
<u>Oksijenli</u>		
Risinoleik	18:1	12-OH 9c
Vernolik	18:1	12,13-epoksi 9c

Yağ asidi bileşimine göre bitkisel yağlar laurik asitçe zengin yağlar, palmitik asitçe zengin yağlar, oleik ve linoleik asitçe zengin yağlar, yüksek oleik asitli yağlar, linolenik asitçe zengin yağlar şeklinde sınıflandırılmaktadır [1].

Bölüm 1.1’de açıklanan nedenlerden dolayı bu çalışmada “yağ+SYA+çözücü” sistemlerinin sıvı-sıvı faz dengelerine kısmi gliseridlerin etkisinin araştırılmasında bitkisel yağ olarak ÇOY kullanılmıştır. ÇOY’nın toplam yağ asidi içeriğinin yaklaşık %80’den fazlası doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır [1]. Üzüm çekirdeği ve mısır yağları linoleik asitçe zengin ÇOY’na en yakın yağlardır. Çizelge 1.2’de üzüm çekirdeği, çörek otu ve mısır yağlarının yağ asidi bileşimleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 1.2 : Üzüm çekirdeği yağı, mısır yağı ve ÇOY’nın yağ asidi bileşimleri [1].

Yağ Asidi	Üzüm Çekirdeği Yağı	Mısır Yağı	ÇOY
16:0	5,8-14,2	10,4-13	13,0-15,0
18:0	≤8,6	≤3,0	3,2
18:1	13,7-31,9	27,8-31,0	22,0-24,0
18:2n6	50,1-77,8	52,0-58,29	57,0-62,0
18:3n3	≤5,0	≤1,0	--

Yağ asidi bileşimlerindeki bu benzerlik nedeniyle, bu çalışmada ÇOY ile elde edilen deneysel sıvı-sıvı faz denge verileri kısmi gliseridlerin etkisinin belirlenmesi amacıyla literatürde yer alan çalışmalardan alınan ve kısmi gliseridleri içermeyen

“rafine üzüm çekirdeği yağı +linoleik asit+EtOH” [6] ile “rafine mısır yağı+oleik asit+MeOH” [7] model sistemleriyle elde edilmiş olan verilerle kıyaslanmıştır.

1.2.1.1 Çörek otu tohumu (*Nigella sativa L.*) ve çörek otu yağı

Çörek otu (*Nigella sativa L.*), *Ranunculaceae* familyasından olup tohumları yemeklerde ve tedavi amaçlı karışımlarda kullanılmaktadır. Çörek otu tohumları kütlece % 30-40 oranında yağ içeriğine sahiptir. Çizelge 1.3'te Türk kökenli çörek otu tohumunun içerdiği başlıca bileşenler ve mineral oranları belirtilmektedir [8].

Çizelge 1.3 : Türk kökenli çörek otu tohumu bileşimi [8].

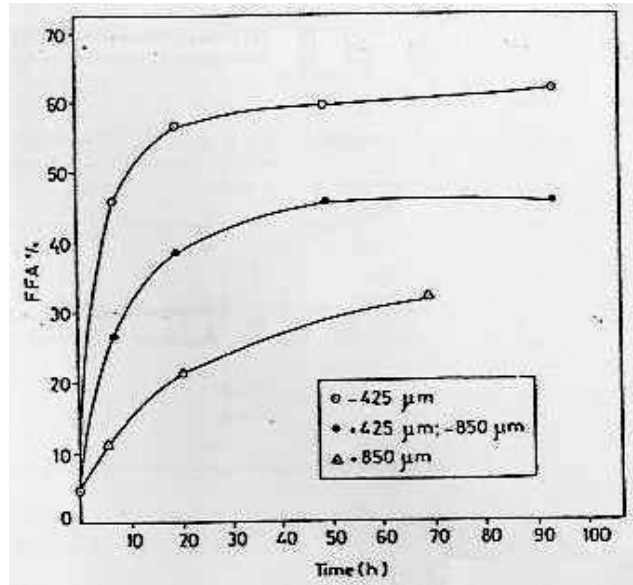
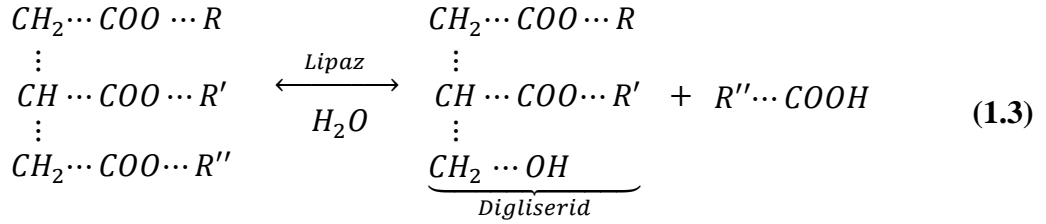
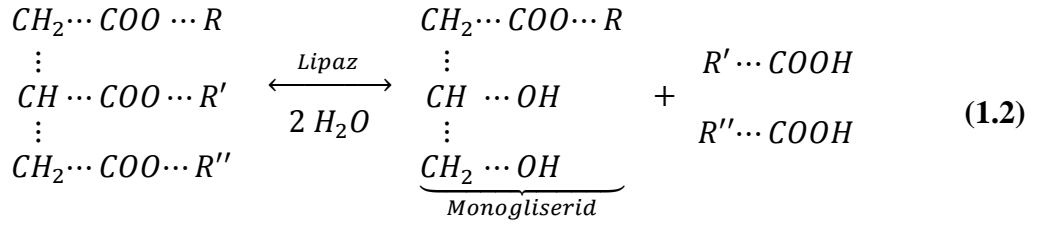
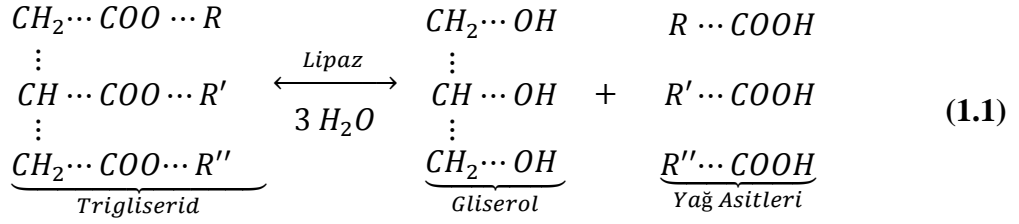
	Bileşim, % ağı.
Nem	6,4±0,15
Yağ	32,0±0,54
Ham Protein	20,2±0,82
Karbonhidratlar	37,4±0,87
Mineraller(µg/100g)	
Kalsiyum	188±1,5
Demir	57,5±0,5
Sodyum	85,3±16,07
Potasyum	1180±10,0

Çörek otu tohumunun yetiştirildiği bölgeye göre elde edilen ÇOY'larının özellikleri de bazı farklılıklar göstermektedir. Çizelge 1.4'te farklı bölgelerde yetiştirilmiş çörek otu tohumlarından elde edilen ÇOY'larının karakterizasyon değerleri belirtilmektedir. Yağın kalitesinin bir göstergesi olan asit değeri, serbest ya da esterleşmemiş yağ asitlerinin ölçüsünü; iyot değeri, yağların ortalama doymamışlık ölçüsünü; sabunlaşma değeri ise ortalama açıl zinciri uzunluğunu ifade etmektedir [9].

Çizelge 1.4 : Farklı kökenli çörek otu tohumu yağlarının karakterizasyonu [8].

Bölge (Kaynak)	Asit Değeri	Sabunlaşma Değeri	İyot Değeri	Sabunlaşmayan Madde (%)	Yoğunluk g/ml, 20°C
Çekoslovakya	29,42	201,98	107,40	-	0,8960
Hindistan	40,64	169,90	116,90	4,00	0,9164
Mısır	30,30	196,30	114,50	0,66	0,9207
Orta Doğu	11,00	189,40	124,63	-	0,9201
Türkiye					
Kütahya	39,61	212,75	116,63	3,47	0,9221
Denizli	36,74	230,50	112,32	5,38	0,9188
Konya	37,50	201,80	112,50	1,52	-

Çörek otu tohumlarının en önemli özelliği yüksek miktarda lipaz enzimi içermesidir. Öğütülmemiş tohumlarda aktif olmayan lipaz enzimi, öğütüldükten sonra yağ ile temasının artması nedeniyle **1.1** no.lu reaksiyon ile belirtilen enzimatik hidrolizi başlatarak, SYA içeriğinin hızla artmasına neden olmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ile birlikte doğal olarak gerçekleşen kısmi hidroliz reaksiyonları (**1.2** ve **1.3**) ise yağın MG ve DG içeriğinin de artmasına neden olmaktadır [5].



Şekil 1.1 : Öğütülmüş çörek otu tohumunun parçacık boyutuna göre SYA içeriğinin zamanla değişimi (30 °C) [8].

Yağın SYA içeriğini etkileyen en önemli iki faktör parçacık boyutu ve bekletme süresidir. Şekil 1.1'deki grafikte 30°C sıcaklıkta parçacık boyutları 3 farklı aralıkta gruplandırılan öğütülmüş çörek otu tohumunun SYA içeriğinin zamana bağlı artışı ve bu artışın parçacık boyutu küçüldükçe hızlanarak daha kısa sürede daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir [8].

1.2.2 Bitkisel yağlardan SYA giderme yöntemleri

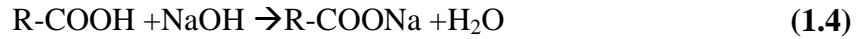
Tüm ham yağlar, yağ kaynağına ve üretim prosesine bağlı olarak TG dışında bileşenler içermektedir. Bu bileşenlerden en belirgin olan SYA'leri, yağlı tohumlarda bulunan lipaz enziminin aktivasyonu ve havadaki nem ile meydana gelen hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. SYA'leri diğer bileşenlere göre oksidasyona daha yatkın olmakla birlikte oksidasyon sonunda yağda bozulmalara neden olmaktadır. Üretim prosesi ve ürün özellikleri üzerindeki istenmeyen etkileri nedeniyle, yağdaki SYA içeriğinin belli bir maksimum %1 seviyesine düşürülmesi gerekmektedir [4]. Bunu sağlamak için asit giderme yöntemlerinden faydalanılmaktadır. Asit giderme yöntemleri uygulanırken mevcut TG'in ve antioksidan etkisinden dolayı çok değerli olan tokoferol gibi yağda bulunması gereken diğer bileşenlerin kayıplarının minimum olması hedeflenmektedir. Asit giderme sırasında yağa uygulanacak tüm işlemler doğrudan ürün kalitesini etkilemekte ve yağ üretim prosesindeki en büyük ekonomik etkiyi yaratmaktadır. Bu nedenle, asit giderme işlemi, yağ üretimindeki en hassas, en etkili ve en zorlu basamak olarak belirtilmektedir [2,10].

Bitkisel yağlardan SYA giderme yöntemleri, geleneksel ve alternatif asit giderme yöntemleri olmak üzere 2 genel başlıkta sınıflandırılabilir. Endüstriyel olarak pek çok uygulaması olan kimyasal, fiziksel ve misellada asit giderme yöntemleri geleneksel asit giderme yöntemleri olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel asit giderme yöntemlerindeki atık sorunu, enerji kaybı, yüksek maliyet gibi dezavantajlar, çevre ve güvenlik açısından endişe yaratmış ve alternatif yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Geleneksel asit giderme yöntemlerinin eksikliklerini kapatacağı düşünülen günümüz teknolojisiyle gelişmeye devam eden alternatif yöntemler; biyolojik asit giderme, kimyasal yeniden esterleştirme, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon, membran teknolojileri, sıvı-sıvı ekstraksiyonu şeklinde sınıflandırılmaktadır [2].

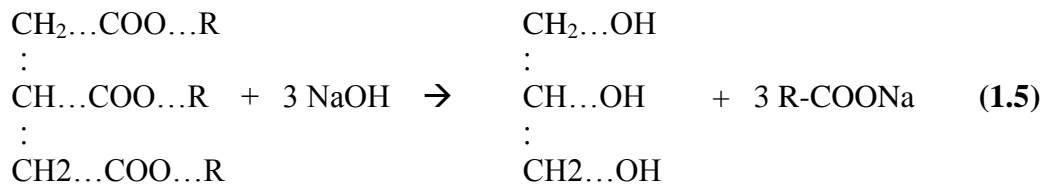
1.2.2.1 Geleneksel asit giderme yöntemleri

Kimyasal asit giderme

Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan SYA giderme yöntemi olan kimyasal yöntemde, tercihen yapışkan maddeleri (gum) giderilmiş yağa bir alkali ilave edilip birkaç fiziksel ve kimyasal reaksiyon gerçekleştirilerek SYA'lerinin alkalilere bağlanıp sabunlaşması sağlanmaktadır. Bu işlemde SYA'leri ile birlikte yağda bulunan fosfolipitler ve pigmentler de kısmen giderilmektedir. Fosfolipitler ve gumlar alkaliyi absorblayarak hidrasyon ya da indirgenme reaksiyonlarıyla ayrılmaktadır. Pek çok pigment ise alkaliler tarafından indirgenmekte ya da alkaliyle beraber suda çözünür hale gelmektedir. Suda çözünmeyen safsızlıklar ise ayrıştırılmak üzere kalmaktadır. Nötralizasyon için en çok kullanılan alkali sodyum hidroksit (NaOH) olduğundan, yöntem 'kostikle asit giderme' olarak da bilinmektedir.



1.4 numaralı reaksiyonda oluşan sabunu içeren sulu faz (soap stok) yağ fazından ayrıldıktan sonra, yağ fazında kalan sabun kalıntısının uzaklaştırılması için sıcak su ile yıkama işlemi yapılmaktadır. Böylece suda çözünebilir safsızlıklar da uzaklaştırılmış olmaktadır. Kimyasal asit giderme yönteminde kullanılan alkali ile yağın ana bileşeni olan nötr gliseridler (TG) de reaksiyona girmektedir. Seçilen sodyum hidroksitin sertliği, karıştırma süresi, karışma enerjisi ve sıcaklık TG'lerin reaksiyon vermesinde önemli parametreleri oluşturmaktadır. Ancak optimum koşullarda dahi bu yöntemde her zaman nötr yağ kaybı söz konusu olmaktadır.



Kimyasal asit giderme yönteminde nötr yağ kaybı sadece 1.5 numaralı reaksiyon nedeniyle meydana gelmez. Ham yağın yapısında bulunan emülgatör karakterli bazı maddelerin nötralizasyon sırasında kuvvetli bir emülsiyon oluşumuna neden olması ve emülsiyonun tam olarak kırılmaması sonucunda emülsiyonda sürüklenme ile nötr yağ kaybı meydana gelmektedir. Özellikle SYA içeriği yüksek olan yağlarda oluşan sabun fazı (soap-stok) ile sürüklenen yağ miktarlarının, oluşan sabun fazının

ağırlıkça %50'si kadar olabileceği ve nötral yağ kayıplarının ham yağdaki SYA içeriğiyle orantılı arttığı bilinmektedir. SYA'lerinin kazanılması amacıyla soap-stokun konsantre sülfürik asit gibi kuvvetli bir asit ile bozundurulması sonucunda çevresel açıdan zararlı atık akımlarının oluşması, bu akımların artırılmasının masraflı olması; yöntemin önemli bir diğer dezavantajıdır. Diğer taraftan nötralizasyon sonrası serbest yağ içeriğinin %0,03 gibi oldukça düşük değerlere çekilmesi, dezavantajlarına karşı bu yöntemin oldukça fazla tercih edilmesini sağlamaktadır [2, 10].

Fiziksel asit giderme

Fiziksel asit giderme yöntemi, uygun bir sıyırıcı gaz, genellikle su buharı, kullanılarak yağın içindeki SYA'lerinin vakumda distilasyon ile giderilmesine dayanmaktadır. Uygulanan yüksek sıcaklık ve düşük basınç koşullarında SYA'lerinin uçuculuğunun nötral gliseridlerden yüksek olması yöntemin temellerini oluşturmaktadır. Raoult kanununa göre, distilasyondaki toplam basınç sıyırıcı olarak kullanılan su buharının ve uçucu bileşen olan SYA'lerinin kısmi basınçları toplamına eşit olacağından su buharı varlığında asit giderme işlemi su buharı kullanılmadığı duruma göre daha yüksek bir toplam basınçta gerçekleştirilebilir. Yağların rafinasyonunda uygulanan bu yöntem aslında hem asit hem de koku giderilmesi amacıyla kullanılan rafinasyon kademesini oluşturmaktadır [11].

Fiziksel asit giderme yöntemi, 1930'ların başında yüksek SYA içerikli yağlarda kimyasal yonteme ek olarak ön nötralizasyon işlemi için yararlanılması düşünülerek geliştirilmiştir. 1950'lerde ise yüksek SYA ve düşük gum içeriğine sahip palm yağı rafinasyonunda kullanılmıştır. Palm yağı uygulamasında degumming ve bleaching basamaklarından geçirilen ön işlem görmüş yağ, uçucu ve termal kararsızlıktaki bileşenler vakum altında distilasyon yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Kimyasal asit giderme yönteminde, yüksek fosfatid içerikli yağlarda SYA'lerinin sodyum tuzları, nötr yağ, su ve kullanılmayan kostik içeren soap-stok yağda çeşitli safsızlıklar yaratmaktadır. Soap-stok atık prosesinin gün geçtikçe artan maliyeti ve kimyasal yöntemdeki nötr yağ kayıpları, kimyasal yöntemi elimine ederek fiziksel asit giderme yöntemine eğilimi artırmıştır [10]. Ancak fiziksel asit giderme, yüksek vakum sistemlerinin ve yüksek sıcaklıkta asit buharlarına dayanıklı konstrüksiyon malzemelerinin yeterince gelişmemiş olması nedeniyle ilk yıllarda endüstriyel uygulamaları yaygınlaşmamıştır. Daha sonra Avrupa'daki yemeklik yağ

rafinasyonunda distilasyon ile asit gidermenin uygulandığı tesisler kurulmuştur. 1970'lerin başlarında Malezya'da palm yağı endüstrisindeki gelişmeden sonra tekrar önem kazanmıştır [2,11].

Distilasyon, asit değeri yüksek yağlarda ekonomik olarak uygulanabilirken, asit değeri düşük yağlar için kimyasal asit gidermenin daha ekonomik olduğu bilinmektedir. Kesikli olarak uygulanan bir distilasyonda asit değerinin % 0,1-0,2'ye inmesinden sonra giderilme hızı düşmekte ve bu nedenle de işlemin ekonomik olarak yürütülebilmesi için distilasyon genellikle % 0,5-0,8 değerine kadar sürdürülüp, kalan asitliğin kimyasal nötralizasyonla giderilmesi tercih edilmektedir [11,12].

Distilasyonla asit gidermede sıyırıcı gaz olarak genellikle kuru-doymuş su buharı kullanılmakla birlikte, su buharı yerine yoğunlaştırılmayan gazlardan azotun kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Ruiz-Mendez ve arkadaşlarının (1996) bir çalışmada, azot ile yapılan vakum sisteminde su buharına göre SYA buharlaşma verimliliğinin daha yüksek olmasının yanında sabunlaştırılmayan safsızlıkların daha düşük oranda giderildiği ve TG'lerin taşınma oranının düştüğü sonucuna varılmaktadır [13]. De Capp ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise, soya yağından laboratuvar ölçeğinde kesikli olarak gerçekleştirilen asit giderme işleminde sıyırıcı gaz olarak azotun su buharına göre herhangi bir üstünlüğü olmadığı belirtilmiştir [14]. Prieto ve arkadaşları (2007) ise zeytinyağı ve ayçiçeği yağından pilot ölçekli bir sistemde sürekli olarak gerçekleştirilen fiziksel asit giderme işleminde, yine sıyırıcı gaz olarak azotun kullanılması durumunda sıyırıcı gaz ve yağ debilerinin ve yağ sıcaklığının asit giderme verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. İncelenen proses şartlarının rafinasyon sonuçlarını önemli ölçüde değiştirmedeği belirtilmektedir [15].

Cmolik ve arkadaşları (2000) çalışmalarında, fiziksel ve alkali yöntemleri ham pirinç kepeği yağının kalitesini pilot ölçekte rafinasyonları ile karşılaştırmaktadırlar. Rafine yağlar arasında 15°C sıcaklıkta 12 aylık depolama sürecinden sonra oksidatif kararlılıkları arasında önemli bir fark olmadığı ve benzer kalitede yağlar elde edildiği belirtilmektedir. Ancak fiziksel asit giderme yönteminin basitliği, enerji korunumu ve çevre dostu olmasından dolayı kimyasal yöntemle göre üstünlükler göstermektedir [16]. Bunun yanında, fiziksel asit giderme yönteminin ısı ile bozulan yağlarda uygun olmaması, ön işlem olarak fosfor ve demir içeriğinin çok düşük değerlere indirilmesinin gerekliliği, yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmesi, bu koşullarda

gerçekleşen yan reaksiyonlarla polimerik maddeler gibi istenmeyen bileşiklerin oluşması da yöntemin göz ardı edilemeyecek dezavantajlarını oluşturmaktadır [2].

Misellada asit giderme

Ham yağ rafinasyonunda çözücü ekstraksiyonunun kullanıldığı proseslerde çözücünün yağdan uzaklaştırılmasından önce, genellikle hekzan içinde %40-60 oranında yağ içeren karışım misella olarak adlandırılır. Misellada asit giderme yönteminde amaç nötralizasyon reaksiyonunun bir çözücü içinde yapılıp, oluşan sabunun ortamdaki kolayca uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Bu amaçla, misella içine NaOH eklenerek SYA'leri sabunlaştırılıp, santrifüj yardımıyla ortamdaki kolayca uzaklaştırılır. Bu yöntem; ayçiçeği, soya yağı, palm yağı, hindistancevizi yağı gibi pek çok bitkisel yağ için uygulanmış olup ticari amaçla da pamuk tohumu yağı üretiminde kullanımı görülmektedir. Misellada asit giderimi uygulanan pamuk tohumu yağının daha açık renkli olması ve daha az yağ kaybı bu yöntemin uygulanması için etkili olmaktadır [2, 10]. Ghosh (2007), yüksek SYA içeriğine sahip pirinç kepeği yağı üretim prosesini alternatifleriyle incelediği bir makalesinde, misellada asit giderme yönteminin yüksek kurulum maliyetine ve zor proses kontrolüne rağmen uygulamalarının görüldüğüne değinmektedir [17].

Misellada asit giderme yöntemi, kimyasal asit giderme yöntemine göre; yağ kaybını azaltması, daha açık renkli yağ eldesi, daha seyreltik sodyum hidroksit çözeltilerinin kullanılabilmesi, yıkama işlemini elimine etmesi, reaksiyon sonunda oluşan sabun ve misellanın özgül ağırlıkları farkının yüksek olması nedeniyle santrifüjde yüksek ayırma verimi sağlanması gibi üstünlüklere sahiptir. Ancak, bu yöntem için kullanılacak olan tüm ekipmanların kapalı ve patlamaya karşı dayanımlı olması gerekliliği, çözücü kaybının olması ve proses kontrolünün zorluğu yatırım maliyetini artırmakta ve yöntemin endüstride tercih edilirliliğini azaltmaktadır [2].

1.2.2.2 Alternatif asit giderme yöntemleri

Geleneksel yöntemlerin, özellikle son 50-60 yılda yaygın endüstriyel uygulaması olan kimyasal nötralizasyon yönteminin dezavantajları ve düşük yağ asidi içeriğine sahip yağlarda uygulanabilirliği, yağların rafinasyonunda asit giderme kademesi için alternatif yöntemlerin araştırılmasına neden olmuştur. Geleneksel asit giderme yöntemlerinin eksikliklerini kapatacağı düşünülen günümüz teknolojisiyle gelişmeye devam eden, çevresel uyumluluğu ve verimliliği ile öne çıkan alternatif yöntemler;

biyolojik asit giderme, kimyasal yeniden esterleştirme, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon, membran teknolojileri, sıvı-sıvı ekstraksiyonu şeklinde sınıflandırılmaktadır [2].

Biyolojik asit giderme yöntemleri

Bitkisel yağlardan SYA'lerinin giderilmesi için araştırılan yeni yöntemlerden biri de biyolojik asit gidermedir. Bu yöntemde asit giderme işlemi için, mikroorganizma ya da enzimlerden yararlanılmaktadır [2].

-Mikroorganizmalar yardımıyla asit giderme: Bitkisel yağ içindeki uzun zincirli yağ asitlerinin mikroorganizma tarafından besin olarak tüketilmesi temeline dayanır. Cho ve arkadaşlarının (1990) yaptığı çalışmada, topraktan elde edilen *Pseudomonas* (BG1) türü bir mikroorganizma ile laurik, miristik, palmitik, stearik ve oleik asit gibi uzun zincirli SYA'lerini seçimli halde karbon kaynağı olarak tüketimini incelenmiştir. Oleik asit içeriğinin %0,1 olduğu bir emülsiyondaki asit gideriminin 48 saatte tamamlandığı görülmektedir. Nötral yağ ve SYA içerisinde büyütülen BG1'in seçici olarak SYA'lerini tüketerek TG kaybının olmadığı, ayrıca MG ve DG içeriğinde de artış olmadığı belirtilmektedir [18]. Ancak, mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yarattığı düşünülen ve bu nedenle linoleik asit dahil 12 karbondan daha kısa zincirli yağ asitlerinin giderilememesi yöntemin dezavantajıdır [2].

-Enzimatik asit giderme: Bu yöntem, lipaz enzimi katalizörlüğünde SYA ve gliserolden TG'lerin sentezlenmesi temeline dayanır. Farklı bitkisel yağlar ile *Mucor miehei* gibi bazı mikrobiyal lipazların katalitik etkilerinin incelendiği laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalar, enzimatik asit giderme yönteminin potansiyel bir rafinasyon yöntemi olarak kullanılabilmesinin enzim konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon karışımının su içeriği, basınç gibi birçok değişkene bağlı olduğunu belirtilmektedir. Enzimatik asit gidermenin temel avantajı, yüksek SYA içeren yağlardan asit gidermede yağın TG içeriğinin artırılması; dezavantajı ise enzim fiyatlarının çok yüksek olmasıdır [2].

Kimyasal yeniden esterleştirme

Yağ içeriğindeki SYA'lerinin, yüksek sıcaklık ve inert atmosfer ortamında serbest hidroksil gruplarıyla katalizörlü ya da katalizörsüz olarak esterleştirilip nötral gliseridlere dönüştürülmesi temeline dayanan bir yöntemdir. Doğal olarak kimyasal yeniden esterleştirme sonunda yağdaki TG oranında artış beklenmektedir, ancak

yöntem uygulandıktan sonra da, yağ içinde bir miktar SYA'leri bulunur. Bunu gidermek için de ikinci aşama olarak, kimyasal ya da enzimatik asit giderme yöntemleri uygulanmaktadır. De ve Bhattacharyya (1999) çalışmalarında, yüksek SYA içeriğine (% 9,5-35) sahip pirinç kepeği yağının, 210°C sıcaklıkta ve 1,3 kPa basınçta MG kullanılarak esterleşmesini incelemişlerdir. MG'in SYA'lerinin giderilmesinde yağın asit içeriğine bağlı olarak etkin rol oynadığı ve diğer rafinasyon basamakları için kabul edilebilir oranlara (%0,5-3,5) düşürüldüğü belirtilmiştir. Ancak bu sonuç, proses maliyetine saf MG'in maliyetinin de eklenmesi anlamına gelmektedir [19]. Ayrıca, kimyasal yeniden esterleştirme yüksek sıcaklıklar nedeniyle yan reaksiyon oluşumu, termal polimerizasyon ve fazla enerji gereksinimi gibi dezavantajlara da sahiptir[2].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

SYA'leri ve TG'lerin uygun bir organik çözücüdeki çözünürlüklerinin farklı olması, çözücü ekstraksiyonu ile ham yağlardan SYA giderilmesi yönteminin temelini oluşturmaktadır. Yöntemin ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçta uygulanması, enerji gereksiniminin düşük olmasını ve yağda istemeyen değişimlerin olmamasını sağlamaktadır. Özellikle geleneksel yöntemlere kıyasla çözücü ekstraksiyonu yöntemini öne çıkaran diğer avantajları ise; nötral yağ kaybının düşük olması ve atık akım oluşturmamasıdır [2]. Son yıllarda gittikçe artan bir ilgiyle gelişmekte olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine dair literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bölüm 1.2.4'te bu çalışmalara daha geniş yer verilmektedir.

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon

Ekstraksiyonun kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerindeki bir çözücüyle gerçekleştirilmesi temeline dayanır. Kritik sıcaklık ve basınçtaki bir bileşen, sıvı faza göre daha yüksek difüzyon hızına ve gaz faza göre daha yüksek yoğunluğa sahip süperkritik faz oluşturmaktadır [20]. Süperkritik akışkan olarak etilen, propan, azot ve azot oksit gibi çözücüler kullanılabilir. Yapılan araştırmalarda yaygın şekilde yüksek SYA içerikli yağlarda süperkritik-CO₂'nin ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanımının oldukça uygun olduğu görülmüştür. Süperkritik-CO₂ toksik olmaması, kolay ayrılabilirliği, ekonomik oluşuyla süperkritik akışkan ekstraksiyonunda tercih edilen bir çözücüdür [5]. Süperkritik akışkan ekstraksiyonuyla asit giderme, atık oluşturmama ve çözücünün inert oluşuyla işlem sonunda kolayca ayrılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak prosesin yüksek

maliyetli olması nedeniyle, sadece yüksek asitli yağlardan SYA giderilmesi için uygun bir yöntem olarak görülmektedir [2].

Membran teknolojileri

Membran prosesleri de düşük enerji gereksinimi, ek kimyasal madde gerektirmemesi, normal sıcaklık koşullarında gerçekleştirilebilmesi gibi nedenlerden dolayı, özellikle yüksek asit içeriğine sahip yağlarda geleneksel yöntemlere göre avantajları olan alternatiflerden biridir. İtici güç olarak basınç farkının kullanıldığı membran prosesleri, ayrılacak bileşenlerin partikül yapısı veya moleküler boyutuna bağlı olarak ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) olarak sınıflandırılır. Ancak bu konuda yapılan bazı çalışmalarda, TG ve SYA molekül ağırlıklarının çok yakın oluşu nedeniyle istenen derecede ayırım sağlanamadığı belirlenmiştir. Bu teknolojinin yağların SYA içeriğinin azaltılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesi ile birlikte kullanılması konusunda da birçok çalışma yapılmıştır. Bu birleştirilmiş yöntemde, SYA'lerini seçimli olarak çözen bir çözücü ile SYA yağdan ekstrakte edildikten sonra, yağ asidi ve çözücüden oluşan ekstrakt fazın uygun bir RO veya NF membrandan geçirilerek, çözücü ve SYA'lerinin ayrılması sağlanır [2,21-23].

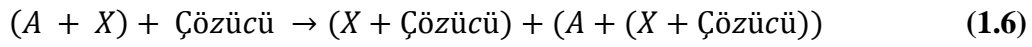
1.2.3. Bitkisel yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile SYA giderilmesi

1.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu

Ekstraksiyon işlemi temeli çözünürlük farkına dayanan bir ayırma yöntemidir. Çözücü (sıvı-sıvı) ekstraksiyonu ise bir bileşenin çözünürlük farkından dolayı birbirini içerisinde çözünmeyen iki sıvı arasında yer değiştirmesidir. Bu işlem, ayrılmak istenen bileşeni içeren sıvı fazın (ağır faz) uygun bir çözücü faz (hafif faz) ile temas ettirilmesi sırasında gerçekleşmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karışım ile çözücünün teması, ayrılmak istenen bileşenin seçici çözücüye transferi, ekstrakt ve rafinat fazların ayrılması ve ekstrakt fazdan çözücünün geri kazanımı olmak dört aşamadan oluşmaktadır. Bu nedenle verimli sonuçların eldesi için kullanılacak olan çözücü çok önemlidir. Kullanılan çözücünün reaksiyon vermemesi, aşındırıcı etki yaratmaması, kolay ve ucuz temin edilebilmesi, kolay ayrılabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ayrıca çözücünün kolay bir biçimde üründen ayrılmasını sağlayabilmek için çözücü düşük kaynama noktası, buharlaşma ısısı ve ısı kapasitesine sahip olmalıdır. Sıvı-sıvı karışımlarının ayrılmasında, karışımdaki

sıvıların kaynama noktaları yüksek ve yakın uçuculuk değerlerine sahip olması durumunda distilasyon işlemi yerine ekstraksiyon işlemi tercih edilir. Sıvı-Sıvı ekstraksiyon işlemi özellikle petrol endüstrisinde büyük önem kazanmıştır. Yağların rafinasyonunda, ilaç ve antibiyotiklerin eldesinde ve benzinden kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında uygulanmaktadır [24,25].

Ayrılmak istenen bileşenin (X) iki faz arasındaki dağılımı; dağılım sabiti (K_d) ve dağılım katsayısı (D) olmak üzere iki terim ile tanımlanmaktadır. X bileşenini içeren sıvı fazın ($A+X$) çözücü faz (org) ile temasındaki proses (1.6), denklem 1.7 ile tanımlanabilmektedir.



$$X_{(aq)} \rightleftharpoons X_{(org)} \quad (1.7)$$

Bu durumda, bileşenin bu iki fazdaki aktivitelerinin oranı eşitlik 1.8'de yer alan dağılım sabiti (K_d) olarak tanımlanmakta ve sayısal değeri ekstrakte edilen bileşenlerin fraksiyonlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. K_d değerinin yüksek olması (örneğin; >10), ekstraksiyon veriminin de yüksek olması ($< \% 99$) anlamına gelmektedir.

$$K_d = [X]_{org} / [X]_{aq} \quad (1.8)$$

Sıvı ve çözücü fazlarındaki bileşenlerin kesin olarak kimyasal yapısının bilinmediği durumlarda dağılım katsayısı kullanılmaktadır. Eşitlik 1.9'da belirtilen bileşenin çözücü fazındaki konsantrasyonunun sıvı fazdaki konsantrasyona oranı ile dağılım katsayısı hesaplanmaktadır [25].

$$k_x = \frac{w_{X,org}}{w_{X,aq}} \quad (1.9)$$

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunu tanımlayabilmek için önemli bir diğer faktör ise çözücü seçiciliğidir. X bileşeninin dağılım katsayısının ile kalan sıvı fazın dağılım katsayıları oranı (1.10) çözücü seçiliğini ifade etmektedir [6].

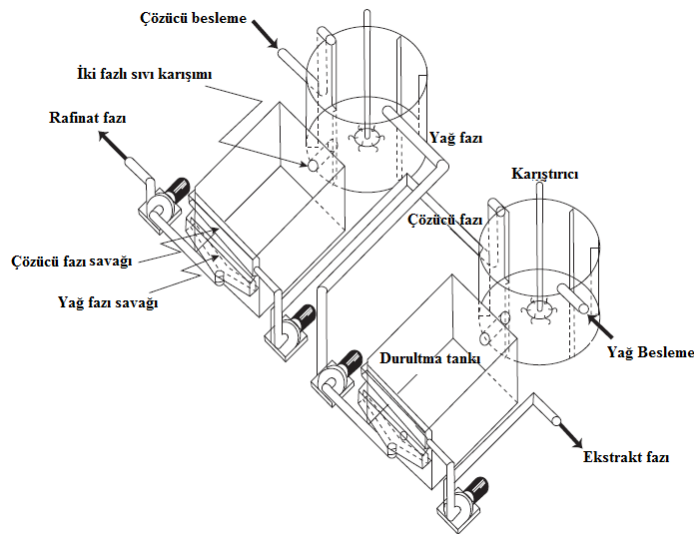
$$S_{x/aq} = \frac{k_X}{k_{aq}} \quad (1.10)$$

1.2.3.2 Bitkisel yağlarda uygulamaları

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile bitkisel yağlardan SYA giderilmesi SYA ile TG'lerin çözücü içindeki çözünürlüklerinin farkına; ekstraksiyonu izleyen adımda çözücünün geri kazanılması da TG, çözücü ve SYA'lerinin kaynama noktaları arasındaki farka dayanmaktadır. Karışmayan iki sıvı olan çözücü ve yağ arasında SYA'lerinin transferi için itici güç SYA'lerinin iki sıvı fazdaki konsantrasyonları arasındaki farktır ve $N=K.A.\Delta c$ eşitliğine göre kütle transfer hızının (N) artırılması için iki faz arasındaki temas alanının (A) artırılması gerekir. Bu nedenle, yağlardan SYA giderilmesi için kullanılacak ekipmanlar iki sıvı faz arasındaki temas alanını artırmaya yönelik olarak tasarlanır. Bu ekipmanlarda sıvılardan birinin diğeri içinde küçük damlacıklar halinde disperse olması sağlanır. Kullanılan ekipmanlar iki sıvı faz arasındaki temasın sağlanma şekline göre kademeli veya sürekli olarak sınıflandırılmaktadır.

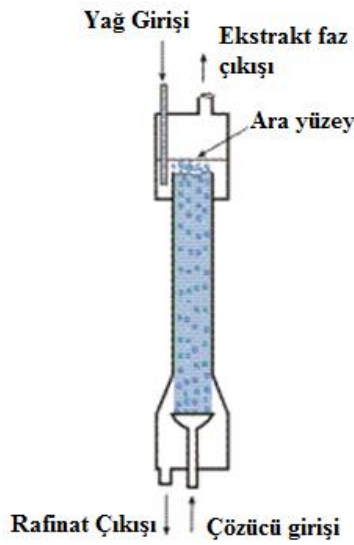
Kademeli ekstraksiyon ekipmanlarından en çok bilineni karıştırma-durultma sistemleridir. Bu ekipmanlar iki sıvı fazın birbiri içinde dağıtıldığı bir karıştırma bölümü ve faz ayrılmasının sağlandığı bir durultma bölümü içerir. Karıştırma-durultma sistemleri kesikli ve sürekli ekstraksiyon işlemleri için kullanılabilir.

Kesikli sistemlerde karıştırma ve durultma işlemleri tek bir tank içinde, sürekli sistemlerde karıştırma ve durultmanın ayrı tanklarda yapıldığı kaskad tanklarda gerçekleştirilir [26]. Şekil 1.2'de iki kademeli bir karıştırma-durultma kaskad sistemi görülmektedir.



Şekil 1.2 : İki kademeli karıştırma-durultma kaskad sistemi [27].

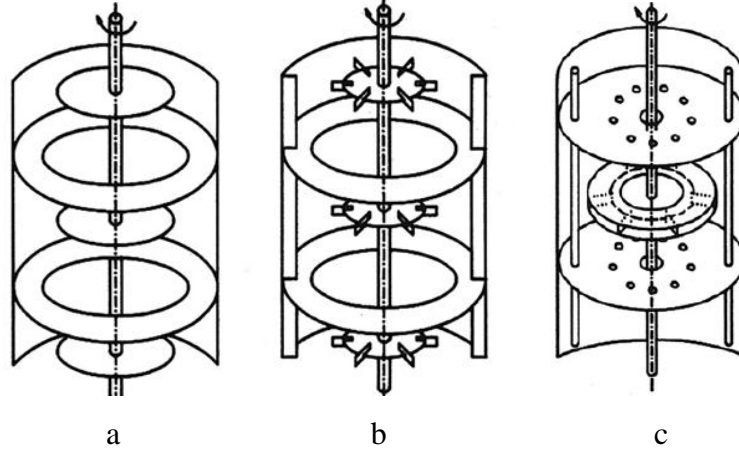
Sürekli temas dayanan ekstraksiyon ekipmanlarında yağ ve çözücü fazları zıt akımda temas ettirilir. İşlem genellikle dikey kolonlarda çözücünün dağıtılan faz olarak kolon tabanından, yağın sürekli faz olarak kolon tepesinden beslenmesiyle gerçekleştirilir. En basit kolon tipi içi boş bir kolondan oluşan püskürtmeli kolonlardır (Şekil 1.3). Yağ üstten bir dağıtıcı ile kolona beslenir ve aşağıya doğru akarak kolonu doldurur. Çözücü kolon tabanından bir dağıtıcı ile damlacıklar halinde beslenir ve sürekli faz içinde yukarıya doğru damlacıklar halinde ilerler. Kolonun üstünde ayrılma bölgesinde damlacıklar birleşerek yağ fazının üzerinde bir ara yüzey oluşturur ve üst faz ekstrakt faz olarak alınır [26].



Şekil 1.3 : Püskürtmeli ekstraksiyon kolonu.

Ancak günümüzde yaygın olarak kullanılan kolonlar faz temasını artırmak üzere mekanik karıştırma işlemi uygulanan kolonlardır. Bu tiplerin ilk örnekleri döner diskli kolonlar olup, Şekil 1.4a'da görüldüğü gibi bu kolonların içi kolon cidarına tutturulmuş ortası delik sabit plakalarla bölmelere ayrılmıştır. Sabit plakalarla oluşturulan her bölmede kolon merkezinde dönen bir mile tutturulmuş daha küçük çaplı dairesel plaka yer alır. Bu tür kolonların iç aksamlarındaki farklılıklara bağlı olarak Oldshue-Rushton kolonu (Şekil 1.4b), Khüni kolonu (Şekil 1.4c) gibi değişik tipleri bulunmaktadır.

Bunların dışında karıştırmanın disklerin aşağı yukarı hareketi ile akışkana verilen darbe hareketi ile sağlandığı darbeli kolonlar da yaygın olarak kullanılmaktadır [26, 27].



Şekil 1.4 : Döner diskli ekstraksiyon kolonu tipleri [27].

Bitkisel yağlarda çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme hakkındaki ilk yayın 1921 yılında Bollmann tarafından yapılmıştır. Bu patentinde araştırmacı susuz veya su ile seyreltilmiş metanol, etanol, amil alkol, aseton ve asetat esterleri ile yağların çok kademeli doğru akım ekstraksiyonunu önererek, 3000kg, %12 asitli kolza yağının 9000kg % 96'lık EtOH ile ve 3000 kg, %15 asitli Hindistan cevizi yağının 10500 kg %92'lik MeOH ile asitliğini gidermiştir [28]. 1985 yılında tamamlanan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderme üzerine yapılan bir doktora çalışması kapsamındaki literatür araştırması incelendiğinde, 1947-48 yıllarında İtalya ve İspanya'da yüksek asitli zeytin ve pirina yağlarından çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme üzerine on tane çalışmanın yayınlandığı görülmektedir [29]. Araştırmacılar bu çalışmalarında yoğun olarak yağ-yag asidi-çözücü sisteminin faz diyagramlarını çeşitli sıcaklık ve çözücüler için hazırlayarak, yüksek asitli yağlardan düşük asitli bir yağ elde etmek için ters akım ekstraksiyonunun teorik hesaplamalarını yapmışlardır. Aynı yıllarda, Japonya'da yüksek asitli pirinç kepeği yağından asit gidermek amacıyla EtOH ve EtOH-MeOH karışımlarının kullanıldığı iki patent alınmıştır. 1955-56'da ise Hindistan'da yer fıstığı yağından SYA gidermek amacıyla uygun çözücüü saptamak üzere yer fıstığı yağı-oleik asit sisteminin ayrı ayrı asetik asit, furfural, %90 ve %95 derişimlerde EtOH ve %90,95 ve 100 derişimlerde MeOH üçlü faz diyagramları hazırlanmıştır [29].

Yukarıda özetlenen, 1921-1985 yılları arasında yayınlanan çalışmaların sayısı ve yöntemin endüstriyel uygulamaya geçememiş olması, çözücü ekstraksiyonu ile SYA gideriminin pek gelecek vaat etmediği yönünde bir kanı yaratmakla birlikte, son on yılda bu konu üzerine daha yoğun çalışmalar yayınlanması dikkat çekicidir. Büyük

bir kısmı Brezilya, Cambinas Devlet Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Meirelles ve çalışma grubu tarafından yürütülmekte olan bu çalışmalar bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılmaktadır.

1.2.4 Sıvı-sıvı ekstraksiyon faz dengeleri

Öne çıkan alternatif yöntemlerden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile SYA giderimi işleminin endüstriye uygulanması için sıvı-sıvı faz denge verileri elde etmek, en uygun koşulları ve en verimli uygulamayı tespit edebilmek adına son yıllarda pek çok çalışma yapılmaktadır.

Batista ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan araştırmada, kanola yağı+oleik asit+kısa zincirli alkol sistemlerinde, farklı sıcaklıklarda sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanarak çözücü yapısının sıvı-sıvı faz denge diyagramına ve oleik asidin dağılım katsayısına etkisi incelenmiştir. MeOH, EtOH, izopropanol, n-propanol çözücülerinin kullanıldığı çalışmada, 10-30°C aralığında incelenen tüm sıcaklıklar için en seçici çözücünün MeOH olduğu, çözücünün karbon sayısı arttıkça çözücü seçiciliğinde düşüş ve oleik asit dağılım katsayısında artış olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca deneysel verilerin NRTL ve UNIQUAC termodinamik modelleri ile korelasyonunda sonuçların bu modellerle iyi nitelikte tanımlandığı belirlenmiştir [30].

Araştırmacıların yaptığı bir diğer çalışma da; bitkisel yağ, yağ asidi ve EtOH sisteminde deneysel sıvı-sıvı faz denge verileri ile UNIFAC ve ASOG termodinamik modellerinin uyumluluk yaklaşımı incelenmiştir. Deneysel olarak triolein+oleik asit+EtOH ve triolein+stearik asit+EtOH olmak üzere iki sistem 20-45°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yaklaşımın %1,31 ortalama sapma ile oldukça başarılı olduğunu göstermiştir [31].

Gonçalves, Batista ve Meirelles (2002), mısır yağı+oleik asit+EtOH +su dörtlü sisteminin 25°C'de sıvı-sıvı faz denge verileri üzerine yaptıkları çalışmada, farklı su içeriklerinde çözücü (ağırlıkça %5, 8, 12, 18 su içeren EtOH) kullanılarak etkisi incelemiştir. Çözücüdeki su oranının artması, alkol fazdaki nötral yağ kayıplarını azalttığı ve çözücü seçiciliğini artırdığı görülmüş ve NRTL ve UNIQUAC termodinamik yöntemleriyle korelasyonunda başarı gösterilmiştir [32].

Rodrigues ve arkadaşları (2003) ise pirinç kepeği yağı+yağ asidi+EtOH+su sisteminde çözücüdeki su oranının 25°C'de sıvı-sıvı faz dengesinde etkisini ve

NRTL ve UNIQUAC modellerine korelasyonu yapılan rafine pirinç kepeği yağı ile hazırlanmış model sistem parametrelerini, ham pirinç kepeği yağı+sulu EtOH sistemi yaklaşımında kullanarak aradaki farkı incelemiştir. Suyun varlığı nötral yağ kayıplarını azaltarak ekstraksiyon işlemini daha ekonomik hale getirmiştir. Rafine ve ham pirinç kepeği yağı bileşenlerinin farklı olmasına rağmen her iki termodinamik modelde de faz dengelerine uygun yaklaşım gösterdiği sonucuna varılmıştır [33].

Gonçalves ve Meirelles (2004) tarafından yapılan başka bir çalışmada, palm yağı+oleik asit+EtOH+su ve palm yağı+palmitik asit+EtOH +su sistemlerinin 45°C'deki faz dengeleri incelenmiştir. Çözücü olarak susuz EtOH ve su içeriği %3,11- %12,41 aralığında değişen EtOH kullanılarak deneysel sonuçların NRTL ve UNIQUAC modeller ile korelasyonu yapılmıştır. Deneysel sonuçlar çözücünün su içeriğinin verilen aralıkta artırılması ile seçiciliğinin arttığını, SYA'nın alkol fazındaki konsantrasyonunun yağ fazındaki konsantrasyonuna oranı ($w_{SYAalkol}/w_{SYAyağ}$) olarak tanımlanan dağılım katsayısının ise çözücü su içeriğinin ağırlıkça %6'dan büyük olması durumunda azaldığını belirlemiştir. Araştırmacılar incelenen sistemin karmaşık yapısına karşın, deneysel sonuçların kullanılan termodinamik modellerle oldukça iyi bir şekilde tanımlanabildiğini belirtmişlerdir [34].

Rodrigues ve Onoyama (2006) tarafından yapılan bir çalışma, asit değeri diğer bitkisel yağlara göre daha yüksek olduğu görülen pirinç kepeği yağındaki SYA'nın EtOH ile ekstraksiyonunun optimum koşulları belirlemek üzerine yapılmıştır. Çözücü:yağ oranının hem ekstraksiyon verimi hem de nötral yağ, γ -orizanol ve tokol gibi yararlı bileşenlerin kaybı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak; çözücü:yağ oranının artmasının SYA ekstraksiyon verimini artırırken kaybı istenmeyen bileşenlerin de kayıplarının artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan EtOH'ün %6 ve %9 olarak farklı su içeriklerinde çalışılmasıyla, bu kayıpların saf EtOH ile yapılan ekstraksiyonlara kıyasla azaldığı, ancak SYA ekstraksiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir [35].

Çalışmalarını doymamış bitkisel yağ+linoleik asit+EtOH+su sistemleri ile sürdüren Rodrigues, Filipini ve Meirelles'in makalesinde, kütlece %6, 12, 18 su içeriğine sahip çözücülerle üzüm çekirdeği yağı, sarımsak yağı ve susam yağı sistemlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon tasarımı için gerekli olan sıvı-sıvı faz denge verilerine yenileri

eklenmiştir. Bunun yanında NRTL ve UNIQUAC korelasyonları ile uyumluluğu belirtilmiş ve EtOH'un su içeriğinin bu sistemlerle de diğerleri ile benzer sonuçlar verdiği; su içeriğinin artmasının faz diyagramında ikili faz bölgesini genişlettiği görülmüştür [36].

Gonçalves ve arkadaşlarının (2007) palm yağı sistemleri ile yaptıkları bir diğer araştırmada, yağda kaybı istenilmeyen karatenoid ve tokoferollerin, sıvı-sıvı ekstraksiyondaki çözücünün su içeriğine bağlı kayıpları incelenmiştir. Palm yağı+oleik asit+EtOH+su ve palm yağı+palmitik asit+EtOH+su sistemleri ile 45°C'de çalışılarak, çözücü içerisindeki su oranının artması, ekstraksiyon nedeniyle oluşan karatenoid ve tokoferol kayıplarını azalttığı belirlenmiştir [37].

Mohsen ve Dargahi (2007) araştırmalarında, mısır yağı-oleik asit-MeOH ve mısır yağı-oleik asit-EtOH model sistemlerini, 30 ve 40°C sıcaklıklarda inceleyerek hem çözücü cinsinin hem de optimum sıcaklığın önemi üzerinde durmuşlardır. İki sistemde de sıcaklığın artmasının çözücü seçiciliğini azalttığı ve ekstrakt fazdaki TG miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Çözücü incelemesinde ise MeOH'un her iki sıcaklıkta da seçiciliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir [7].

Literatürde sabit sıcaklıkta çeşitli bitkisel yağlar, saf yağ asitleri ve çözücü kullanılarak yapılan pek çok çalışmada suyun faz diyagramlarına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları; 50°C sıcaklıkta soya yağı+ linoleik asit+ EtOH+ su [38], soya yağı+ oleik asit+ EtOH+ su [39], 25°C'de fıstık yağı+ oleik asit+ EtOH+ su, avokado yağı+ oleik asit+ EtOH+ su [40] ve ayçiçeği yağı+ oleik/linoleik asit+ EtOH+ su [41] sistemlerini içerir. Konuyla ilgili önceki çalışmalardaki sonuçlara benzer olarak; su miktarının artmasının çözücü seçiciliğini artırdığı, nötral yağ kaybını azaltmasının yanında SYA ekstraksiyon verimini düşürdüğü görülmüştür [38-41]. Ayrıca bu çalışmalarda çözücü olarak EtOH'un kullanıldığı dikkat çekmektedir. EtOH, düşük toksisite, kolay geri kazanım, SYA için iyi değerlerde çözücü seçiciliği ve dağılım katsayısına sahip olma özellikleriyle SYA giderimi için en uygun çözücülerden biridir [38].

Yapılan son çalışmalarda ise; farklı su oranlarına sahip çözücüyle oluşturulan sistemlerin farklı sıcaklıklardaki faz diyagramları karşılaştırılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon için önemli bir diğer parametre olan sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Chiyoda ve arkadaşları, 25°C'de soya yağı+linoleik asit+EtOH+su sistemini,

önceden aynı sistem için yapılmış olan 30°C ve 50°C'deki çalışmalarla karşılaştırmış ve NRTL model korelasyonunu sağlamıştır [38, 42]. Buna ek olarak, Oliveira ve arkadaşlarının (2012) yapmış olduğu çalışmada, pirinç kepeği yağı sisteminin 10°C, 35°C ve 60°C'deki sıvı-sıvı faz denge verileri elde edilmiş ve UNIQUAC modeline korelasyonunu sağlanmıştır [43]. Bu iki çalışmanın da sonucunda, çözücüdeki su içeriğinin artması ve sıcaklığın düşmesi ile bileşenlerin ikili çözünürlüklerinde azalma görülmüştür.

2. DENEYSEL BÖLÜM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemeler, ham yağın elde edilmesinde kullanılan yöntemler ve sıvı-sıvı faz dengelerinin elde edilmesinde kullanılan ekstraksiyon yöntemi anlatılmıştır. Kullanılan ham yağın, ekstraksiyon sonucu elde edilen alkol (ekstrakt) ve yağ (rafinat) fazlarının bileşimleri Bölüm 2.4’de açıklanan analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

2.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, asit değeri hidroliz ile doğal olarak ayarlanabilen ÇOY, Türk üreticiden satın alınan tohumlardan elde edilerek kullanılmıştır. Tohumlar, kontrollü olarak laboratuvar tipi öğütücüde öğütüldükten sonra belirli sıcaklık ve nem koşullarında (ortam koşulları), değişen sürelerde bekletilerek içerdiği yağın SYA derişiminin ayarlanması mümkün olmaktadır. Bu arada, ÇOY hiçbir rafinasyon işlemi uygulanmadığı için SYA ile birlikte kısmi hidroliz nedeniyle oluşan kısmi gliseridleri de içeren değişen asitlik değerlerinde ham yağ elde edilmektedir.

Çalışmada, “ÇOY + SYA + %82 EtOH” ve “ÇOY + SYA + MeOH” sistemlerinin 25°C veya 30°C’deki sıvı-sıvı faz denge verileri deneysel olarak belirlenmiştir. Hacimce %82 EtOH içeren çözücü, susuz EtOH ile distile suyun gerekli miktarlarda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Diğer sistemde susuz MeOH kullanılmıştır. Çizelge 2.1’de deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin markaları belirtilmiştir.

Çizelge 2.1: Kullanılan malzemeler ve markaları.

Kullanılan Malzeme	Marka
Çörek Otu Tohumu	Arifoğlu Baharat
Etanol	Merck EMPROVE® exp
Metanol	Merck EMPROVE® exp
Petrol Eteri (40-60°C)	J.T. Baker
Dietil Eter	Merck GR for analysis
Silikajel	Merck Silica Gel 60 for column chromatography
Silikajel TLC Tabaka	Merck

2.2 Çalışma Yöntemi

2.2.1 Ham ÇOY üretimi

Bu çalışmada, kısmi gliseridlerin faz diyagramına etkisini inceleyebilmek için SYA ile birlikte kısmi gliseridleri de içeren ham yağ, çörek otu tohumlarından çözücü ile çözücü ekstraksiyonu ya da soğuk pres olmak üzere iki yöntem kullanılarak elde edilmiştir.

Çözücü ekstraksiyonu ile yağ eldesi

Homojen olarak öğütülen yaklaşık 600 gr çörek otu tohumu, belirli sürelerde ortam sıcaklığında ve neminde bekletilmiştir. Bekletme işleminden sonra her 100 gr çörek otu tohumu bir beherde üzerine 500 ml petrol eteri eklenerek mekanik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Sıvı faz (ekstrakt), katı fazdan (rafinat) süzme yöntemi ile ayrılmıştır. Tohumdan ayrılan ekstrakt fazın çözücüsü, Heidolph marka vakumlu döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak ham yağ elde edilmiştir.

Soğuk pres yöntemi ile yağ eldesi

Çalışmada kullanılan yağların bir kısmı, yağ elde etme işlemi çözücü ekstraksiyonuna kıyasla daha kısa olan soğuk pres yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntemde, bekletilen çörek otu tohumları yaklaşık 50 gramlık parçalar halinde basıncın uygulanacağı hazneye konulmuş ve gösterge, 5.000 lbs'dan (2267,96 kg) başlayıp kademeli olarak artırılarak 20.000 lbs'da (9071,85 kg) sabitlenene kadar pres işlemi sürdürülmüştür. Şekil 2.1'de Fred S. Carver marka hidrolik pres cihazı ve tohumun konulduğu hazne gösterilmektedir. Elde edilen ÇOY, 500 devir/dk hızla 10 dakika santrifüjlenerek içindeki tohum kalıntılarından arındırılmıştır.

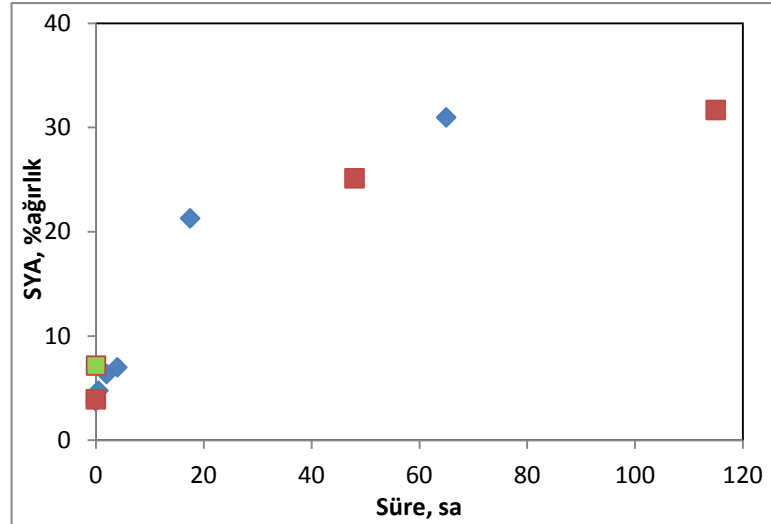


Şekil 2.1 : Soğuk pres cihazı ve aparatları.

Öğütülmüş tohumdan elde edilen yağın SYA derişiminin bekletme süresi ile değişimi Çizelge 2.2 ve Şekil 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Öğütülmüş çörek otu tohumundan elde edilen ham ÇOY’nın SYA içeriğinin zamanla değişimi.

Bekleme Süresi, sa	% SYA derişimi
0	3,72
0	3,92
0	7,16
0,5	4,75
2	6,35
4	6,99
17,5	21,28
48	25,12
65	30,96
115	31,67



Şekil 2.2 : Öğütülmüş çörek otu tohumunun SYA içeriğinin zamanla değişimi (◆:%82 EtOH ile yapılan deneylerde kullanılan yağlar, ■ MeOH ile yapılan deneylerde kullanılan yağlar).

Yağın SYA içeriğindeki değişme Şekil 1.1’de verilen sonuçlarla benzer bir eğilim göstermekte; ancak tohumların öğütülme derecesinin ve ortam koşullarının (sıcaklık ve nem) farklı olması nedeniyle SYA derişiminin aynı bekletme sürelerinde daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 2.2’de yeşil renkle belirtilen noktadaki sapmanın olası nedeni de ortam sıcaklığının yükselmesidir.

Sıvı-sıvı faz dengeleri için referans deneylerde kullanılan yağ eldesi işlemi

Literatürde yer alan sıvı-sıvı faz dengeleri çalışmalarında kullanılan model sistemler kısmi gliserid (KG) içermeyen rafine yağlar, saf yağ asitleri ve çözücünün belirli oranlarda karıştırılması ile hazırlanmıştır. Bu çalışmalar arasında rafine ÇOY ile elde edilmiş verilere rastlanmamıştır. Bu nedenle KG'lerin sıvı-sıvı faz dengesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar, bileşimi ÇOY'na benzeyen bir yağın (üzüm çekirdeği yağı) kullanıldığı model sistemde elde edilmiş literatür verileri ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeye ek olarak, sonuçların kontrol edilmesi amacıyla hem % 82 EtOH hem de MeOH ile birer referans deney gerçekleştirilmiştir. Bu referans deneyler için, SYA ve KG bileşimi rafine ÇOY'a mümkün olduğunca yakın bileşimde olan ham yağ elde edilerek, model sistemlere oldukça benzeyen yağ+SYA+çözücü sisteminin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bileşimi rafine yağa yakınsayan düşük SYA ve KG içerikli yağlar, tohum öğütüldükten hemen sonra soğuk pres işlemi ile elde edilebilen en düşük SYA içerikli (%2,8 SYA) ÇOY'nın 2 kademeli EtOH ekstraksiyonuna tabi tutularak SYA derişiminin %1,6 ya kadar indirilmesi yoluyla elde edilmiştir. Böylece, kısmen KG'lerden de arındırılmış bu yağlara belirli miktarda oleik asit ve çözücü ilavesiyle hazırlanan yağ+SYA+çözücü sistemlerinden elde edilen deneysel veriler, KG'leri giderilmemiş ham ÇOY ile aynı koşullarda elde edilmiş verilerle kıyaslanarak da elde edilen sonuçlar kontrol edilmiştir.

2.3 Sıvı-Sıvı Faz Dengeleri Eldesi

Sıvı-sıvı faz dengeleri için %SYA derişimi belirlenen ÇOY ile % 82 EtOH veya mutlak saflıktaki MeOH çözücüleri kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, %82 EtOH ile 7 farklı SYA derişimine sahip ÇOY, MeOH ile 5 farklı SYA derişimine sahip ÇOY kullanılarak ekstraksiyon işlemi tekrarlanmıştır. Ayrıca, önceki bölümde açıklandığı şekilde, her iki çözücü ile birer referans deney yapılmıştır. KG'lerin etkisi sıvı-sıvı faz diyagramının yüksek SYA derişimli bölgesinde daha önemli ve belirgin olduğundan, referans deneyler faz diyagramının yüksek SYA derişimli bölgesindeki bağlantı doğrularının elde edilmesine uygun bileşimlerle gerçekleştirilmiştir. Tüm sıvı-sıvı faz denge deneyleri iki paralel deney olarak yürütülmüştür.

Çözücü:yağ oranı 2:1 olan yağ+çözücü karışımları, yağ ve çözücü ± 0.0001 g hassasiyetli analitik terazide tartılarak 100 ml'lik kapaklı erlenlerde hazırlanmıştır. Karışımlar çalkalamalı su banyosunda (Julabo SW23) 25°C veya 30°C'de 150 devir/dk hızla 24 saat çalkalanarak dengeye ulaşması sağlanmıştır [35, 43]. Dengeye ulaşan karışım, 3500 devir/dk.'da 1 saat santrifüjlenip, daha sonra ayırma hunisinde 25°C sabit sıcaklıkta 1 saat bekletilerek fazların berrak bir şekilde birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Alkol (ekstrakt) ve yağ (rafinat) fazları, 50 ml.'lik balonlara alınarak ayrılmıştır. Fazlardaki çözücü, SYA ve TG, KG'ler ile sabunlaşmayan maddelerden oluşan nötral yağ (NY) bileşimleri Bölüm 2.4'de açıklanan analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

Sıvı-sıvı faz denge değerleri için elde edilen deneysel veriler literatürde yer alan, benzer özellikli saf bileşenlerin (rafine yağ, saf yağ asidi ve çözücü) kullanıldığı yağ-çözücü-SYA model sistemlerinin verileri ile karşılaştırılmıştır.

2.4 Analiz Yöntemleri

Çalışmada ekstrakt ve rafinat fazların çözücü içerikleri buharlaştırma yöntemi ile belirlendikten sonra, kalan karışımların (ekstrakt ve rafinat) SYA içeriği analizi yapılmıştır. Nötral yağ olarak tanımlanabilecek TG+KG içeriği ise farktan belirlenmiştir. Kullanılan ham yağların ve rafinatların içerdiği polar (SYA+KG) ve polar olmayan (TG) maddelerin miktarlarının belirlenmesi kolon kromatografisi ile gerçekleşmiştir [44]. Ayrıca, kolon kromatografisi sonuçlarının irdelenmesinde yararlanmak üzere bir numunede ince tabaka kromatografisi yapılmıştır.

2.4.1 Çözücü miktarının belirlenmesi

Ekstrakt ve rafinat fazlardaki çözücü, döner buharlaştırıcıda vakumda (Heidolph Laborota 400) uçurulmuştur. Buharlaştırma işlemi, %82 EtOH'ün kullanıldığı ekstraksiyonlarda 75°C sıcaklıkta ve MeOH'ün kullanıldığı ekstraksiyonlarda ise 60°C sıcaklıkta su banyosu kullanılarak her iki deney seti için de 150 devir/dk.'da gerçekleşmiştir. İlk tartım ile sabit tartıma ulaşıldığında meydana gelen ağırlık farkından çözücü miktarı belirlenmiştir.

2.4.2 SYA analiz yöntemi

Ham yağdaki ve çözücü buharlaştırılmasından kalan ekstrakt ve rafinat fazlardaki SYA içeriği, standart asit değeri tayin yöntemi ile belirlenmiştir [44]. Asit tayini için kullanılan 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisinin standardizasyonu, ASTM, E200-97 standartına göre 100 ml deiyonize su içerisinde $0,95 \pm 0,05$ g kurutulmuş sodyum hidrojen ftalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) çözeltisinin fenolftalein indikatörü varlığında titrasyonu ile yapılmış ve çözelti faktörü 0,9937 olarak belirlenmiştir. Tüm analizlerde aynı çözelti kullanılmıştır. Analizde kullanılan hacimce 1:1 dietil eter ve EtOH çözücüsü, 0,1 N NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde nötrale edilerek önceden hazırlanmıştır.

Her analiz için yaklaşık 0,5 g miktarındaki 2 numune alınmıştır. Alınan numuneler 50 ml 1:1 dietil eter:EtOH çözücüsünde çözülmüş ve fenolftalein indikatörü kullanılarak standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi $\pm 0,01$ hassasiyetli Titronic Universal marka otomatik mikrobüret kullanılmıştır.

SYA yüzdesi;

$$SYA = \frac{C \times V_{NaOH} \times N_{NaOH}}{M} \quad (2.1)$$

2.1 numaralı eşitlik ile belirlenmiştir. Bu eşitlikteki; V_{NaOH} , harcanan NaOH çözeltisinin hacmi, N_{NaOH} , kullanılan NaOH çözeltisinin normalitesi, M, analiz için alınan numunenin miktarı ve C faktörü ise yağ asidinin moleküler ağırlığının onda birini ifade etmektedir [44]. Örneğin laurik asit için bu değer 20,0 iken palmitik asit için 25,6 ve oleik asit için 28,2'dir [45]. Bu da çalışmadaki 1 ml NaOH çözeltisinin 0,02802 g oleik aside denk geldiği sonucunu verir.

2.4.3 Nötral yağ analizi

Sıvı-sıvı faz denge verileri için üçüncü bileşen olarak tanımlanan NY, TG, KG ve sabunlaşmayan maddelerden oluşmaktadır. Toplam miktarı bilinen ekstrakt ve rafinat fazların çözücü ve SYA içerikleri Bölüm 2.4.1 ve 2.4.2'deki analiz yöntemleri ile belirlenmiş, NY içeriği farktan hesaplanmıştır.

2.4.4 Kolon kromatografisi

Sıvı-sıvı faz dengelerinde etkisi incelenen kısmi gliseridlerin miktarlarının belirlenmesi için kolon kromatografisi kullanılmıştır. Kolon kromatografisi, ham yağ ve ekstraksiyondan elde edilen fazların polar ve polar olmayan bileşenlerinin miktarını belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Polar olmayan bileşenlerin başlıca TG'lerden, polar bileşiklerin ise SYA ve KG'lerden (MG ve DG'ler) oluştuğu kabulüyle numunelerin TG, SYA ve KG içerikleri belirlenmiştir. Kolonda sabit faz olarak silikajel kullanılmıştır [44].

Silikajelin hazırlanması

Partikül boyutu 0,063-0,200 olan silikajel, kapaklı bir beherde 1 gece boyunca 110°C sıcaklıktaki etüvde kurutulup 20 dakika desikatörde soğutulmuştur. 150 ml'lik erlende 25 g silikajel tartılarak üzerine 1,3 g deiyonize su eklenip 15 dakika karıştırılmıştır. Homojen haldeki silikajel 45 dakika boyunca bekletilmiştir.

Kolonun hazırlanması

19x300 mm boyutundaki kolona vana kapalı halde iken 30 ml hekzan/dietileter (87:13,v/v) çözeltisi doldurulmuştur. Hazırlanan silikajel, 70 ml hekzan/dietileter (87:13,v/v) çözeltisinde homojen bir dağılım sağlanarak huni yardımıyla kolona aktarılmıştır. Kolon, kanal oluşumunu engelleyerek uygun bir silikajel dolgusu oluşturmak için, ara sıra hafifçe vurularak 15 dakika bekletilmiştir. Silikajel dolgu üzerine 4 g deniz kumu kolona eklenerek kolon hazır hale getirilmiştir. Analizi yapılacak numunenin 1 gramı 10 ml hekzan/dietileter (87:13,v/v) çözeltisinde çözülmüş ve yağ kaybı olmamasına dikkat edilerek kolona aktarılmıştır. Damlatma kolonuna polar olmayan bileşenleri çözerek kolondan ayrılmasını sağlayan hekzan/dietileter (87:13,v/v) çözeltisinden 150 ml koyulmuştur. Damlatma kolonundan kromatografi kolonuna ve kromatografi kolondan toplama balonuna olan akış hızları, silikajelin üzerinde 2 cm çözücü kalacak şekilde ve tüm kolondan 65-70 dakikada 150 ml çözücü geçebilecek şekilde ayarlanmıştır. Polar olmayan çözücü, kolondan geçirildikten sonra, polar bileşenleri çekmek üzere 150 ml mutlak saflıktaki dietil eter çözücüsü kolona aynı şekilde kontrollü bir akış hızı ile beslenmiş, polar bileşenleri içeren bu çözücü ayrı bir balonda toplanmıştır.

Kromatografi işleminin sonucunda toplama kaplarında polar ve polar olmayan bileşenleri içeren çözücüler elde edilmiştir. Polar olmayan madde çözücüsü 55°C sıcaklıkta, polar madde çözücüsü ise 50°C sıcaklıkta döner buharlaştırıcıda

buharlaştırılmış ve her numune 2 saat boyunca 110°C etüvde bekletilerek çözücülerin tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Geriye kalan numunelerin SYA analizi ile asit içerikleri hesaplanmıştır. SYA ve kısmi gliseridlerin oluşturduğu polar madde miktarından SYA oranını çıkarılarak numunedeki kısmi gliseridlerin miktarı belirlenmiştir.

2.4.5 İnce tabaka kromatografisi

İnce tabaka kromatografisi için incelenecek numunelerin petrol eteri içinde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan numune çözeltileri, silikajel kaplı levhalar üzerine standart, polar olmayan ve polar sırasıyla 4µl'lik damlalar halinde tatbik edilmiştir. Numuneler önce 70 ml petrol eteri - 30 ml dietil eter - 1 ml asetik asit oranında hazırlanan yürütücü çözeltiyi içeren tank içinde bekletilip, daha sonra polar ve polar olmayan bileşenlerin ilerleyişini görmek için iyot tankına alınmıştır. Numune bileşenlerinin polarlıkları artan sırayla; TG, SYA, DG, MG şeklindedir [46].

3. SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk basamağı olan farklı SYA içeriklerine sahip ham yağ eldesi işlemi Bölüm 2.2’de detaylı şekilde anlatılmıştır. Ekler bölümündeki Çizelge A.1’de, deney numaralarına göre çalışmada kullanılan yağ eldesi yöntemleri ve SYA analiz verileri belirtilmiştir. ‘D’ ile ifade edilen deneylerde çözücü olarak %82 EtOH, ‘M’ ile ifade edilen deneylerde ise MeOH kullanılmıştır. D5 ve M3 deney setlerinde kullanılan ham ÇOY’ları, önceden elde edilmiş olan düşük ve yüksek SYA içerikli yağların belli oranlarda karıştırılması ile oluşturulmuştur. DR ve MR ile ifade edilen referans deneylerinde ise, yine Bölüm 2.2’de açıklandığı gibi %1,6 SYA içeriğine sahip bir yağa, saf oleik asit (OA) eklenerek oluşturulan model sistemler kullanılmıştır. Elde edilen ham yağların her birinde SYA analizi ikişer (a ve b) numunede tekrarlanmış, 2.1 eşitliği ile SYA içerikleri hesaplanmış ve ortalama değerleri alınmıştır. Çizelge 3.1’de elde edilen ham yağların ortalama SYA içerikleri verilmektedir.

Çizelge 3.1 : SYA analiz sonuçları.

Deney No	% SYA	Deney No	% SYA
D1_1, D1_2	3,72	M1_1, M1_2	3,92
D2_1, D2_2	4,75	M2_1, M2_2	7,16
D3_1, D3_2	6,35	M3_1, M3_2	16,57
D4_1, D4_2	6,99	M4_1, M4_2	25,12
D5_1, D5_2	11,17	M5_1, M5_2	31,67
D6_1, D6_2	21,28	MR_1, MR_2	31,57
D7_1, D7_2	30,96		
DR_1, DR_2	30,96		

Ham yağ eldesinden sonra, sıvı-sıvı faz denge verilerinin elde edilmesi için Bölüm 2.3’de açıklandığı şekilde, bileşimi faz diyagramının farklı SYA içeriğindeki bölgelerinde olmak üzere ÇOY+SYA+%82 EtOH ve ÇOY+SYA+MeOH karışımları hazırlanmıştır. Denge koşulları sağlandığında ayrılan fazların bileşimleri belirlenerek sıvı-sıvı faz diyagramları oluşturulmuş, sonuçlar benzer içeriğe sahip rafine yağlarla hazırlanan model sistemlerde elde edilmiş literatür verileriyle karşılaştırılmıştır [6, 7]. Model sistemlerden farklılıkların sebebi olarak öngörülen kısmi gliseridlerin ham yağ, rafinat ve ekstrakt fazlardaki miktarları kolon kromatografisi ile belirlenmiştir.

Kolon kromatografisi sonuçlarından numunenin TG ve KG içerikleri için örnek bir hesaplama, D1 deneylerinde kullanılan ham yağ (HY) için aşağıda açıklanmıştır. HY'nın kolon kromatografisi ile belirlenen polar olmayan madde miktarı TG derişiminin (3.1-3.2); polar madde miktarı ise KG derişiminin (3.3-3.4) hesaplamalarında kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan polar ve polar olmayan madde ve toplam yağ miktarları eklerde Çizelge B.2 ve B.4'te, bu fraksiyonlardaki SYA derişimleri ise Çizelge A.4,A.5 ve A.6'da tüm deneyler için verilmiştir. Çizelge B.3 ve B.5'te kolon kromatografisinden elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

TG derişimi:

$$\%TG_{KK} = \frac{\text{Polar olmayan madde mik., g} - \text{Polar maddedeki SYA mik., g}}{\text{Toplam yağ miktarı, g}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$= \frac{0,9003 - 0,002802}{0,9936} \times 100 = \%90,33 \quad (3.2)$$

KG derişimi:

$$\%KG_{KK} = \frac{\text{Polar madde mik., g} - \text{Polar maddedeki SYA mik., g}}{\text{Toplam yağ miktarı, g}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$= \frac{0,0933 - 0,032223}{0,9936} \times 100 = \%6,15 \quad (3.4)$$

SYA derişimi:

$$\%SYA_{KK} = \frac{\text{Polar olmayan maddedeki SYA mik., g} + \text{Polar maddedeki SYA mik., g}}{\text{Toplam yağ miktarı, g}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$= \frac{0,002802 + 0,032223}{0,9936} \times 100 = \%3,53 \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.5'te açıklanan ve 3.6'da uygulaması olan %SYA hesaplaması sonuçlarının Çizelge B.1'deki %SYA içeriklerine yakın olmasına rağmen, kromatografik analizlerde kullanılan numune miktarlarının küçük olmasından kaynaklanan deneysel hatalar nedeniyle değerlerde küçük sapmalar olduğu görülmüştür. Bu nedenle, Çizelge B.1'de verilen ve yağda veya denge sonucu elde edilen fazlarda doğrudan SYA analizi ile belirlenen SYA içerikleri (*Gerçek %SYA değeri*) ile kolon

kromatografisinde elde edilen TG/KG oranları temel alınarak düzeltilmiş TG (3.7, 3.8) ve KG (3.9, 3.10) içerikleri hesaplanmıştır. Örnek bir hesaplama D1 deneylerinde kullanılan HY için aşağıda açıklanmıştır. Bu düzeltmeye göre, kullanılan HY'ların TG, KG ve SYA içerikleri Çizelge 3.2 ve 3.3'te yer almaktadır. Şekil 3.1 ve 3.2'deki grafiklerde ise HY'lardaki SYA içeriğinin artmasıyla TG içeriğindeki düşüş ve KG içeriğindeki artış gösterilmektedir.

Düzeltilmiş TG derişimi:

$$\%TG = \frac{\text{Kolon kromatografisi } \%TG_{KK} \text{ değeri} \times \left(100 - \frac{\text{Gerçek \%SYA değeri}}{\%TG_{KK} \text{ değeri}}\right)}{\text{Kolon kromatografisi } \%TG_{KK} \text{ değeri} + \text{Kolon kromatografisi } \%KG_{KK} \text{ değeri}} \quad (3.7)$$

$$= \frac{90,33 \times (100 - 3,72)}{90,33 + 6,15} = \%90,15 \quad (3.8)$$

Düzeltilmiş KG derişimi:

$$\%KG = \frac{\text{Kolon kromatografisi } \%KG_{KK} \text{ değeri} \times \left(100 - \frac{\text{Gerçek \%SYA değeri}}{\%TG_{KK} \text{ değeri}}\right)}{\text{Kolon kromatografisi } \%TG_{KK} \text{ değeri} + \text{Kolon kromatografisi } \%KG_{KK} \text{ değeri}} \quad (3.9)$$

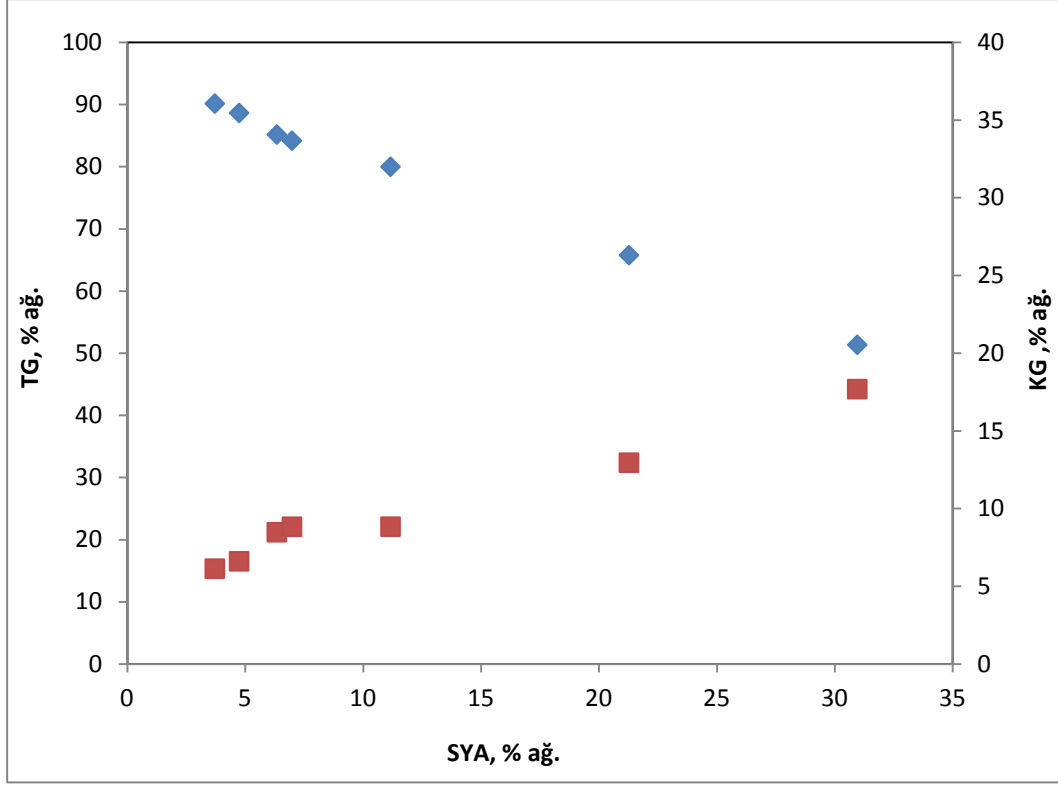
$$= \frac{6,15 \times (100 - 3,72)}{90,33 + 6,15} = \%6,13 \quad (3.10)$$

Çizelge 3.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi HY kolon kromatografi sonuçları.

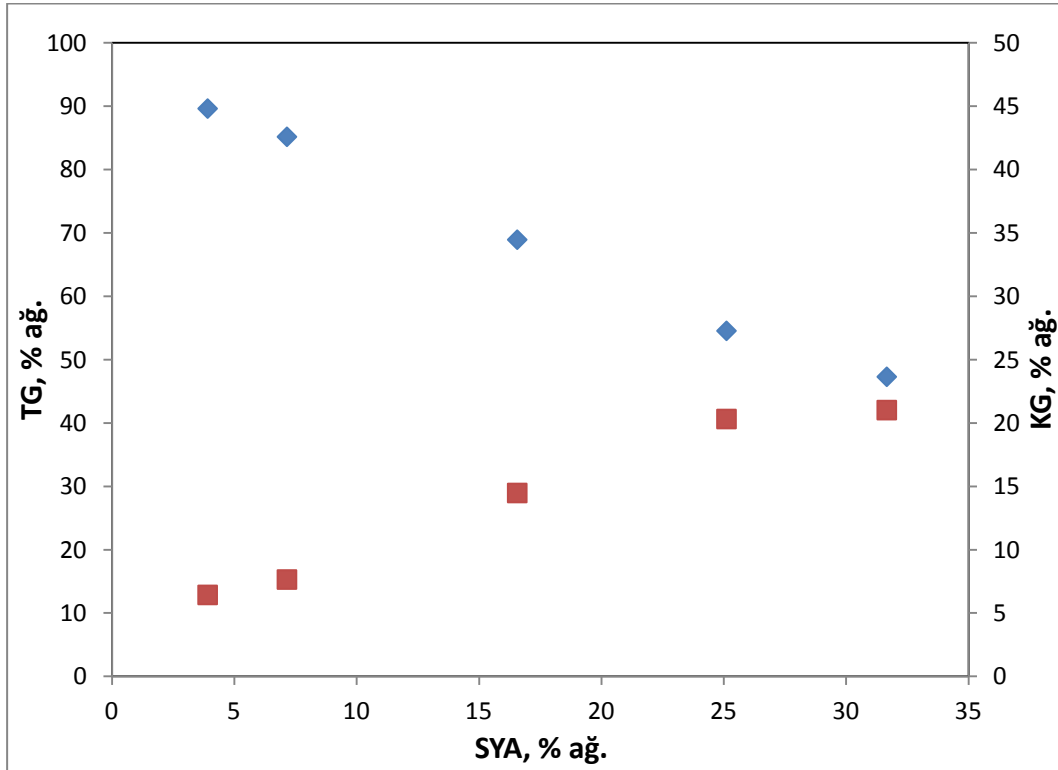
Deney No	%TG	%KG	%SYA
D1_HY	90,15	6,13	3,72
D2_HY	88,64	6,61	4,75
D3_HY	85,17	8,48	6,35
D4_HY	84,18	8,83	6,99
D5_HY	79,99	8,84	11,17
D6_HY	65,77	12,95	21,28
D7_HY	51,35	17,69	30,96

Çizelge 3.3 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi HY kolon kromatografi sonuçları.

Deney No	%TG	%KG	%SYA
M1_HY	89,64	6,44	3,92
M2_HY	85,19	7,65	7,16
M3_HY	68,95	14,48	16,57
M4_HY	54,56	20,32	25,12
M5_HY	47,31	21,02	31,67

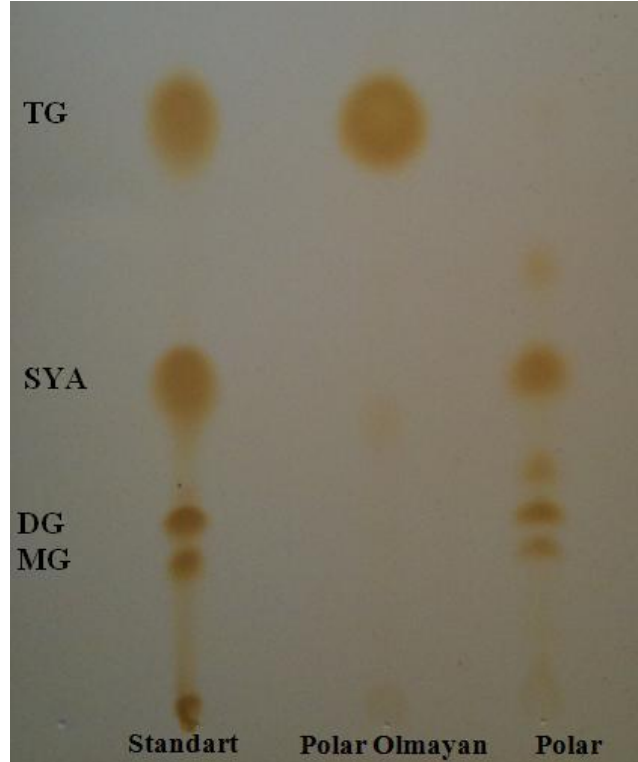


Şekil 3.1 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi HY'larının SYA içeriğine göre TG ve KG içeriği değişimi (◆:TG, ■:KG).



Şekil 3.2 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi HY'larının SYA içeriğine göre TG ve KG içeriği değişimi (◆:TG, ■:KG).

Kolon kromatografisi sonuçları değerlendirilirken yapılan kabulün (polar olmayan bileşenlerin başlıca TG'lerden, polar bileşenlerin ise SYA ve KG'lerden oluştuğu) kontrolü için, D3 deneyinde kullanılan ham yağa ince tabaka kromatografisi uygulanmıştır. Şekil 3.3'te verilen kromatograma göre de, standart çözeltinin TG, SYA, MG ve DG izleri ile yapılan kıyaslama sonucunda yağın polar olmayan kısmında sadece TG'lerin; polar kısımda ise KG (MG+DG) ve SYA'lerinin yer aldığı görülmüştür.



Şekil 3.3 : D3_HY ince tabaka kromatografi sonucu.

3.1 ÇOY+ SYA+ %82 EtOH Sistemi Sıvı-Sıvı Faz Denge Verileri

ÇOY+SYA+%82 EtOH sistemlerindeki sıvı-sıvı faz denge verilerinin hesaplanması ve denge diyagramlarının oluşturulması için kullanılan tüm veriler eklerde Çizelge C.1, C.3 ve A.2'de yer almaktadır. Çizelge C.1'de sıvı-sıvı ekstraksiyon için hacimce 2:1 çözücü:yağ oranında karıştırılan toplam karışım, ayrılan rafinat ve ekstrakt fazların miktarları ile kayıplar belirtilmiştir. Çizelge C.3'de ise ayrılan rafinat ve ekstrakt fazlardaki EtOH içeriğinin bulunması için toplam kütlelden döner buharlaştırıcıda uçurulan çözücü miktarı ve kalan kütle miktarları verilmiştir. Rafinat ve ekstrakt fazlardaki SYA derişimi Çizelge A.2'de verilen rafinat ve ekstrakt SYA

analiz verileri ve Çizelge C.3'deki çözücü miktarları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Faz bileşimleri için örnek bir hesaplama D1_1 deneyi için aşağıda açıklamıştır.

Toplam karışım bileşimi (TK)

Toplam karışımın bileşimi, karışımı hazırlamak için kullanılan yağ ve EtOH miktarı ve, bu yağın SYA içeriği bileşimi dikkate alınarak hesaplanmıştır.

EtOH derişimi:

$$\%EtOH_{TK} = \frac{\text{Karışımındaki EtOH miktarı, g}}{\text{Toplam karışım miktarı, g}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$= \frac{33,8277}{51,5756} \times 100 = \%65,59 \quad (3.12)$$

SYA derişimi:

$$\%SYA_{TK} = \frac{\text{Karışımındaki yağ miktarı, g} \times SYA_{Ham\ yağ}}{\text{Toplam karışım miktarı, g}} \times 100 \quad (3.13)$$

$$= \frac{17,7479 \times 0,0372}{51,5756} \times 100 = \%1,28 \text{ OA} \quad (3.14)$$

NY (TG + KG) derişimi:

$$\%NY_{TK} = \frac{\text{Karışımındaki yağ miktarı, g} \times (1 - SYA_{Ham\ yağ})}{\text{Toplam karışım miktarı, g}} \times 100 \quad (3.15)$$

$$= \frac{17,7479 \times (1 - 0,0372)}{51,5776} \times 100 = \%33,13 \quad (3.16)$$

Rafinat faz bileşimi (RF)

Rafinat fazdaki EtOH derişimi, buharlaştırıcıda kaybedilen kütle farkı kullanılarak (3.17, 3.18), SYA derişimi (3.22, 3.23) ise kalan kısımdan numune alınıp SYA analizi uygulanarak bulunan oranlar ile hesaplanmıştır. TG ve kısmi gliseridlerin oluşturduğu NY derişimi ise buharlaşmadan kalan SYA ve NY karışımından SYA miktarı çıkartılarak bulunmuştur (3.24-3.25). NY derişimi, belirlenen EtOH ve SYA derişimlerine göre farktan da hesaplanabilir (3.26).

Rafinat faz EtOH derişimi:

$$\%EtOH_{RF} = \frac{\text{RF'deki EtOH miktarı, g}}{\text{Toplam RF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.17)$$

$$= \frac{0,7192}{16,1976} \times 100 = \%4,44 \quad (3.18)$$

Rafinat faz SYA analizi:

Çözelti normalitesi dikkate alınarak 1 ml NaOH çözeltisinin OA cinsinden eşdeğeri 0,02802 g/ml olarak belirlenmiş ve Eşitlik 2.1'de bu değer kullanılarak SYA derişimlerinin hesaplanması için eşitlik 3.19 elde edilmiştir. Paralel yapılan SYA analizleri sonucunda belirlenen değerlerin (3.20 ve 3.21) ortalama değeri alınarak rafinatın OA cinsinden SYA derişimi hesaplanmıştır. V_{NaOH} , titrasyonda kullanılan NaOH miktarı; m_{numune} , analiz için alınan rafinat numune miktarını ifade etmektedir.

$$\%SYA = \frac{V_{NaOH}, ml \times 0,02802 \text{ g/ml}}{m_{numune}, g} \times 100 \quad (3.19)$$

$$\%SYA_a = \frac{0,51 \times 0,02802}{0,5077} \times 100 = \%2,81 \text{ OA} \quad (3.20)$$

$$\%SYA_b = \frac{0,48 \times 0,02802}{0,5070} \times 100 = \%2,65 \text{ OA} \quad (3.21)$$

Rafinatın ortalama %SYA değeri % 2,73 OA olarak hesaplanmıştır.

Rafinat fazdaki SYA derişimi:

$$\%SYA_{RF} = \frac{\text{Rafinattaki SYA miktarı, g}}{\text{Toplam RF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.22)$$

$$= \frac{0,0273 \times 15,4784}{16,1976} \times 100 = \% 2,61 \quad (3.23)$$

Rafinat fazdaki NY derişimi:

$$\%NY_{RF} = \frac{\text{Rafinattaki NY miktarı, g}}{\text{Toplam RF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.24)$$

$$= \frac{15,4784 \times (1 - 0,0273)}{16,1976} \times 100 = \%92,95 \quad (3.25)$$

$$\%NY_{RF} = 100 - (4,44 + 2,61) = \%92,95 \quad (3.26)$$

Ekstrakt faz bileşimi (EF)

Ekstrakt faz bileşimi için hesaplamalar, rafinat fazdaki hesaplamalara benzer şekilde yapılmıştır. Eşitlik 3.27-3.28'de EtOH derişimi, 3.31-3.32'de SYA derişimi, 3.33-3.34 ve 3.35'de NY derişimi için örnek hesaplamalar yapılmıştır.

Ekstrakt faz EtOH derişimi:

$$\%EtOH_{EF} = \frac{EF' \text{deki EtOH miktarı, g}}{\text{Toplam EF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.27)$$

$$= \frac{31,8364}{32,0635} \times 100 = \%99,29 \quad (3.28)$$

Ekstraktta SYA analizi:

$$\%SYA_a = \frac{2,86 \times 0,02802}{0,1144} \times 100 = \%70,05 \text{ OA} \quad (3.29)$$

$$\%SYA_b = \frac{3,05 \times 0,02802}{0,1144} \times 100 = \%74,70 \text{ OA} \quad (3.30)$$

Ekstraktın ortalama %SYA değeri % 72,38 OA olarak hesaplanmıştır.

Ekstrakt fazdaki SYA derişimi:

$$\%SYA_{EF} = \frac{\text{Ekstrakttaki SYA miktarı, g}}{\text{Toplam EF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.31)$$

$$= \frac{0,7238 \times 0,2271}{32,0635} \times 100 = \%0,51 \quad (3.32)$$

Ekstrakt fazdaki NY derişimi:

$$\%NY_{EF} = \frac{\text{Ekstrakttaki NY miktarı, g}}{\text{Toplam EF miktarı, g}} \times 100 \quad (3.33)$$

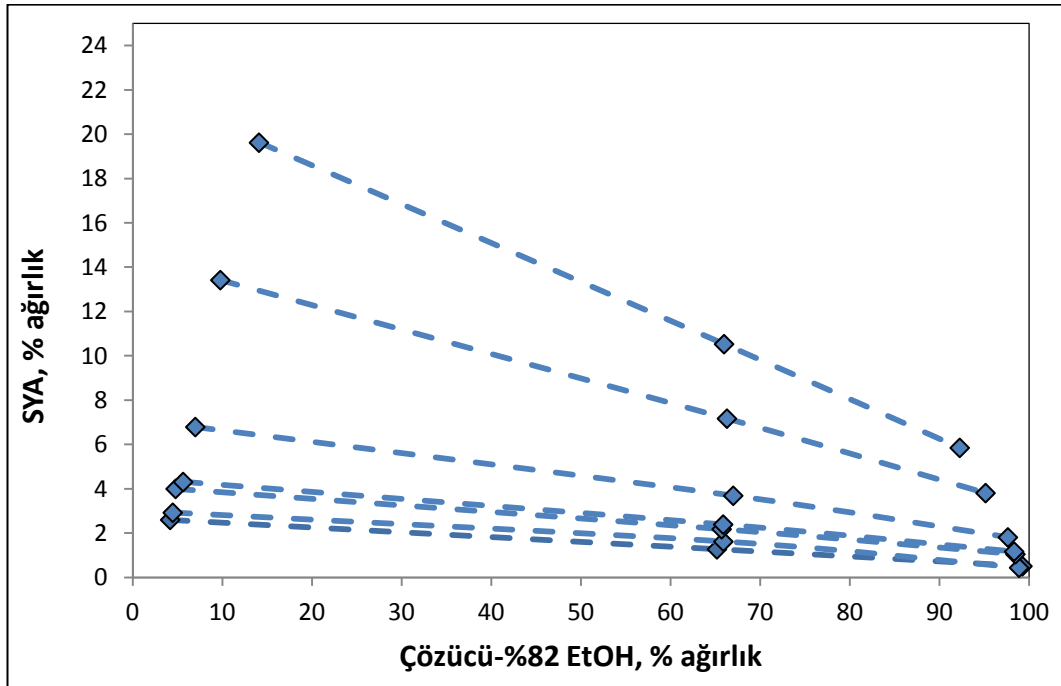
$$= \frac{0,2271 \times (1 - 0,7238)}{32,0635} \times 100 = \%0,20 \quad (3.34)$$

$$\%NY_{EF} = 100 - (0,51 + 99,29) = \%0,20 \quad (3.35)$$

D1_1 için yukarıda açıklanan örnek hesaplamalar tüm deneyler için yapılarak sonuçlar ÇOY+SYA+%82EtOH denge verileri olarak Çizelge C.5'te verilmiştir. Çizelge 3.4'de ise, sıvı-sıvı faz dengesi deneylerinde paralel olarak yürütülen iki deneyin ortalama sonuçlarına göre değerler özetlenmektedir. Şekil 3.2'de bu değerler ile oluşturulan sıvı-sıvı faz denge diyagramı gösterilmiştir. Şekil C.1 ve C.2'de ise ÇOY+SYA+%82EtOH sisteminin üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramları yer almaktadır.

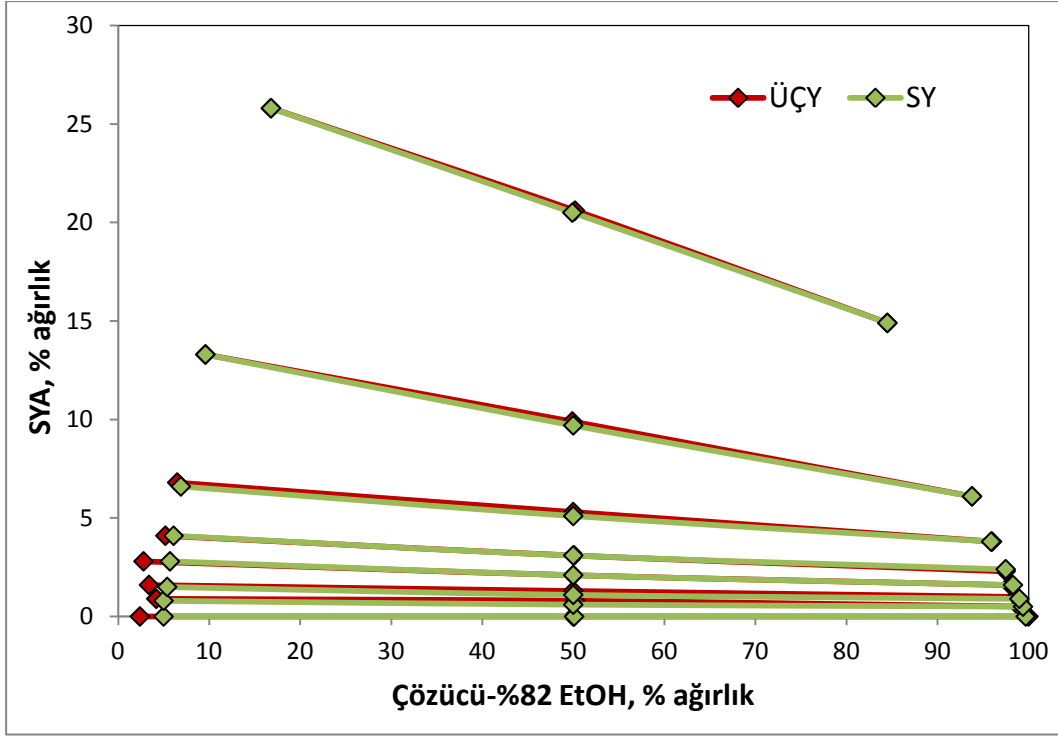
Çizelge 3.4 : ÇOY+SYA+%82EtOH sıvı-sıvı faz denge verileri (25°C).

Deney No	Toplam karışım, % ağırlık			Rafinat faz, % ağırlık			Ekstrakt faz, % ağırlık		
	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA
D1	33,76	65,61	1,28	93,22	4,19	2,60	0,22	99,28	0,51
D2	32,48	65,91	1,62	92,77	4,49	2,93	0,67	98,90	0,44
D3	32,11	65,71	2,18	91,21	4,80	4,00	0,47	98,49	1,05
D4	31,73	65,89	2,39	90,05	5,64	4,31	0,49	98,35	1,17
D5	29,31	67,01	3,69	86,22	7,00	6,79	0,55	97,65	1,81
D6	26,53	66,31	7,17	76,80	9,79	13,42	1,04	95,15	3,81
D7	23,49	65,98	10,53	66,28	14,10	19,62	1,88	92,27	5,85

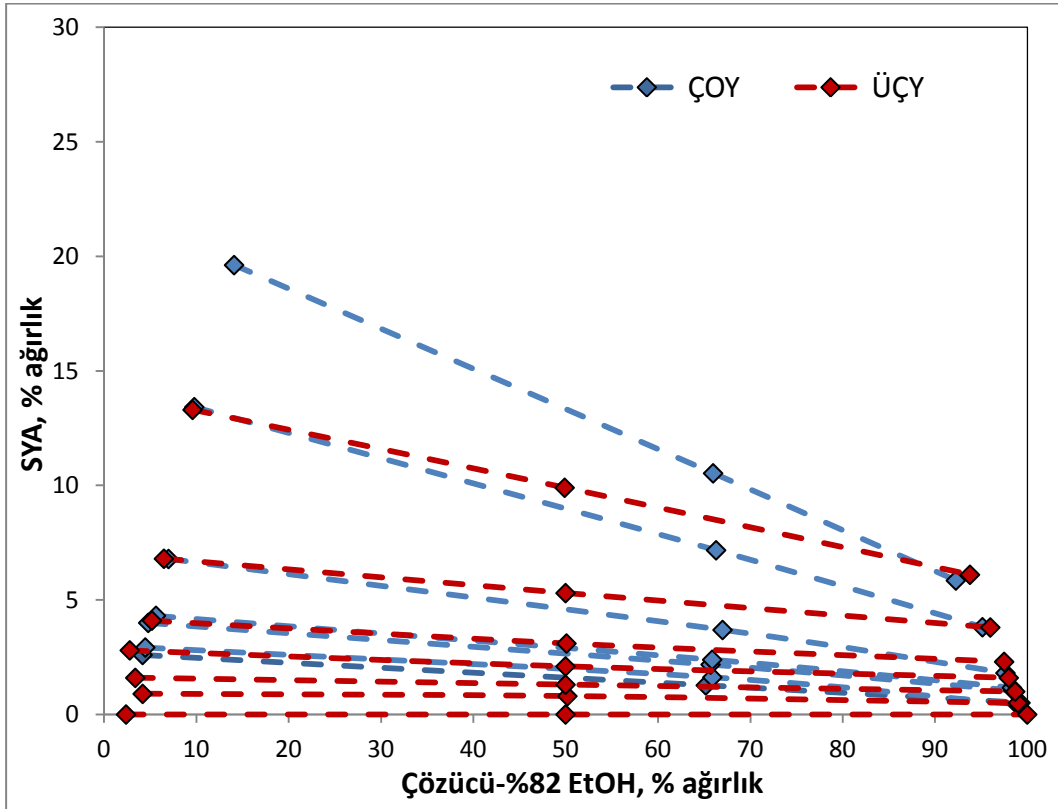


Şekil 3.4 : ÇOY+ SYA+ %82 EtOH sistemi ortalama değer sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).

Şekil 3.5'te, literatürdeki bir çalışmadan [6] alınan, linoleik asitçe zengin sarımsak yağı (SY) ve üzüm çekirdeği yağının (ÜÇY) rafine yağları ile saf linoleik asit ve %82 EtOH kullanılarak oluşturulmuş model sistemlerle elde edilmiş sıvı-sıvı faz denge değerleri kullanılarak çizilen faz denge diyagramları verilmektedir. Şekil C.3'te ise üçgen diyagramda karşılaştırma görülmektedir. Bu iki farklı rafine yağın, benzer koşullarda elde edilmiş faz diyagramlarında özellikle yüksek asit bölgesinde hiçbir farklılık görülmemesi dikkat çekmektedir. Bu durum, KG'leri içermeyen rafine ÇOY kullanılarak hazırlanan bir model sistemde de farklı sonuç beklenmemesi gerektiğini işaret etmektedir.



Şekil 3.5 : ÜÇY+ SYA+ %82EtOH ile SY+ SYA+ %82EtOH sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25 °C) [6].



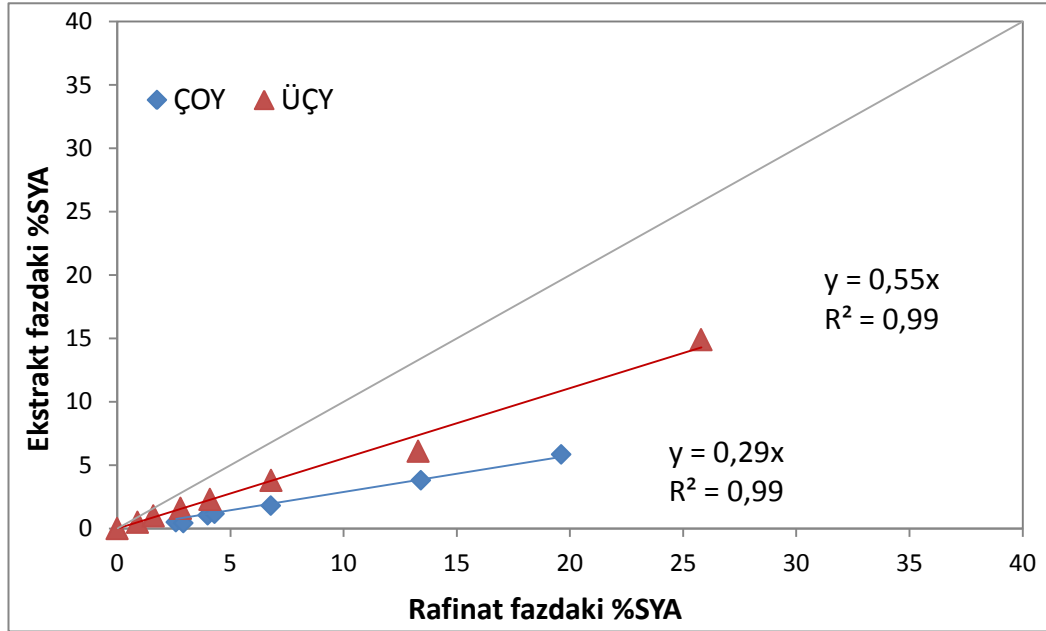
Şekil 3.6 : ÇOY+ SYA+ %82 EtOH ile ÜÇY+ SYA+ %82 EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramı.

Bu çalışmada kullanılan ve Çizelge 3.2’de görüldüğü üzere önemli miktarlarda KG’leri de içeren ham ÇOY ile hazırlanan ÇOY+ SYA+ % 82 EtOH sisteminde elde edilen veriler (Çizelge 3.4) ile referans olarak kabul edilen literatürdeki ÜÇY+SYA+%82EtOH model sistemi verileri [6] Şekil 3.6 ve Şekil C.4’te gösterilen faz diyagramlarında karşılaştırılmıştır. KG’lerin varlığının ikili faz bölgesini çok az da olsa daralttığı; ancak asıl etkinin bağlantı doğrularının eğiminde önemli bir değişikliğe sebep olduğu görülmektedir. Bu durum SYA’lerinin çözücü ve yağ fazları arasındaki dağılım katsayısını değiştireceğinden, endüstriyel uygulamalar için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanan asit giderme proseslerinin tasarımında dikkate alınması gereken önemli bir noktadır.

ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi için SYA dağılım katsayısı **3.36** eşitliğindeki gibi ifade edilmiştir. Çizelge C.7’deki veriler kullanılarak yapılan bu hesaplama tüm deneyler için tekrarlanarak sonuçlar Çizelge 3.5’te verilmiştir. Şekil 3.7’de ise ÇOY ve rafine ÜÇY sistemlerindeki SYA dağılımları karşılaştırılarak, KG’lerin varlığının dağılım katsayısını düşürdüğü görülmektedir.

Dağılım katsayısı:

$$k_{SYA} = \frac{W_{SYA,EF}}{W_{SYA,RF}} \quad (3.36)$$



Şekil 3.7 : ÇOY+SYA+%82 EtOH ile ÜÇY+SYA+%82 EtOH [6] sistemlerinde SYA dağılımının karşılaştırması.

Çözücü seçiciliği ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi için **3.37** eşitliğindeki gibi, SYA'lerinin % 82 EtOH içindeki dağılım katsayısının, TG'lerin dağılım katsayısına oranı olarak tanımlanmıştır. TG'ler için dağılım katsayıları (k_{TG}) eşitlik **3.38** ile hesaplanarak Çizelge 3.5'te belirtilmiştir.

Çözücü Seçiciliği:

$$S_{SYA/TG} = \frac{k_{SYA}}{k_{TG}} \quad (3.37)$$

$$k_{TG} = \frac{W_{TG,EF}}{W_{TG,RF}} \quad (3.38)$$

Çizelge 3.5 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.

Deney No	k_{SYA}	k_{TG}	$S_{SYA/TG}$
D1	0,196	0,002	83
D2	0,150	0,007	21
D3	0,263	0,005	51
D4	0,271	0,005	50
D5	0,267	0,006	42
D6	0,284	0,014	21
D7	0,298	0,028	11

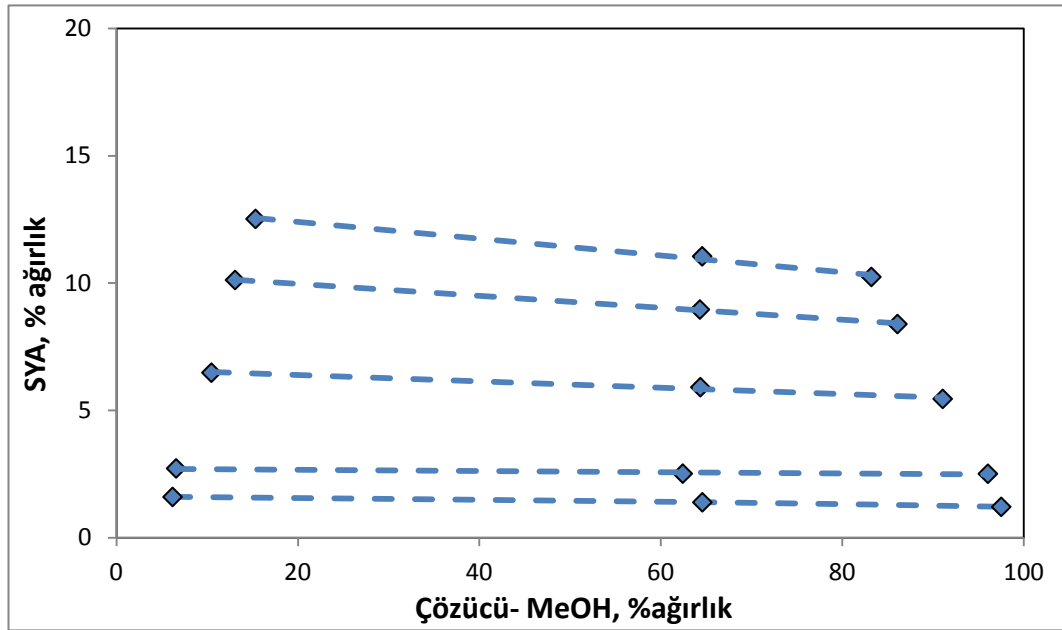
Çizelge 3.5'teki sonuçlar (D2 numaralı deney dışında) beklenildiği gibi, heterojen üçlü (Yağ+SYA+Çözücü) karışımdaki SYA derişiminin artmasıyla seçiciliğin azaldığını göstermektedir.

3.2 ÇOY+SYA+MeOH Sistemi Sıvı-Sıvı Faz Denge Verileri

ÇOY+SYA+MeOH sistemlerindeki sıvı-sıvı faz denge verilerinin hesaplanması ve denge diyagramlarının oluşturulması için kullanılan veriler; Çizelge A.3, C.2 ve C.4'te verilmiştir. Bu verilerden faz bileşimleri hesaplamaları, Bölüm 3.1'de D1_1 deneyi için açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm sonuçlar eklerdeki Çizelge C.6'da, paralel deneylerin oluşturduğu sıvı-sıvı üçgen faz diyagramı Şekil C.5'te, paralel deneylerin ortalamasına göre hesaplanan sıvı-sıvı faz denge verileri Çizelge 3.6'da ve bu sonuçlara göre elde edilen faz diyagramı Şekil 3.8'de, üçgen faz diyagramı ise Şekil C.6'da verilmektedir.

Çizelge 3.6 : ÇOY+SYA+MeOH sıvı-sıvı faz denge verileri (30°C).

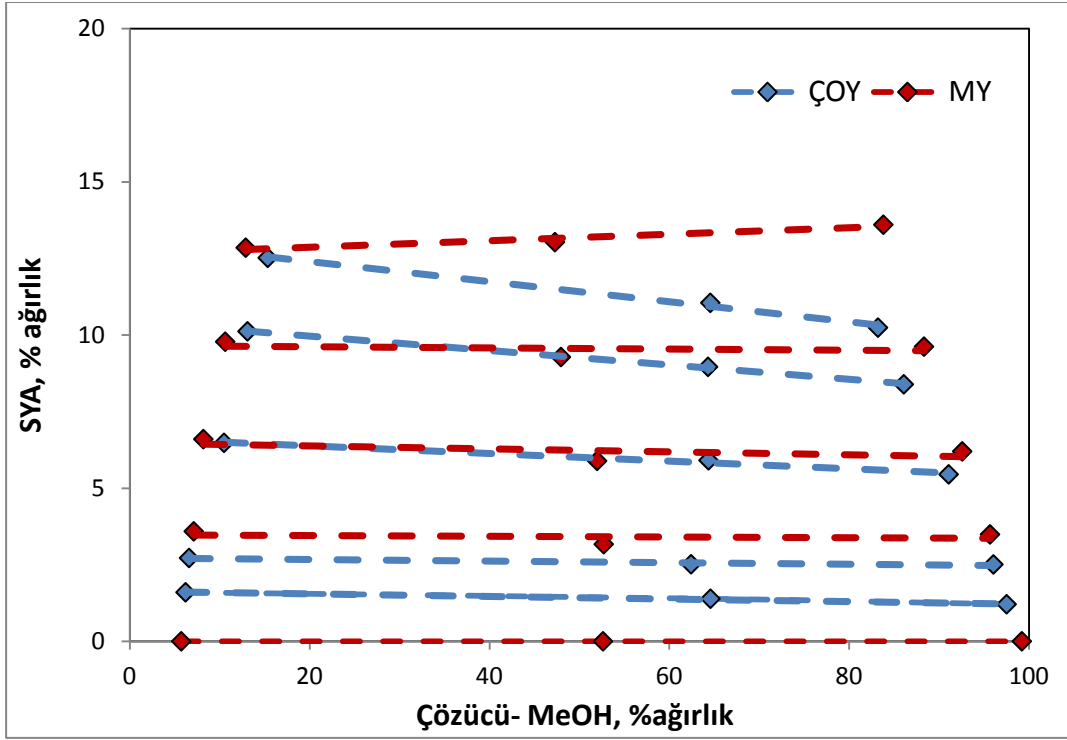
Deney No	<u>Toplam karışım,</u> <u>% ağırlık</u>			<u>Rafinat faz,</u> <u>% ağırlık</u>			<u>Ekstrakt faz,</u> <u>% ağırlık</u>		
	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA
M1	34,02	64,60	1,39	92,19	6,21	1,60	1,26	97,54	1,21
M2	35,96	64,05	2,58	90,68	6,60	2,72	1,43	96,07	2,51
M3	29,72	64,38	5,91	83,04	10,49	6,48	3,47	91,08	5,45
M4	26,72	64,32	8,96	76,79	13,10	10,12	5,52	86,10	8,39
M5	24,21	64,58	11,22	72,14	15,35	12,52	6,54	83,22	10,24



Şekil 3.8 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi ortalama değer sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).

Literatürde, yağ+SYA+çözücü sistemlerinin sıvı-sıvı faz dengeleri ile ilgili çalışmalar arasında çözücü olarak MeOH'ün kullanıldığı oldukça az sayıda çalışma yer almaktadır. ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi için açıklandığı gibi (sayfa 43), yağ yapıları benzer olduğunda farklı yağ cinslerini model sistemlerde elde edilen sıvı-sıvı faz dengeleri arasında hiç fark oluşmamaktadır. Bu durumun ÇOY+SYA+MeOH sistemlerinde de geçerli olduğu göz önüne alınarak, karşılaştırma amacıyla, yağ yapısı ÇOY'ına en çok benzeyen mısır yağı (MY) kullanılarak hazırlanan MY+SYA+MeOH model sisteminde benzer koşullarda elde edilmiş veriler kullanılmıştır. Şekil 3.9'de, KG içeren ÇOY+SYA+MeOH ile rafine MY+SYA+MeOH sistemlerinde elde edilen sıvı-sıvı faz denge verileri faz diyagramı üzerinde kıyaslanmaktadır. Üçgen diyagram üzerinde kıyaslama ise Şekil C.7'de gösterilmektedir. ÇOY+ SYA+ %82EtOH sistemine benzer olarak, ÇOY+

SYA+ MeOH sisteminde de KG'lerin ikili heterojen faz bölgesini, özellikle yüksek asit bölgesinde daralttığı, hatta bu etkinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca, yine ÇOY+SYA+%82EtOH sistemine benzer olarak, KG'lerin varlığında bağlantı doğrularının eğiminin de önemli bir değişme olmaktadır.

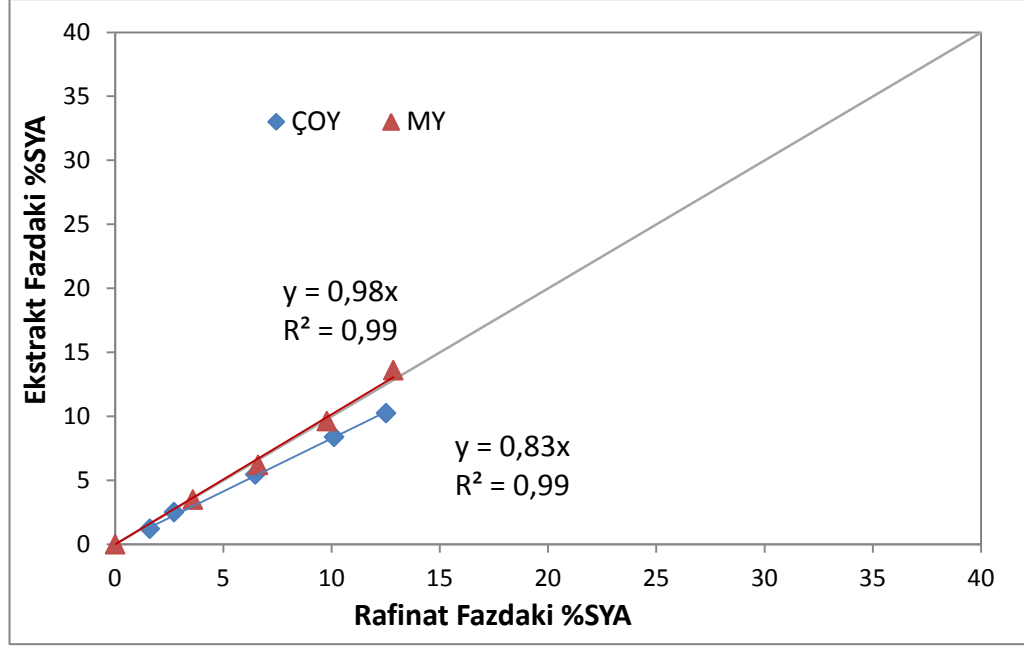


Şekil 3.9 : ÇOY+SYA+MeOH ile MY+SYA+MeOH [7] sistemi karşılaştırmalı sıvı-sıvı faz denge diyagramları.

ÇOY+SYA+MeOH sisteminde SYA dağılım katsayısı, **3.36** eşitliği ve Çizelge C.8'deki veriler kullanılarak hesaplanmış; sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir. Şekil 3.10'da, ÇOY+SYA+MeOH ile rafine MY+SYA+MeOH sistemlerinde SYA dağılım katsayıları karşılaştırılmış ve ÇOY+SYA+%82EtOH sistemine benzer olarak KG'lerin varlığının dağılım katsayısını düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

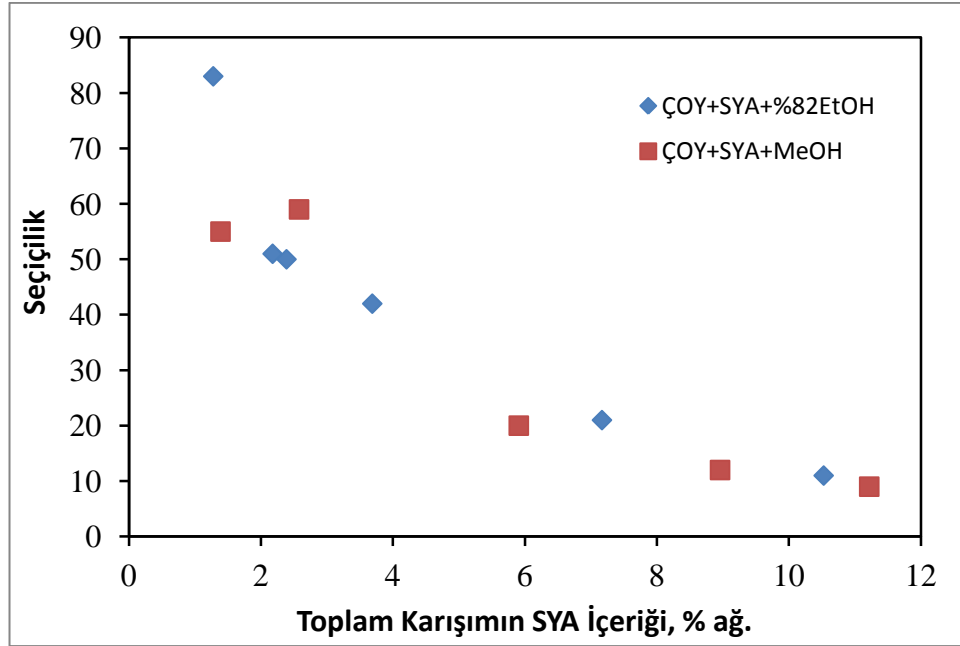
Çizelge 3.7 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.

Deney No	k_{SYA}	k_{TG}	$S_{SYA/TG}$
M1	0,756	0,014	55
M2	0,923	0,016	59
M3	0,841	0,042	20
M4	0,829	0,072	12
M5	0,818	0,091	9



Şekil 3.10 : ÇOY+ SYA+ MeOH ile MY+ SYA+ MeOH [7] sistemlerinde SYA dağılımının karşılaştırması.

MeOH çözücüsü için SYA seçiciliği de **3.37** eşitliği ile hesaplanarak sonuçlar Çizelge 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.11 : ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÇOY+SYA+MeOH sistemleri için çözücülerin SYA seçiciliğinin kıyaslanması.

Şekil 3.11’de ÇOY+SYA+%82EtOH ve ÇOY+SYA+MeOH sistemlerinde çözücülerin SYA için seçicilikleri kıyaslanmaktadır. Başlangıçtaki heterojen karışımda SYA içeriğinin artması her iki çözücünün SYA seçiciliğini azaltmaktadır. Ayrıca, %82’lik EtOH ve MeOH’ün SYA seçicilikleri incelenen sistemler için

hemen hemen aynıdır. Polarite ölçüsü olarak dipol momentler alındığında, EtOH'ün dipol momenti 1,69 D, suyun dipol momenti 1,85 D ve bu değerlere göre %82'lik EtOH'ün dipol momenti 1,72'dir. Bu değer MeOH'ün dipol momentini olan 1,70 değerine oldukça yakındır. Kullanılan bu iki çözücünün polaritelerinin hemen hemen aynı olmasından dolayı da Şekil 3.9'da görüldüğü gibi SYA seçicilikleri benzer değerler vermektedir.

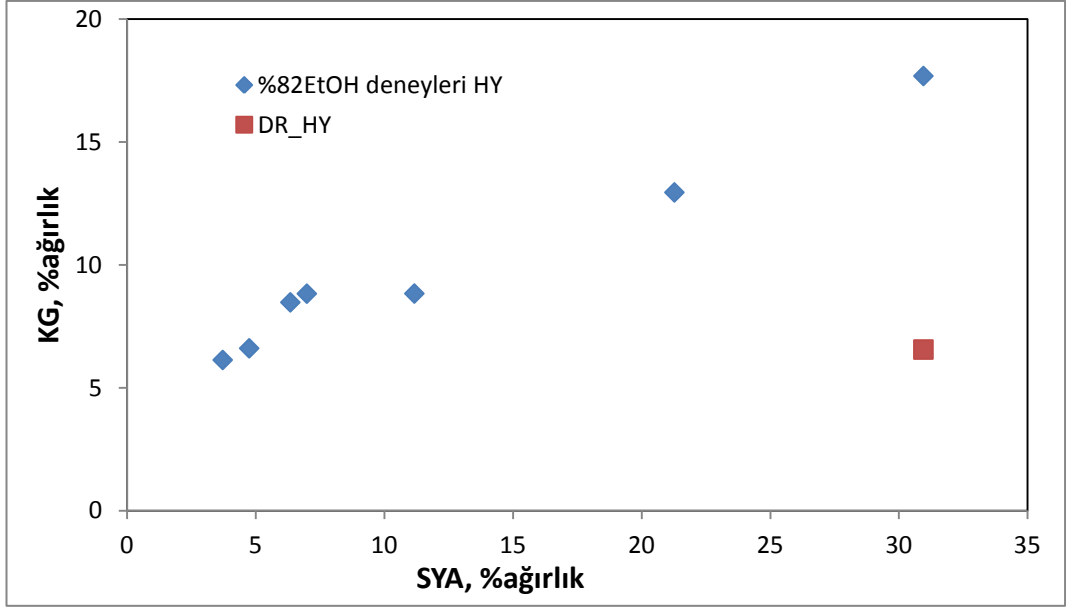
3.3 Sonuçların Referans Deneyle Kontrolü

Önceki bölümlerde açıklandığı gibi bu çalışmada elde edilen sonuçlar, literatürdeki benzer yağların model sistemleriyle elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak KG'lerin etkisi değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede KG'lerin varlığının her iki çözücüde de sıvı-sıvı faz dengelerini etkilediği, bu etkinin özellikle bağlantı doğrularının eğiminde olduğu ve sonuç olarak SYA'lerinin çözücülerdeki dağılım katsayısının KG'lerin varlığında düştüğü belirlenmiştir. Bölüm 2-sayfa 30'da açıklandığı gibi, bu etkinin kontrolü için hem %82EtOH hem de MeOH ile SYA ve KG içeriği kısmen giderilen ÇOY kullanılarak hazırlanan ve model sistemlere yakınsayan ÇOY+SYA+çözücü sistemlerinde birer referans deney yapılmıştır. Bu deneylerde, faz diyagramının KG'lerin etkisinin en belirgin olduğu yüksek asitli bölgesindeki karışımlar seçilmiştir.

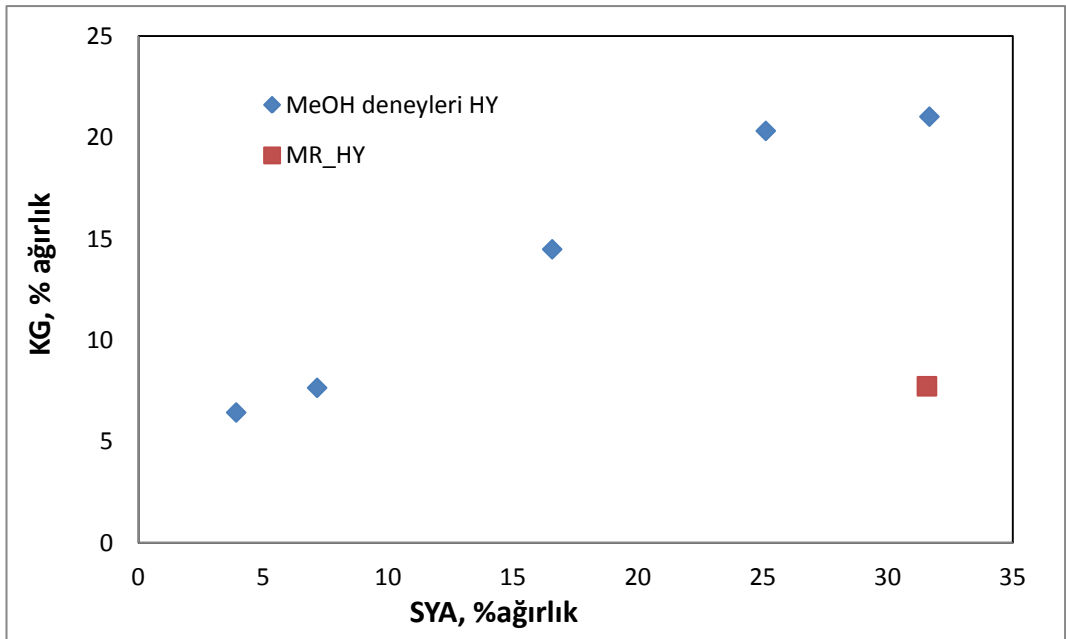
Bu nedenle SYA ve KG içeriği EtOH ekstraksiyonu ile düşürülen yağın SYA içeriği OA ilavesi ile ayarlanmıştır (%82EtOH referans deneyinde:% 30,96, MeOH referans deneyinde: %31,57). Yağ-Oleik asit karışım oranları ve ulaşılan SYA içeriği eklerde Çizelge A.1'de belirtilmektedir. Çizelge 3.8'de %82EtOH referans deneyinde (DR_HY) ve MeOH referans deneyinde (MR_HY) kullanılan ham yağların ile karşılaştırmanın yapılacağı deneylerde kullanılan yüksek asitli (D7 ve M5) ham yağların kolon kromatografisi sonuçlarına göre karşılaştırmalı KG ve SYA içerikleri verilmektedir. Şekil 3.12 ve 3.13'te, deneylerdeki ham ÇOY'larının KG ve SYA içerikleri ile referans deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan düşük KG içerikli yağlar görülmektedir.

Çizelge 3.8 : Yüksek SYA içerikli deneyler ve referans deney HY içerikleri.

Deney No	%TG	%KG	%SYA
D7_HY	51,35	17,69	30,96
DR_HY	62,48	6,56	30,96
M5_HY	47,31	21,02	31,67
MR_HY	60,70	7,73	31,57



Şekil 3.12 : %82EtOH deneylerinde kullanılan HY'ların SYA ve KG içeriği.



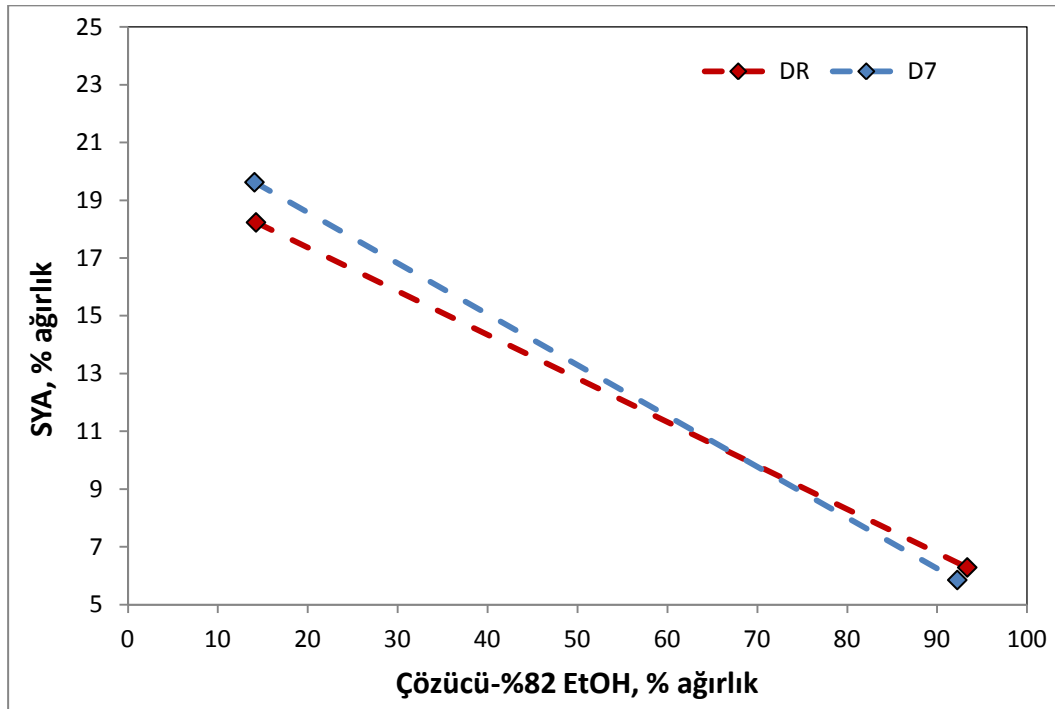
Şekil 3.13 : MeOH deneylerinde kullanılan HY'ların SYA ve KG içeriği.

Referans deneylerin sıvı-sıvı faz denge verilerinin hesaplanmasında kullanılan deneysel sonuçlar eklerde Çizelge A.2, A.3, C.1, C.2, C.3 ve C.4'te yer almaktadır. Çizelge C.5'de %82EtOH referans deneyinde (DR) ve C.6'da MeOH referans deneyinde (MR) elde edilen sıvı-sıvı faz denge verileri paralel yürütülen deneyler için ayrı ayrı verilmiştir.

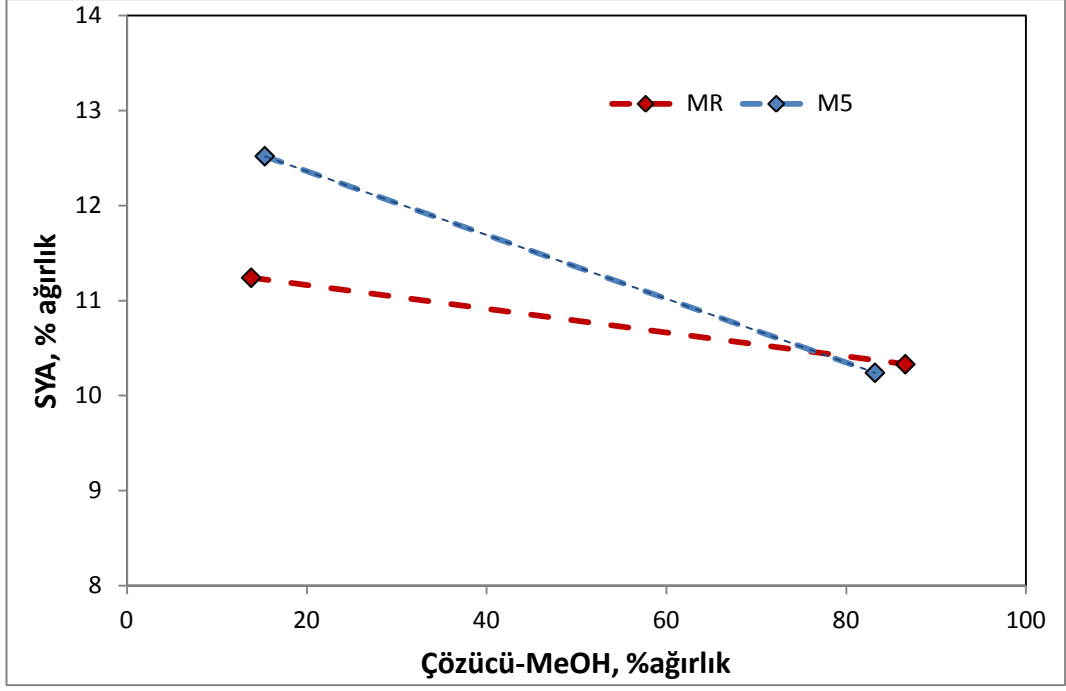
Çizelge 3.9 : Referans deney sıvı-sıvı faz denge verileri.

Deney No	<u>Toplam karışım,</u> <u>% ağırlık</u>			<u>Rafinat faz,</u> <u>% ağırlık</u>			<u>Ekstrakt faz,</u> <u>% ağırlık</u>		
	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA
DR	23,20	66,40	10,40	67,50	14,27	18,23	0,34	93,38	6,285
MR	24,70	64,64	11,17	74,93	13,84	11,24	3,08	86,60	10,33

Çizelge 3.9'da verilen ortalama değerlere göre referans deneylerde elde edilen bağlantı doğruları %82EtOH referans deneyi (DR) için Şekil 3.14'de; MeOH referans deneyi için (MR) Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Bu şekillerde, SYA içeriği aynı, ancak KG içeriği daha yüksek olan ÇÖY'ları ile elde edilen bağlantı doğruları ile kıyaslama yapılmıştır.

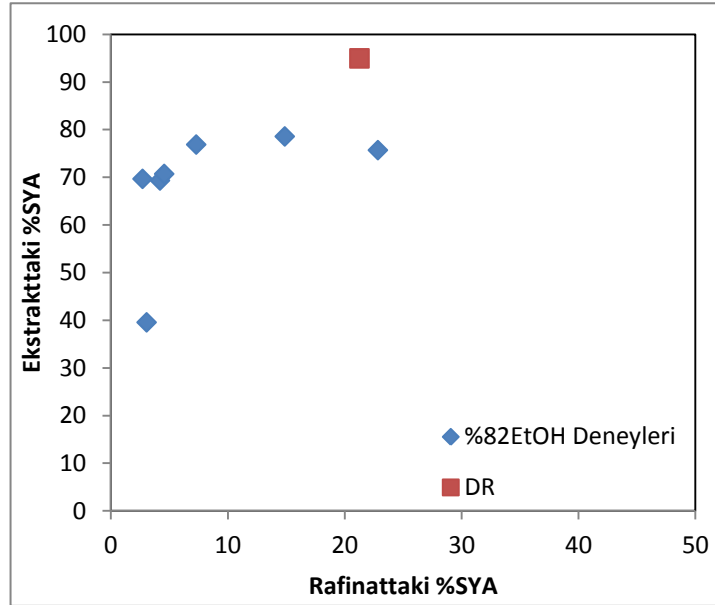


Şekil 3.14 : ÇÖY+ SYA+ %82 EtOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇÖY+ SYA+ %82 EtOH bağlantı doğruları kıyaslaması.

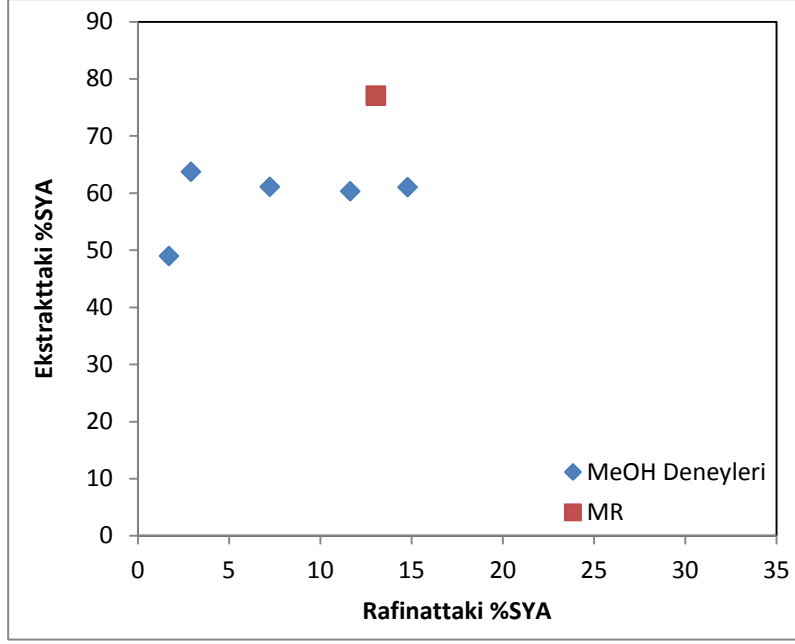


Şekil 3.15 : ÇÖY+ SYA+ MeOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇÖY+ SYA+ MeOH bağlantı doğruları kıyaslaması.

KG içerikleri arasındaki farkın (D7:%17,69, DR:% 6,56, M5:%21,02, MR: % 7,73) rafine yağların kullanıldığı model sistemlerdekine göre düşük olması nedeniyle, bağlantı doğrularının eğimlerdeki sapma daha düşüktür. Ancak, buna rağmen KG'lerin varlığının sıvı-sıvı faz dengesini SYA'nin dağılım katsayısını değiştirerek etkilediği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.16 : ÇÖY+ SYA+ %82EtOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇÖY+ SYA+ %82EtOH ekstrakt ve rafinattaki %SYA kıyaslaması.

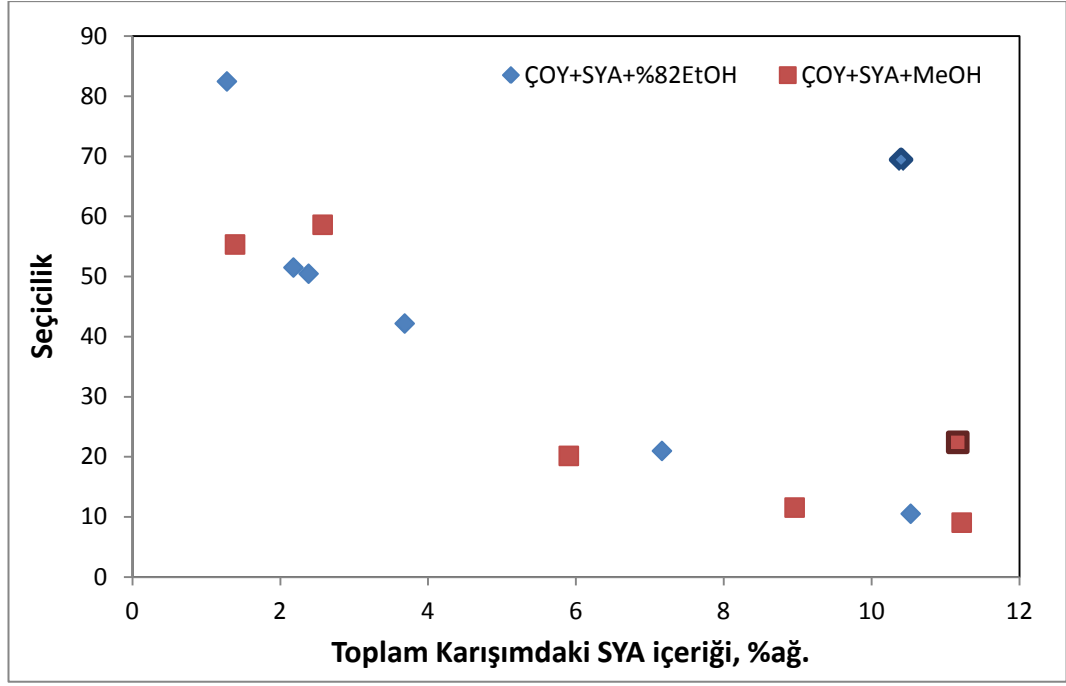


Şekil 3.17 : ÇOY+ SYA+ MeOH ve asitliği kısmen giderilmiş ÇOY+ SYA+MeOH ekstrakt ve rafinattaki %SYA kıyaslaması.

Çözücüsü uzaklaştırılmış ekstrakt ve rafinat fazlardaki (ekstrakttaki ve rafinattaki) SYA içerikleri Şekil 3.16 ve 3.17’de, %82EtOH ve MeOH sistemlerinin ve referans deneylerin başlangıç toplam karışımındaki SYA içeriklerine göre seçicilik değerleri Şekil 3.18’de gösterilmektedir. Çizelge 3.10’da ise D7 ve M5 deneyleri ile bu deneylerde kullanılan yağlarla hemen hemen aynı asit değerinde fakat daha düşük KG içerikli yağlar kullanılarak gerçekleştirilen referans deneylerde elde edilen sıvı-sıvı faz denge verilerinden hesaplanan dağılım katsayısı ve seçicilik değerleri kıyaslanmaktadır. Bu sonuçlar, referans deneylerde kullanılan ve KG içeriği daha düşük olan yağlarda ekstraktaki SYA derişiminin daha fazla olduğunu, yani KG’lerin varlığının her iki çözücü sisteminde de SYA seçiciliğini azalttığını göstermektedir.

Çizelge 3.10 : Yüksek SYA içerikli deneyler ve referans deneyleri dağılım katsayıları ve çözücü seçicilik değerleri.

Deney No	k_{SYA}	k_{TG}	$S_{SYA/TG}$
D7	0,298	0,028	11
DR	0,350	0,010	69
M5	0,818	0,091	9
MR	0,920	0,040	22



Şekil 3.18 : ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÇOY+SYA+MeOH sistemleri referans deneyler için çözücülerin SYA seçiciliği.

4. VARGILAR

Bu çalışmada, bitkisel yağlardan SYA'lerinin geleneksel yöntemlere alternatif olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesinde temel oluşturan sıvı-sıvı faz denge verilerine ham bitkisel yağlardaki KG'lerin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla incelenen sistemler $\text{ÇOY}+\text{SYA}+\%82\text{EtOH}$ ve $\text{ÇOY}+\text{SYA}+\text{MeOH}$ sistemleridir. Bu sistemlerin hazırlanmasında ÇOY rafine edilmeden kullanılmış, böylece KG'leri de içeren sistemlerin denge verileri elde edilmiştir. Bu verilerin KG'leri içermeyen yağların (ÜÇY ve MY) model sistem verileriyle ve KG içeriği azaltılmış ÇOY'ının kullanıldığı yağ+SYA+çözücü sistemi verileri ile kıyaslanması sonucunda ulaşılan vargılara göre:

- KG'lerin $\text{ÇOY}+\text{SYA}+\text{çözücü}$ sistemi sıvı-sıvı faz dengeleri üzerinde dikkate değer bir etkisi bulunmaktadır.
- Yağda SYA oluşumunun sonucunda doğal olarak meydana gelen polar yapılı KG'lerin ikili heterojen faz bölgesini biraz daralttığı belirlenmiştir. Bu etki özellikle KG derişiminin de yüksek olduğu yüksek SYA içerikli bileşimlerde (faz diyagramı üst bölgesi) belirginleşmektedir.
- KG'lerin varlığı, her iki çözücü sisteminde de bağlantı doğrularının eğimini rafine yağ + saf yağ asidi + çözücünden oluşan model karışımlarda elde edilen bağlantı doğrularına kıyasla belirgin şekilde değiştirmektedir. Bu değişimin sonucu olarak SYA'lerinin dağılım katsayısı KG'lerin varlığında düşmektedir. Bu durum çözücülerin SYA ekstraksiyon kapasitesini düşürmektedir ve özellikle yüksek asitli yağlardan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanan asit giderme proseslerinin tasarımında dikkate alınması gereklidir.
- Kullanılan çözücülerin polaritelerinin hemen hemen aynı olması nedeniyle, hem $\text{ÇOY}+\text{SYA}+\%82\text{EtOH}$ hem de $\text{ÇOY}+\text{SYA}+\text{MeOH}$ sistemlerinde çözücülerin SYA seçicilikleri hemen hemen aynı olup, başlangıç yağındaki SYA derişiminin ve buna paralel olarak KG derişiminin artmasıyla azalmaktadır.

- Çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme yönteminin endüstriyel uygulamalarda kullanımı için sıvı-sıvı faz denge verileri üzerine daha çok çalışma yapılmasına ihtiyaç vardır. Bu çalışmalarda, ham yağdan kaynaklanan bütün önemli bileşenlerin etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Anderson, D.**, (2005). Edible Oil and Fat Products:Processing Technologies, BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS, Fereidoon Shahidi Ed. , Sixth Edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, Inc.,NY.
- [2] **Subramanian, R. ve Bhosle, B. M.**, (2005). New approaches in deacidification of edible oils-a review, *Journal of Food Engineering*, **69**, 481-494.
- [3] **The Codex Alimentarius Commission** (2009, 2010). Codex Alimentarius. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Adres: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2307&VerticalID=0
- [4] **Borugadda, V.B. ve Goud, V.V.**, (2012). Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**, 4763–4784.
- [5] **Türkay, S., Burford, M. D., Sangün, M. K., Ekinçi, E., Bartle, K. D. ve Clifford, A. A.**, (1996). Deacidification of Black Cumin Seed Oil by Selective Supercritical Carbon Dioxide Extraction, *JAOCS*, Vol.73, No 10.
- [6] **Rodrigues, C. E. C., Filipini, A., Meirelles, A. J. A.**, (2006). Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils +Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K, *J. Chem. Eng.*, **51**, 15-21
- [7] **Mohsen-Nia, M. ve Dargahi, M.**, (2007). Liquid-liquid equilibrium for systems of (corn oil + oleic acid + methanol or ethanol) at (303.15 and 313.15)K, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 910-914.
- [8] **Üstün, G., Türkay, S. ve Karaali, A.**, (1998). Nigella Sativa seeds: A Potential Source for Oil and Oleochemicals. In: Advances in Oils and Fats, Antioxidants, and Oilseed By-Products, AOCS Press, Champaign, Vol II, 155-160.
- [9] **Gunstone, F. D.**, (2004). The Chemistry of Oils and Fats: Sources, composition, properties and uses, CRC Press, London.
- [10] **O'Brien, R.D.**, (2004). Fats and Oils: Formulation and Processing for Applications, 2nd edition, CRC Press, London.
- [11] **Andersen, A. J. C.**, (1962). Refining of oils and fats for edible purposes, 2nd edition, Pergamon Press, London.
- [12] **Kayahan, M.**, (2005). Yemeklik yağ rafinasyon teknolojisi, TMMOB Gıda Müh. Odası, Kitap serisi 10, Ankara.
- [13] **Ruiz-Mendez, M. V., Marquez-Ruiz, G. ve Dobarganes, M. C.**, (1996). Comparative performance of steam and nitrogen as stripping gas in physical refining of edible oils. *JAOCS*, **73**, 1641-1645.

- [14] **Decap, P., Braipson-Danthine, S., Vanbrabant, B., De Greyt, W. ve Deroanne, C.,** (2004). Comparison of steam and nitrogen in the physical deacidification of soybean oil, *JAACS*, **81**,611-617.
- [15] **Prieto, M. M., Bada, J. C., Leon-Camacho, M., Constante, E. G.,** (2007). Deacidification and recovery of distillates in the physical refining of edible oils, *Eur.J Lipid Science Technology*,**109**,101-110.
- [16] **Cmolik, J., Schwarz, W., Svoboda, Z., Pokorny, J., Reblova, Z.,Dolezal, M.,** (2000). Effects of plant-scale alkali refining and physical refining on the quality of rapeseed oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **102**, 15–22.
- [17] **Ghosh, M.,** (2007). Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **84**, 315–324.
- [18] **Cho, S.Y., Kwon, T.W. ve Yoon,S.H.,** (1990). Selective removal of free fatty acids in oils using a microorganism. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **67**, 558-560.
- [19] **De, B.K. ve Bhattacharyya, D.K.,** (1999). Deacidification of high-acid rice bran oil by reesterification with monoglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **76**,1243-1246.
- [20] **Dunford, N. T.,** (2004). Utilization of Supercritical fluid technology for oil and oil seed processing. In: Dunford, N.T., Dunford H.B. (eds.) Nutritionally enhanced oil and oil seed processing, AOCS press, Campaign 110-116.
- [21] **Kale, V., Katikaneni, S. P. R., Cheryan, M.,** (1999). Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membran technology, *JAACS*, **76**,723-727.
- [22] **Raman, L. P., Cheryan, M., Rajagopalan, N.,** (1996). Deacidification of soybean oil by membran technology, *JAACS*,**73**,219-224.
- [23] **Manjula, S. ve Subramanian, R.,** (2006). Membrane Technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **46:7**, 569-592.
- [24] **Geankoplis, C. J.,** (2003). Transport Processes and Separation Process Principles,Forth Edit., Prentice Hall,New Jersey.
- [25] **Dean, J. R.** (2009). Extraction techniques in analytical, Wiley, United Kingdom:UK.
- [26] **Batista, E. A. C., Meirelles, A. J. A., Rodrigues, C. E. C. ve Gonçalves, C. B.,** (2008). Liquid–Liquid Extraction Applied to the Processing of Vegetable Oil, in *Extracting Bioactive Compounds for Food Products Theory and Applications* , M . Angela A. Meireles (ed.), CRC Press.
- [27] **Kislik, V.S.,** (2012). Solvent Extraction Classical and Novel Approaches, Elsevier, Oxfort.
- [28] **Bollmann, H.,** (1921). US19211371342.
- [29] **Türkay, S.,** (1985). “Türkiye Kökenli Pirina Yağından Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon ile Serbest Yağ Asitlerinin Giderilmesi Üzerine Bir İnceleme”, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [30] **Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L. ve Meirelles, A. J. A.,** (1999). Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short chain alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1360-1364.
- [31] **Batista, E., Monnerat, S., Stragevitch, L., Pina, C. G., Gonçalves, C. B. ve Meirelles, A.J.A.,** (1999). Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1365-1369.
- [32] **Gonçalves, B. C., Batista, E. ve Meirelles, A. J. A.,** (2002). Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 416-420.
- [33] **Rodrigues, C.E.C., Antoniassi, R. ve Meirelles, A.J.A.,** (2003). Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 367-373.
- [34] **Gonçalves, B.C. ve Meirelles, A. J. A.,** (2004). Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, **221**, 139-150.
- [35] **Rodrigues, C. E. C., Onoyama, M. M. ve Meirelles, A. J. A.,** (2006). Optimization of rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, *Journal of Food Engineering*, **73**, 370-378.
- [36] **Rodrigues, C.E.C., Filipini, A. ve Meirelles, A.J.A.,** (2006). Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 15-21.
- [37] **Gonçalves, B.C.,Filho, P.A.P. ve Meirelles, A. J. A.,** (2007). Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction, *Journal of Food Engineering*, **81**, 21-26.
- [38] **Rodrigues, C. E.C., Peixoto, E. C. D. ve Meirelles, A. J.A.,** (2007). Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol +water, at 323.2 K, *Fluid Phase Equilibria*, **261**, 122-128.
- [39] **Mohsen-Nia, M., Nabavi, H., Modarress, H. R. ve Hashemi, M.,** (2007). Liquid-liquid equilibrium for corn oil + oleic acid + ethanol + water, *Physics and Chemistry of Liquids*, **45 (6)**, 623-629.
- [40] **Rodrigues, C.E.C. ve Meirelles, A.J.A.,** (2008). Extraction of free fatty acids from peanut oil and avocado seed oil: Liquid-liquid equilibrium data at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1698-1704.
- [41] **Cuevas, M.S., Rodrigues, C.E.C., Gomes, G.B. ve Meirelles, A.J.A.,** (2010). Vegetable oils deacidification by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data for systems containing sunflower seed oil at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3859-3862.
- [42] **Chiyoda, C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A. ve Rodrigues, C.E.C.,** (2010). Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, **299**, 141-147.
- [43] **Oliveira, C.M., Garavazo, B.R., ve Rodrigues, C.E.C.,** (2012). Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich

solvents: Application to extraction and deacidification of oil, *Journal of Food Engineering*, **110**, 418-427.

- [44] **Paquot, C., Hautfenne, A.**, (1965). Standart methods for the analysis of oils, fats and derivative, Blackwell Scientific Publication, London.
- [45] **Hamilton, R.J. ve Rossell, J.B.**, (1987). Analysis of oils and fats. Elsevier Applied Science, London.
- [46] **Bollinger, H. R., Brenner, M., Ganshirt, H., Mahgold, H. K.**, (1965). Thin layer chromatography a laboratory handbook, Edited by Egon Stahl, Berlin, Heidelberg-Newyork.

EKLER

EK A: SYA ANALİZİ

Çizelge A.1 : ÇOY eldesi yöntemleri ve SYA analiz verileri.

Deney No	Yöntem	Numune_a miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml	%SYA_a	Numune_b miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml	%SYA_b	% SYA
D1_1, D1_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5026	0,65	3,62	0,5129	0,70	3,82	3,72
D2_1, D2_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5120	0,83	4,54	0,5094	0,90	4,95	4,75
D3_1, D3_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5040	1,14	6,34	0,5107	1,16	6,36	6,35
D4_1, D4_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5001	1,27	7,12	0,5025	1,23	6,86	6,99
D5_1, D5_2	Karışım: 10g %21,28 SYA yağ ile 25g %6,35 SYA yağ	0,5130	2,08	11,36	0,5083	1,99	10,97	11,17
D6_1, D6_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5136	3,92	21,39	0,5163	3,90	21,17	21,28
D7_1, D7_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,4957	5,48	30,98	0,5161	5,70	30,95	30,96
DR_1, DR_2	Model Sistem: 30g %1,6 SYA yağ ile 12,76 g Oleik Asit (OA)	0,5088	5,63	31,00	0,5065	5,59	30,92	30,96
M1_1, M1_2	Pres	0,4945	0,71	4,02	0,5060	0,69	3,82	3,92
M2_1, M2_2	Petrol eteri ile ekstraksiyon	0,5050	1,30	7,21	0,5203	1,32	7,11	7,16
M3_1, M3_2	Karışım: 40g %21,65 SYA yağ ile 20g %7,88 SYA yağ	0,5020	3,00	16,75	0,5160	3,02	16,40	16,57
M4_1, M4_2	Pres	0,5188	4,64	25,06	0,5064	4,55	25,18	25,12
M5_1, M5_2	Pres	0,5166	5,83	31,62	0,5168	5,85	31,72	31,67
MR_1, MR_2	Model Sistem: 30g %1,6 SYA yağ ile 13,19 g Oleik Asit (OA)	0,5045	5,68	31,55	0,5037	5,68	31,60	31,57

* Analizde kullanılan NaOH çözeltisi normalitesi=0,09937 (1ml NaOH=0,02802 g Oleik Asit)

Çizelge A.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sisteminde elde edilen rafinat ve ekstraktların SYA analiz verileri.

Deney- Numune No	Rafinat		Ekstrakt	
	Numune miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml	Numune miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml
D1_1a	0,5077	0,51	**0,1144	2,86
D1_1b	0,5070	0,48	**0,1144	3,05
D1_2a	0,5057	0,49	**0,1194	2,90
D1_2b	0,5052	0,48	**0,1194	2,86
D2_1a	0,5050	0,52	0,2125	2,60
D2_1b	0,5144	0,51	***-	***-
D2_2a	0,5110	0,54	0,1345	2,31
D2_2b	0,5036	0,52	***-	***-
D3_1a	0,5174	0,78	**0,2454	6,20
D3_1b	0,5033	0,77	**0,2454	6,05
D3_2a	0,5099	0,76	**0,2456	5,85
D3_2b	0,5103	0,75	**0,2456	6,22
D4_1a	0,5103	0,83	**0,2664	6,66
D4_1b	0,5134	0,82	**0,2664	6,72
D4_2a	0,5126	0,86	**0,2644	6,70
D4_2b	0,5072	0,82	**0,2644	6,74
D5_1a	0,5039	1,25	**0,2867	7,87
D5_1b	0,5095	1,29	**0,2867	7,95
D5_2a	0,5119	1,42	**0,2886	7,63
D5_2b	0,5049	1,33	**0,2886	8,12
D6_1a	0,5198	2,77	0,5025	14,31
D6_1b	0,5154	2,74	0,5043	14,19
D6_2a	0,5166	2,73	0,5032	13,99
D6_2b	0,5110	2,71	0,5098	14,16
D7_1a	0,5075	4,13	0,5114	13,86
D7_1b	0,5071	4,15	0,5035	13,71
D7_2a	0,5120	4,17	0,5161	13,84
D7_2b	0,5035	4,10	0,5086	13,66
DR_1a	0,5027	3,79	0,5035	17,22
DR_1b	0,5196	3,91	0,5020	16,95
DR_2a	0,5104	3,92	0,4994	16,95
DR_2b	0,5187	3,95	0,5038	16,91

* Analizde kullanılan NaOH çözeltisi normalitesi=0,09937 N (1ml NaOH=0,02802 g OA).

** Elde edilen ekstrakt miktarı az olduğu için, tüm ekstrakt 100 ml'lik balon jodede çözüldükten sonra her bir analiz için 50 ml numune alınmış; numune miktarı buna göre belirlenmiştir.

*** Elde edilen ekstrakt miktarının çok az olmasından dolayı sadece 1 numune ile SYA analizi yapılmıştır.

Çizelge A.3 : ÇOY+SYA+MeOH sisteminde elde edilen rafinat ve ekstraktların SYA analiz verileri.

Deney-numune no	Rafinat		Ekstrakt	
	Numune miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml	Numune miktarı, g	*Harcanan NaOH, ml
M1_1a	0,5083	0,28	**0,36205	6,50
M1_1b	0,5056	0,30	**0,36205	6,20
M1_2a	0,5170	0,33	**0,3760	6,75
M1_2b	0,5055	0,33	**0,3760	6,35
M2_1a	0,5082	0,53	0,5017	11,47
M2_1b	0,5131	0,52	0,5487	12,55
M2_2a	0,5174	0,55	0,5081	11,57
M2_2b	0,5088	0,53	0,5529	12,41
M3_1a	0,5042	1,30	0,5172	11,36
M3_1b	0,5020	1,28	0,5055	11,07
M3_2a	0,4962	1,29	0,5061	10,99
M3_2b	0,5079	1,32	0,5024	10,87
M4_1a	0,5095	2,13	0,5198	11,28
M4_1b	0,5218	2,18	0,5132	11,11
M4_2a	0,5001	2,07	0,5031	10,76
M4_2b	0,5119	2,11	0,5140	10,98
M5_1a	0,5027	2,63	0,5118	11,03
M5_1b	0,5100	2,69	0,5140	11,18
M5_2a	0,5237	2,75	0,5145	11,27
M5_2b	0,5050	2,70	0,5166	11,33
MR_1a	0,5059	2,33	0,5155	14,39
MR_1b	0,5120	2,42	0,509	13,82
MR_2a	0,5067	2,34	0,5193	14,32
MR_2b	0,5070	2,37	0,5195	14,21

* Analizde kullanılan NaOH çözeltisi normalitesi=0,09937 (1ml NaOH=0,02802 g Oleik Asit).

** Elde edilen ekstrakt miktarı az olduğu için, tüm ekstrakt 100 ml'lik balon jodede çözüldükten sonra her bir analiz için 50 ml numune alınmış; numune miktarı buna göre belirlenmiştir.

Çizelge A.4 : HY'ların kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımlarında SYA analizi verileri.

Deney No	Polar Olmayan			Polar		
	NaOH, ml	%SYA	SYA, g	NaOH, ml	%SYA	SYA, g
D1_HY	0,10	0,31	0,002802	1,15	34,54	0,032223
D2_HY	0,12	0,37	0,003362	1,12	31,93	0,031382
D3_HY	0,10	0,33	0,002802	2,15	41,43	0,060243
D4_HY	0,06	0,20	0,001681	2,04	38,91	0,057161
D5_HY	0,06	0,21	0,001681	3,58	53,24	0,100312
D6_HY	0,15	0,63	0,004203	6,75	59,10	0,189135
D7_HY	1,20	6,06	0,033624	8,98	58,37	0,251620
DR_HY	2,20	8,82	0,061644	8,30	77,65	0,232566
M1_HY	0,14	0,43	0,003923	1,28	35,41	0,035866
M2_HY	0,14	0,44	0,003923	2,02	41,65	0,056600
M3_HY	0,12	0,48	0,003362	5,05	49,08	0,141501
M4_HY	0,14	0,69	0,003923	7,54	50,15	0,211271
M5_HY	1,21	6,49	0,033904	9,17	54,22	0,256943
MR_HY	0,51	2,19	0,014290	10,04	77,58	0,281321

Çizelge A.5 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi rafinatlarının kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımların SYA analizi verileri.

Deney No	Polar Olmayan			Polar		
	NaOH, ml	%SYA	SYA, g	NaOH, ml	%SYA	SYA, g
D1_1R	0,11	0,34	0,003082	0,93	29,82	0,026059
D1_2R	0,08	0,25	0,002242	0,87	26,85	0,024377
D2_1R	0,09	0,28	0,002522	0,90	28,89	0,025218
D2_2R	0,07	0,22	0,001961	0,88	27,28	0,024658
D3_1R	0,04	0,13	0,001121	1,43	33,25	0,040069
D3_2R	0,12	0,39	0,003362	1,34	29,85	0,037547
D4_1R	0,08	0,26	0,002242	1,42	30,70	0,039788
D4_2R	0,09	0,28	0,002522	1,48	32,07	0,04147
D5_1R	0,14	0,46	0,003923	2,37	38,54	0,066407
D5_2R	0,07	0,24	0,001961	2,32	36,54	0,065006
D6_1R	0,06	0,23	0,001681	4,94	52,61	0,138419
D6_2R	0,06	0,23	0,001681	4,78	51,00	0,133936
D7_1R	0,32	1,50	0,008966	7,18	50,23	0,201184
D7_2R	0,38	1,76	0,010648	6,72	47,92	0,188294
DR_1R	0,15	0,62	0,004203	6,85	61,66	0,191937
DR_2R	0,27	1,09	0,007565	6,83	61,14	0,191377
DR_1E*	14,95	92,64	0,418899	11,85	90,06	0,332037
DR_2E*	16,65	88,53	0,466533	11,36	86,61	0,318307

*Sadece referans deneyde elde edilen ekstrakt için kolon kromatografisi yapılmıştır.

Çizelge A.6 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi rafinatlarının kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan kısımların SYA analizi verileri.

Deney No	Polar Olmayan			Polar		
	NaOH, ml	%SYA	SYA, g	NaOH, ml	%SYA	SYA, g
M1_1R*	0,08	0,24	0,002242	0,60	21,28	0,016812
M1_2R*	0,18	0,55	0,005044	0,71	25,12	0,019894
M2_1R*	0,10	0,31	0,002802	0,98	32,12	0,02746
M2_2R*	0,07	0,22	0,001961	0,96	25,55	0,026899
M3_1E	8,75	64,11	0,245175	9,89	51,43	0,277118
M3_2E	6,39	56,86	0,179048	11,93	56,00	0,334279
M4_1E	7,86	61,42	0,220237	11,60	57,52	0,325032
M4_2E	5,52	54,40	0,15467	14,36	61,35	0,402367
M5_1E	6,50	54,97	0,18213	12,73	58,22	0,356695
M5_2E	9,40	63,21	0,263388	11,28	58,98	0,316066
MR_1R**	0,45	1,66	0,012609	3,98	45,78	0,11152
MR_2R**	0,50	2,03	0,01401	3,82	34,85	0,107036
MR_1E	13,56	70,49	0,379951	12,14	80,51	0,340163
MR_2E	12,50	71,39	0,35025	13,86	79,94	0,388357

*Elde edilen ekstrakt miktarı çok az olduğu için rafinat için kolon kromatografisi yapılmıştır.

**Referans deneyler için hem ekstrakt hem de rafinat için kolon kromatografisi yapılmıştır.

EK B: KOLON KROMATOĞRAFİSİ VERİLERİ

Çizelge B.1 : Kolon kromatografisi analizlerinde kullanılan maddeler.

Deney No	Silikajel, g	Kum, g	Numune, g	*%SYA
D1_HY	25,0025	4,0040	1,0036	3,72
D1_1R	25,0284	4,0060	1,0025	2,73
D1_2R	25,0356	4,0050	1,0096	2,69
D2_HY	25,0230	4,0028	1,0170	4,75
D2_1R	25,0550	4,0013	1,0144	2,83
D2_2R	25,0123	4,0020	1,0050	2,93
D3_HY	25,0049	4,0045	1,0040	6,35
D3_1R	25,0093	4,0000	1,0018	4,23
D3_2R	25,0062	4,0023	1,0024	4,15
D4_HY	25,0010	4,0013	1,0226	6,99
D4_1R	25,0158	4,0070	1,0033	4,52
D4_2R	25,0893	4,0040	1,0205	4,62
D5_HY	25,0111	4,0012	1,0105	11,17
D5_1R	25,0253	4,0020	1,0269	7,02
D5_2R	25,0000	4,0007	1,0123	7,58
D6_HY	25,0120	4,0010	1,0142	21,28
D6_1R	25,0012	4,0023	1,0040	14,91
D6_2R	25,0113	4,0025	1,0075	14,83
D7_HY	25,0015	4,0042	1,0096	30,96
D7_1R	25,0035	4,0015	1,0066	22,87
D7_2R	25,0082	4,0016	1,0055	22,82
DR_HY	25,0099	4,0026	1,0035	30,96
DR_1R	25,0048	4,0000	1,0072	21,11
DR_2R	25,0030	4,0062	1,0063	21,43
DR_1E	25,0000	4,0007	0,8466	95,22
DR_2E	25,0034	4,0083	0,9075	94,58
M1_HY	25,0019	4,0076	1,0185	3,92
M1_1R	25,0066	4,0086	1,0060	1,60
M1_2R	25,0060	4,0021	1,0012	1,81
M2_HY	25,0039	4,0051	1,0253	7,16
M2_1R	25,0080	4,0036	1,0073	2,88
M2_2R	25,0070	4,0011	1,0040	2,95
M3_HY	25,0052	4,0078	1,0069	16,57
M3_1E	25,0033	4,0059	1,0069	61,45
M3_2E	25,0033	4,0027	1,0020	60,74
M4_HY	25,0062	4,0055	1,0083	25,12
M4_1E	25,0014	4,0000	1,0063	60,73

Çizelge B.1 (devam) : Kolon kromatografisi analizlerinde kullanılan maddeler.

M4_2E	25,0051	4,0040	1,0083	59,89
M5_HY	25,0010	4,0008	1,0077	31,67
M5_1E	25,0055	4,0062	1,0024	60,67
M5_2E	25,0003	4,0023	1,0046	61,42
MR_HY	25,0026	4,0027	1,0154	31,57
MR_1R	25,0095	4,0075	1,0030	13,07
MR_2R	25,0018	4,0020	1,0061	13,02
MR_1E	25,0000	4,0066	1,0040	77,74
MR_2E	25,0017	4,0064	1,0070	76,36

*%SYA: Çizelge A.1-A.3'de verilen doğrudan analiz sonuçlarına göre

Çizelge B.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi için kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan bileşenlerin miktarları.

Deney No	Polar olmayan, g	Polar, g	Toplam yağ , g	*Kayıp, g
D1_HY	0,9003	0,0933	0,9936	0,0100
D1_1R	0,9093	0,0874	0,9967	0,0058
D1_2R	0,9100	0,0908	1,0008	0,0088
D2_HY	0,9008	0,0983	0,9991	0,0179
D2_1R	0,9128	0,0873	1,0001	0,0143
D2_2R	0,8957	0,0904	0,9861	0,0189
D3_HY	0,8581	0,1454	1,0035	0,0005
D3_1R	0,8661	0,1205	0,9866	0,0152
D3_2R	0,8676	0,1258	0,9934	0,0090
D4_HY	0,8570	0,1469	1,0039	0,0187
D4_1R	0,8657	0,1296	0,9953	0,0080
D4_2R	0,8837	0,1293	1,0130	0,0075
D5_HY	0,7990	0,1884	0,9874	0,0231
D5_1R	0,8534	0,1723	1,0257	0,0012
D5_2R	0,8299	0,1779	1,0078	0,0045
D6_HY	0,6687	0,3200	0,9887	0,0255
D6_1R	0,7246	0,2631	0,9877	0,0163
D6_2R	0,7282	0,2626	0,9908	0,0167
D7_HY	0,5547	0,4311	0,9858	0,0238
D7_1R	0,5989	0,4005	0,9994	0,0072
D7_2R	0,6038	0,3929	0,9967	0,0088
DR_HY	0,6992	0,2995	0,9987	0,0048
DR_1R	0,6718	0,3113	0,9831	0,0241
DR_2R	0,6959	0,3130	1,0089	0,0004
DR_1E	0,4522	0,3687	0,8209	0,0257
DR_2E	0,5270	0,3675	0,8945	0,0130

*Çizelge B.1'deki analizde kullanılan numune miktarına göre kayıp

Çizelge B.3 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi kolon kromatografisi sonuçları.

Deney No	%TG_{KK}	%KG_{KK}	%SYA_{KK}
D1_HY	90,33	6,15	3,53
D1_1R	90,92	6,15	2,92
D1_2R	90,70	6,64	2,66
D2_HY	89,82	6,70	3,48
D2_1R	91,02	6,21	2,77
D2_2R	90,63	6,67	2,70
D3_HY	85,23	8,49	6,28
D3_1R	87,67	8,15	4,17
D3_2R	87,00	8,88	4,12
D4_HY	85,20	8,94	5,86
D4_1R	86,75	9,02	4,22
D4_2R	86,99	8,67	4,34
D5_HY	80,75	8,92	10,33
D5_1R	82,82	10,32	6,86
D5_2R	82,15	11,20	6,64
D6_HY	67,21	13,24	19,55
D6_1R	73,19	12,62	14,18
D6_2R	73,33	12,99	13,69
D7_HY	52,86	18,21	28,94
D7_1R	59,03	19,94	21,03
D7_2R	59,51	20,53	19,96
DR_HY	63,84	6,70	29,46
DR_1R	67,91	12,14	19,95
DR_2R	68,23	12,06	19,72
DR_1E	4,06	4,47	91,48
DR_2E	6,76	5,50	87,74

Çizelge B.4 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi için kolon kromatografisinde elde edilen polar ve polar olmayan bileşenlerin miktarları.

Deney No	Polar olmayan, g	Polar, g	Toplam yağ , g	*Kayıp, g
M1_HY	0,9153	0,1013	1,0166	0,0019
M1_1R	0,9216	0,0790	1,0006	0,0054
M1_2R	0,9223	0,0792	1,0015	0,0003
M2_HY	0,8868	0,1359	1,0227	0,0026
M2_1R	0,9078	0,0855	0,9933	0,0140
M2_2R	0,8953	0,1053	1,0006	0,0034
M3_HY	0,7022	0,2883	0,9905	0,0164
M3_1E	0,3824	0,5388	0,9212	0,0857
M3_2E	0,3149	0,5969	0,9118	0,0902
M4_HY	0,5678	0,4213	0,9891	0,0192
M4_1E	0,3586	0,5651	0,9237	0,0826
M4_2E	0,2843	0,6559	0,9402	0,0681
M5_HY	0,5221	0,4739	0,9960	0,0117
M5_1E	0,3313	0,6127	0,9440	0,0584
M5_2E	0,4167	0,5359	0,9526	0,0520
MR_HY	0,6526	0,3626	1,0152	0,0002
MR_1R	0,7584	0,2436	1,0020	0,0010
MR_2R	0,6894	0,3071	0,9965	0,0096
MR_1E	0,5390	0,4225	0,9615	0,0425
MR_2E	0,4906	0,4858	0,9764	0,0306

*Çizelge B.1 deki analizde kullanılan numune miktarına göre kayıp

Çizelge B.5 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi kolon kromatografisi sonuçları.

Deney No	%TG_{KK}	%KG_{KK}	%SYA_{KK}
M1_HY	89,65	6,44	3,91
M1_1R	91,88	6,22	1,90
M1_2R	91,59	5,92	2,49
M2_HY	86,33	7,75	5,92
M2_1R	91,11	5,84	3,05
M2_2R	89,28	7,84	2,88
M3_HY	70,55	14,82	14,63
M3_1E	14,90	28,41	56,70
M3_2E	14,90	28,80	56,30
M4_HY	57,01	21,23	21,76
M4_1E	14,98	25,99	59,03
M4_2E	13,79	26,97	59,25
M5_HY	49,02	21,78	29,20
M5_1E	15,80	27,12	57,08
M5_2E	16,09	23,08	60,83
MR_HY	62,88	8,01	29,12
MR_1R	74,43	13,18	12,39
MR_2R	67,78	20,08	12,15
MR_1E	16,54	8,56	74,89
MR_2E	14,37	9,98	75,65

EK C: SIVI-SIVI FAZ DENGELERİ

Çizelge C.1 : ÇOY+SYA+%82 EtOH sisteminde toplam karışım, rafinat ve ekstrakt faz miktarları.

Deney no	Yağ, g	%82EtOH, g	Toplam karışım, g	Rafinat faz, g	Ekstrakt faz, g	Kayıp, g
D1_1	17,7479	33,8277	51,5756	16,1976	32,0635	3,3145
D1_2	17,7447	33,8674	51,6121	16,1033	32,4349	3,0739
D2_1	8,8068	16,8388	25,6456	8,2062	15,8881	1,5513
D2_2	8,6434	16,8945	25,5379	7,7714	15,6016	2,1649
D3_1	17,7188	33,9259	51,6447	16,3931	32,2608	2,9908
D3_2	17,7093	33,9651	51,6744	16,6063	32,4193	2,6488
D4_1	17,5698	34,0002	51,5700	16,3897	32,4464	2,7339
D4_2	17,4574	33,6500	51,1074	16,0994	31,9237	3,0843
D5_1	12,2361	25,3257	37,5618	10,7849	24,4677	2,3092
D5_2	12,7522	25,4210	38,1732	11,4396	24,3176	2,4160
D6_1	17,2241	33,8523	51,0764	15,6091	33,0810	2,3863
D6_2	17,1202	33,7233	50,8435	15,6568	32,9117	2,2750
D7_1	17,5665	33,9210	51,4875	15,6721	32,2654	3,5500
D7_2	17,4553	34,0016	51,4569	15,6745	33,2157	2,5667
DR_1	50,3226	33,4483	16,8743	15,6152	32,0106	2,6968
DR_2	50,5335	33,5241	17,0094	16,1318	31,8279	2,5738

Çizelge C.2 : ÇOY+SYA+MeOH sisteminde toplam karışım, rafinat ve ekstrakt faz miktarları.

Deney no	Yağ, g	EtOH, g	Toplam karışım, g	Rafinat faz, g	Ekstrakt faz, g	Kayıp, g
M1_1	17,0352	31,4002	48,4354	15,4177	29,9224	3,10
M1_2	17,3785	31,3774	48,7559	15,5162	29,9803	3,26
M2_1	17,7240	31,6708	49,3948	15,9695	28,4991	4,93
M2_2	17,8795	31,7401	49,6196	16,0828	30,7722	2,76
M3_1	17,4446	31,4206	48,8652	14,7194	31,6924	2,45
M3_2	17,3423	31,4429	48,7852	14,6068	31,5246	2,65
M4_1	17,6331	31,4772	49,1103	13,4862	33,0432	2,58
M4_2	17,2678	31,4423	48,7101	13,1437	32,9638	2,60
M5_1	17,2685	31,5373	48,8058	12,2503	33,7475	2,81
M5_2	17,3679	31,5957	48,9636	12,4605	34,4001	2,10
MR_1	16,9971	31,2243	48,2214	13,1106	32,1721	2,94
MR_2	17,1514	31,214	48,3654	13,3993	32,4926	2,47

Çizelge C.3 : ÇOY+SYA+%82EtOH sisteminde rafinat ve ekstrakt fazların çözücü içerikleri.

Deney no	Rafinat fazı		Ekstrakt fazı	
	Çözücü, g	Rafinat miktarı, g	Çözücü, g	Ekstrakt miktarı, g
D1_1	0,7192	15,4784	31,8364	0,2271
D1_2	0,6324	15,4709	32,1961	0,2388
D2_1	0,4102	7,7960	15,6756	0,2125
D2_2	0,3084	7,4630	15,4671	0,1345
D3_1	0,9796	15,4135	31,7700	0,4908
D3_2	0,6004	16,0059	31,9282	0,4911
D4_1	0,9165	15,4732	31,9136	0,5328
D4_2	0,9161	15,1833	31,3948	0,5289
D5_1	0,7109	10,0740	23,8943	0,5734
D5_2	0,8462	10,5934	23,7405	0,5771
D6_1	1,5301	14,0790	31,4682	1,6128
D6_2	1,5290	14,1278	31,3255	1,5862
D7_1	2,1886	13,4835	29,7689	2,4965
D7_2	2,2304	13,4441	30,6514	2,5643
DR_1	1,9429	13,6723	29,9131	2,0975
DR_2	2,5976	13,5342	29,6975	2,1304

Çizelge C.4 : ÇOY+SYA+MeOH sisteminde rafinat ve ekstrakt fazların çözücü içerikleri.

Deney no	Rafinat fazı		Ekstrakt fazı	
	Çözücü, g	Rafinat miktarı, g	Çözücü, g	Ekstrakt miktarı, g
M1_1	0,9499	14,4678	29,1983	0,7241
M1_2	0,9712	14,5450	29,2283	0,7520
M2_1	0,9989	14,9706	27,4487	1,0504
M2_2	1,1147	14,9681	29,4856	1,2866
M3_1	1,5535	13,1659	28,8569	2,8355
M3_2	1,5236	13,0832	28,7196	2,8050
M4_1	1,7723	11,7139	28,4195	4,6237
M4_2	1,7157	11,4280	28,4105	4,5533
M5_1	1,8956	103,547	28,0857	5,6618
M5_2	1,8970	10,5635	28,6288	5,7713
MR_1	1,8983	11,2123	27,8891	4,2830
MR_2	1,7667	11,6326	28,1065	4,3861

Çizelge C.5 : ÇOY+SYA+%82EtOH sıvı-sıvı denge verileri.

D deney No	Toplam karışım, % ağı.			Rafinat faz, % ağı.			Ekstrakt faz, % ağı.		
	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA
D1_1	33,13	65,59	1,28	92,95	4,44	2,61	0,20	99,29	0,51
D1_2	34,38	65,62	1,28	93,49	3,93	2,58	0,24	99,26	0,50
D2_1	32,71	65,66	1,63	92,31	5,00	2,89	0,88	98,66	0,46
D2_2	32,24	66,15	1,61	93,22	3,97	2,96	0,45	99,14	0,41
D3_1	32,13	65,69	2,18	90,02	5,98	4,00	0,46	98,48	1,06
D3_2	32,09	65,73	2,18	92,39	3,62	4,00	0,47	98,49	1,04
D4_1	31,69	65,93	2,38	90,14	5,59	4,26	0,49	98,36	1,16
D4_2	31,77	65,84	2,39	89,96	5,69	4,35	0,48	98,34	1,18
D5_1	28,94	67,42	3,64	86,85	6,59	6,56	0,53	97,66	1,81
D5_2	29,68	66,59	3,73	85,59	7,40	7,02	0,56	97,63	1,81
D6_1	26,55	66,28	7,17	76,75	9,80	13,45	1,01	95,12	3,87
D6_2	26,51	66,33	7,16	76,85	9,77	13,39	1,07	95,18	3,75
D7_1	23,55	65,88	10,56	66,36	13,96	19,67	1,85	92,26	5,89
D7_2	23,42	66,08	10,50	66,20	14,23	19,57	1,91	92,28	5,81
DR_1	23,15	66,47	10,38	69,08	12,44	18,48	0,31	93,45	6,24
DR_2	23,24	66,34	10,42	65,92	16,10	17,98	0,36	93,31	6,33

Çizelge C.6 : ÇOY+SYA+MeOH sıvı-sıvı denge verileri.

D deney No	Toplam karışım, % ağı.			Rafinat faz, % ağı.			Ekstrakt faz, % ağı.		
	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA	NY	Çözücü	SYA
M1_1	33,79	64,83	1,38	92,33	6,16	1,50	1,23	97,58	1,19
M1_2	34,25	64,36	1,40	92,05	6,26	1,70	1,28	97,49	1,22
M2_1	35,88	64,12	2,57	91,04	6,26	2,70	1,32	96,31	2,36
M2_2	36,03	63,97	2,58	90,32	6,93	2,74	1,53	95,82	2,65
M3_1	29,78	64,30	5,92	83,02	10,55	6,43	3,45	91,05	5,50
M3_2	29,66	64,45	5,89	83,05	10,43	6,52	3,49	91,10	5,40
M4_1	26,89	64,09	9,02	76,69	13,14	10,17	5,49	86,01	8,50
M4_2	26,55	64,55	8,90	76,88	13,05	10,06	5,54	86,19	8,27
M5_1	24,18	64,62	11,21	72,08	15,47	12,44	6,60	83,22	10,18
M5_2	24,24	64,53	11,23	72,19	15,22	12,59	6,47	83,22	10,30
MR_1	25,12	64,75	11,13	74,34	14,48	11,18	2,96	86,69	10,35
MR_2	24,27	64,54	11,20	75,51	13,19	11,30	3,19	86,50	10,31

Çizelge C.7 : ÇOY+SYA+%82EtOH ve ÜÇY+SYA+%82EtOH [6] sistemi RF ve EF'daki SYA içerikleri.

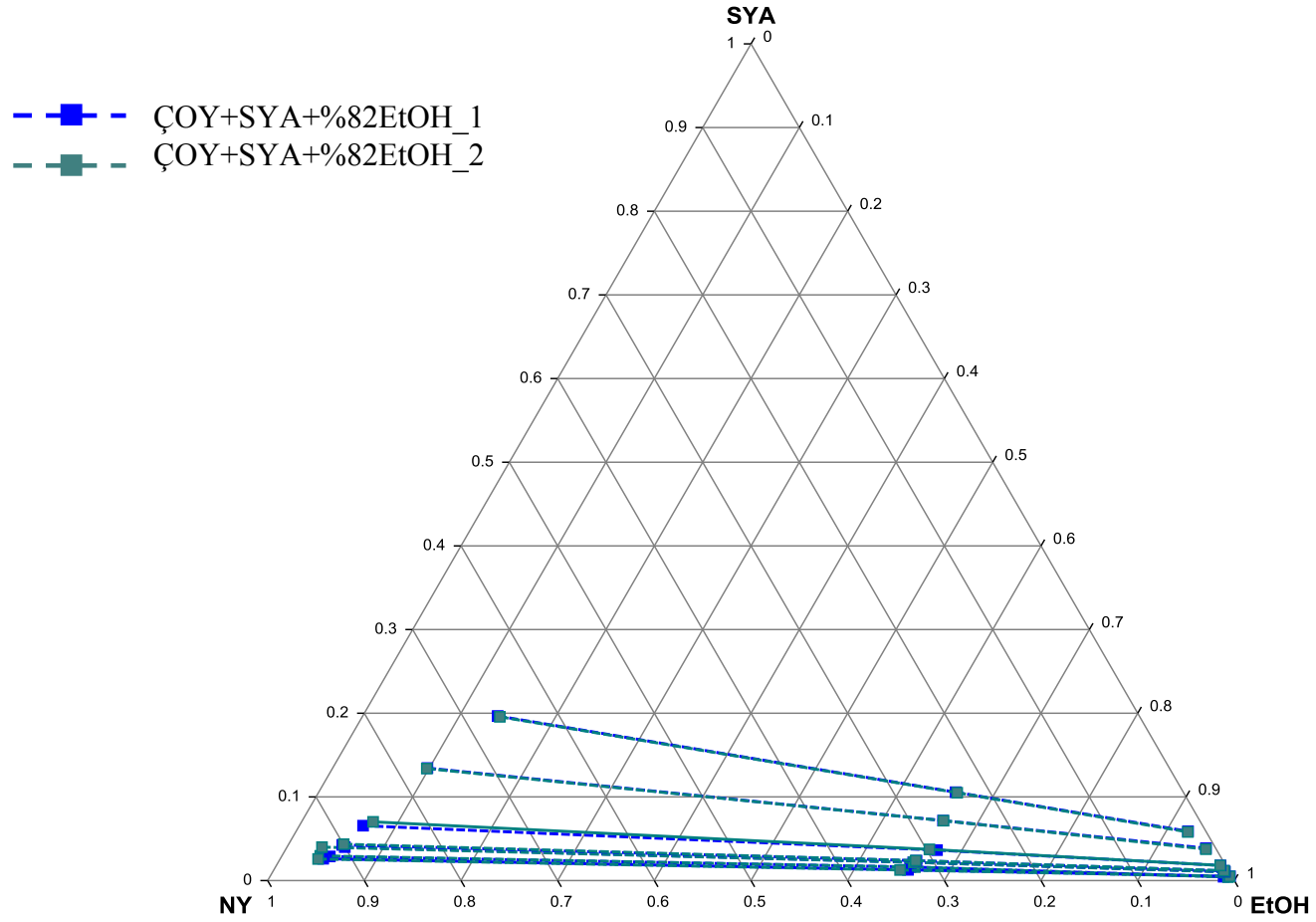
Deney No	EF'daki SYA, % ağı	RF'daki SYA, % ağı	Deney No	EF'daki SYA, % ağı	RF'daki SYA, % ağı
D1	0,51	2,60	ÜÇY1	0,00	0,00
D2	0,44	2,93	ÜÇY2	0,50	0,90
D3	1,05	4,00	ÜÇY3	1,00	1,60
D4	1,17	4,31	ÜÇY4	1,60	2,80
D5	1,81	6,79	ÜÇY5	2,30	4,10
D6	3,81	13,42	ÜÇY6	3,80	6,80
D7	5,85	19,62	ÜÇY7	6,10	13,30
DR	6,29	18,23	ÜÇY8	14,90	25,80

Çizelge C.8 : ÇOY+SYA+MeOH ve MY+SYA+MeOH [7] sistemi RF ve EF'daki SYA içerikleri.

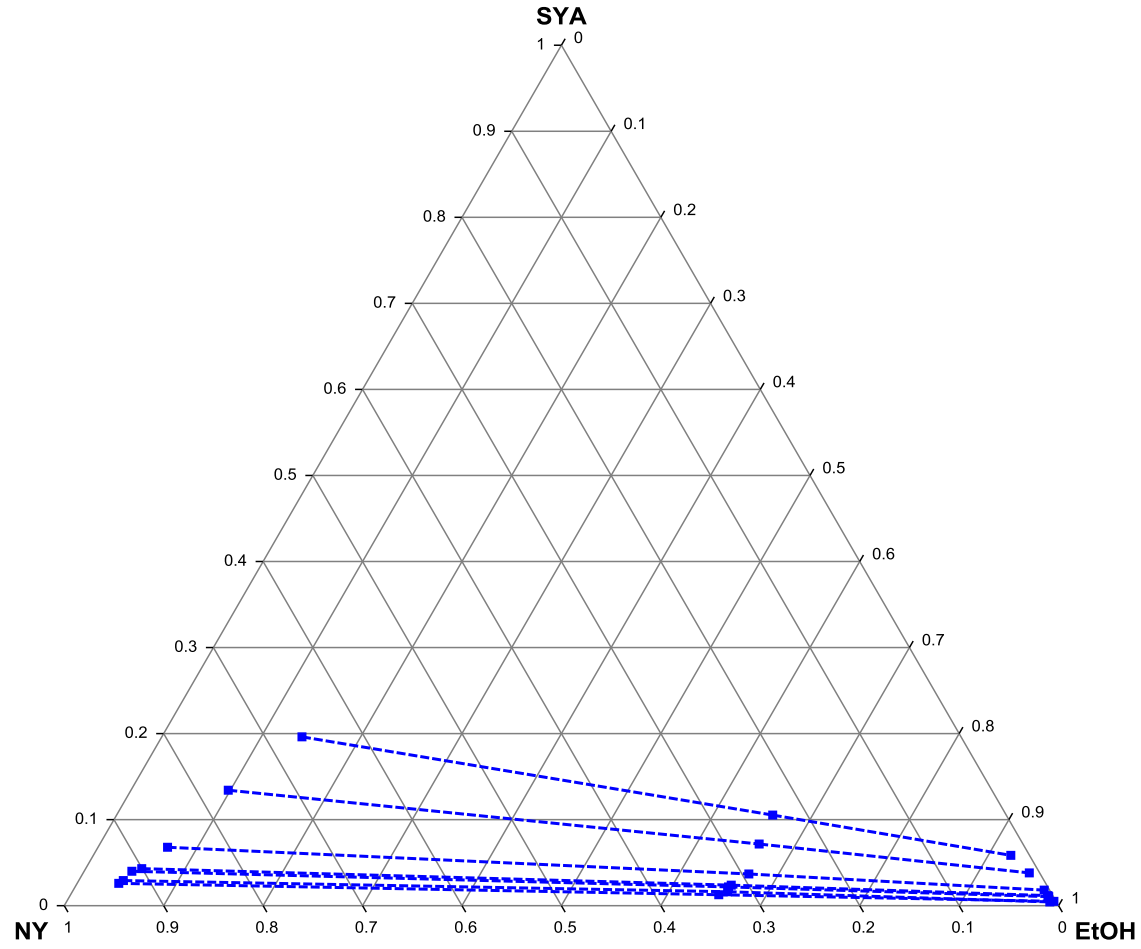
Deney No	EF'daki SYA, % ağı	RF'daki SYA, % ağı	Deney No	EF'daki SYA, % ağı	RF'daki SYA, % ağı
M1	1,21	1,60	MY1	0,00	0,00
M2	2,51	2,72	MY2	3,49	3,59
M3	5,45	6,48	MY3	6,20	6,60
M4	8,39	10,12	MY4	9,62	9,78
M5	10,24	12,52	MY5	13,60	12,85
MR	10,33	11,24			

Çizelge C.9 : %82EtOH ve MeOH deneyleri için ekstrakt ve rafinattaki SYA içerikleri.

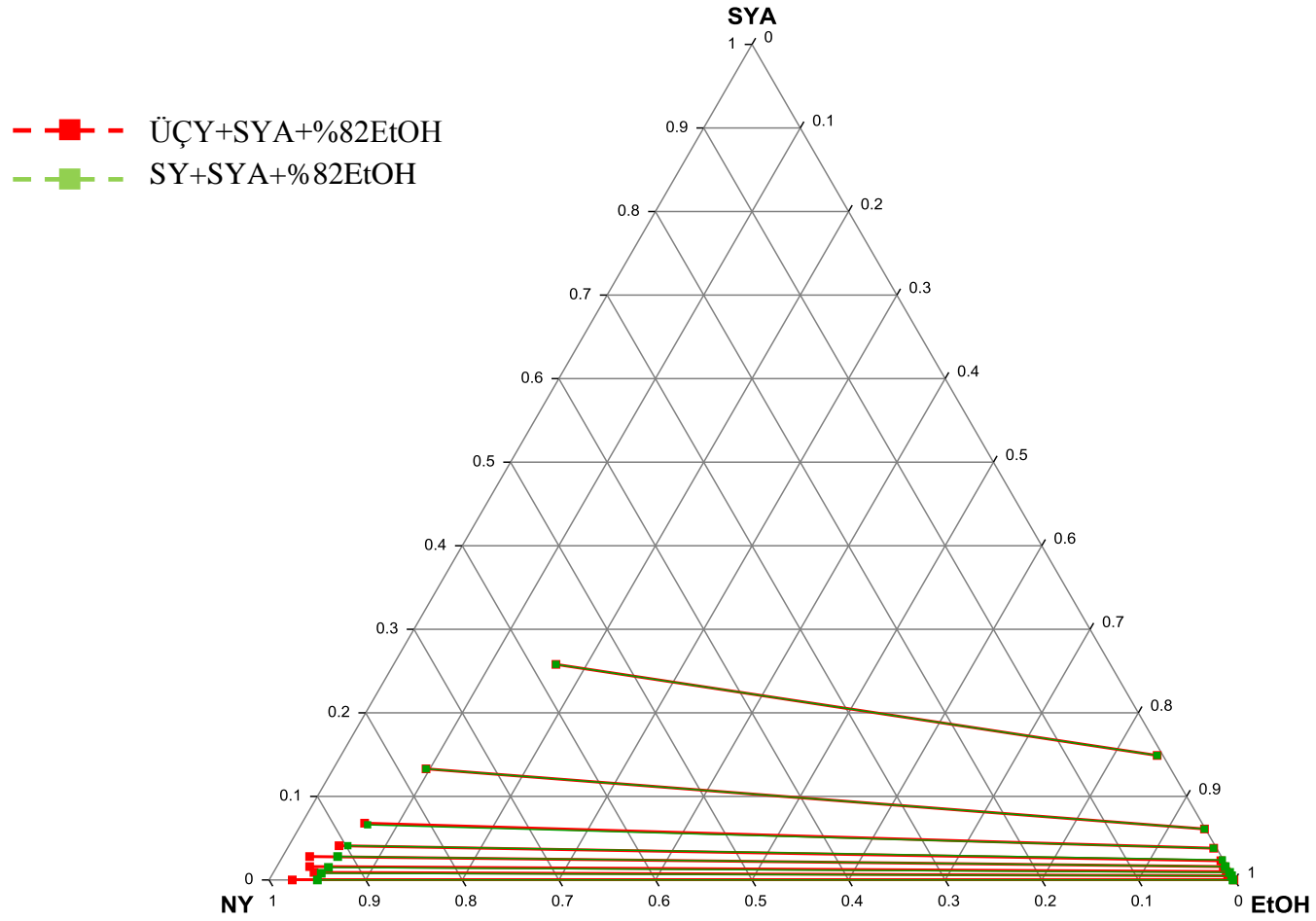
Deney No	Ekstrakttaki %SYA	Rafinattaki %SYA	Deney No	Ekstrakttaki %SYA	Rafinattaki %SYA
D1	69,66	2,71	M1	48,98	1,71
D2	39,55	3,06	M2	63,74	2,91
D3	69,31	4,20	M3	61,10	7,23
D4	70,69	4,56	M4	60,32	11,64
D5	76,86	7,30	M5	61,04	14,78
D6	78,56	14,87	MR	77,06	13,04
D7	75,68	22,84			
DR	94,94	21,26			



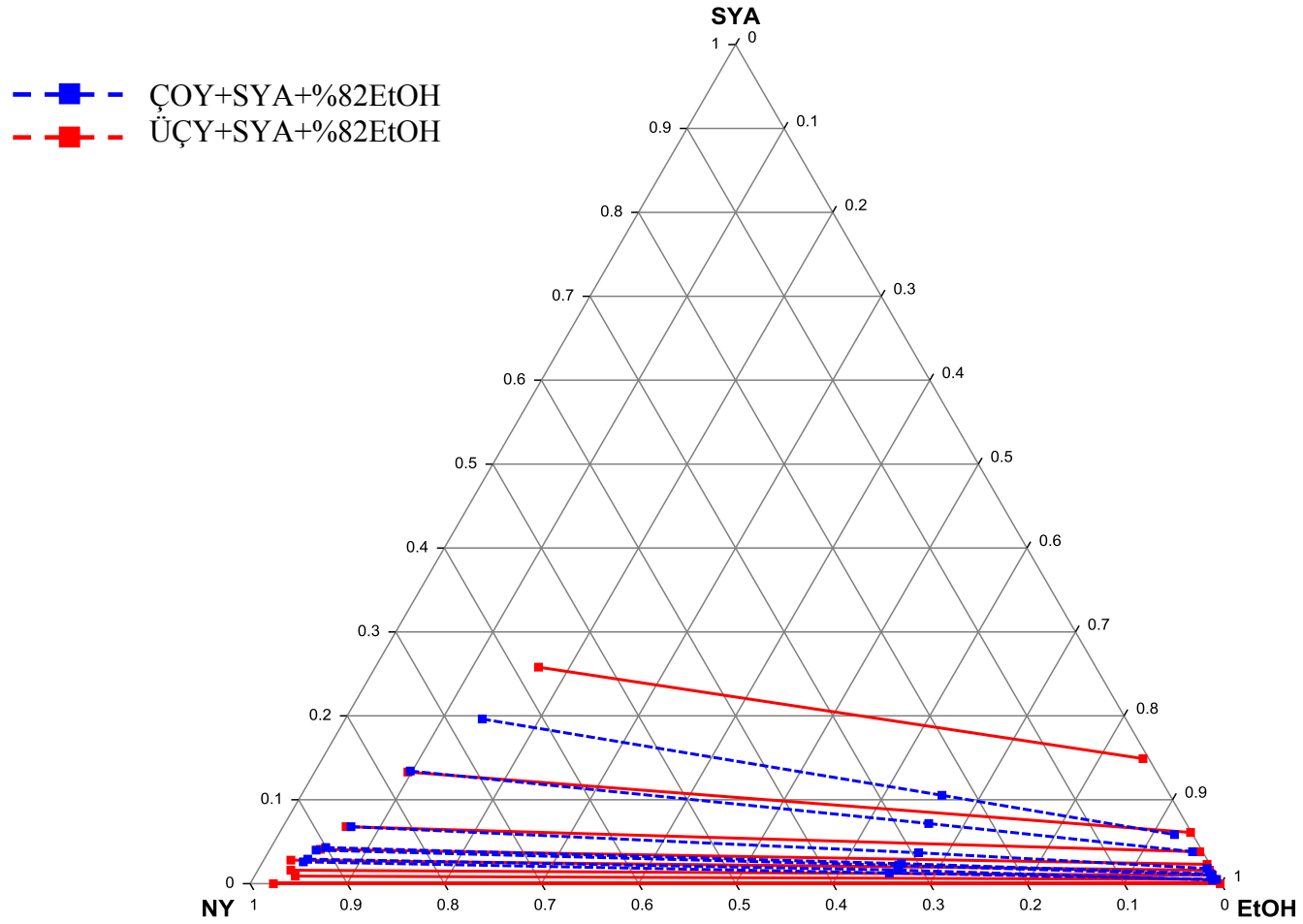
Şekil C.1 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi paralel deney üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).



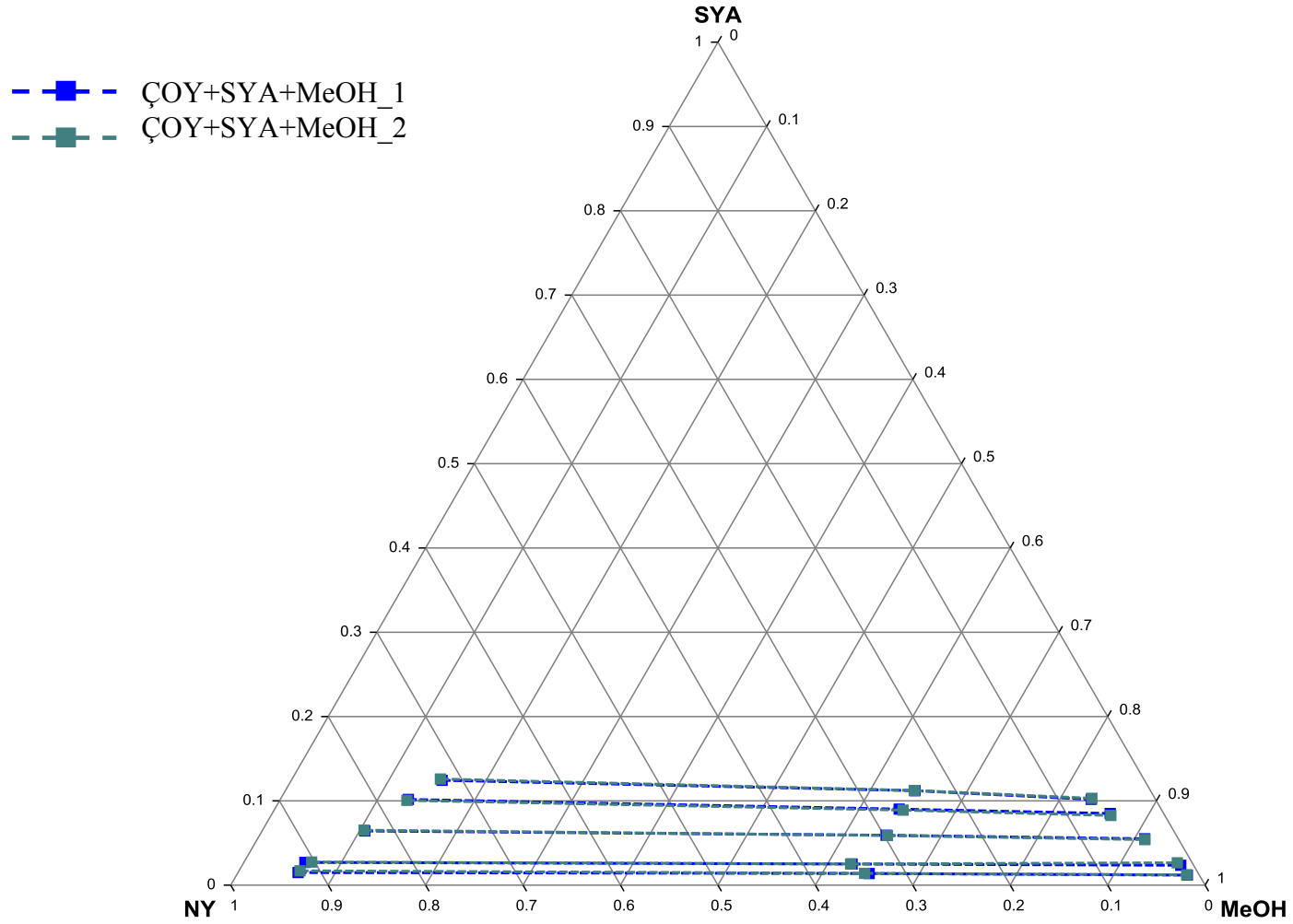
Şekil C.2 : ÇOY+SYA+%82EtOH sistemi ortalama değer üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).



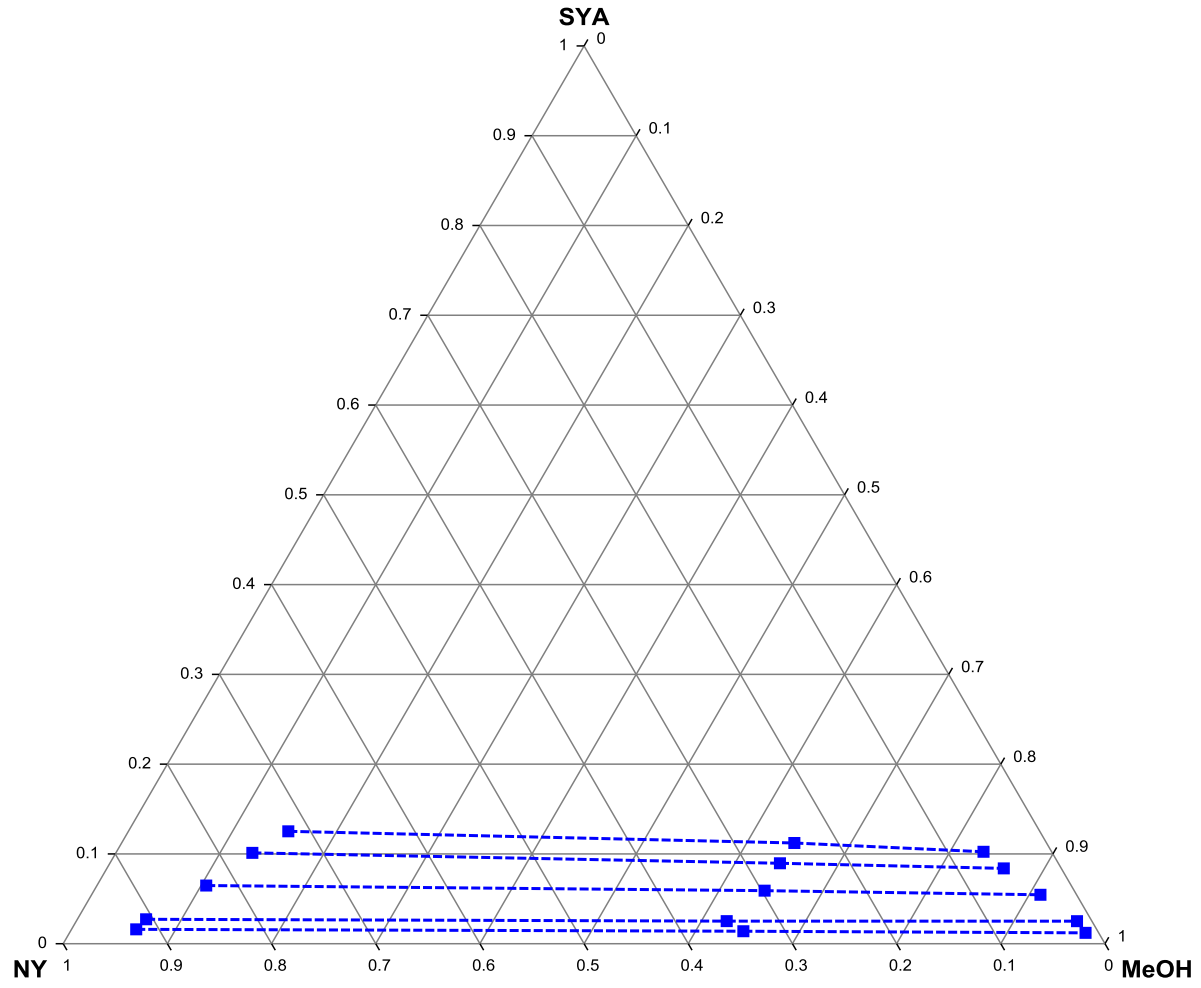
Şekil C.3 : ÜÇY+SYA+%82EtOH ile SY+SYA+%82EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).



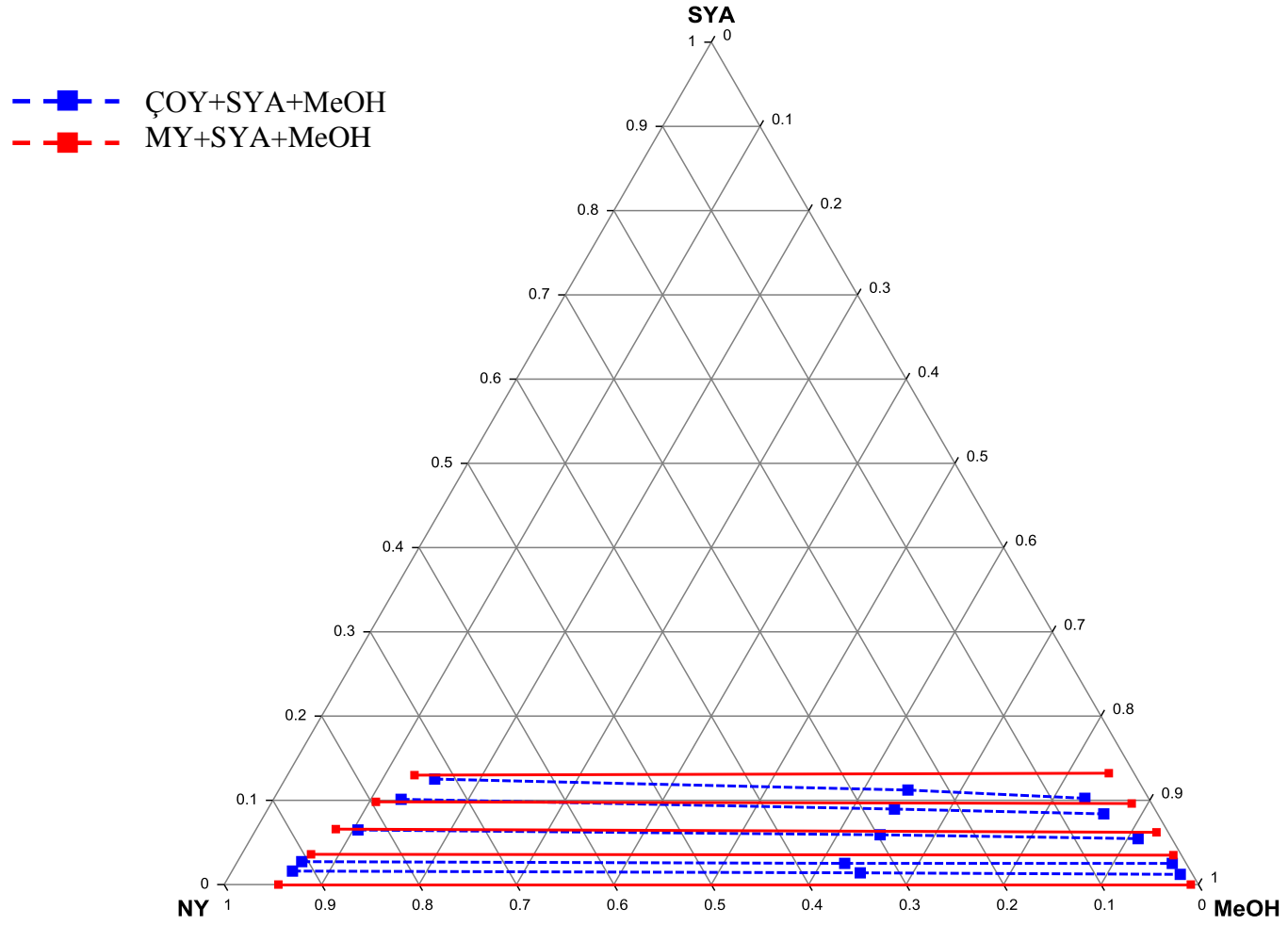
Şekil C.4 : ÇOY+SYA+%82EtOH ile ÜÇY+SYA+%82EtOH [6] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (25°C).



Şekil C.5 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi paralel deney üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).



Şekil C.6 : ÇOY+SYA+MeOH sistemi ortalama değer üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).



Şekil C.7: ÇOY+SYA+MeOH ile MY+SYA+MeOH [7] sistemi karşılaştırmalı üçgen sıvı-sıvı faz denge diyagramı (30°C).

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Burcu Sözer

Doğum Yeri ve Tarihi: Şişli- 06.04.1987

Adres: Uçaksavar Sitesi Begonya Apt. 4/16 Etiler/İST.

E-Posta: burcusozer87@gmail.com

Lisans: İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü