T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KATKILARIN KULLANIMI İLE DOĞAL SABUN ÜRETİMİNDE ETKİN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Nazende KADER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nil ACARALI

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KATKILARIN KULLANIMI İLE DOĞAL SABUN ÜRETİMİNDE ETKİN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Nazende KADER tarafından hazırlanan tez çalışması 13.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nil ACARALI, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ, Üye

İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Nil ACARALI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Farklı Katkıların Kullanımı ile Doğal Sabun Üretiminde Etkin Parametrelerin Belirlenmesi ve Optimizasyonu” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Nazende KADER

İmza

Anneme, Babama, Ablama ve Kardeşime

Arkadaşlarıma

ve

Tüm Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda yönlendirme ve desteğini almaktan çekinmediğim, motivasyon ve enerji kaynağım değerli danışman hocam Doç. Dr. Nil ACARALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda analizlerin gerçekleştirilmesini sağlayan YTÜ Merkez Laboratuvarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen, başarılarımın görünmeyen perdesinde yer alan, yoğun çalışmalarım sırasında sonsuz sabır gösteren, sevgisiyle ve sağladıkları manevi güçle huzur veren canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu seviyeye gelmemi sağlayan hocalarıma, beni her daim destekleyip motive eden, aldığım her karara saygı duyup yaptığım tüm çalışmalara sonsuz güvenen can arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Nazende KADER

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR iv
SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 5
2 SABUN 7
2.1 Sabunun Tanımı 7
2.2 Sabunun Yapısı ve Oluşumu 10
2.3 Sabunun Hammaddeleri 13
2.4 Sabun Çeşitleri 18
2.5 Sabun Üretimi 21
2.6 Sabun Sektöründe Üretim Metodları 22
3 KATKI MADDELERİ/PARAMETRELER 25
3.1 Nar 25
3.2 Nar Çekirdeği 31
3.3 Nar Çekirdeği Yağı 34
3.4 Meyan Kökü 35
3.5 Meyan Kökü Yağı 40
4 DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON 43
4.1 Deneysel Tasarım 44
4.2 Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM) 48
4.3 Regresyon Analizi 50
4.4 Varyans Analizi 51
4.5 Optimizasyon 52
5 LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR 54
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 60

6.1 Malzemeler 60
6.2 Cihazlar 60
6.3 Metod 63
6.3.3 Köpük Yüksekliği Tayini 71
6.3.4 Diğer Yöntemler 72
6.4 Karakterizasyon 72
6.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 72
6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 75
6.6 Renk Ölçüm Cihazı 77
7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA **81**
7.1 Design Expert Sonuçları 83
7.2 FT-IR Analiz Sonuçları 102
7.3 SEM Analiz Sonuçları 108
7.4 Renk Ölçümü Analiz Sonuçları 117
7.5 Fiziksel Test Sonuçları 121
7.5.1 Çözünme Tayini 121
7.5.2 Nem İçeriği Tayini 121
7.5.3 Alkolde Çözünmeyen Madde Tayini 123
7.5.4 Sertlik Tayini 124
8 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER **125**
KAYNAKÇA **127**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **150**

SİMGE LİSTESİ

>	Büyüktür
°F	Fahrenheit Derece
<	Küçüktür
ΔE	Renk Farkı
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde
w/w	weigt/weight

KISALTMA LİSTESİ

µm	Mikrometre
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ANOVA	Analysis of Variance / Varyans Analizi
AV	Acid Value / Asit Değeri
BBD	Box-Behnken Tasarımı
CE	Conformité Européenné / Avrupaya Uyum
CI	Confidence Interval / Güven Aralığı
CIE	The International Commission on Illumination / Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
cm	Santimetre
dk	Dakika
DNA	Deoksiriboz Nükleik Asit
DSW	Date Syrup Waste / Hurma Şrubu Atığı
EDX	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
FDA	Gıda ve İlaç Dairesi
FFA	Free Fatty Acids / Serbest Yağ Asitleri
FR	Alternatif Yangın Geciktirici
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	Gram
G. Echinata	Glycyrrhiza Echinata
G. glabra	Glycyrrhiza Glabra
Hz	Hertz
kcal	Kilokalori
keV	Kilo Electron Volt

kg	Kilogram
L	Litre
M.Ö.	Milattan Önce
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Ort.	Ortalama
P.G. L.	Punica Granatum Lythraceae
pH	Pondus Hidrogenyum
PRESS	Predicted Residual Sum of Squares/Tahmini Artık Kareler Toplamı
R	Regresyonda Korelasyon Katsayısı
R^2	Regresyonda Determinasyon Katsayısı
Ref.	Referans
rpm	Revolutions per Minute / 1 dakika içerisinde gerçekleştirilen dönüş
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Std.	Standart
SV	Saponification Value / Köpük Değeri
T. emetica	Trichilia Emetica
TAA	Total Antioxidant Activities / Toplam Antioksidan Aktiviteleri
TPC	Total Phenolic Content / Toplam Fenolik İçeriği
V	Volt
VIF	Variance Inflation Factors / Varyans Inflasyon Faktörleri
W	Ağırlık
W	Watt
YYM	Yanıt Yüzey Metodolojisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Sabun oluşum mekanizması **1**
Şekil 1.2 Sabunlaşmadaki hidrokarbon uçların zikzak formülü **2**
Şekil 2.1 Sabunlaşma reaksiyonu **11**
Şekil 2.2 Gliserin ve sabun oluşum reaksiyonu **12**
Şekil 2.3 Yağ asidinin genel formülü **14**
Şekil 2.4 Doymuş yağ asidi zincirinin C atomları **14**
Şekil 2.5 Doymamış yağ asidi zincirinin C atomları **14**
Şekil 2.6 Yağ oluşumu **14**
Şekil 2.7 Gliserin tristearat **16**
Şekil 2.8 Oleik asit **16**
Şekil 3.1 Nar meyvesi **27**
Şekil 3.2 Nar çekirdekleri **28**
Şekil 3.3 Türkiye'de 2008 ve öncesi yıllara göre nar üretimi **31**
Şekil 3.4 Nar çekirdeğinin endüstriyel boyutta kurutulma aşamaları **33**
Şekil 3.5 Meyan kökü bitkisinin çiçek ve kökleri **46**
Şekil 3.6 Meyan kökü bitkisi **46**
Şekil 3.7 Meyan kökünde bulunan Glisirrizik asitin kimyasal yapısı **38**
Şekil 3.8 Meyan kökü içeriğindeki liquiritin bileşenine ait kimyasal yapı **39**
Şekil 3.9 Meyan kökünün yapısındaki bileşene ait kimyasal yapı **39**
Şekil 4.1 Sistem veya prosesin genel modeli **43**
Şekil 4.2 Bilimsel çalışmalarda istatistiksel girdi düzeyi **47**
Şekil 4.3 Yanıt yüzey metodolojisi deney tasarımı **49**
Şekil 4.4 Box-Behnken tasarımının kübik şekli **49**
Şekil 6.1 Termometre **61**
Şekil 6.2 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı **62**
Şekil 6.3 Sabuna eklenen doğal katkı maddeleri **65**
Şekil 6.4 Deney hazırlık aşaması **66**
Şekil 6.5 Akışkan kıvamlı sabun bazı **67**
Şekil 6.6 Kurumaya bırakılan sabun numuneleri **67**
Şekil 6.7 Üretilen sabun numuneleri (referans, 1-14) **68**
Şekil 6.8 Üretilen sabun numuneleri (15-29) **69**
Şekil 6.9 FT-IR kızılötesi spektroskopisi genel gösterimi **73**

Şekil 6.10 Klasik FT-IR şematik diyagramı **74**
Şekil 6.11 SEM genel gösterimi **76**
Şekil 6.12 Klasik SEM cihazının temel yapısı **76**
Şekil 6.13 Renk ölçüm cihazı **78**
Şekil 7.1 Köpük yüksekliği analizi sonuçları (referans, 1-15) **81**
Şekil 7.2 Köpük yüksekliği analizi sonuçları (16-29) **82**
Şekil 7.3 Tahmini ve gerçek köpük yüksekliği arasındaki ilişki grafiği **92**
Şekil 7.4 Tahmini ve gerçek pH miktarı arasındaki ilişki grafiği **92**
Şekil 7.5 R_1 için diagnostik grafiği **93**
Şekil 7.6 R_2 için diagnostik grafiği **93**
Şekil 7.7 R_1 açısından tek faktörlü model grafiği **96**
Şekil 7.8 R_2 açısından tek faktörlü model grafiği **96**
Şekil 7.9 Tek faktörlü model grafiği özet şablonu **97**
Şekil 7.10 a) R_1 cevap değişkeni için pertürbasyon grafiği **98**
Şekil 7.11 Köpük yüksekliği cevap değişkeni açısından Design Expert 3 boyutlu grafikler **99**
Şekil 7.12 pH miktarı cevap değişkeni açısından Design Expert 3 boyutlu grafikler **100**
Şekil 7.13 Arzu edilen çözümün rampa görünümü **101**
Şekil 7.14 Çoklu yanıt optimizasyonunun çözümü arzu edilirlik çubuk grafiği **102**
Şekil 7.15 FT-IR cihazı **103**
Şekil 7.16 Nar çekirdeğine ait FT-IR analiz sonucu **103**
Şekil 7.17 Meyan köküne ait FT-IR analiz sonucu **104**
Şekil 7.18 Referans sabun numunesine ait FT-IR analiz sonuçları **105**
Şekil 7.19 Optimum sabun numunesine ait FT-IR analiz sonuçları **105**
Şekil 7.20 Sabun numuneleri FT-IR analiz sonuçları a) 17 numaralı deney seti b) 5 numaralı deney seti c) 3 numaralı deney seti d) 4 numaralı deney seti **107**
Şekil 7.21 Sabun numuneleri FT-IR analiz sonuçları e) 1 numaralı deney seti f) 15 numaralı deney seti g) 6 numaralı deney seti h) 27 numaralı deney seti **107**
Şekil 7.22 Altın kaplama **108**
Şekil 7.23 SEM cihazı **108**
Şekil 7.24 Nar çekirdeği numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme **110**

Şekil 7.25 Meyan kökü numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme..... **111**

Şekil 7.26 Referans sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme..... **112**

Şekil 7.27 Optimum sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme..... **113**

Şekil 7.28 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 1 numaralı deney setinde 1.000x büyütme b) 1 numaralı deney setinde 2.500x büyütme c) 15 numaralı deney setinde 1.000x büyütme d) 15 numaralı deney setinde 2.500x büyütme..... **115**

Şekil 7.29 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri e) 6 numaralı deney setinde 1.000x büyütme f) 6 numaralı deney setinde 2.500x büyütme g) 27 numaralı deney setinde 1.000x büyütme h) 27 numaralı deney setinde 2.500x büyütme..... **116**

Şekil 7.30 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri j) 17 numaralı deney setinde 1.000x büyütme k) 17 numaralı deney setinde 2.500x büyütme l) 5 numaralı deney setinde 1.000x büyütme m) 5 numaralı deney setinde 2.500x büyütme..... **116**

Şekil 7.31 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri n) 3 numaralı deney setinde 1.000x büyütme o) 3 numaralı deney setinde 2.500x büyütme p) 4 numaralı deney setinde 1.000x büyütme r) 4 numaralı deney setinde 2.500x büyütme..... **117**

Şekil 7.32 Nemi alınan referans ve optimum numuneler..... **122**

Şekil 7.33 Alkolde çözünerek sabit ağırlığa kurutulmuş sabun numuneleri..... **123**

Şekil 7.34 Referans ve optimum numune sertlik analizi..... **124**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 3 seviye 3 parametreli Box-Behnken tasarım tablosu **50**
Tablo 6.1 Design Expert 3 seviye 4 faktörden oluşan deney seti **64**
Tablo 6.2 Seviye %'likleri **70**
Tablo 6.3 Parametre miktarları **70**
Tablo 6.4 Renk farkı, klinik renk eşleşmesi tolerans değerleri **79**
Tablo 7.1 Üretilen doğal sabun formülasyonları **83**
Tablo 7.2 Katkı maddeleri % miktarları **84**
Tablo 7.3 Design Expert cevap değişken değerleri **85**
Tablo 7.4 Köpük yüksekliği varyans analiz sonuçları **86**
Tablo 7.5 pH değeri için varyans analiz sonuçları **87**
Tablo 7.6 Köpük yüksekliği (R_1) model istatistik verileri **88**
Tablo 7.7 pH tayini (R_2) model istatistik verileri **88**
Tablo 7.8 Köpük yüksekliği cevap yöntemine ait katsayı tahmini **90**
Tablo 7.9 pH miktarı cevap yöntemine ait katsayı tahmini **91**
Tablo 7.10 R_1 için Kuadratik model denklemi değişken ve katsayıları **94**
Tablo 7.11 R_2 için Kuadratik model denklemi değişken ve katsayıları **95**
Tablo 7.12 Referans ve Optimum sabun numunelerinde organik fonksiyonel gruplar **106**
Tablo 7.13 Referans ve optimum numune için renk ölçüm analizi sonuçları **117**
Tablo 7.14 1, 3, 4, 5 numaralı deney setleri için renk ölçüm analizi sonuçları **118**
Tablo 7.15 6, 15, 17, 27 numaralı deney setleri için renk ölçüm analizi sonuçları **119**
Tablo 7.16 Nem tayini analiz sonuçları **120**
Tablo 7.17 Etanolde çözünmeyen madde miktarı analiz sonuçları **124**

ÖZET

Farklı Katkıların Kullanımı ile Doğal Sabun Üretiminde Etkin Parametrelerin Belirlenmesi ve Optimizasyonu

Nazende KADER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nil ACARALI

Bu çalışmanın amacı, farklı katkıların kullanımıyla doğal sabun üretiminde en etkili parametreleri belirlemek ve sabun üretim sürecini en üst düzeye çıkararak optimizasyon gerçekleştirmektir. pH ve köpük yüksekliği değerleri, sabunların en önemli kalite karakteristiklerinden olup yanıt değişkeni olarak belirlenmiş ve her iki kriterin eş zamanlı optimize edilmeleri amaçlanmıştır. Nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı miktarı (%0-2, w/w) gibi değişkenler ise kontrol edilebilir girdi değişkenleri olarak soğuk proses sabun üretimi için gerçekleştirilecek deneylerin parametrelerini oluşturmuştur. Seçilen parametreler kullanılarak sabunun kalite karakteristiğinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Sabun üretimi için seçilmiş olan dört ayrı parametrede bağımsız değişkenlerin etkileşimlerini ve istenilen kalite özelliklerinin optimizasyonunu değerlendirmek için bir deneme tasarımı geliştirilerek uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar, bir optimizasyon programı olan Design Expert (Stat-Ease 360-V 13.0.5) ile hazırlanarak 3 seviye 4 faktörden oluşan 29 deney seti temelinde gerçekleştirilmiştir. Her parametreye karşılık gelen deneme tasarımının -1, 0, 1 olarak sağladığı sonuçlar farklı seviye aralıklarını oluşturmaktadır.

Programın seviye çıktılarına göre üretilen farklı kompozisyonlardaki sabun numunelerine pH ve köpük yüksekliği analizleri uygulanmıştır. İlgili değerler Design Expert paket programına işlenerek optimize edilmiştir. Nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının %1 oranlarda eklendiği 19 numaralı deney seti optimum sabunu numunesi olarak belirlenmiştir. Optimum sabun ve referans sabun numunelerine kalite karakteristiğindeki değişimi ölçmeye yönelik Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), renk ölçümü, çözünme tayini, nem içeriğinin belirlenmesi, alkolde çözünmeyen madde tayini, sertlik gibi analizler uygulanmıştır. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda prosese ilave edilen yağ formundaki doğal katkıların renk, pH açısından referans numuneye denk ancak dayanıklılık, sertlik, nem, köpük yüksekliği gibi özellikler açısından referans numuneden daha etkili sabunlar üretilmesini sağladığı ve sabun kalitesini iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Design Expert, nar çekirdeği yağı, meyan kökü yağı, doğal sabun

ABSTRACT

Determination and Optimization of Effective Parameters for Natural Soap Production by Using Different Additives

Nazende KADER

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nil ACARALI

The aim of this study is to determine the most effective parameters in natural soap production with the use of different additives and to optimize the soap production process by maximizing it. pH and foam height values are the most important quality characteristics of soaps and were determined as response variables and it was aimed to optimize both criteria simultaneously. Variables such as pomegranate seed, pomegranate seed oil, licorice and the amount of licorice oil (0-2%, w/w) constituted the parameters of the experiments to be carried out for cold process soap production as controllable input variables. Using the selected parameters, changes in the quality characteristics of the soap were examined. A trial design was developed and applied to evaluate the interactions of independent variables and the optimization of the desired quality characteristics in four separate parameters selected for soap production. Experimental studies were prepared with Design Expert (Stat-Ease 360-V 13.0.5), an optimization program, and were carried out on the basis of 29 experimental sets consisting of 3 levels and 4 factors. The results provided by the trial design corresponding to each parameter as -1, 0, 1 constitute different level ranges. pH and foam height analyze were applied to soap samples of different compositions produced according to the level outputs of the program. The relevant values were optimized by processing into the Design Expert package

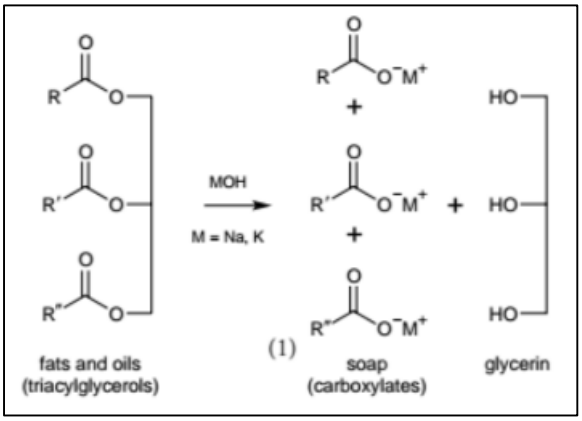
program. Experiment set number 19, in which pomegranate seed oil and licorice oil were added at 1% rates, was determined as the optimum soap sample. Analyzes such as Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), color measurement, dissolution determination, moisture content determination, alcohol insoluble substance determination, hardness was applied to the optimum soap and reference soap samples to measure the change in quality characteristics. As a result of the study, it was seen that natural additives in the form of oil added to the process enabled the production of soaps that were equivalent to the reference sample in terms of color and pH, but were more effective than the reference sample in terms of properties such as durability, hardness, moisture, foam height, and improved soap quality.

Keywords: Design Expert, pomegranate seed oil, licorice oil, natural soap

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

En temel temizlik maddelerinden biri olan sabun, bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilmektedir. Sabunlar hem vücut temizliği hem de kozmetik açısından oldukça önemlidir [1]. Bitkisel yağların kostikle reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen sabunlar halk genelinde doğal sabun olarak adlandırılmaktadır. Bu sabunlar oldukça yaygın olarak kullanılmakta olan ve hijyen açısından da önemli kozmetik ajanlardır [2]. Sabun üretimlerinde hammadde olarak katı ve sıvı yağlar kullanılmaktadır. Yağlara ek olarak, su, NaOH, NaCl gibi katkılar da kullanılmaktadır. İlave edilen yağlı madde sabuna katılması istenen özellik açısından değerlendirilerek seçilmektedir. Sabun oluşumunda yağları meydana getiren trigliseritler kendisini oluşturan gliserol ve yağ asidine parçalanmaktadır. Gliserol serbest halde kalırken yağ asitleri, sodyum veya potasyum tuzuna dönüşmektedir. Bu dönüşümde kullanılan sodyum veya postasyum hidroksit etkilidir. (Şekil 1.1) Bu durumda sabun temel olarak yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzları olarak belirtilmektedir. Bunun yanı sıra boyar maddeler, parfüm gibi katkılar da sabuna eklenmektedir [2].

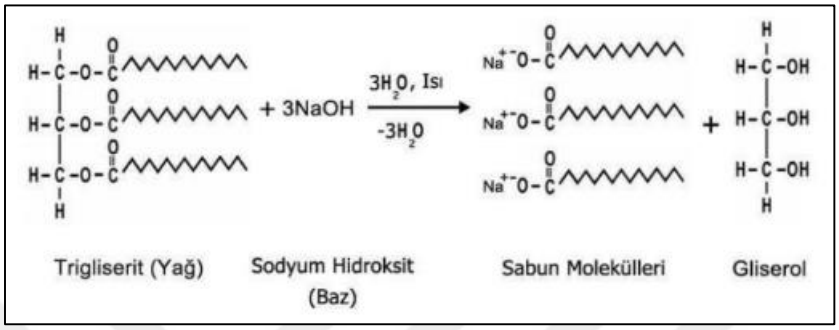


Şekil 1.1 Sabun oluşum mekanizması [2]

Genel olarak sabun, uzun zincirli yağ asitlerinin alkali bazlar ile tepkimesinden oluşan yağ asitlerinin tuzlarıdır. Üretim aşamasında en çok tercih edilen yağlar hindistan cevizi, defne, zeytin, palm çekirdeği, mısır, ayçiçek, soya fasulyesi

yağları, donyağı ve kemiklerden oluşan yağlardır. Yağ asitlerindeki Na tuzları beyaz sabunun oluşmasını sağlarken K tuzları ile arap sabunu üretilmektedir [3, 4].

Sabun içeriğindeki uzun zincirli hidrokarbon uç apolarken iyonik uç polardır. Apolar uç hidrofobik, lipofilik yani suyu sevmeyen kısımdır, polar uç ise hidrofilik yani suyu seven kısmı oluşturmaktadır. Sabunlaşmadaki hidrokarbon uçların zikzak şelinde açık haldeki formülleri Şekil 1.2'de gösterilmektedir [4].



Şekil 1.2 Sabunlaşmadaki hidrokarbon uçların zikzak formülü [4]

Sabunun temizleme gücü, köpürme ve nemlendirme gibi özellikleri kalitesini belirleyen en önemli parametrelerdendir [2].

Doğal sabunlar doğal ürünlerin kullanılmasıyla elde edilmektedir ve hem çevreci olmaları hem de aktioksidan bakımından zengin olmaları sentetik kimyasallarla üretilen sabunlara alternatif umut verici bir kaynak olmaktadırlar [1, 2].

Sabun üretiminde yaygın olarak soğuk ve sıcak üretim olmak üzere iki yöntem mevcuttur. Sodyum hidroksit genellikle soğuk proses üretimlerde tercih edilmekteyken potasyum hidroksit sıcak proses üretimlerde kullanılmaktadır. Ancak sodyum hidroksitin iki yöntemle sentezlendiği çalışmalar da mevcuttur. Soğuk proses sabun üretiminde yağların içeriğinde bulunan kıymetli vitamin ve proteinler bozulmadan sabuna entegre edilmiş olmaktadır [4]. Ayrıca soğuk yöntemle üretilen sabunlar farklı trigliserit oranlarını koruduğundan hem farklı fiziksel özellikler göstermekte hem de oda sıcaklığında saklama süresinde önemli gelişimler göstermektedir [4, 5].

20. yüzyılın sonlarında bitkilerin hem basit yollarla ulaşılması hem de ucuz olması kullanımlarını artırmıştır. Ek olarak doğal olmaları, çok toksik ve yan etkiye sahip olmamaları bu artışı güçlendirmiştir [6, 7].

Nar, dünyadaki en eski tarımsal ağaç ürünlerinden biri olup, insan sağlığına faydalı özellikleriyle önemli bir yağ kaynağıdır. Bitkisel ilaçlar ve diyet takviyelerinde nar ekstraktları kullanılmaktadır [8, 9].

Nar, endüstriyel, ticari ve farmakolojik kullanım için en değerli şifalı bitkilerden biridir. Vücuda zararlı olabilecek aşırı serbest radikal türlerine karşı koruma sağlayan mükemmel bir antioksidan ve besin kaynağıdır [10].

Kuraklığa dayanıklı, Akdeniz tipi iklimlerde ve doğada rahat bir şekilde yetişen nar, C vitamini, B vitamini ve potasyum içermektedir. Nar özü, şeker ve katkı maddesi içermemesi sebebiyle pek çok üründe tercih edilmektedir [11]. Narın endüstriyel kullanım alanlarından biri ambalajların raf ömrünü uzatmasıdır [12, 13].

Özellikle nar çekirdekleri gıda endüstrisi için bir atıktır [14].

Nar çekirdeği yağı, değerli biyoaktifler içerdiğinden, sağlığa olumlu etkileri vardır [15]. Nar çekirdeği yağındaki polifenoller ve fitosterollerin cilt tahrişlerini azaltmadaki etkinlikleri nedeniyle kozmetik endüstri ürünlerinde faydalı olduğu düşünülmektedir [16]. Nar kabuğu ekstraktı nar çekirdeği yağı stabilizatörü olarak kullanılabilmektedir. Bu durum yağ oluşumunda sentetik koruyucuların kullanılmaması veya azaltılmasına sebep olmakla birlikte çoğunlukla atık olarak değerlendirilen nar kabuğuna da yeni bir değer kazandırılabileceğini öne sürmektedir [15].

Meyan kökü, tedavi edici özelliği sebebi ile tıp alanında 3 bin yıldan beri kullanılmaktadır. Meyan kökünü oluşturan Glycrrhizin isimli glikozit pek çok ilaç içeriğinde bulunmaktadır. Meyan ekstraktı alkol, tütün, şarap, şekerleme endüstrilerinde de kullanım alanı oluşturmaktadır [17-19].

Gıdaların bozulmadan korunması ve raf ömrünü uzatması için çeşitli antibakteriyel maddeler kullanılmaktadır. Bazı çalışmalar sonucu meyan bitkisinin antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu aktarılmıştır [20].

Alternatif yangın geciktirici (FR) olarak kullanılan meyan kökü, çevreye zarar vermeyen, sürdürülebilir bir doğal maddedir. Meyan kökü, kumaşların dolgu ve kaplama işlemlerinde kullanıldıktan sonra termal davranışlarının arttığı gözlemlenmiştir. Kumaş örneklerinin morfolojik özelliklerinin değişmediği ve meyan kökünün ortamda yanma için gerekli olan oksijen miktarını arttırdığı bildirilmektedir [21].

Çeşitli çalışmalarda meyan kökünün antioksidan olma potansiyelinden kaynaklı böbrekler üzerinde koruyucu ve tedavi edici özelliği olduğu ortaya konmuştur [22].

Meyan kökü yapısında barındırdığı içerikler sebebiyle hücre koruma, kanser karşıtı, antideprasan, sinir koruma gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca sahip olduğu özellikler sayesinde Alzheimer hastalığını önlemekte, kemik yapısında kireç oluşumunu geciktirmekte ve mevcut damarların tomurcuklanarak yeni damarlar oluşturmasını sağlamaktadır [23].

Bu çalışmada, nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı maddeleri ağırlıkça %0-2 aralığında olmak üzere doğal sabun formülasyonuna eklenmiştir. Kullanılan parametreler sabun üretimi için doğal katkı olarak tayin edilmiştir. Üretim prosesi yüksek kalite ve düşük maliyet sağlaması açısından Design Expert programı kullanılarak optimize edilmiştir. Paket program, 3 seviye (-1, 0, +1) 4 faktörden oluşan 29 deney seti temelinde gerçekleştirilmiştir. Yanıt değişkeni olarak köpük yüksekliği ve pH tayini değerleri programa işlenmiş olup ikinci derece cevap yüzeyi modelleri tasarlanmıştır. Deney deseninin sağladığı optimum numune ve referans numunelere SEM, FT-IR, köpük yüksekliği, pH, nem tayini, çözünürlük, sertlik, alkolde çözünmeyen madde tayini gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının ilavesiyle üretilen optimum numuneye gerçekleştirilen FT-IR ve SEM analizleri, bağlanma ve morfolojik açıdan literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir. Optimum sabun prosesinin, nem içeriği, çözünürlük, dayanıklılık ve köpük yüksekliği özellikleri açısından referans sabuna göre gelişim sağladığı görülmektedir. Çalışma sonucunda, ucuz yolla elde edilebilen doğal katkıların kullanılması ve düşük maliyet gerektiren Design Expertin tercih edilmesi ekonomiye katkı sağlamaktadır. Doğal materyallerin kullanılması ile sentetik hammaddelerden uzaklaşılmış ve çevreci, yeşil bir üretim sağlanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında amaç, çeşitli katkıların kullanılması ile doğal sabun üretiminde etkin parametreleri belirleyerek optimizasyon gerçekleştirmektir. Hammadde olarak yağ, sodyum hidroksit ve sudan oluşan doğal sabun formülasyonuna nar, nar çekirdeği, meyan kökü ve meyan kökü yağı parametreleri eklenerek ucuz, kaliteli ve soğuk proses yöntemiyle doğal sabun üretilmesi hedeflenmiştir. Katı doğal

sabun içeriğine eklenecek parametrenin çeşidi ve % konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi için Design Expert optimizasyon programı kullanılarak farklı deney setleri tasarlanmıştır. pH ve köpük yüksekliği miktarının yanıt değişkeni olarak seçildiği bu çalışmada optimum olarak belirlenen numuneye çeşitli analizler yapılarak sabun özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Temel sabun formülasyonuna ilave edilen doğal katkılar, hem meyve/bitki özütü içeriklerini hem de bunların yağ formlarını içermektedir. Bu çalışma ile aynı kökenli malzemenin katı partikül ve yağ formunun doğal sabun üretimine etkisinin görülmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması ile elde edilecek sonuçlar; hem kullanılan katkı maddeleri hem de doğal sabuna optimizasyon uygulanması açısından literatüre farklı bir bakış açısı kazandıracaktır. Doğal katkıların kullanımıyla sentetik maddelerden uzaklaşıldığı için bunların çevresel etkileri azaltılacak ve kullanımının teşviki artmış olacaktır. Bu çalışmanın sabun alanında yapılacak farklı projelere ilham vereceği düşünülmektedir.

1.3 Hipotez

Gün geçtikçe doğal ürünlerin kullanımı artmakta ve çevreci sabun üretimi çok önemli bir alternatif haline gelmektedir. Sabunlarda kullanılan sentetik kimyasallar yerine doğal katkı maddeleri tercih edilmeye başlanmıştır. Tüketicilerin kimyasal katkı maddeleri içeren kozmetik ürünlere olan talebinin azalması, doğal içerikli katkılara yönelik talebin artmasıyla beraber kozmetik endüstrisinde yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve piyasada doğal içerikli ürünlerin yaygın hale gelmesi gözlemlenmektedir.

Bu tez kapsamında literatürde bulunan diğer çalışmalara ek farklı katkıların kullanımıyla doğal sabun üretim prosesine etki edecek faktörlerin Design Expert programı ile optimize edilmesi sayesinde en uygun parametre etkileşimi belirlenmiştir. Çalışma kapsamındaki doğal sabun üretiminde 4 faktörün 3 seviyede değer aldığı ve pH miktarı ile köpük yüksekliği değerlerinin cevap değişkenlerini oluşturduğu bu tasarımda 29 farklı deney seti öngörülmüştür.

Farklı katkıların eklenmesi ile doğal sabun üretimi optimize edilmiş ve etkin parametrelerin belirlenmesi sağlanarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Eklenen

doğal katkı maddelerinin katı sabunun fiziksel ve kimyasal özelliklerine olan etkileri SEM, FT-IR, renk ölçümü, nem tayini, alkolde çözünmeyen madde miktarı gibi çeşitli analizlerin gerçekleştirilmesi ile değerlendirilmiştir. Numunelerin fiziksel özelliklerini belirlemek için duyusal testler kullanılmıştır. Çalışmadaki katkıların sentetik katkılara göre zararsız ve ucuz olması doğal sabunların diğer sabun üretim proseslerine göre en çok tercih edilen yöntem olduğunun göstergesidir. Kullanılan nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı katkıları ile kimyasal madde içermeyen doğal içerikli sabunların sektörde önemli yere sahip olacağı düşünülmektedir. Üretilen doğal sabunların çeşitli araştırmalara ışık tutabileceği ve yeni çalışmalara yol gösterici olarak katkı sağlayabileceği öngörülmektedir.

2
SABUN

2.1 Sabunun Tanımı

Sabun, doğal olarak bulunan farklı yağ asitlerinin potasyum veya sodyum tuzlarının bir karışımıdır [24].

Ayrıca sabunlar, insan derisi üzerinde kolonileşerek biyofilm oluşturabilen zararlı ve patojen mikroorganizmaların uzaklaştırılması ve nötralizasyonu için önemli endüstriyel ürünlerdir [25].

Sabun antik çağlardan beri kullanılıyor olsa da sabun üretiminin tarihsel olarak bir bilimden çok bir sanat olduğu bilinmektedir [26, 27].

Sabun, üretimi ilkel başlangıçlardan karmaşık bir kimyasal sürece doğru evrilmiş olan eski kökenli bir maddedir. Sabun yapımına dair kanıtlar Mısır ve Babillilere kadar uzanmaktadır [24, 28].

2300 yıllık geçmişi olduğu bilinen sabunun, ilk olarak M.Ö. 600'lerde Fenikeliler tarafından kullanıldığı öngörülmektedir. Fenikeliler ve Galyalıların sabunu değiş tokuş aracı olarak kullandıkları bilinmektedir.

Sabun ilk zamanlarda odun külü ile mürver ağacının, keçi donyağının birlikte kullanımı ile yapılmaktadır. Roma İmparatorluğu zamanında herkes tarafından bilindiği ve kullanıldığı görülmektedir [29].

Milattan sonra 800'de Cabir İbni Hayyam'ın (simyacıların babası) yazılarında sabunun verimli bir temizleme materyali olarak bahsedildiği görülmektedir. Sabun Orta Çağda Marsilya'da üretilmektedir. Marsilya'ya sabun üretim tekniği o zamanlarda oraya yerleşmiş bulunan Phocaen'ler tarafından getirilmiştir. Sonradan Cenova ve Venedik ile İspanyolların Kastil eyaletinde de sabun üretilmekte olduğu ortaya konmuştur. Orta Çağda ise sabun üreticiliği en fazla Almanya'da gelişmekteyken İngiliz Sabun üretiminin ilk kez 12. yüzyıl sonlarında Bristol'de başladığı bilinmektedir [30].

Türkler 12. yüzyıla kadar sabun yerine suyun içeriğindeki soda, sabun otu, acı ağaç gibi çeşitli maddeler kullanmışlardır. Bunlara ek olarak saparna, kılaya kavuğu,

sütün kökü, kaşık otu, hint kestanesi, hadem tozu, tavşan kulağı, v.b. saponinli maddeler ve kül kullanılmaktadır [30].

Daha sonraki yıllarda özellikle Cumhuriyet döneminde bir zeytinyağı beldesi olan Ayvalık'ta sabunculuk gelişmiş ve yayılmıştır. Buralı Rumlar, ürettikleri zeytinyağının bir bölümüyle "hane ihtiyaçlarını" karşılamak üzere sabun yapmaktadırlar. 1950'li yıllarda Ayvalık'ta 32 tane sabunhane yapıldığı bilinirken 50'li yıllarda bu küçük imalathanelerin kapanmaya başladığı belirtilmektedir. Çünkü küçük işletmelerden bazıları günümüzün büyük ve önemli markaları olma yoluna girmişler ve imalathane düzeyinden fabrika ölçeğine geçiş yapmış bulunmaktadırlar. Ayvalıkta bulunup ülke pazarına yayılan büyük sabuncuların yanı sıra kendi sabununu evde üreten halk da mevcuttur. Halk evlerde yapılan saf, temiz, katkısız sabunu kimyasal karışımlar ile elde edilen sabuna tercih etmektedir [31].

1980'lerde Türkiye önemli büyüklükteki bir sabun endüstrisine sahip olmuştur. Büyük ve modern işletmelerin yanında çok sayıda küçük ve geleneksel yöntemlerle sabun üreten ünite mevcut bulunmaktadır. Modern yöntemlerle sabun üreten firmalar toplam üretiminin yarısından fazlasını sağlamakta, ülke üretiminin geri kalanı zeytinyağı rafinasyonu yan ürünlerinin değerlendirilmesi amacı ile ve el ile yapılan sabunlar olup, yüzlerce aile işletmesi bu geleneksel endüstriyi oluşturmaktadır [32].

Sabun, sudaki en etkili temizlik maddelerinden biridir. Sabunlar sabunlaşma reaksiyonu süreciyle hazırlanmaktadır. Sabunların hazırlanmasında sodyum ve potasyum tuzları kullanılır. Sabunlar cilt temizliğinde ve yıkanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sabunların yıkama özelliği, oleik, palmitik, laurik, miristik ve stearik asit gibi hem doymuş hem de doymamış yağ asidi zincirine sahip bitki ve hayvan kaynaklarından elde edilebilen yağ asitlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Ticari sabunlarda kullanılan kimyasallar, kuruluk, pullanma, kızarıklık, kaşıntı ve döküntü gibi cilt sorunlarına neden olur. Petrol ürünleri ve kimyasal kokular, kullanılan kimyasallardan bazılarıdır [33, 34].

Ticari üreticiler, sabunun sertliğini azaltmak, yoğun kremsi bir köpük oluşturmak ve ciltte pürüzsüz ve yumuşak bir his bırakmak için %1-7 oranında daha fazla yağ kullanırlar [24, 35].

Sabun için tarihte ilk bilinen belgelerin Babil uygarlığına ait sabun reçeteleri olduğu belirtilmektedir [36, 37].

İnsanlık tarihine bakıldığında sabunun hem ortam temizliği hem de beden ve giysi temizliğinde kullanılan bir malzeme olduğu görülmektedir. Gün geçtikçe gelişim sağlayarak günümüze kadar gelmiştir. Arkeolojik bulgular göz önüne alındığında sabunun ilk kullanımının M.Ö. 2800'lerde Babillilerin odun külü ile hayvansal yağları kaynatarak oluşturduğu sabuna benzer madde yapımı ile başladığı öne sürülmektedir. M.Ö. 1500'lerde Mısırlıların hayvansal yağlara ek olarak bitkisel yağları kullandığını ve bu bitkisel yağlarla ürettikleri sabunları bedensel temizlik, çamaşır yıkamada kullandıklarını kanıtlayan belge niteliğinde papirüsler bulunmuştur [37, 38].

Daha sonralarda ise zeytinyağı üreten köylüler tarafından yerel ölçekli basit sabunlar üretildiği görülmüştür. Ancak 19. yüzyıldan itibaren kimya endüstrisinin gelişmesi ile birlikte büyük ölçekli kapasitelere ve sınırsız çeşitliliğe sahip dünyanın her yerine üretim ve dağıtım oluşturabilecek çok uluslu firmalar kurulmuştur. Tarihi gelişim sürecine bakıldığında ise ilk etapta üretilen basit sabunların yerini yeni üretilen modern sabunlara bıraktığı görülmektedir. Yağların kullanımı ile üretilen doğal sabunların sert sularda daha az köpürdüğünün ve temizleyici etkisinin düşük olduğu düşünülmektedir. Bu görüşe istinaden bazı sabun formüllerine her şartta iyi köpürmesi ve özellikle köpük yapması için sentetik yüzey aktif maddeler katılmaktadır [37].

Nem içeriği, başta sabun olmak üzere ürünün raf ömrünü belirlemek için kullanılan parametrelerdendir. Su içeriği, mikrobiyal üremeyi teşvik edebilir, bu nedenle sabun ürününün su içeriğinin %10 ile 20'sini aşmaması gerekir. Sabun numunelerinin saklanmasında kullanılan yüksek sıcaklık, su içeriğini azaltma potansiyeline sahiptir. Bunun sebebi, sabunlaşma sırasında suyun buharlaşmasıdır. Uzun süre saklanan sabun numuneleri sabunlaşma sürecini en ideal hale getirmektedir. Sabun ve gliserin, sabunlaştırma sürecinde üretilmektedir. Gliserin suya bağlanabilmektedir, dolayısıyla sabun uzun süre yüksek sıcaklıkta saklanırsa çok miktarda gliserin üretimi sağlanacaktır. Suyun gliserinle bağlanması bu durumda sabundaki su miktarını azaltacaktır [39-41].

2.2 Sabunun Yapısı ve Oluşumu

Yağ asidi olarak tanınan bir bileşiğin tuzu olan sabun, K^+ / Na^+ iyonlarının yağ asitleriyle kimyasal karışımı olarak bilinmektedir [42]. Sabunlar, katı veya sıvı yağın sabunlaştırılmasıyla oluşmaktadır. Herhangi bir sıvı veya katı yağ, belirli trigliseritlerin bir bileşiminden oluşmaktadır [42, 43].

Sulu kostik soda, doğal kaynaklardan elde edilen katı ve sıvı yağlar ile reaksiyona girmekte ve bu da sabun olarak bilinmektedir. Bir yüzey aktif madde molekülü olarak sabun, karboksilat grubu gibi hidrofilik bir baş ve alifatik zincir gibi hidrofobik bir kuyruk içermektedir [27, 44-46].

Yani sabunlar, yapılarında hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip yüzey aktif maddeler olarak ifade edilmektedirler. Sabun, hidrofobik kuyruğun yağlı kire bağlanmasını sağlarken, hidrofilik kutup başlığı kirin dağılmasını ve durulanmasını sağlamak için suyla birleşmektedir [1, 47].

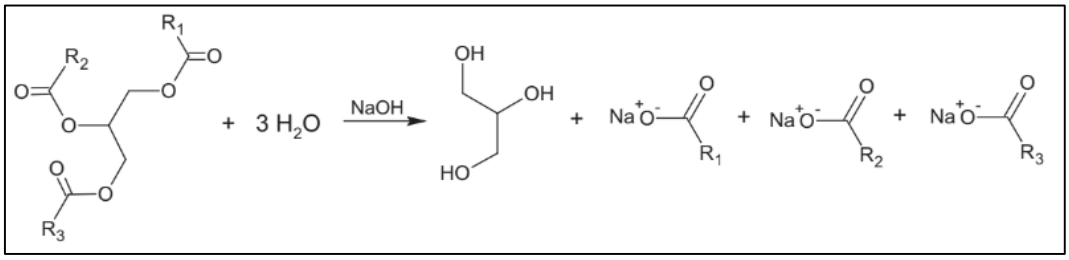
Bu ikili karakter, sabuna hem sulu hem de organik fazları çözme yeteneğini, köpük oluşumu ve stabilitede olduğu gibi hava-sıvı arayüzünde tek katmanlar oluşturma yeteneğini ve temizleme yeteneğini kazandırmaktadır. Karşı iyonlar ve mevcut alifatik zincirler, belirli bir sabunun bu özelliklere sahip olup olmadığına karar vermektedir [27, 44-46].

Alifatik zincirlerin dağılımı, C8'den C22'ye kadar olan zincir uzunluklarını ve doymamışlık aralığını da içerebilmektedir. Bu, kullanılan katı veya sıvı yağın kaynağına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [48].

Genel olarak hayvansal yağlar sabunlarda çok yaygın kullanılan öncüller olsa da son zamanlarda bitkisel yağlar da sabunların başlangıç malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [1, 49]

Sabun yapımı için soğuk işlem olarak da bilinen, Şekil 2.1'de görülen sabunlaşma reaksiyonu, katı ve sıvı yağlarda bulunan trigliseritlerin alkalin hidrolizi ile karakterize edilmektedir [35, 49-51]. Bu esterler hem hayvansal hem de bitkisel yağların ana bileşenlerini oluşturmakta ve sulu ortamlarda sodyum hidroksit gibi güçlü bir mineral bazla reaksiyona girerek gliserol ve hidrolize serbest yağ asitlerini (opak sabun) oluşturabilmektedirler. Bu esterler, sulu ortamda sodyum hidroksit gibi güçlü bir mineral bazla reaksiyona girerek gliserol ve hidrolize serbest yağ

asitlerinin (opak sabun) ve bitkisel ve hayvansal yağların ana bileşenlerini oluşturmaktadırlar [52].



Şekil 2.1 Sabunlaşma reaksiyonu [5,52]

Sabunlaşma esterleşmenin tersi olan bir reaksiyondur [53].

Gliserin ve yüksek moleküldeki yağ asitleri tepkimesi sonucu oluşan trigliseritlerin alkali hidroksitler ile oluşturduğu alkali stearat, oleat ve palmitat tuzları sabunu oluşturmaktadır. Eşitlik 2.1'de sabun tepkimesi verilmektedir.

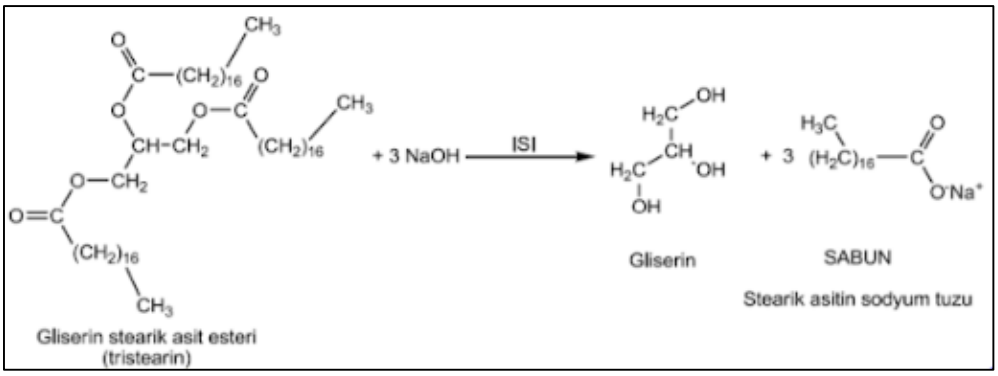
$$3NaOH + (C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 \rightarrow C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3 \qquad (2.1)$$

Üç değerli alkol olarak adlandırılan gliserin ve yağ asidi, hayvansal veya bitkisel yağların sabunlaşmasıyla oluşmaktadır. NaOH veya KOH ile yapılan sabunlaşmada yağ asidi elde edilmesi yerine beyaz sabun olarak adlandırılan sodyum tuzu veya arap sabunu olarak adlandırılan potasyum tuzu üretilmektedir. Temel olarak bakıldığında sabunlaşma bir çeşit hidroliz reaksiyonudur. Stearik asit ve kostik kullanılarak elde edilen kostik sabunun tepkimesi Eşitlik 2.2'de verilmektedir [53].

$$C_{18}H_{36}O_2 + NaOH \rightarrow C_{18}H_{35}O_2Na + H_2O \qquad (2.2)$$

Bir trigliserit molekülünde, bir gliserin molekülüne üç yağ asidi molekülü bağlanmaktadır [54]. Çoğunlukla trigliseritlerden oluşmakta ve her tür kendine özgü yağ asidi içermektedir [55]. Hem doymuş hem doymamış olarak sınıflandırılan yağ asitleri, sabun oluşumunda kullanılan hem katı hem sıvı yağ bileşenlerine yağ asitleri denilmektedir. Palmitik asit ve stearik asit, en çok bilinen doymuş yağ asitleriyken linoleik ve oleik yağ asitleri doymamış yağ asidi türünü oluşturmaktadır [43, 54, 56].

Gliserin stearik asit esterinin kostikle vermiş olduğu tepkime sonrası oluşan gliserin ve sabun reaksiyonu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Gliserin ve sabun oluşum reaksiyonu [53]

Doymamış yağ asitlerinin, doymuş olanlara oranla oksidasyon yatkınlıkları fazladır çünkü çift bağlara sahip olmaları nedeniyle oksidatif acılaşmaya karşı daha az stabildirler. Doymamış yağ asitlerinin çift bağlarındaki serbest radikal reaksiyonları, yağların ekşimesini başlatır [56]. Bu süreç yağın kalitesini etkilemekte, çünkü yağ ekşimesi sırasında trigliseritler yağ asitlerine ve gliserole dönüşmekte ve bu da sabunun temizleme etkisini azaltmaktadır [43, 57]

Sabunda bulunan katı veya sıvı yağların ayrışması, sabunlara antimikrobiyal ajanların ve antioksidanların dahil edilmesi yoluyla izlenebilmektedir [58]. Antioksidanlar, sabunları ve insan derisini oksidatif strese karşı koruyan serbest radikal temizleyicilerdir [59, 60]. Cilt bakımında iltihabın azaltılmasına, yara izlerinin tedavi edilmesine ve cilde genç ve parlak bir görünüm kazandırılmasına yardımcı olmaktadır [1, 49].

Arap sabunu olarak da bilinen potasyum sabunları, yağ asitlerinin sodyum tuzu olan katı sabuna göre daha çabuk erimektedir. Doymamış yağ asitlerinden oluşan sabunlar doymuş yağ asitlerinden üretilenlere göre hem suda hem alkolde daha çok erimektedir [53].

El sanatları üreticileri, doğal sabun yapmak için soğuk sabunlaştırmayı tercih etmekte çünkü hammadde seçiminde daha fazla esneklik sağlamaktadır. Ek olarak doğal antioksidanların, rengin ve son üründe uçucu yağ kokusunun üstün düzeyde tutulmasını sağlamaktadır [61]. Doğal sabunların duyusal ve kimyasal özellikleri de üretim sürecine bağlıdır. Örneğin, kullanılan güçlü mineral bazın alkali türü, elde edilen sabun ürününün ne kadar sert ve ne kadar çözünür olduğunu belirlemektedir. Sert sabunlar, yüksek doymuş yağ asitleri içermektedir ve sodyum hidroksitlerle (aynı zamanda kül suyu olarak da bilinmektedir) sabunlaştırılan yağlardan

üretilmektedir. Bunun tersine, yumuşak sabun kalıpları yarı sıvı veya sıvı sabunlar, tipik olarak potasyum hidroksit ile sabunlaştırılmış yüksek düzeyde doymamış yağ asitleri içeren pamuk tohumu yağı gibi yağlardan yapılmaktadır [55, 62, 63].

Sabun veya başka bir temizleyici maddenin temizleme görevini yerine getirmesi için ıslatıcı, kiri ayırmaya yardımcı ve kiri su içinde tutma gibi üç temel özelliğe ihtiyacı vardır. Su kendi başına iyi bir ıslatıcı madde değildir. Bir bardak su boşaltıldığında, suyun bazı bölgelerde toplanıp diğer bölgeleri kuru halde bıraktığı görülmektedir. Birkaç damla su döküldüğü bölgeye yüzey gerilimi sebebiyle yayılamamaktadır. Suyun yüzey gerilimini azaltan bir ıslatıcı olarak sabun gereklidir. Sabun sayesinde su, kirlere nüfus ederek onları yerlerinden ayırma ve temizleme işlemini gerçekleştirebilmektedir [29].

Özetle, modern yaşamın kaçınılmaz gereksinimlerinden birisi olan sabun, hem eşyaları, hem bulunduğumuz alanı hem de kendimizi temizlemek için gereklidir. Ayrıca yağlı madde etkisi ile oluşan bir alkalinin yıkama ve temizlik işlerinde kullanıldığı bir maddedir [29, 30].

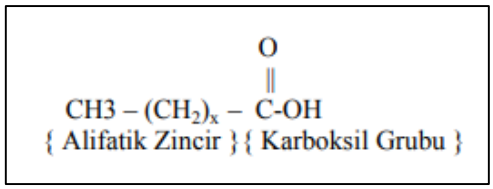
2.3 Sabunun Hammaddeleri

Sabun reaksiyonunda da belirtildiği gibi sabun üretiminde yağ, sodyum/potasyum hidroksit ve çeşitli katkı maddeleri bulunmaktadır.

2.3.1 Yağlar

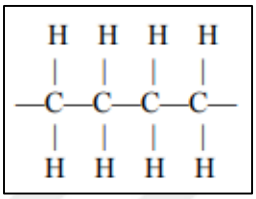
Çift karbon sayılı doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitlerinden oluşan gliserin tri esterler yağ olarak adlandırılmaktadır. Çift karbonlu, düz ve uzun mono karboksilli asitler yağ asitlerini oluşturmaktadır. Üç değerli alkol olan gliserin, üç mol yağ asidinin birleşmesi ile esterleşmektedir [64-66].

Yağ asidinin bileşiminde karboksil grubu (-COOH) bulunmaktadır. Yağ asitlerinin sahip olduğu düz hidrokarbon zinciri yağın en önemli öğesini oluşturmaktadır [67-69] (Şekil 2.3). Yağ asitleri; hidrokarbon zincirinde bulunan karbon atomu sayısı, bu atomlar arasındaki çift bağın bulunup bulunmama durumu, eğer çift bağ var ise hem yeri hem sayısı ve diğer özellikler bakımından birbirinden ayrılmaktadırlar [69, 70].

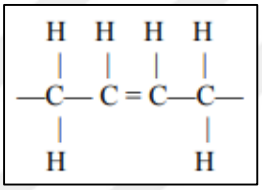


Şekil 2.3 Yağ asidinin genel formülü [69]

Doğal yağların içeriğindeki yağ asitleri genellikle düz zincirlerin türevlerinden olmaktadır. Bunlar doymuş (Şekil 2.4) ve doymamış (Şekil 2.5) yağ asitleri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadırlar [69].

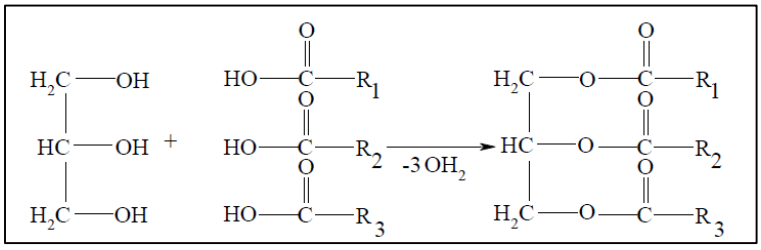


Şekil 2.4 Doymuş yağ asidi zincirinin C atomları [69]



Şekil 2.5 Doymamış yağ asidi zincirinin C atomları [69]

Yağ üretiminde gliserin kullanılmakta olduğundan bunlar gliserit olarak da adlandırılmaktadır. Saf yağ içeriğinde C, H ve O elementleri bulunmaktadır. Şekil 2.6'da yağların oluşum mekanizması gösterilmektedir. Yağ bileşikleri suda çözünmese de birçok organik çözücü içerisinde çözünmektedir. Yağların yoğunluğu sudan daha düşüktür [64-66].



Şekil 2.6 Yağ oluşumu [64]

Yağların Sınıflandırılması

Yağlar çok farklı şekilde sınıflandırılabilmektedir. Organik kimyada yağ türlerine genellikle lipit denilmektedir. Çeşitli kaynakları da değerlendirildiğinde bitkisel,

hayvansal, eteri, madeni yağlar ve mumlar olarak sınıflandırıldığı görülmektedir [71].

Yağlar kaynağına göre bitkisel ve hayvansal yağlar olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır [72].

Bitkisel yağlar hem sıvı hem katı formda olabilmektedir. Bitkilerin meyve ya da çekirdek kısımlarında bulunmaktadır. En önemli bitkisel yağ kaynağı örnekleri şu şekilde sıralanmaktadır: zeytinyağı, ayçiçeği, soya fasulyesi, pamuk çekirdeği, badem, yer fıstığı ve hindistan cevizi. Hayvansal yağlar ise daha çok sığır, koyun ve balina olmak üzere balıklardan elde edilmektedir. Sütten elde edilen tereyağı da hayvansal yağ olarak nitelendirilmektedir. Hayvansal yağların formu da katı veya sıvı olabilmektedir [71].

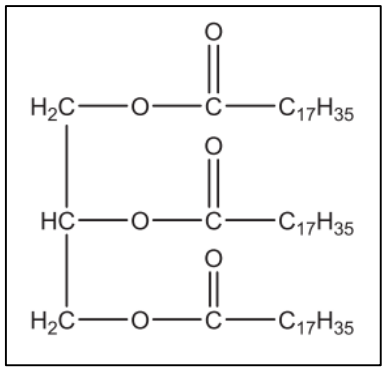
Yağ asitleri ve gliserolün birleşiminden oluşan trigliseritlerin oluşturdukları bileşik gruplarına hem katı hem de sıvı yağlar denilmektedir. Yağların içerdiği yağ asitleri kompozisyonları fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir [69].

Yağları meydana getiren trigliseritlerin aynı veya farklı olması adlandırılmalarını etkilemektedir. Trigliseritleri aynı olan yağlar homojen olarak belirtilmekteyken trigliseriti farklı olan yağ çeşitlerine heterojen yağlar denmektedir [71].

Yağlar, kendilerini oluşturan asidin çeşidine göre üç gruba ayrılmaktadır. Bu yağlar; katı, sıvı ve kuruyan yağları oluşturmaktadır:

- **Katı Yağlar**

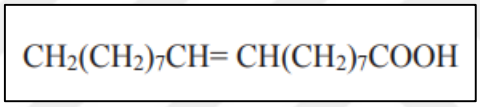
İçeriklerinde büyük ölçüde doymuş asitlerin gliserin ile meydana getirdikleri esterler bulunmaktadır. Bunlar hem katı hem de yarı katı olabilmektedir. Katı yağlar genellikle hayvan içerikli ürünleri oluştururken, bileşiminde en çok palmitik asit mevcuttur. Ancak laurik ve stearik asit de bulunmaktadır. Karışık bir gliserit içeriğinde bahsedilen asitlerin üçü de bulunabilmektedir (Şekil 2.7) [71].



Şekil 2.7 Gliserin tristearat [71]

- **Sıvı Yağlar**

Yapılarında doymamış yağ asitlerinin gliserin ile meydana getirdiği esterler daha fazla bulunmaktadır. Bu tür bitkisel yağlara örnek olarak, soya, pamuk ve zeytinyağı gibi yağlar verilebilir. Bir sıvı yağ çeşidi olan oleik asit Şekil 2.8'de verilmiştir [71].



Şekil 2.8 Oleik asit [71]

- **Kuruyan Yağlar**

Kuruyan yağlar bünyesinde çok fazla çifte bağ bulunmaktadır. Bu yağ çeşitleri açık havada katılaşmaktadır. Çifte bağlar havadaki oksijenle reaksiyon vermektedir ve bileşiğin yapısının bozularak katılaşmasını sağlamaktadırlar. Yağın kuruması, buharlaşarak ortamdan uzaklaşması demek değildir. Kuruyan yağlardan biri olan Linoleik asit, $C_{17}H_{31}COOH$ formulü ile gösterilmektedir [71].

Bezir, çin, hint yağları ve oitsika yağı kuruyan yağlara örnek olarak verilmektedir [64-66].

Yapılarına göre sınıflandırılan yağ asitleri şu şekilde gruplanmaktadır:

➢ Doymamış grupların (çifte bağ) sayısına göre;

- Kuruyan yağlar (örneğin, bezir yağı)
- Yarı kuruyan yağlar (örneğin, çiçek yağı)
- Kurumayan yağlar (örneğin, koko yağı)

- Çifte bağların pozisyonuna göre

- İzole çifte bağ (örneğin, linoleik asit)
- Konjuge çifte bağ (örneğin, elaostearik asit)
- Kümüle çifte bağ (izamikasit) [71].

Yarı kuruyan yağlara soya ve çiçek yağı, safran yağı örnek olarak verilmekteyken koko, isano, balık yağları, ağaç yağı kurumayan ve diğer çeşit yağlara örnek olarak verilebilmektedir [64-66].

2.3.2 Sodyum Hidroksit (NaOH)

NaOH formülü ile gösterilen sodyum hidroksit, beyaz renktedir. Nem çekici özelliği olan sodyum hidroksit suda kolaylıkla çözünerek yumuşak yapılı, sabun hissiyatı sunan çözelti oluşturmaktadır. Bu maddenin insan dokusu üzerinde kaşındırıcı özelliği olabilmektedir. Sodyum hidroksit bazı alanlarda kostik soda ya da sud kostik olarak da anlandırılmaktadır. Laboratuvardaki bazı çalışmalarda CO_2 gibi asidik gazları yakalamak için kullanıldığı bilinmektedir. Endüstriyel alanda pek çok kimyasal maddenin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca NaOH'ın sabun, boya, deterjan endüstrileri, yapay ipek, kâğıt endüstrisi ve petrol rafinerilerinde de istifade edildiği belirtilmektedir. Bu madde baz olduğu için su ile tepkime oluşturduğunda ortalama 5 dakika içerisinde sıcaklığı artmakta ve 50℃'ye ulaşmakta ve yaklaşık 15 dakika sıcak kalmaktadır [73].

Kağıt hamuru, iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu, asit nötralizasyonu, ilaç, tekstil, alüminyum, sabun ve detarjan, gıda, tarımsal kimyasallar, boya, patlayıcı, su arıtma ve petrol rafineri endüstrileri kimya sanayisinin temel hammaddelerinden olan sodyum hidroksitin başlıca kullanım alanlarıdır. Sodyum hidroksit, sodyum klorür çözeltisinin elektrolizi, civa amalgam diyafram ve membran teknolojileri kullanılarak üretilmektedir [74].

Son günlerde yapılan bazı çalışmalarda elektrodiyaliz metodunun kullanılması ile tuzlardan asit ve baz oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu metotla atık sulardan sodyum nitrat, nitrik asit, sodyum sülfat, sülfürik asit ve sodyum hidroksit üretilmiştir [75, 76].

Sud kostik, sabun fabrikalarında çeşitli Bome derecelerinde kullanılmaktadır. NaOH havadaki karbondioksiti kolayca emmekte olduğundan, bileşiminde sodyum

karbonat (Na_2C0_3) bulunmaktadır. Havada bırakıldığı veya hava ile temas ettiği durumda havanın rutubetini alarak sulanmaktadır. Suda kolaylıkla erimekte ve eridiğinde de suyun sıcaklığını oldukça artırarak ısıtmaktadır [77].

Seyreltilmiş suyla karıştırılan sodyum hidroksitin çıkarttığı buhardan korunmak için maske takılmalı ve çeker ocakta çalışılmalıdır [4].

2.3.3 Diğer Yapay Katkı Maddeleri

Sabun üretiminde çeşitli sentetik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Genel olarak bu katkı maddeleri şu şekilde özetlenmektedir: Tinopol optik beyazlatıcı olarak kullanılmaktayken Titendioksit sabun rengini açarak azaltmak için kullanılmaktadır. Antioksidan ve stabilizatör olan Türpinol ağır meal katyonları sağlamaktadır. Tansil, ağartma toprağıdır ve don yağının rengini açmaktadır. Blauhit, sabun hamurunun pişmesi esnasında sabunun rengini açmaktadır. Aynı zamanda Lusidol de renk açmak için kullanılmaktadır. Bistanol cildin kurumasını önlemenin yanı sıra dış yüzeye parlaklık vermektedir. Ayrıca sabuna plastiklik kazandırmakta ve çatlamayı önleyerek iyi köpürme sağlamaktadır. Edta metal katyonları komplex halde bağlamaktayken Cosevin, sabunun bozulmasını önlemektedir. CMC, sabunun sahip olduğu yüzey aktifliği arttırmakta ve lifteki kirleri taşıyarak absorplamaktadır. Calgon, kalsiyum ve magnezyum iyonlarını bağlayarak suyu yumuşatmakta ve kirlerin liflere yapışmasını önlemektedir. Komperland, köpükte stabilite sağlamakta, eklenen parfümü bağlamakta ve cildi korumaktadır. Linolin ve Vazelin, cilde yumuşaklık vererek nemli tutmaktadır. Kükürt, dezenfektan özelliği göstermektedir. Alüminyum sülfat, suları temizlemede kullanılmaktadır. Sodyum hipoklarit tortu sabunlarının renginin ağartılmasında kullanılırken hipoklorik asit, suların yumuşatılmasında kullanılmaktadır. Fosforik asit ve sodyum klorit ise ağartma işleminde kullanılmaktadır [53].

2.4 Sabun Çeşitleri

Çamaşır sabunu olarak bilinen katı sabunlar, yağ asitlerinin sodyum tuzlarından oluşmaktayken arap sabunu olarak bilinen sıvı sabunlar potasyum tuzlarından oluşmaktadır [78].

Sabunlar kıvamına göre yumuşak ve sert sabun olmak üzere iki farklı gruba ayrılmaktadır. Sert sabunlar ise kendi içerisinde külçe sabun, külçe-tutkal sabun ve tutkal sabunları olarak üçe ayrılmaktadır. Bunun yanısıra sabunlar kullanım alanlarına göre dört gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar tuvalet, banyo, çamaşır sabunları ve genel temizlik sabunlarıdır [72].

2.4.1 Sert Sabunlar

Sert (katı) sabunlar tek çift bağa sahip ve doymuş yağ asitlerinin sodyum tuzları olarak ifade edilmektedir [72].

Sert sabunlar sodyum hidroksit kullanılarak üretilmektedir. Bu sabunlar çamaşır sabunu, tuvalet sabunu olarak kullanılmaktadır. Kendi içinde külçe (çekirdek) sabun, külçe-tutkal sabun ve tutkal sabun olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır [72].

2.4.1.1 Külçe sabunları

Külçe sabunların içeriğinde tercih edilen yağ asitleri, stearik asit, palmitik asit ve oleik asittir. Bu sabunların içeriğinde yağ olarak ise zeytin yağı, iç yağı, palm ve kemik yağı kullanılmaktadır. Sabunlaşma için NaOH ve Na_2CO_3 tercih edilmektedir. Yağların sabunlaşması sonrasında çözelti içerisinde oluşan sabun NaCl ile çöktürülmektedir. Hem çamaşır sabunları hem de marsilya tipi sabunlar külçe sabunlarına örnek olarak verilebilir [72].

2.4.1.2 Külçe-tutkal sabunları

Külçe-tutkal sabunları miristik asitleri içerdiğinden külçe tipi sabunlardan ayrılmaktadır. Laurik asit ve miristik asit, yağ olarak koko yağı, palm yağı ya da palmist yağından temin edilmektedir. Bu sabun çeşidinde önce sıcak ortamda NaOH ile sabunlaşma yapılmakta sonrasında NaCl ile çöktürme yapılmaktadır. Özellikle tuvalet sabunu üretiminde en uygun yöntem olarak kullanılmaktadır [72].

2.4.1.3 Tutkal sabunları

Tutkal sabunları genel itibari ile düşük karbon sayılı yağ asitleri olan miristik ve laurik asitlerin kullanılması ile oluşmaktadır. Bu sabun çeşitleri 80-90°C'yi geçmeyecek şekilde ısıtılarak elde edilmektedir. Ayrıca palmitik asit de kullanılabilir. Tercih edilen yağ çeşidi koko yağı, zeytinyağı, palm yağı veya pirina yağları kullanılmaktadır. Belirtilen bu yağlar, 35°C'de sodyum hidroksit çözeltisi

kullanılarak sıcak ortamda kolayca sabunlaştırılmaktadır. Diğer çeşitlerden ayrı olarak sabun, çözeltiden NaCl ile çöktürülmemektedir. Çözeltinin bütünü dondurulmaktadır. Bu çeşitteki sabunlar tuzlu deniz suyunda dahi yüksek performansta köpürebilmektedirler [72].

2.4.2 Yumuşak Sabunlar

Birden fazla çifte bağlı yağ asitlerinin potasyum tuzlarına yumuşak sabunlar denilmektedir [72].

Yumuşak sabunlar potas kostik kullanarak elde edilmektedir. Arap sabunu veya potas sabunu olarak da adlandırılabilmektedirler. Bu sabunlar temizlikte veya sanayide kullanılabilmektedir. Genellikle yarı saydam, yağlı bir macun kıvamında ve renkleri kahveye dönüktür. Bazen tıp alanında uyuz hastalığı tedavisinde kullanılmaktadır [29, 30].

Potasyum sabunları olarak da adlandırılan yumuşak sabunlar meyve ağaçları ve sebzelerdeki yaprak bitlerine karşı kullanılmaktadır [79].

2.4.3 Diğer Sabun Çeşitleri

Kıvamına, kullanım alanına gibi kategoriler haricinde pek çok sabun çeşidi mevcuttur. Metal sabun: Ağır metallerden birinin çözünüyor olan bir tuzla alkali bir sabunun tepkimeye girmesiyle oluşan sabun çeşididir.

Ayrı bir ifade ile metal sabunları, ağır ya da alkali metallerin, mono bazik büyük moleküllü karboksilli asitler ile oluşturduğu bileşiklerdir. Suda az çözünmektedirler [80].

Pul sabunları iri ya da küçük parçalı, hem ince hem de düzgün pulcuklardan meydana gelen sabun çeşitleridir. Bu sabun çeşidinin yağ ve reçine asitlerinin sahip olduğu oran en az %78'dir. Saydam sabunlar, yapısına şeker, alkol veya gliserin eklenen sabun çeşitleridir. Bu ilavenin sebebi sabunun homojenliğini koruyarak elektrolitlere karşı duyarsız hale getirilmesi içindir. Sabun formülünde %36 oran ile potasyum sabunu bulunan çözeltiler sıvı sabunu oluşturmaktadır. Badem veya çekirdek yağının sodyum hidroksitle sabunlaşma anında ilk aşamada oluşan sabun çeşitlerine tıbbi sabun denilmektedir. Bu tür sabunlar kir çıkarmanın yanısıra dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Toz formundaki sert sabun çeşitleri toz sabun olarak adlandırılmaktadır. Genellikle yağ ve reçine asitleri oranı en az %82

olmaktadır. Karıştırma yöntemi ile içerisine hava eklenen sabun çeşitleri ise yüzer sabunu oluşturmaktadır. Bu sabun çeşitlerinde yoğunluğun suyun yoğunluğunun altına düşürülmesi istenmektedir. Sıcakta hamurlaştırma işlemi ile üretilen sabun çeşidine yarı pişmiş sabun denilmektedir. Sıvı formda eklenen maddelerle alkali kostik çözeltisinin ısı veren tepkimesi sonucunda üretilen sabunlar ise soğuk üretim sabunları oluşturmaktadır. Bileşiminin içerisine ponza taşı katılarak oluşturulan sabun çeşidi ise ponza sabunu veya mineral sabun olarak adlandırılmaktadır. Bileşiğinin içeriğine aseton, terebentin, bütil ve izopropil alkol, ksilen, heksalin, kloroform, benzen, karbontetraklorür, trikloroetilen, toluen, ve kimi petrol türevleri gibi yağ ve yağlı maddeleri çözebilen içerik katılması ile oluşan sabun çeşitlerine de çözücü sabun denilmektedir. Bu sabunlar kireçli sulara karşı dayanıklıdır. Kalıplaştırılmış ve sıkıştırılmış sabun çeşitleri ise traş sabunları olarak nitelendirilir. Tuvalet sabunları ise içerisinde neredeyse hiç su bulunmayan ve yüksek nitelikli yağlı maddelerden hazırlanan sabun çeşitleridir. Sabunun içeriğine bakteri öldürücü katkılar, koku, boyar madde, deri yumuşatıcı madde eklenmektedir [29, 81].

2.5 Sabun Üretimi

Sabun üretimi için edüstriyel olarak iki farklı proses kullanılmaktadır. Bunlardan ilki potalarda yağların sabunlaştırılmasıyken bir diğer yöntem yağ asitlerinin nötratizasyonu ile sabunlaştırmadır [41].

2.5.1 Potalarda Yağların Sabunlaştırılması

Potalarda yağların sabunlaştırılması, açık kazanların ısıtma yapılmasıyla gerçekleştirilen bir işlemdir. Bu aşamada kazan 3 ayrı bölüme bölünmektedir. Üretim gerçekleştirilirken yağ, ilk olarak kazanda ısıtılırken yağ asitleri seyreltik kısımdan başlanarak nötralize edilmektedir. Ardından kaynatma gerçekleştirilir ve kıvamı akıcı hale getirmek amacıyla bir miktar sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon süresini kısaltan bu işlem indirgeme ismi ile adlandırılmaktadır. Sonrasında fazladan sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek sabunun çözeltiden ayrılması sağlanır. Bu aşamada ortam sıcaklığı yüksek olduğundan sabun yarı sıvı halde yüzeye çıkmaktadır. Alttaki çözeltinin aktıtılmasıyla geriye kalan sabun çözeltisine sertliği giderilmiş su katılmaktadır. Pişik bir hal alan sabun, kalıplara dökülerek üretim tamamlanmaktadır [41].

2.5.2 Yağ Asitlerinin Nötralizasyonu ile Sabunlaştırma

Bu yöntemde 3 farklı metot kullanılmaktadır. Bunlar reaktif metodu, orta baskı metodu ve yüksek baskı metodudur. Twitchell (reaktif) metodunda yağlar direkt olarak su buharı ve H_2SO_4'ün kullanılması ile sabunlaştırılmaktadır. Tepkime sıcaklığının 100 olması gerekmektedir. Orta baskı metodu çoğunlukla büyük tesislerde tercih edilen metottur. Bu metot basınçlı kazanlarda sıcaklık 170-180℃ olduğunda gerçekleştirilmektedir. Tepkimede katalizör olarak kullanılan bileşik ZnO'dur. Yağa katılan su oranı %20-50'dir. Sabunlaşma oranı %95'e ulaştığında işlem sonlandırılarak hazırlanan karışım ayırma kabına alınır. Yüksek baskı metodu ise modern işletmelerin uygulamış olduğu bir metottur. Bu metotta reaksiyon 225℃ sıcaklıkta gerçekleşir. Tepkimede katalizör kullanılmamaktadır. Sabunlaşma yanlızca su ile gerçekleşmektedir. Tepkimede sıvı ortam olarak da genellikle gliserinli su kullanılmaktadır [41, 82].

2.6 Sabun Sektöründe Üretim Metodları

Çok çeşitli sabun üretim metodları olmakla birlikte belli başlı 10 çeşit üretim yönteminin olduğu bilinmektedir. Bunlar soğukta yapım, yarı pişirme usulü, marsilya tipi, Clayton metodu, I.p.c. metodu, Du Pont de Numeours metodu, Sharpless metodu, Monsavon metodu, kontinü pişirme metodu ve sergi usulü üretim metodudur [30].

2.6.1 Soğukta Yapım

Sabun üretiminde en basit metod olarak bilinmektedir. Bu yöntemde yağ içinde su tipinde çözelti hazırlanması gerekmektedir. En azından %30'luk sodyum veya potasyum hidroksit çözeltileri kullanılarak su tipinde emülsiyon oluşturulmaktadır. Hazırlanan çözelti tepkimesi ekzotermiktir ancak sıcaklık 100℃'nin altında kalmaktadır. Sıvı formdaki lipit bileşenler ve derişik alkali çözeltisi karışımı oluşturulan bu metot küçük tesislerde de uygulanmaktadır [29, 30].

2.6.2 Yarı Pişirme Usulü

Traş sabunu üretimi için geliştirilen bu yöntemde emülsiyonun belirli bir süre 90℃ sıcaklıkta kalması beklenmektedir. Ayrıca bozulmadan kalan yağ ya da alkali fazlasının bulunmadığının analiz gerçekleştirilerek doğrulanması, ve fazla alkalinin de kesin olarak nötrleştirilmesi gerekmektedir [29, 30].

2.6.3 Marsilya Tipi

Bu metotta hamurlaştırma, tuzlama, pişirme ve tasfiye işlemleri yapılmaktadır. Sonrasında soğumaya bırakılan sabun hamuru, 35-40 kg'lık paralel yapı haline getirilmektedir. Modeller üstüne taşınarak belirli ağırlıkta olan kalıplar halinde kesilmektedir. Bu metot 24-60 saat zaman dilimini kapsamaktadır. Sabunlar, ısıtıcı çift çepere sahip besleme haznesi içerisinde tutulmakta ve hücreli pres filtrelere benzemekte olan soğutma presine sürülmektedir. Sürekli çalışmakta olan makineler sabunu soğutarak suyunu almaktadır. Bu yöntemle toz veya payet/pul sabun elde edilmektedir [29, 30].

2.6.4 Clayton Metodu

Clayton metodu 1934 yıllarına doğru ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde yüksek sıcaklık uygulanmaktadır. Sonrasında yeniden hidratlanan susuz bir sabun elde edilmektedir [29, 30].

2.6.5 I.p.c. Metodu

Gunther Jacobs'un ortaya çıkardığı bir yöntemdir. Bu metotta yağları eritip NaOH ile emülsiyon oluşturmak için etkisiz bir eritici kullanılmaktadır. Elde edilen kütle, atmosfer basıncından daha düşük bir basınç altında bırakılmaktadır. Bu sayde eriticinin ve glikolün buharlaştırılması sağlanmaktadır [29, 30].

2.6.6 Du Pont de Numeours Metodu

Bu mettotta gliseritler metanol etkisi ile metil eserleri haline dönüştürülmektedir. Esterler sürekli damıtma yöntemiyle saflaştırılırmaktadır. Saflaştırılmış olan esterler derişik çözelti halindeki ya da susuz bir alkali ile işlenmektedir [29, 30].

2.6.7 Sharpless Metodu

Sharpless metodunda Marsilya metodunun ilkeleri uygulanmaktadır. Ancak üretimin her aşamasında merkezkaç işlemi yapılmaktadır [29, 30].

2.6.8 Monsavon Metodu

Bu yöntemde "yağ içinde su" tipinde bir emülsiyon kullanılmaktadır. Saf sabunda %61 yağ asidi ve %0,2 NaOH fazlası olacak şekilde, düşük sıcaklıkta deriştirme alkali çözeltisi ile yapılmaktadır. Ekzotermik olan yöntem sıcak bir çepere temas ederek başlamakta ve kendi kendine devam etmektedir. Sabun derişik hidroksit

çözeltisi ile yıkanmakta ve tasfiye işlemi düz sabunun eritilerek esmer kısımlarının elde edildiği hafif alkali olan su katılarak yapılmaktadır. %75 sabun ve %25 esmer faz, çift zarflı kaplarda 12-24 saat dinlendirildikten sonra ayrılmaktadır. Bu sayede esmer faz hem saf sabun hem de sodyum hidroksit çözeltisinden belirli bir miktar sodyum klorür eklenerek ayrılmaktadır [29, 30].

2.6.9 Devamlı Pişirme Metodu

Bu yöntem, yağların devamlı olarak sabunlaştırılmasına dayanmaktadır. Sabun hamuru yine sürekli olarak gliserinli sabun altı sularından ayrılarak yıkanmakta ve santrifüjlenmektedir. Bu sistem İtalya Mazzoni firması tarafından geliştirilen bir model teknolojidir. Modelin prensibi, yağların alkali ile beraber 120-135°C'de 2-3 atm basınç altında tek fazlı bir ortamda ani sabunlaştırılması, gliserinli suların ayrılması ve ters akım prensibine göre sabunun yıkama suları ile yıkanması ve santrifüjlenmesine dayanmaktadır [29, 30].

2.6.10 Sergi Usulü Üretim Metodu

Pişirme yönteminden sonraki bütün safhaların bir bölümü veya tamamı basit usullerde yapılmaktadır. Kesme ve damgalama gibi işlemlerin yarı mekanik şekilde yapıldığı yöntemler bulunmaktadır [29, 30].

3
KATKI MADDELERİ/PARAMETRELER

3.1 Nar

Nar, bilinen en eski meyve türlerinden biri olmakla birlikte çok yıllık bir bitkidir. Genel olarak nar, subtropik ve tropik olan bölgelerde yetişmektedir.

Punicaceae familyasına ai tolan nar bitkisi, Punica cinsine sahip olup Punica granatum L. en önemli türüdür [83]. Narın doğu kökenli bir ağaç türü olduğu bilinmektedir [84]. Türünün ismi olan Punica granatum, Orta Çağ'da "pomuni granatum" (çekirdekli elma) teriminden türemiştir [85]. Kültür tarihine baktığımızda M.Ö. 3000 sene öncesine dayanmaktadır. Narın anavatanı incelendiğinde çeşitli kaynaklarda Güney ve Güney-Batı Asya, farklı kaynaklarda ise Afganistan, İran, Anadolu ve Güney Kafkasya olduğu yazmaktadır [83, 85-90].

Yunan, Roma ve eski Mısır efsanelerindeki kutsal kitaplarda narın isminden bahsedilmektedir. Tanelerin bol oluşu, bazen bereketi, bazen toplumu temsil etmekte ve narın renginin kırmızı oluşu ise ateşi temsil etmektedir [83, 86].

Punica granatum L., tüm dünyada yetişen ve hızlıca bozulan bir süper meyve türüdür. Nar bitkisi, Akdeniz bölgelerine özgü küçük bir çalı ağacıdır [10, 91].

Nar meyvesi, etli ve lezzetli taneleri ve parlak kırmızı rengi sebebi ile çok tercih edilmektedir. Meyvenin oldukça antioksidan içermesi nar suyu ürünlerine gösterilen ticari kullanımın da artışına sebep olmaktadır. Bu artışa paralel olarak nar yetiştiriciliği de zamanla artmaktadır [9, 84, 92-94].

Nar bitkisinin Dünya çapında 500'den fazla çeşidi bulunmaktadır. Boyut, sertlik, tohum, tat, şekil, renk, ve aroma özellikleri, meyve kalitesi ve büyüme karakteristikleri gibi özellikleri açısından farklılık göstermektedir [95, 96].

Yaygın olarak nar diye anılan P. granatum, Güney Afrika topraklarında egzotik bir bitki olup, adaptif davranışı nedeniyle, dikildiği her bölgede yetişebilmektedir [10, 97].

Güney Afrika nar endüstrisi, P. granatum'un tıbbi amaçlarla kullanılan en eski meyve bitkilerinden biri olduğunu belirtmektedir [10, 98].

Nar bitkisi ve meyve suyu, çeşitli biyoaktif bileşiklere ve besinsel faydalara sahiptir [10, 99].

Bitkinin belgelendiği spektrum göz önüne alındığında, bitkinin kabukları, tohumları, tohum yağları, kökleri, gövdesi, odunsu kısmı, yaprakları, çiçekleri ve meyve kabuklarının kullanımı açısından değerlidir [10, 98].

Sert perikarp kalkan, olgunlaştığında turuncu ve yeşilimsi rengini koruyan nar meyve kabuğunu ayırt etmektedir. Kabuğun içinde bulunan hafif bir zar, bölünmüş taneleri kaplamaktadır. Meyvenin %43'ü nar kabuklarından oluşmaktadır [10, 100].

Narın adaptif özelliğinden dolayı bitki çeşitli bölgelerde hasat edilmekte ve farklı adlarla anılmaktadır [10, 97].

Güney Afrika' da, [98], ABD [101], Peru, Şili, Arjantin ve Avustralya dahil olmakla birlikte Güney yarımkürede [102] yetiştirilebilmektedir [10].

Nar, en iyi kalitede büyümesini sağlayan serin kışlar ve sıcak ve kuru yaz iklimlerine sahip eski Akdeniz bölgelerinden gelmektedir. Nar bitkisi, etrafında dikenli dallardan oluşan dört ile beş metre uzunluğunda büyümektedir [103]. Ayrıca, bitkinin parlak buruşuk petal yaprakları içeren pul pul bir kabuğu vardır [104]. Bitkinin özellikleri nedeniyle dünya çapında yetiştirilmekte ve talep görmektedir [105].

Nar, ev kullanımı amacıyla bitki, mimari formu ve rengarenk pembemsi çiçekleri ve polenleriyle kuş türlerini kendine çekebilmesi nedeniyle peyzaj amaçlı kullanılabilecek bitkilerden biri olarak belirlenmiştir. Narlarda fenolikler, tanenler, antosiyaninler, flavonoidler, organik asitler ve terpenoidler gibi biyoaktif bileşenler bulunmaktadır [100, 106]. Meyvenin kabukları, tohumları ve suyundan oluşan yenen kısımları içecek ve reçellerde kullanılmaktadır [98]. Bazı çalışmalarda nar kabuğu atığının geviş getiren hayvanlar için yem olarak kullanılabileceği belirtilmektedir [107, 108].

Tohumlar, kanseri, kalp hastalıklarını, diyabeti ve obeziteyi tedavi etmek ve erkek doğurganlığını iyileştirmek için kullanılmaktadır [109]. Narın diğer kullanım alanları arasında kepek önleyici ürünler gibi kozmetik ürünlerin üretimi de yer almaktadır [110]. Nar kabuğu, bükülmüş görünen ve 5 m uzunluğa kadar büyüyen sert ahşap kahverengi rengiyle karakterize edilmektedir. Nar kabuğu kısmı geleneksel olarak ishal [111], iltihaplanma, burun kanaması, boğaz ağrısı, ülser ve

ses kısıklığının tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca kabuk kısmı sıtma gibi paraziter rahatsızlıklarla mücadelede kullanılmaktadır [97].

Nar sahip olduğu kabuk özleri, yüksek ısıl özellikleri ve asitliği nedeniyle demir korozyonunu engellemektedir [112]. Ayrıca kabuk tanenler, proantosiyanidinler, antosiyaninler ve terpenoidler açısından da oldukça zengindir [113-115]. Bu fitokimyasalların varlığı nedeniyle, kabuk kısmı doğal olarak yeşil korozyon önleyicidir [112].

Yeni yeni tanınan narın yetiştirilemediği bilinmekte ve hem Kuzey Avrupa hem de Orta Avrupa ülkelerinde "doğunun esrarengiz havasını yansıtan egzotik bir meyve" olarak tanınmaktadır [116]. Narın yetiştirildiği sınırların içerisinde olması sebebiyle ülkemiz, çok sayıda çeşit ve form zenginliğine sahiptir. İstatistiksel verilere bakıldığında başta Akdeniz, Ege ve Güneydoğu bölgeleri olmak üzere pek çok ilde nar üretimi yapılmakta, form ve çeşit açısından zenginlik göstermektedir. Yine istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde Türkiyede 48 ilde nar meyvesi üretildiği bilinmektedir [117, 118]. Şekil 3.1'de nar ağacı ve meyvesi görülmektedir [119].



Şekil 3.1 Nar meyvesi [119]

Son yıllarda meyve yetiştirme tekniğine bakıldığında nar, depolama, taşıma, gıda teknolojisinde üretim gibi alanlarda önemli gelişmeler kaydettiğinden dolayı daha çok tanınan ve hem üretimi hem tüketimi yıllar geçtikçe artan bir meyve konumuna gelmiştir. (Şekil 2.2.). Zaman geçtikçe nar meyvesine olan talep Avrupa ülkeleri açısından da artışa uğramaktadır. Aynı zamanda Arap ülkelerinden de büyük bir ilgi gösterildiği görülmektedir [86, 90, 120-123].

Narın taneleri yani yenebilen kısmı, meyvenin neredeyse %52'sini oluşturmaktadır. Bu nar tanelerinin de %78'i meyve etini oluşturmaktayken, %22'si çekirdekten (Şekil 3.2) oluşmaktadır [90, 124]. Nar tanelerinin 100 gramlık kısmının; %79'u su, %18'i karbonhidrat, %1.1'i protein ve %0.9'u yağdan oluşmaktadır. Ayrıca nar tanelerinin 100 gramında 70 kcal enerji olduğu bilinmektedir [90].



Şekil 3.2 Nar çekirdekleri

Son yıllarda yapılan araştırmalara göre antioksidan aktiviteye sahip olmasından kaynaklı fenolik bileşiklerin sağlık açısından çok yararlı olduğu ileri sürülmüştür. Bahsedilen bu fenolik bileşikler sağladıkları antioksidatif etkileri ile kanser, kalp ve damar rahatsızlıkları gibi çeşitli hastalıkları önleyici özelliğe ve yaşlanma karşıtı pozitif etkiye sahiptir. Bu sebeple fenolik bileşiklerce çok zengin olan nar meyvesine, narın suyuna ve nardan elden edilen konsantrelere ilgi oldukça artmış bulunmaktadır [125].

Nar suyunun sahip olduğu yüksek antioksidan aktivite ise flavonoit miktarı ile ilişkilendirilmektedir [90, 126, 127].

Ülkemizde genellikle sofralık taze olarak tüketilen narın yenilebilen kısmında önemli ölçüde asit, vitamin, şeker, polifenol, polisakkarit ve mineraller bulunmaktadır [128]. Taze olarak tüketilen narın olumsuz özelliklerinden biri iri ve sert çekirdeğe sahip olmasıdır [90, 129, 130]. Hem bu olumsuz özelliklerin önüne geçilebilmesi için hem de sofralık olarak tüketilemeyen narları değerlendirmek için özellikle Güneydoğu Anadolu'nun bazı bölgelerinde evlerde nar pekmezi, nar ekşisi gibi ürünler üretilmektedir [90].

Narın, renk ve tat açısından pembe, koyu kırmızı, tatlı ve ekşi gibi pek çok çeşidi bulunmaktadır. Akdeniz Bölgesinde sürdürülen çalışma içeriğinde nar için aşağıda belirtilen gruplandırma yapılmıştır [90, 120].

1.Tatlı Narlar: Meyve suyunun titrasyon asitlikleri %1 'den az olmakta birlikte narın meyveleri orta iriliktedir. Tanelerin rengi genel olarak beyaz, sarı ve pembedir; iri yapıya ve küçük çekirdeklere sahip olan taneleri ve suludur. Kabuk üst rengi pembe veya kırmızıdır.

2.Ekşi Narlar: Meyve sularının titrasyon asitlikleri %2 oranından daha yüksek olan nar çeşididir. Küçük meyveli, meyve kabuğu kalın ve rengi sarı zemin üzerinde büyük oranda kırmızıdır. Küçük yapılı ve kırmızı renkli olan tanelerin meyve suyu verimi genel olarak düşüktür. Tanelerine göre daha iri yapılı ve sert formda çekirdeğe sahiplerdir. Sofralık olarak tercih edilmediği görülmektedir. Bu çeşidin meyve suyu ve diğer ürünlere işlenmesinin uygun olduğu belirtilebilir.

3.Mayhoş Narlar: Meyve suyunun sahip olduğu titrasyon asitlik değeri %1-2 arasındadır. Meyveleri iri olmakla birlikte genellikle tatlı ve ekşi narların belirtilen özelliklerini orta derecede göstermektedirler.

Ayrılmış olan bu gruplar genel özellikler olmakla birlikte kesin olarak birbirinden ayrılamazlar. Örneğin kırmızı taneli ve kabukları kırmızı olan narlar tatlı olabilirken küçük meyveye sahip mayhoş narlara da rastlandığı söylenebilmektedir [90,120].

Narın tanelerindeki tat aromatik ve şekerli bir tattan tatsızlığa çeşitlilik gösterebilmektedir. Nar tanelerinin hepsi kendi içinde farklı dereceli sertlikleri olan etrafı kabuklu tohumlara sahiptir. Çekirdeği yumuşak olanlar ise genel olarak çekirdeksiz olarak bilinmektedir. Bu özelliğin kök sebebi ise testanın sertlik vericilikten uzak olmasıdır [86, 88, 90, 120].

Antioksidan, antosiyanin, anti tümör aktiveleri yoğun olan fenolikçe zengin meyvedir [90, 131]. Nar, antioksidan özellik açısından zengin olan şarap ve yeşil çaydan üç kat daha çok bu özelliğe sahiptir. Aynı şeilde meyvenin suyu, portakal meyvesi ve yaban mersinine göre daha yüksek oranla antioksidan aktiviteye sahiptir [90, 132]. İçeriğinde en çok antioksidan özelliği barındıran fenolik madde "punicalagin" dir [133]. Nar suyu kötü kolestrolün biriktirilmesine karşılık hassasiyeti oldukça azaltmaktadır [134]. Ayrıca nar suyunun çeşitli seviyedeki damar sertliklerinin oluşumunu önlediği belirtilmektedir [90, 117, 135].

Nar suyu, C vitamini açısından şiddetle tavsiye edilen içeceklerden biridir ve nar suyu, meyvenin tatlı kırmızı tanelerinin posası ve kabuklarından elde edilmektedir. Nar suyu fenolik içerik kaynağı olarak kabul edilmektedir [97]. Nar suyunun ayrıca bakır, çinko, manganez, kalsiyum, fosfor ve potasyum içerdiği de keşfedilmiştir [10, 113].

İnsan organizmasında mevcut olan serbest radikaller hem yağ, nükleik asit ve proteinlerin oksitlenmesiyle hücrenin sahip olduğu yapıyı bozmakta hem de DNA'daki biyokimyasal bozunmayı sağlayarak pek çok hastalığın habercisi olmaktadır. Serbest radikaller antioksidan bileşiklerin oluşturduğu tepkimeyi drdurmakta, metaller ve oksijenin bağlanması ile oluşan oksitlenmenin sebebiyet verdiği zararı önlemektedir [136-138]. Serbest radikallerin ortadan kaldırılması ve hidrojen atomlarının üretilmesi, fenolik bileşiklerin antioksidan özelliklerinin temelini oluşturmaktadır [138, 139]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, sebze ve meyvelerin karatenoidler, vitamin E ve vitamin C gibi antioksidanlar içerdiğini göstermektedir. Ek olarak yüksek antioksidan içeren flavonoid özelinde polifenollerin sağlık açısından pozitif etkiye sahip olduğu ifade edilmektedir [138, 140]. Gerçekleştirilen pek çok çalışma nezdinde antosiyaninlerin gıda sektörüne sağladığı özelliklerin yanısıra sağlık sektörüne de fayda sağladığı öne sürülmektedir. Farmakoloji alanında sahip olduğu özellikler sayesinde de çeşitli hastalıkların tedavi yönteminde tercih edilmektedir [138].

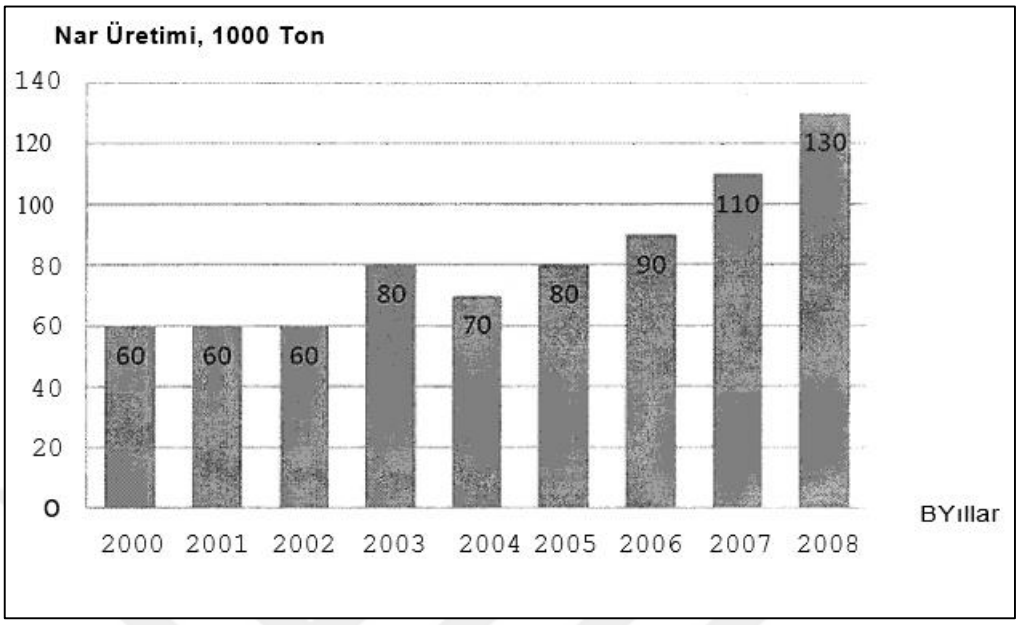
3.1.1 Narın Türkiye'de ve Dünyada üretim değerleri

Dünya çapında yaklaşık bir milyon ton nar üretilmektedir. En çok üreten ülke İran'dır. İran, Türkiye, İspanya, Hindistan ve Tunus en çok nar ihraç eden ülkelerdir. Rusya, Amerika, Almanya, Hollanda ve Ukrayna ise en çok nar ithal eden ülkelerdir [90, 117].

Nar üretimi dünya sıralamasında Türkiye, dördüncüdür. Ağaç ve meyve yapılarının dayanıklılığı, yüksek adaptasyon kabiliyeti, meyvelerinin faydaları ve dikildikten 3-4 yıl sonra meyve vermeye başlaması gibi çok sayıda faydası yeniden keşfedilmiştir [90, 117].

Ülkemizde nar üretim verilerine bakıldığında değerlerin gün geçtikçe arttığı görülmektedir. 1998 yılında elli beş bin ton iken, 2005 yılında seksen bin tona kadar fazlalaşmıştır [90, 117]. 2004 2008 yılları arasında nar üretiminde oldukça yükseliş

görülmektedir. 2000 ve 2008 yılları arasında ise üretimin %117 oranında olduğu belirtilmektedir. (Şekil 3.3) [90, 117]



Şekil 3.3 Türkiye'de 2008 ve öncesi yıllara göre nar üretimi [117]

Nar antioksidana sahip olması gerekçesiyle doğal antibiyotik kabul edilmektedir. 5 yıl öncesine kadar sektör anlamındaki istatistiklere katılmamaktayken sanayi alanında en çok işlenen meyve olmuştur. Nar, ülkemizde %61,8 oranla Akdeniz, %23,3 oranla Ege ve %9,1 oranla Anadolu bölgelerinde üretilmektedir [90, 117].

3.2 Nar Çekirdeği

Nar meyvesi; kabuk, çekirdekler, taneler ve beyaz zar olmak üzere 4 ana kısımdan meydana gelmektedir. Yenilebilir meyve tanesi narın ağırlığının yaklaşık %55-60'lık kısmını oluşturmaktadır. %75-85 oranda meyvenin suyu, %15-25 oranda meyvenin çekirdeği vardır [141]. Kulkarni ve Aradhya'nın yapmış oldukları çalışmada ise nar meyvesinin ortalama %52'sinin taneden oluştuğu, ve sırasıyla meyve eti ile çekirdeklerinin %78 ve %22'lik bir yer kapladığı bilinmektedir [124]. Nar tanelerinin %85'lik dilimi suyu oluştururken %10'luk kısım glukoz, fruktoz ve sükroz gibi şeker çeşitlerini oluşturmaktadır [142]. %1.5'lik pay pektin ve organik asit, yağ asitleri [143], amino asitler ve biyoaktif bileşenlerden oluşmaktadır. İçermiş olduğu bileşenler sayesinde nar meyvesi beslenme açısından önem arz etmektedir [117, 138].

Lansky ve Newman (2007) tarafından yapılmış olan araştırmaya göre meyve; %20 yağ içerip toplam ağırlığın yaklaşık %3'ünü oluşturan tohumlar; toplam ağırlığın yaklaşık %30'unu oluşturan meyve suyu ve deri dahil perikarp; ve toplam ağırlığın yaklaşık %67'sini oluşturan iç membranöz duvarlar olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır [9, 144].

Çeşitli çalışmalara bağlı olarak narın yapısından olan çekirdeklerinin yaklaşık %20,80 yağ içerdiği aktarılmaktadır [96, 145].

Nar bitkisinin parçaları arasında en çok araştırılan ve belgelenen kısım tohumlardır. Nar taneleri meyvenin içinde, kırmızı görünen taneciklerle kaplıdır ve yüzlerce tane bulunmaktadır [10, 104].

Nar çekirdekleri ilaç ve kozmetik gibi pek çok sektörde kullanıldığı gibi bitkisel yemeklik yağ üretiminde de tercih edilmektedir [116]. Sağlık sektöründe de kanser hastalığını tedavi edici kapsüllerde kullanılmaktadır. Ayrıca nar suyunun ateş düşürme, idrar artırma, tansiyonu azaltma gibi alanlarda halk arasında kullanıldığı görülmektedir [117, 146].

Nar tohumları düşüklerin önlenmesinde [147] ve idrar yolu rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır [115]. Nar tohumlarında bulunan diğer farmasötik özellikler, antimikrobiyal [148, 149], anti-kanser ve antioksidan [150] özelliklerdir. Nar çekirdekleri, tanenler, antosiyaninler, yağ asitleri, flavonoidler, ligand bileşikleri ve bazı organik uçucu yağlar gibi steroller gibi çok çeşitli fitokimyasal içermektedir [10, 97, 100, 114, 147, 151].

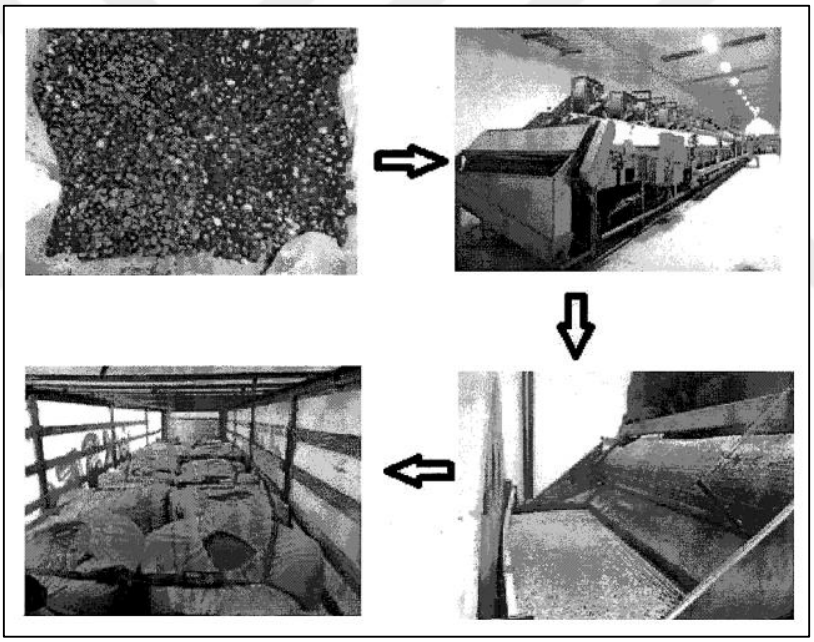
Narın meyve ve bitkisinin pek çok alanda değerli madde üretimlerinde kullanılması bu meyvenin gelecekte de önemli endüstri kaynağı olacağına işaret etmektedir. Bu maddelere örnek olarak ilaç, sirke, boya, yağ, hayvan yemi, pektin, mürekkep, sitrik asit, tanen verilmektedir [123].

Nar çekirdeği, posasında ya da kabuk içindeki polifonellerde var olan yoğuşmuş tanelerin veya proantosiyanidinlerin hem safra asidi atımını hem de kolestrolün taşınmasını arttırarak bağırsaktan kolestrolün emilimini zıt yönde azalttığını göz önüne sermektedir [152].

Prostoglandin etki mekanizmasında yararlı olduğu düşünülen narda bazı asit ve polifoneller mevcuttur. Prostoglandinler kan içeriğinde pıhtı oluşumunu önlemekte ve damar çapını ayarlamada önemli etkilere sahiptir. Kırmızı üzüm suyu, portakal

ve nar meyveleri karşılaştırıldığında, nar suyunun insan hücrelerinde prostoglandin sentezini yükselttiği gözlenmiştir. Ek olarak, diğer meyve sularına oranla nar suyunun antioksidan özelliğinin daha çok olduğu belirlenmiştir. Nar çekirdeği diyetiyle deney hayvanlarına azoksimetan verilerek oluşturulan kolon kanserinin gerilediği belirlenmiştir. Kanser tümörü vücuda yayılırken nar çekirdeği yağı, yeni kan damarlarının oluşarak tümörün yayılmasını engellemektedir [136, 153].

Nar meyvesinin işlenmesi sırasında kabuğun ardından çekirdekler de oldukça posa oluşturmaktadır. Nar çekirdeği tüketiminin son zamanlarda artış göstermesi çok yönlü gıda olduğuna işaret etmektedir. Nar çekirdekleri, tanelerinin syunun alınmasının ardından kalan çekirdeklerin yıkanması ve fırçalardan geçirilerek tünellerde kurutulması ile elde edilmektedir. Endüstriyel aşamada kurutulan nar çekirdeği görselleri Şekil 3.4'te verilmiştir [154].



Şekil 3.4 Nar çekirdeğinin endüstriyel boyutta kurutulma aşamaları [154]

Gölükcü vd. (2005) [155], yaptıkları bir çalışmada nar çekirdeğinin kuru madde oranını %50.93 bulunurken kuru madde bazında yağ oranını %21.25, protein oranını %37.10 ve kül oranını %2.44 olarak tespit edilmiştir. Fadavi vd., (2006) [143] ile Hernandez vd., (1998) [156] yapmış oldukları bazı çalışmalar ile nar çekirdeğinin yağ içeriğinin iklim, yetiştirme koşulu, çeşit, ve toprak yapısı gibi faktörlere bağlı olarak %6.63 ile %19.3 arasında değişim gösterdiğini belirtmektedir [157].

Hem kozmetik hem ilaç sektöründe kullanım alanı bulunan nar çekirdek yağı bazı ülkelerden ithal edilmektedir. Kurutulmuş nar çekirdeği ise son yıllarda Türkiye'den diğer ülkelere ihraç edilmektedir [116, 158]. Arao vd. (2004) ve Okamoto vd. (2004) yapmış oldukları araştırmalarda hem nar çekirdeğinin hem de nar çekirdek yağının sağlık açısından faydalarını ve nasıl kullanılacağını incelemişlerdir [117, 159, 160].

3.3 Nar Çekirdeği Yağı

Nar çekirdekleri ortalama %20,80 değerinde yağa sahip olduğu bilinmektedir [145]. Buna ek olarak yapısında konjuge yağ asitlerini içermekte, E vitamini ve antioksidan polifenollere sahip olduğu ifade edilmektedir [161].

Başta Türkiye olmakla birlikte farklı bölge ve ülkelerde nar çekirdeği yağı pek çok araştırmacı tarafından hammade kaynağı olmuş ve üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [84, 96, 142, 143, 162-165].

Yağların önemli kalite parametrelerinden biri doymuş yağ asidinin doymamış yağ asitlerine oranının düşük olmasıdır. Nar çekirdeği yağındaki bu oranın düşük olması sebebiyle sağlık açısından oldukça yararlı bir yağ olduğu öne sürülmektedir. Nar çekirdeği yağının gıda içeriklerinde kullanılmasının yanı sıra sağlıklı bir gıda olarak tüketilmesi de tavsiye edilmektedir [96].

Nar çekirdeği yağının içeriğinde bulunan yağ %12 ile %20 arasında değişkenlik göstermektedir [128, 144]. Nar çekirdeği yağı stearik asit, palmitik asit, oleik asit, linoleik ve linolenik asit olmak üzere dört farklı izomerine sahiptir. Linolenik asitin en önemli ve baskın izomeri ise punisik asittir. Punisik asit özellikleri arasında antikanser aktiviteye sahip olması ve antioksidan özellik göstermesi söylenebilmektedir [84, 128, 144] Nar çekirdeği yağında bulunan fitosteroller ve polifenoller, ciltteki tahrişi azaltmada önemli bir rol oynamaktadır. Nar çekirdeği yağının bu özellikleri ile de kozmetik endüstrisinin çıktısı olan ürünlerde yararlı olduğu düşünülmektedir [15, 16].

Nar çekirdeği yağının stabilitesinde nar kabuğu ekstratının kullanılabilir olması da sentetik antioksidanların sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinden kurtulmaya veya etkilerin azaltılmasına olanak tanımaktadır. Yağ kalitesinin korunmasında etkili bir yeri olan fenolik bileşiklerin kullanımı, nar çekirdeği yağının sağlık açısından

kullanımında da önemli bir role sahiptir. Yağın içeriğindeki fenolik özelliğin iyileştirilmesi malzemenin biyoaktif ve antioksidan rolünü geliştirerek sağlık açısından yararlı etki özelliğini de artırmaktadır. Drinic vd. (2020) yaptığı çalışmadaki tüm sonuçlar göz önüne alındığında, nar çekirdeği yağı stabilizatörü olarak nar kabuğu ekstartının kullanılmasının oldukça etkili sonuç verdiği görülmüştür. Bu çalışma hem sentetik koruyucuların kullanılmamasına ya da azaltılmasına olanak tanımakta hem de genellikle atık olarak değerlendirilen nar kabuğuna yeni bir değer kazandırabilmektedir [15].

3.4 Meyan Kökü

Latince karşılığı tatlı kök anlamına gelen Meyan kökü (Glycyrrhiza glabra), geçmişten günümüze tıbbi alanda kullanılan bitkiler arasında yer almaktadır. Pek çok ülkede likoris adı ile bilinmektedir. Antik tıp tarihinin en çok kullanılan bitkileri arasında meyan kökü de sayılabilmektedir [23]. Meyan kökü bitkisi, Asya ve Akdeniz bölgesine özgü ve Leguminosae familyasına ait olan uzun boya sahip bir çalı olarak nitelendirilmektedir [166]. Bitkinin botanik adı Glycyrrhiza'dır. Eski Yunanca "glykos" ve "rhiza" kelimelerinden gelmektedir. Ardından liquiritia olarak adlandırılmış ve en son meyan kökü olarak Latinceleştirilmiştir. Meyan kökünün daha yüksek sıcaklıklara sahip ülkelerde yaşadığı bilinen otuz türü mevcuttur [167, 168].

Baklagiller (Fabaceae) familyasından gelen meyan kökünün yüksekliği 1 metreyi bulsa da, genel olarak otuz-altmış cm ortalamasındadır. Yaprakları tüylü, mavimsi mor çiçeklere sahip çok yıllık bitki türlerinden biridir [19, 23, 169].

Buruşuk ve odunsu şekildeki meyan kökünün dış kısmı kahverengi iken iç kısmı sarı renge sahiptir. Bitkinin yaprakları dört veya yedi çift şeklinde dallanmakla birlikte eşit değildir. Meyan kökünün çiçekleri soluk olup yaprakların koltuk kısımlarından salkım ya da başak şeklinde ortaya çıkmaktadır [166, 167].

Uzunluğu 5-15 cm arasında değişen bu çiçekler yaprakların altında kümeler halindedir ve Haziran-Temmuz aylarında açmaktadır. Üzeri çıplak ve tüylü olan ancak diken olmayan meyveleri 7-10 cm uzunluğa sahiptir ve badıç diye adlandırılmaktadır. Çıplak meyveye sahip olan türleri glabra diye adlandırılırken

diğer tüylü olanları glandulifera olarak adlandırılmaktadır. Sahip olduğu silindir şeklindeli kökleri 0,5-2,5 cm çapındadır [19, 23, 169].

Meyan kökü bitkisinin salkım şeklindeki çiçekleri beyaz, mavi-mor renktedir. Silindirik biçimdeki meyveleri genel olarak yapışkandır. Uzun ana gövdesinin kazık kökleri çevreye yayılmaktadır. Bitkinin kök ve çiçeği Şekil 3.5'te verilmektedir [7, 19]. Şekil 3.6'da meyan kökünün kabuk renginin açık veya koyu kahve renginde iç kısmının ise sarı renge sahip olduğu gösterilmektedir. Bitkinin kökleri yumuşak halde lif içeren bir yapıya sahiptir. Kökleri yaklaşık kırk-altmış cm derinliğe sahiptir [19, 23].



Şekil 3.5 Meyan kökü bitkisinin çiçek ve kökleri [23]



Şekil 3.6 Meyan kökü bitkisi [19]

Çinlilerin M.Ö. 2800 yıllarından beri meyan kökünü kullandıkları belirtilmektedir. Yunanlıların meyan kökü kullanımı ise M.Ö. 400 yıllarına dayanmaktadır. Buna ek olarak Sümerler ve Mısırlılar meyan kökünden ticaret yapmakta ve uygarlıklara tanıtarak tıp alanında yaygın olarak kullanmasına olanak tanımaktadırlar [23, 170, 171].

Sümerler ve Hititlere ait yazıt ve tarihi belgeler içerisinde meyan bitkisinin kökünün farklı yerlerde de kullanıldığından bahsedilmektedir. İlaç bileşimlerine giren ve genellikle panzehir olarak kullanılan meyan uzun süreler Çinliler tarafından kullanılmıştır [19, 169].

Evliya Çelebi Seyahatnamesinde öğütülerek bir gece suda bekletilen meyanlardan oluşan şerbetin farklı hastalıkları tedavi ettiğini ifade etmektedir. Meyan kökü, Eski Mezopotamya Kodeksinde kayıt altına alınan ilaçlar arasında bulunmaktadır. İranda süs olarak kullanıldığı bilinmektedir. Eski Yunanlılar ise dışarıdan yaraların tedavisinde ve içeriden göğüs hastalıklarını tedavi etmekte meyan kökünü kullanmaktadır [19, 172].

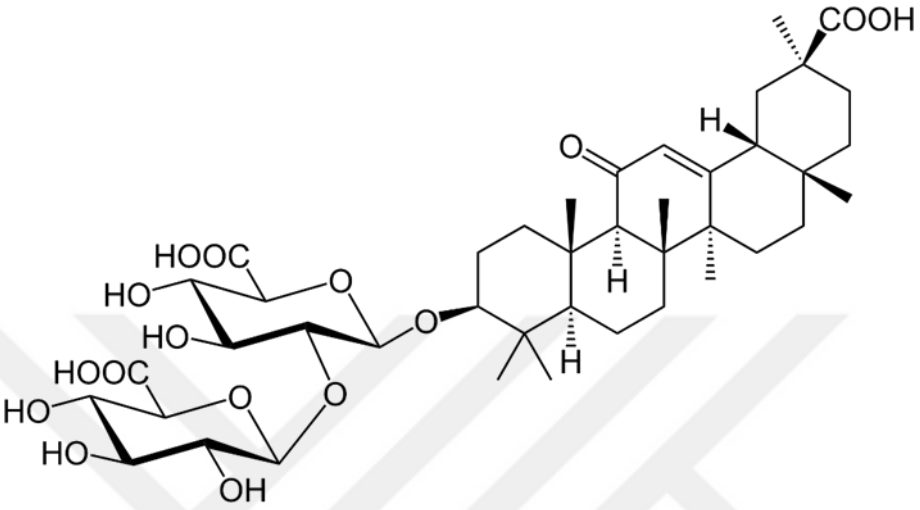
Meyan bitkisinin anavatanı Akdeniz ülkeleri, Rusya, Ukrayna, Hindistan, Türkistan ve Pakistandır. Ülkemizde genellikle Ege bölgesinde ve ayrıca Güney Doğu Anadolu bölgelerinin Aydın, Muğla, Urfa ve Kahramanmaraş şehirlerinde yetiştirildiği aktarılmaktadır [23]. Glycyrrhiza cinsin toplamda on iki türe ayrılmaktadır. Türkiye'de ise Anadolu'nun Güney, Orta ve Doğu bölgelerinde yaygınlık gösterdiği altı çeşidi mevcuttur [171, 173, 174]. Ensüstriyel sahada ve tıbbi alanda en çok faydalanılan meyan kökü türü ise Glycyrrhiza glabra'dır [7, 19, 23]. İklim ve toprağın sahip olduğu şartlara dayanıklı olan G. glabra ve türlerinin her çeşit toprakta yetişebildiği belirtilmektedir. Nem ve verim açısından elverişli topraklarda çok daha iyi gelişim ortaya sunmaktadır. Türkiye'de meyan kökü genellikle nehir kıyılarında yaygın olarak görülmektedir [23, 175].

Meyan kökü çeşitlerinden olan ve küremsi topluluklar oluşturan G. Echinata en yaygın olandır. Legümenin üzerindeki dikenler onu diğerlerinden kolayca ayırmaktadır. Kökleri acı ve lezzetli oldukları için kullanılmaz [19, 176].

Geleneksel olarak, meyanın kök ve rizomları tüketilmektedir. Topraktan çıkarılan rizom ve kökler sonbahar mevsiminde temizlenerek 15 ile 40 cm boyutlarında doğranmaktadır. Bu işlemin ardından, kabuklar çıkarılıp doğrudan güneşte kurutulma yöntemiyle kullanılmaktadır [19, 23].

Meyan kökü bitkisinin sahip olduğu bileşenler şeker, nişasta, çeşitli polisakkaritler, amino asitler, pektin, sterol, gamlar, mineral tuzlar, tanninler olmakla birlikte triterpen saponinler, reçine, flavonoid, zamk, glikozitler, uçucu yağlar ve proteinlerdir. Meyan kökünün %1-25 oranında sahip olduğu en aktif bileşeni

glisirrizik asittir (glisirizin). (Şekil 3.7) Bu asitin vermiş olduğu tatlılık sakkarozdan elli-altmış kat daha yüksektir. Bu tür, yetiştirilme koşulları, elde edilme yöntemi ve diğer faktörlere göre değişmektedir [23]. Glisiretinik asit yapının hidrofobik kısmında bulunurken iki molekül glikuronik asit hidrofilik uçta yer almaktadır [23, 177, 178].

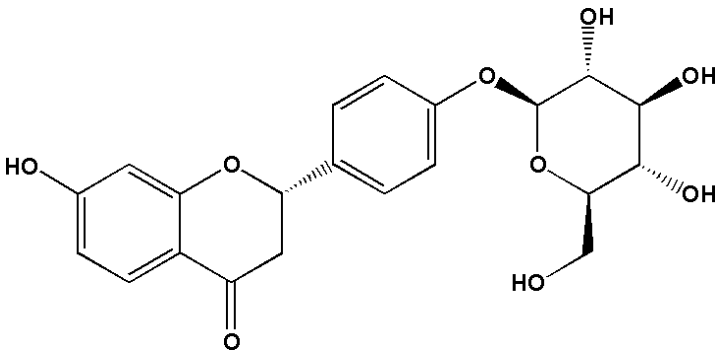


Şekil 3.7 Meyan kökünde bulunan Glisirrizik asitin kimyasal yapısı [23]

İzoflavonoid, kalkon, kumarin, triterpenoit ve sterol gibi yapılar glisirrizine ek olarak meyan kökünde bulunan bileşenlerdir [175, 179].

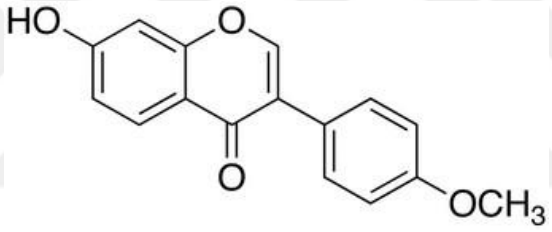
Meyan kökü son yıllarda sağlık alanında yapılan pek çok çalışmanın yapı taşı olmaktadır. Bu çalışmalarda glisirizinin, üst solunum yolları enfeksiyonu ve bronşite karşı mukusu eriten özellikte olduğu, bakterilerin üreme ve gelişmelerini önlediği veya durdurduğu, antiviral etkiye sahip olduğu ülser, gastrit gibi hastalıkların tedavi edilmesinde tercih edildiği aktarılmaktadır [180-182]. Son zamanlarda yapılmış olan çalışmalarda ise bu bitki antidepresan, antidiyabetik ve siroz tedavilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca geleneksel tıp alanında mesane, böbrek hastalıklarında, diş tedavisinde, boğaz, mide ağrılarında yaygın olarak tercih edilmektedir [7, 183].

Şekil 3.8, meyan kökünde yaygın olarak bulunan flavanoid yapısına sahip liquiritinin moleküler yapısını göstermektedir. Liquiritin, liquiritigenin glikozit formudur ve bu yapının antiviral ve antioksidatif özellikler gösterdiği belirtilmektedir [180].



Şekil 3.8 Meyan kökü içeriğindeki liquiritin bileşenine ait kimyasal yapı [23]

Meyan kökünün yapısında yer alan isoflavon formundaki formononetin, (Şekil 3.9) birçok fizyolojik etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Ek olarak formononetin antimikrobiyal ve antioksidan etkinlik göstermektedir. Sinir koruma özelliğine sahip olması sebebiyle Alzheimer hastalığını önlemektedir. Kemik yapısında oluşan kireçlenmeyi geciktirmektedir. Mevcuttaki damarların tomurcuklanarak yeni damarlar oluşturma özelliğine sahip olduğu aktarılmaktadır [184].



Şekil 3.9 Meyan kökünün yapısındaki bileşene ait kimyasal yapı [23]

Meyan kökünün içeriğinde bulunan glisirizik asitin tatlılığının şekerden 50-100 kat daha fazla olmasından dolayı meyan kökü gıda endüstrisinde şekerleme, sakız, şerbet ve kola üretiminde kullanılmaktadır.

Gıda endüstrisine bakıldığında meyan kökü bitkisinin şerbet, şekerleme, kola ve sakız üretimlerinde kullanıldığı görülmektedir. Bunun nedeni, içeriğinde şekerden 50-100 kat daha tatlı olan glisirizik asitin bulunmasıdır [23, 179].

Çin Bilim Akademisi ve Huhehot Mongolian Medikal Kolejindeki araştırmacılar, yapmış oldukları çalışmalarla meyan kökünün yapısındaki flavonoidlerin antioksiditesinin E vitamininden çok daha güçlü olduğunu keşfetmişlerdir [19, 185, 186].

İlaç sanayisinde çok önemli hammaddelerden biri olan meyan kökü ülsere karşı etkilidir [19, 187]. Çin, meyan kökünü önemli hammade olarak kullanan ülkeler arasında ilk sırada yer alırken Japonya onu takip etmektedir [19, 188].

Meyan kökünün tıptaki kullanım alanları anti-bakteriyel, anti-alerjik, antioksidan, anti-mutajen, anti-viral olmakla birlikte bu bitki iltihaplı iki dokunun arasında lökositlerin hareketlerini arttırma, yatıştırma, tatlandırıcı ve karaciğer koruyucu, immun sistem uyarıcı özelliklere de sahiptir [19, 189, 190]. Bunlara ek olarak halk arasında birçok hastalığa ve ağrıya karşı kullanıldığından da söz edilmektedir. Diş ağrısında, mesane hastalıklarında, böbrek, mide, boğaz ağrısında, öksürük, çeşitli deri rahatsızlıkları, ses kısıklığı, kolesterol ve ateşli hastalıklarda kullanılmaktadır [19, 191].

Bunlara ek olarak deri hastalıklarında, özellikle cilt üzerinde meydana gelen aknelerin tedavi edilmesinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Meyan kökü bitkisi, ilaç üretiminde tabletlere şekil vermek için de tercih edilmektedir [20, 169, 192].

Gıdaların bozulmadan korunması ve raf ömrünü uzatması için çeşitli antibakteriyel maddeler kullanılmaktadır. Sentetik antibakteriyel maddelerin güvenilirliği ile ilgili artan endişeler, doğal antibakteriyel kaynaklar üzerine yapılan araştırmaları hızlandırmaktadır. Tıbbi ve aromatik bitkiler, yüksek düzeyde antibakteriyel aktivite gösteren bileşikleri içerdiğinden, bu kaynaklar üzerine yapılan araştırmaların hızlandığı görülmektedir. Bazı araştırmalar, meyan bitkisinin antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [20].

Glisirrizinik asit, soğuk saç dalgalandırma ilacının yapım aşamasında ve ağartma maddesi olarak kozmetoloji alanında kullanılmaktadır. Meyan özütünün bir başka kullanım yoluna tekstil endüstrisi örnek verilebilmektedir. Bu alanda, kadife boyası ve ayakkabı boyası yapımında kullanılmaktadır. Petrolden kaynaklı yangınların söndürülmesinde meyan tozundan üretilen köpük kullanılmaktadır. Köklerin içerdiği liflerden de tahta ve kağıt yapılmaktadır [175].

3.5 Meyan Kökü Yağı

Günümüzde gıda ve farmasötik ürünler, bitkilerden ve çeşitli bitki dokularından elde edilen maddeleri içermektedir. Bu nedenle, meyan kökü bitkisi ve türevleri

sağlıkla ilgili çeşitli sorunlara yönelik bitkisel reçetelerde yer almaktadır. Ayrıca meyan kökü türevlerinden meyan kökü uçucu yağı gıda endüstrisinde de kullanılmaktadır. Glisirizin olarak bilinen triterpen, meyan kökü esansiyel yağında bulunan ana biyoaktif bileşiktir ve gıda ürünlerinde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Meyan kökü yağının tatlılığı, organoleptik özelliklerini artırmakta ve diğer gıda bileşenlerinin istenmeyen tatlarını ortadan kaldırmaktadır. Bu sebeple meyan kökü yağının en çok tercih edildiği kullanım alanları şekerleme ve tütün endüstrileridir [167]. Ayrıca meyan kökü yağı bunun haricinde bakım ürünlerinde, içeceklerde, gıda ürünlerinde, diş macunlarında, sakızlarda, kozmetiklerde katkı maddesi bir ajan olarak kullanılmaktadır. Çin'de yaygın olarak kullanılan şifalı bitkilerden biri olduğu kabul edilmektedir [166, 167, 193, 194].

Tüketicilerin sağlık açısından yararlı gıdalara ihtiyaç duyması sebebiyle gıda bilimi çok işleve sahip ve kalitele ürünlere yönelik eğilim göstermektedir [167, 195]. Gıdanın kalite özelliklerini iyileştirmek amacı ile gıda biliminde yeni teknolojiler uygulanmakta ve çalışmalara doğal ekstratlar dahil edilmektedir. Meyan kökü yağı gıdada istenilmeyen tatları gidermek, tat ve aromaları hem yoğunlaştırmak hem de uzatmak amacı ile katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yağın, hem alkol içeren ve hem de alkolsüz içeceklerde köpük oluşturucu olarak kullanım alanı bulunmaktadır [167, 196].

Uçucu yağ olarak da bilinen buhar ekstraksiyon tesisinde, kökün parçalanıp suyla ekstrakte edilmesiyle meyan kökü ekstraktı üretilmektedir [167, 197].

Meyan kökü yağı üretildikten sonra, şuruba benzeyen koyu bir macun elde etmek için filtrelenerek konsantre edilmektedir. Macun haricinde toz elde etmek için de püskürtme yöntemi ile kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir [167, 196]. Meyan kökünden elde edilen bu ekstrakt toz genellikle ilaç ve şekerleme endüstrilerinde tatlandırıcı amaçlı kullanılmaktadır. Meyan kökü ezmesi ise çoğunlukla tütün endüstrisinde aroma verici olarak kullanılmaktadır [166, 167].

Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), meyan kökü yağının birçok gıda ürününde kullanılmasını düzenlemiştir. 1985'ten bu yana, meyan kökü yağı ve türevleri genel olarak güvenli olarak sınıflandırılmaktadır [167, 197].

Meyan kökü yağı ve ana bileşeni olan glisirizin, farklı gıdalarda belirtildiği gibi gıda katkı maddesi olarak ve lezzet artırıcı özellikte kullanılmaktadır. Buna ek

olarak tuzu yumuşatıcı özelliğe sahiptir ve aynı zamanda ısıya dayanıklıdır. Meyan kökü, Japonya'da soya sosunda, diğer sos türlerinde, sosilerde, tuzlu atıştırmalıklarda bulunan tuz oranını azaltmak için kullanılmaktadır [166]. Glisirizinin uzun süreli tatlı tadından hoşlanmayan insanlar için, glisirizini doğal şekerler veya diğer tatlandırıcılarla birleştirerek daha kabul edilebilir bir tatlılık sağlanabilmektedir. Bu nedenle, glisirizin ve meyan kökü ekstreleri tatlı atıştırmalıklar, dondurma ve şerbetler gibi tatlı gıdaların tatlılığını arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Meyan kökü içeren diğer yiyecekler, hazır erişteler ve soslar gibi atıştırmalıklar ve şekerleme çubuklarıdır. Meyan kökü yağı, antioksidan ve antimikrobiyal bir madde olarak gıdaların kalitesini artırmakta ve gıda alanında tercih edilebilir hale gelmektedir [198, 199]. İçecek endüstrisi, meyan kökünün esas olarak lezzeti artırma ve susama hissini giderme özelliklerine odaklanmaktadır [200]. Bununla birlikte, meyan kökünün özel aroması, genel olarak diğer aromalarla uyumsuz olduğu için çeşitli içeceklerde kullanılmasını engellemektedir. Bu nedenle, meyan kökü yağının içecek sektöründe daha fazla kullanılmasına yönelik çalışmalar yoğunlaştırılmıştır [167].

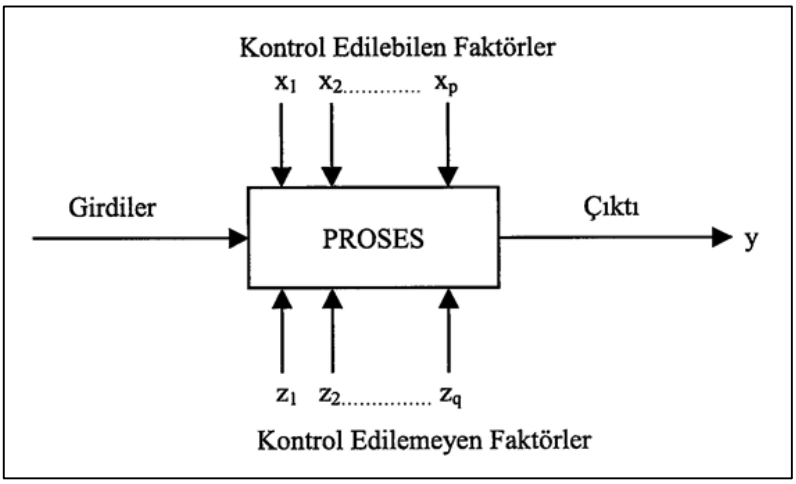
Zhang vd. (2009), meyan kökünden elde edilen etanol ekstraktının, bozulmaya ve patojen bakterilere karşı güçlü antimikrobiyal aktivite içerdiği ve et ürünlerinin kalitesini korumak için kullanıldığı bildirilmektedir [198, 201]. Meyan kökünün süt, labne gibi bazı süt ürünlerinde gıda kaynaklı patojenleri kontrol etmek için başarıyla uygulanabileceğini bildirmektedir. Ek olarak, meyan kökünün antibakteriyel sinerjistik etkileri teşvik eden çeşitli bitki özleriyle kombine edilebileceği söylenmektedir [198]. Meyan kökü ekstraktı, aynı zamanda gıdaların teknolojik özelliklerini geliştirmek için de kullanılmaktadır [167]. Mocanu vd. (2009) tarafından kuşburnu ve meyan kökü ekstresi kullanarak pastörize sütten yeni bir probiyotik ürün üretilmektedir. Çalışma sonucunda doğal ekstraktların uygulanmasının doku, tat ve ağız hissi gibi duyusal özellikleri arttırdığı belirtilmektedir. Bu nedenle, doğal ekstraktların kullanılması, yapısal yönünü ayırt edici özelliklere ve duyusal özelliklere sahip faydalı ürünler yelpazesinin çeşitliliğini artırmaktadır [167, 202].

4
DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON

Deneyler, herhangi bir sistem ya da prosesle ilgili yeni tanılar keşfetmek amacı ile çeşitli alanlarda gerçekleştirilmektedir. İstatistik literatürü incelendiğinde, yapılan her deney gerçekte bir sınama olarak adlandırılmaktadır. Farklı bir ifade ile deney, sistem ya da proseslerin girdi değişkenlerinde oluşturulan anlamlı farklılıkların, çıktı üzerinde meydana getirdiği değişim şeklini ve sebebini tayin etmek amacı ile gerekçelendirilen sınama ya da sınama grupları olarak tanımlanmaktadır [203].

Araştırmacılar tarafından süreç ya da sistemin tanımlanması için deneyler kullanılmaktadır. Deneyin literatürdeki karşılığı test olarak ifade edilmektedir. Süreç veya sistemin girdi verilerinde değişiklik yapılması ile çıktıların gözlemlenerek analiz edilmesi de deney olarak tanımlanmaktadır [204, 205].

Tüm deneylerde elde edilen sonuç ve çıkarımlar verilerin nasıl toplandığı ile ilgilenmektedir. Deneyler, sistem ve proseslerin performans tespitinde kullanılmaktadır. Bahsedilen bu sistem veya proses Şekil 4.1'deki model ile şematize edilmektedir. Proses; insan, makina, metot veya girdi değişkenlerini gözlemlenebilir bir çıktıya çeviren kaynak olarak nitelendirilmektedir. Proses değişkenleri ise; kontrol edilebilir (x_1, x_2,…,x_p) ve kontrol edilemeyen değişkenler (z_1,z_2,…,z_q) olarak iki kısma bölünmektedir [203].



Şekil 4.1 Sistem veya prosesin genel modeli [203]

Deneye etki eden parametreler iki şekilde sıralanabilmektedir. Parametrelerden ilki kullanıcı tarafından kontrol edilebilmektedir. Bu parametrelere sıcaklık

farklılıkları, karışım oranları, kullanılacak malzemelerin çeşitleri örnek verilebilmektedir. Kullanıcının müdahale edemediği etkenler ise kontrol edilemeyen parametreler olarak tanımlanmaktadır. Bunlara sıcaklık, nem oranı, çevre sıcaklığı, nakliye, sıcaklık değişimi gibi daha pek çok sebep örnek verilmektedir. Deney tasarım aşamasında kontrol edilemeyen değişkenler mutlaka değerlendirilmelidir [205].

Deneylerin amaçları şu şekilde belirtilebilir:

- y çıktısında en çok etkili olan parametrenin ne olduğunu belirlemek
- y çıktısını talep edilen optimum seviyede tutmak için x değişkenlerinin hangi seviyede tutulması gerektiğini tespit etmek
- y çıktısının değişebilir olması duurmunu en azda tutmak amacı ile etkili x değişkenlerinin tutulması gereken seviyenin ne olduğunu belirlemek
- $z_1,z_2,\ldots,z_q$ gibi kontrol edilemeyen değişkenlerin etkisini en az seviyede tutabilmek için etkili x değişkenlerinin tutulması gereken seviyeyi veya konumu tespit etmek [203, 205].

Deneyler çok çeşitli faktörleri kapsamaktadır. Deneylerin genel olarak amacı, bu bileşenlerin sonuç üzerindeki etkisini izlemek ve belirlemektir. Deney stratejisi ise deneylerin planlanma ve yürütülme yöntemine verilen isimdir [203].

Deneysel çalışmalar labratuvarda ortamında, pilot uygulama, tam uygulama veya klinik olarak yapılabilen pek çok deneyi kapsamaktadır. Yapılan bu deneysel çalışmalar bilimin merkezini oluşturmaktadır [205, 206].

4.1 Deneysel Tasarım

Deneysel Tasarım, ürün tasarım sürecini veya prosesi etkileyen faktörler ile bu sürecin çıktısı arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan sistematik bir yaklaşım ve istatistik yöntemdir [207].

Deneysel tasarımlar, pek çok disiplinde uygulama alanı bulunan yöntemlerdir. Deneyler bilimsel proses ve sistemin bir parçasıdır, ve prosesten veri elde edebilmek için yapılmaktadır. Deney tasarımları ise özellikle mühendislik alanında üretim performanslarını artırmada etkili ve önem arz eden bir yere sahiptir [203].

Deney tasarımının, ünlü İngiliz istatistikçi R.A. Fisher vd. (2004) tarafından ilk olarak 1920'lerde geliştirildiği bilinmektedir. Fisher aynı zamanda varyans analizi olarak adlandırılan ANOVA tekniğini de geliştirerek bu tekniğin aritmetik düzenlemenin en uygun çözümü olduğunu belirtmektedir. Varyans analizi, gözlemlenen veri gruplarının ortalama değerlerinde önemli farkın olup olmadığını ölçmeye yarayan bir teknik olarak tanımlanmaktadır [205, 206].

Deney hatalarını minimuma indirmek deney tasarımının en temel amaçlarından biridir [205, 208].

Deneyin plan aşamasında kontrol listesi oluşturulması önemlidir. Birbiri ile ilişkili olan değişkenler şu şekilde sıralanabilmektedir:

-Deneyin hedef ve amaçlarının belirlenmesi

-Değişken özellik içeren kaynakların (deney bileşenleri, kontrol edilen ve edilemeyen faktörler, bloklama süreçleri) tanımlanması

-Uygulama aşamasında deneyi bölümlendirmek için bir kural tespit edilmesi

-Pilot uygulamanın gerçekleştirilmesi

-Ölçü birim ve kısıtlarının belirlenmesi

-Pilot uygulama ardından modelin oluşturulması

-Analize yönelik rol haritasının oluşturulması

-Kaç tane gözlemin gerçekleştirilecek olduğunun hesaplanması

-Gözden geçirme ve yeniden düzenleme [207]

Sebep ve etki arasındaki ilişkiyi tespit etmek için deney tasarımı yöntemi kullanılmaktadır. Toplamda gerçekleştirilen deney adedinin azaltılması, tasarımda formüle edilen veriyi değiştirebilir olmak, deney stratejisi için doğru seçim yapmak deney tasarımı için önemlidir [205, 206].

Performansı etkileyen kriter ve faktörler deney tasarımının ilk adımını oluşturmaktadır. Sonraki adımlarda ise faktörlerin verimini gösteren özellikler belirlenerek sisteme en uygun kombinasyon tespit edilmesi için deneyler gerçekleştirilmektedir. Tamamlanan deney sonuçları baz alınarak ve performans kriteri dikkate alınarak en uygun olan optimum koşullar belirlenmektedir. DT, girdi

değişkenlerinin süreç çıktıları üzerindeki etkilerini incelemeye olanak tanıyan bir yöntemdir [207, 209, 210].

Doğru şekilde tasarlanan bir deneyin sonuç verileri de doğru kabul edilmektedir. Bu sebeple gerçekleştirilecek deney tasarımı için aşağıda belirtilen soruların cevaplanması önem arz etmektedir. Deney tasarım soruları şu şekildedir:

-Sonuç ve parametrelerin etkisi hesaplanabilmekte midir?

-Eş zamanlı olarak kaç değişken hesaba katılabilmektedir?

-Kaç adet parametre sonucu etkilemektedir?

-Ne tür bir regresyonda ANOVA veya veri analizi kullanılmalıdır?

-Etkiler üzerinde gösterilen seviye farklılıklarının hangisi ne kadar öneme sahiptir?

-Kaç deney tekrarının yapılması gerekmektedir? [205, 206]

Deney tasarımı yeni proses gelişim aşamasında uygulanmaktadır. Proses geliştirme aşamasında deney tasarımı uygulanmasının sonuçları şu şekilde belirtilebilmektedir [203]:

-Proses çıktılarının iyileştirilmesi

-Gelişim zamanının azaltılması

-Maliyetin azaltılması

-Değişkenlik seviyesinin azaltılması ve istenilen özelliklere uygunluğun artması

Deney tasarım yöntemleri hem yeni ürün geliştirilmesinde hem de uygulamada mevcut olan ürünlerin iyileştirildiği mühendislik tasarım aktivitelerinde çok etkili bir yere sahiptir. Deney tasarımının mühendislik tasarım alanında kullanıldığı uygulamalar şu şekilde ifade edilmektedir [203]:

-Temel tasarım bileşimlerini karşılaştırmak ve değerlendirmek

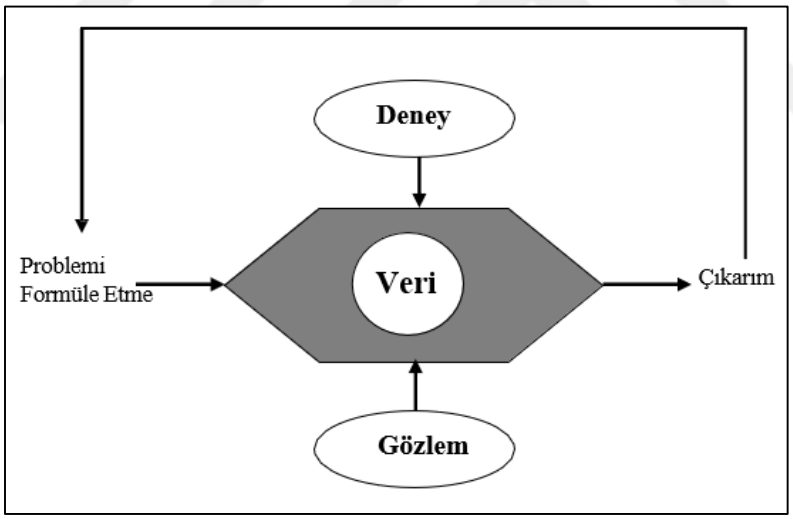
-Malzemelerin alternatiflerini değerlendirmek

-Ürünün dayanıklı olmasını sağlayacak şekilde değişik ortam parametrelerinden etkilemesini önleyecek tasarım parametreleri belirlemek

-Verim açısından etkili tasarım parametrelerini tespit etmek

Deneysel problemler hem istatistiksel veri hem de deney tasarımı ile incelenmektedir. Deney tasarımının tekrarlama, rassallık ve bloklama olmak üzere üç temel prensibi vardır. Çok temel ifadeyle tekrarlama, temel deneyin tekrarlanması olarak ifade edilmektedir. Rassallık ise hem deneysel materyalin hem de sıralamanın rassal dağıtılması olarak tanımlanmaktadır. Deneylerin kesinliğini artırmak amacıyla kullanılan tekniğe ise bloklama denilmektedir. Deneysel malzemenin tamamında farklılık gösterip birbiri içinde homojen olarak dağılan verilere sahip malzeme bloğu oluşturmaktadır [203].

Veriler hem deneysel hem de gözlemsel çalışmaların merkez konumundadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi veri, gözlemsel ve deneysel çalışmaların kesişim noktasında yer almaktadır. Deneysel çalışmalarda çıkarımların oluşturulması en önemli sorunlardan biridir. Değişkenlerin kaynağı, deneysel çalışmaları içeren testler için sabitlenebilmekte veya kontrol altına alınabilmektedir. Ancak gözlemsel çalışmaların kapsamında değişkenlerin kontrol edilmesi söz konusu değildir. Yalnızca veri olarak kayıt altına alınabilmektedir [205, 211].



Şekil 4.2 Bilimsel çalışmalarda istatistiksel girdi düzeyi [211]

En az zaman, harcama ve kaynakla en fazla anlamlı veriyi elde etmek istatistiksel deney tasarımının amacıdır. Bu sebeple deney tasarımları genel olarak geleneksel yöntemlerden uzaktır. Deneysel tasarımlar araştırmalara yeni bir yaklaşım getirmekteyken geleneksel tasarımlar uzun zaman, yüksek maliyet ve kaynak gerektirmektedir [205].

Sonuç olarak deney tasarım teknikleri istatistiksel bir tutum olmakla birlikte çeşitli ar-ge çalışmalarında kullanılabilmekte, maliyeti azaltıp kaliteyi artırmakta,

sonuçların güvenilirliğini yükseltmekte, kalite tekniklerinin tümünü desteklemekte ve tamamlamakta teknik unsurdur. Kaynakların verimli kullanılması, hem performans hem de kalitenin artırılması, prosesteki kalitesel özelliklerin belirlenmesini sağlayan değerlerin düşük duyarlılığa sahip olması, ar-ge faaliyetlerinin hızlandırılması deney tasarımının uygulamada getirdiği avantajlar olarak sayılabilmektedir [212].

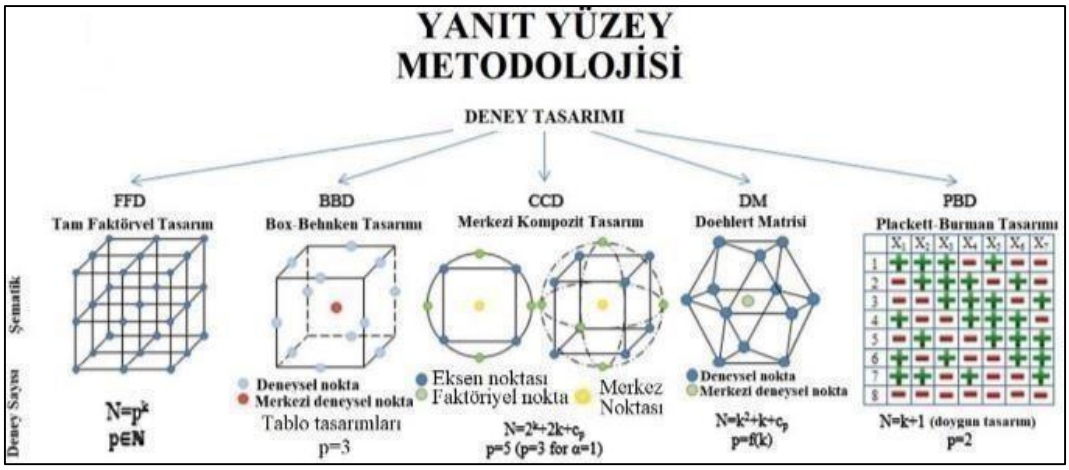
4.2 Yanıt Yüzeyi Metodu (YYM)

Klasik yöntem ve yanıt yüzey yöntemi (YYM) literatürdeki deneysel tasarım yöntemlerindendir. Her seferinde bağımsız parametrelerden birinin değiştirilmesi ve diğer parametrelerin sabit kalması ile gerçekleşen yöntem klasik yöntem olarak nitelendirilmektedir. Klasik yöntemde bütün değişkenlerin etkisinin eş zamanlı olarak değerlendirilmesi mümkün olmamaktadır. Ayrıca deney sayısının fazla olması, zaman ve malzeme israfından kaynaklı pahalı bir yöntem olması yöntemin dezavantajları arasında sıralanabilmektedir. Bu yöntemin aksine istatistiksel deney tasarım yöntemi klasik deney tasarım yönteminin eksikliklerini tamamlar niteliktedir. Yanıt yüzey metodu yönteminde regresyon analizleri ve varyans analizler kullanılmaktadır. Bu analizlerle bağımlı değişken ve yanıt arasında bağlantı kurulmaktadır. Bu vesileyle bağımlı ve bağımsız değişkenlerin optimizasyonu istatistik kullanılarak sağlanmış olmaktadır [213, 214].

Deneylerin tasarımı, model seçimi ve gelişimi, model denkleminin istatistiksel doğrulaması ve parametrelerin optimizasyonu gibi etkenler yanıt yüzey metodunu meydana getiren aşamalardır [214, 215].

Tam Faktöriyel Tasarım, Box-Behnken Tasarımı, Merkezi Kompozit Tasarım, Doehlert Matrisi ve Plackett-Burman Tasarımı Şekil 4.3'te görüldüğü gibi "yanıt yüzey metodolojisi" deney tasarımlarını oluşturmaktadır [214, 216].

Box-Behnken, bahsedilen bu yanıt yüzey yönteminden en yaygın olarak kullanılanlardan biridir [214, 217].

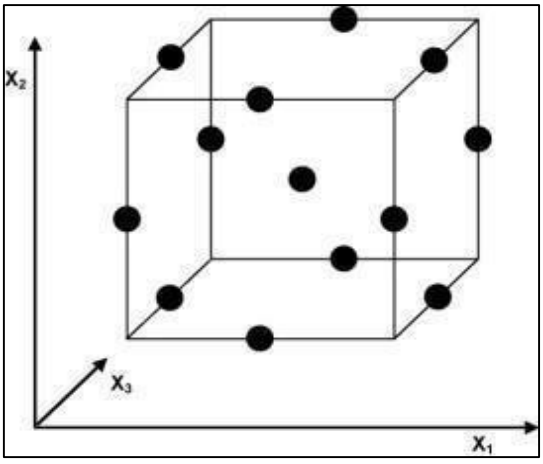


Şekil 4.3 Yanıt yüzey metodolojisi deney tasarımı [214, 216]

Box-Behnken Tasarımı (BBD)

Box-Behnken tasarımı, az sayıda deneyden oluşması ve optimum değerlerin kolay elde edilebilir olması açısından yanıt yüzey yönteminin çok tercih edilen yöntemlerindendir. Box-Behnken tasarımında her bir faktör için -1, 0, +1 olmak üzere üç seviye kullanılmaktadır. 3 faktörlü ve 3 seviyeli Box-Behnken tasarımına ait örnek tablo, Tablo 4.1'de verilmiştir. İki adet faktör 0'da sabit tutulurken, diğer faktörler +1 ve -1 seviyelerinin tüm kombinasyonlarında denenmektedir [205, 214].

Kübik şekli Şekil 4.4'te verilen Box-Behnken deney tasarımı, merkez noktası ve köşelerdeki orta noktalardan oluşmaktadır. Tasarım, küresel ve dönen yöntem olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.4 Box-Behnken tasarımının kübik şekli [214, 218]

Tablo 4.1 3 seviye 3 parametreli Box-Behnken tasarım tablosu [214]

Deney No	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

4.3 Regresyon Analizi

Regresyon analizinde, bağımsız değişkenler X (X_1, X_2, X_3,….,X_n) ile ifade edilirken bağımlı değişkenler Y ile ifade edilmektedir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerinde oluşturduğu etkiyi istatistiksel olarak ifade etmek bu analizin temel amacıdır. Regresyon analizi genel olarak Eşitlik 4.1'deki denklem ile gösterilmektedir [214].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 \dots\dots\dots + \beta_n X_n \quad (4.1)$$

X_1, X_2, X_3…X_n: Bağımsız değişken

Y: Bağımlı değişken

β_0: Sabit değer

β_1, β_2, β_3, ……, β_n: Regresyon katsayıları

F-testi

F- testinde dağılım normaldir ve her iki durum için de standart sapma eşittir. Eşit olduğunda iki faktör karşılaştırılmaktadır. F-testinin yapılması ile p-değerlerinin hangi modeller için uygun olduğu tespit edilmektedir [214].

p-değeri

H_0: Modelin uygunluğunu

H_1: Modelin uygun olmadığını ifade etmektedir.

H_0 hipotezinin reddedildiği zamanlarda minimum anlamlı durum p-değeridir. Denklem parametrelerinin sonuçlarının modele katkısının anlamlı veya anlamsız olduğunun belirlenmesi için p-değeri kullanılmaktadır. Şartların %95 güven aralığı ve %5 hata olduğu durumda $p<0.05$ olması modelin anlamlı olduğunu belirtmektedir [214].

Uyum Eksikliği (Lack of Fit)

Model denklemlerinde uygunluk veya uygun olmama durumu uyum eksikliği terimiyle ifade edilmektedir.

H_0: Modelin uygunluğunu

H_1: Model uygun olmadığını ifade etmektedir [214].

F-değerinin büyük olduğu sonuçlarda H_0 hipotezi reddedilmektedir. F testi yapılarak p-değerinin hangi modellere uyumlu olabileceği tespit edilmektedir. Sonrasında uyum eksikliği testi yapılarak uygun olan modeller belirlenmektedir. En uygun modelin seçilmesi için R, R^2, düzeltilmiş ve tahmin edilen R^2 ve tahmin edilen artıkların kare toplamı olarak bilinen PRESS (predicted residual sum of squares) değerlerinin en uygun olanı tercih edilmektedir [214, 218, 219].

4.4 Varyans Analizi

Deneysel parametrelerde ortalama performans farklılıklarının belirlenmesi ve istatistiksel açıdan karar verilebilmesi varyans analizi olarak ifade edilmektedir. Varyans analizi bir diğer ifade ile ANOVA olarak adlandırılmaktadır. Regresyon analizinin istatistiksel ve matematik açısından anlamlı olup olmadığı ANOVA analizi ile yorumlanmaktadır.

Bağımlı ve bağımsız değişkenleri % olarak ifade etmek için R^2 ifadesi kullanılmaktadır [214, 220].

Kontrolsüz parametrelerin ve ölçüm hatalarının etkisini belirlemek için kareler yöntemi ve F istatistikleri tercih edilmektedir. Modelin iki farklı popülasyon

ortalamasının eşit olup olmadığını belirlemek için, modeldeki karelerin toplamının hatalardaki karelerin toplamına oranı olan F-değeri kullanılmaktadır. ANOVA tablosunda p değeri 0.05'ten küçük ise model anlamlıdır [214, 221].

ANOVA tablosu serbestlik derecesi, kareler toplamı ve ortalama kare terimlerinden oluşmaktadır [214, 222].

4.5 Optimizasyon

Optimizasyon, kısaca eldeki sınırlı kaynakları en optimum halde kullanmak olarak tanımlanmaktadır [223].

Matematiksel dille ise bir fonksiyonun minimum veya maksimum hale gelmesi şeklinde tanımlanabilir [224].

Optimizasyonun farklı terimi göz önüne alındığında en iyi amaç kriterinin en iyi değerinin verildiği kısıtlardaki değişkenlerin değerini bulmak olarak gözlemlenmektedir [225].

Farklı bir tanımlama ile optimizasyon, belirli amaçları gerçekleştirmek adına en iyi kararları verebilme sanatı ya da belirli şartlar altında herhangi bir şeyi en iyi yapabilmek olarak ifade edilmektedir [226].

Temel olarak optimizasyon kısaca en iyi sonuçları içeren işlemler topluluğu olarak özetlenmektedir [227].

Optimizasyon kavramı, artan rekabet, sınırlı kaynaklar ve karmaşık sistemler nedeniyle ortaya çıkan sorunların matematiksel ya da matematiksel olmayan, analitik ya da sayısal gibi klasik yöntemler ile çözümünün zorluğu nedeniyle güncellenmektedir [228].

Deney tasarımı teknikleri ve gerçekleştirilen optimizasyonlar mühendislik çalışmalarına önemli avantajlar sağlamaktadır.

Optimizasyon, belirlenen hedefler için çeşitli kısıtlamaların sağlanmasıyla en uygun çözümün üretilmesi sürecine verilen isimdir. Yeni fikirler sunan bilim adamları bu fikirleri optimizasyon aracılığıyla geliştirmektedir. Sunulan düşünceyi etkilen faktör ya da bilgi elektronik formata dönüştürülebiliyorsa en uygun optimizasyon aracı bilgisayar olarak kabul edilmektedir. Optimizasyon terminolojisi incelendiğinde en iyiye ulaşma arzusunun ön planda olduğu

görülebilmektedir. Problem, çözüm metodu ve izin verilen tolerans optimizasyonun en iyi tanımlama aşamasında bağlı olduğu unsurlardır. Pek çok optimizasyon teknikleri geçmişten beri süregelen problemlerin çözülmesi sebebiyle geliştirilmekte ve farklı alanlara uygulanmaktadır [229, 230].

Endüstriyel şartlar değerlendirildiğinde deneyleri ekonomik şartlarda gerçekleştirmek, zaman kısıtlamasını göz önüne alarak en verimli şekilde tamamlayabilmek, kontrol edilen ve edilemeyen parametreler ile çıktı arasındaki ilişkiyi tespit edebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirerek sonuçları doğru yorumlayabilmek için deney tasarım yöntemlerinin kullanıması oldukça verimli bir yaklaşımdır. Bunlara ek olarak kalite ve verimliliği artırmak için uygulanan çeşitli metot ve yöntemleri hem destekleyici hem de yönlendirici rolü bulunmaktadır. Proses koşullarının optimizasyonu çeşitli çalışmalarda incelenen bir konudur. Belirlenen parametrelerin birlikte değerlendirilmesi ve değrlendirilen faktörlerin optimizasyon işleminde deney tasarımından yararlanmak oldukça verimli bir yaklaşımdır [212].

5
LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gün geçtikçe doğal ürünler kullanılarak daha çevreci sabun üretimi umut verici bir alternatif haline gelmektedir. Sabunlarda kullanılan sentetik kimyasalların yerine doğal katkıların tercih edilmeye başlandığı görülmektedir. Son zamanlarda, antioksidan bakımından zengin sabun formülasyonu için biyokütle atıkları artan araştırma konularının odağı haline gelmektedir. Rambabu vd. (2020) basit, enerji açısından verimli ve Khalas hurması meyvesinden elde edilen hurma şurubu atığı (Date Syrup Waste, DSW) ve çözücü olarak su kullanarak çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığında (30°C) düşük maliyetli bir teknik uygulanmıştır. DSW olarak ifade edilen khalas hurması meyvesinden elde edilen hurma şurubu, çözücü tipi, sıcaklık ve besleme/çözücü oranı gibi çeşitli operasyonel parametreler için en iyi şekilde ayarlanmıştır. DSW özü içeren prina zeytinyağı, hindistancevizi yağı ve hurma yağı dahil olmak üzere çeşitli bitkisel yağlardan yapılan sabunlar, ticari zerdeçal sabununa benzer özelliklere sahiptir. Sabunların pH'ı, köpük yüksekliği, nem içeriği, yüzey sertliği ve toplam yağlı madde gibi önemli fizikokimyasal özellikleri, antioksidan bakımından zengin DSW özütü ile iyileştirilmiştir. Hurma şurubu atığının (DSW) sabun formülasyonuna doğal bir katkı maddesi olarak eklenmesi, sabunun antioksidan ve antibakteriyel özellikleriyle birlikte değerini artırmıştır. Çalışma sonucunda, doğal DSW özütü, son sabun ürününe antioksidan ve antibakteriyel aktiviteler kazandırmak için ticari sabun formülasyonlarına eklenen sentetik ve tehlikeli kimyasallar için üstün ve ekonomik bir destek olabileceği ifade edilmiştir [1].

Sabun Üretim Prosesinin Cevap Yüzeyi Yöntemi ve İstenebilirlik konusu kapsamında Boyacı vd. (2017) yapmış olduğu çalışmada sabun üretim prosesinin optimizasyonun gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada sabunun sahip olması gereken kaliteye etki eden en önemli özelliklerinden köpük yüksekliği miktarı ve beyazlık oranı yanıt değişkenleri olarak seçilmiştir. Seçilen değişkenlerin eş zamanlı optimizasyonları amaçlanmıştır. Sodyum hidroksit ve vazelin miktarı, pişirme süresi değişkenleri, kalitesel özelliklerin etkilenmesine sebep olan kontrol edilebilir girdi değişkenleri olarak deneye ilave edilmişlerdir. Parametreler, kullanılacak vazelin için 0, 7,5 ve 15 mL, sodyum hidroksit için 30,

45 ve 60 mg, pişirme süresi için ise 5, 7,5 ve 10 dakika olarak seviyelendirilmiştir. Deneyler, ikinci derecedeki cevap yüzeyi modellerinin tahminlenmesinde tercih edilen Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuç verileri kaydedilmiştir. Kullanılan Minitab programıyla tüm cevap değişkenleri için yanıt yüzey fonksiyonları seçilmiştir. Ek olarak tüm cevap değişkenlerinin eş zamanlı optimizasyonu istenebilirlik foksiyonu yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm araştırma ve analizler sonucunda hesaplanan optimum faktör seviyelerine karşılık gelen değerler vazelin miktarı için 1,06 mL, NaOH miktarı için 47,57 mg ve pişirme süresi için 8,13 dakikadır. Tercih edilen köpük yüksekliği miktarı sabundaki temizlik gücünü temsil etmekte ve sabunun beyazlık oranı da çeşitli renklere boyanabilme açısından önem teşkil etmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmada yanıt değişkenleri olan köpük miktarı ve beyazlık oranının faktörlerle sağladığı anlam ilişkileri belirlenerek ifade edilmiştir [2].

Doğal sabun olarak da üretilebilen sabunlar, bitkisel yağların sodyum hidroksitle karıştırılarak elde edilen ve vücut temizliğinde kullanılan önemli kozmetik ürünlerinden biridir. Zeytinyağlı sabun, deriyi iyileştiren ve en az yan etkiye sahip olan sabun olarak ün yaptığı için tarımsal alanlarda sıklıkla üretilen sabunlardan biridir. Dünyada en çok fındık yağının üretildiği ülke olmamıza karşın sabun üretiminde fındık yağının kullanılmadığı görülmektedir. Bu yağın içeriğinde cilt sağlığına oldukça yararlı olan oleik asit, linoleik ve palmitik asit bulunmakla birlikte yağın yapısının zeytinyağına benzediği öne sürülmektedir [231].

Doğrul ve Gıynaş (2013) gerçekleştirmiş olduğu çalışmada özellikle tarımsal bölgelerde tercih edilen sıcak proses üretim yöntemini kullanarak uygun kimyasal ve fiziksel özellikler sergileyen fındık yağlı sabun üretiminde formülasyon belirlemeyi hedeflemiştir. Çalışmaya katılan fındık yağı, palmiye çekirdeği yağı karışımı ile sabun üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sabun pastası kalıba dökülerek kurumaya bırakılmıştır. Yaklaşık 250 ± 30 g şeklinde diktörtgen sabun kalıpları oluşturulmuştur. Üretilen sabun numuneleri üç ay oda sıcaklığında kurutularak yalnızca fındık yağı eklenmiş sabunun pH'ı 8.7 ± 0.23 ve fındık yağı palmiye çekirdeği yağı karışımının pH' ı 8.1 ± 0.17 olarak ölçülmüştür. Fiziki anlamda benzer sabunlar üretilmiş olsa da elde üç yıkama sonrası yalnızca fındık yağının kullanıldığı sabunda erime, sertlik kaybı gözlemlenmiştir. Hem palmiye çekirdeği yağı hem fındık yağı karışımı ile üretilen sabun numunelerinde ise erime

ya da sertlik kaybı görülmemiştir. Çalışmanın sonucu olarak belirtilen yağların karıştırılması ve soda kostik ilavesiyle sıcak dökümde hazırlanan sabunlar zeytinyağlı sabunlara eş değer olarak hazırlanmaktadır. Üretilen sabunların cilde etkileri ve pH miktarlarının düşürülmesine dayanan araştırmaların gelecekte gerçekleştirilmesi planlanmaktadır [231-233].

Felix vd. (2017) yaptığı çalışmada yeşil bir potansiyel olarak sabun üretimi konusu ele alınmıştır. Bu çalışma, günlük sabun üretimi için belirtilen tüm atık malzemeleri kullanarak ekolojik bilgi gelişimini desteklemektedir. Çalışmada sabun üretiminde kullanılan badem kabukları, yağ kokusunu sabitlemenin yanı sıra, bir peeling maddesi olarak işlev görebilir ve bu sayede sabunda kalabilmektedir. Sabitleyici, portakal esansiyel yağının sabun içeriğindeki verimliliğe katkıda bulunması için gereklidir. Bu doğal koku sabunun kabul edilebilirliğini artırabilir, ancak etkisini değiştirmez. Günümüzde zanaat sabunları moda haline gelmiş olsa da, çoğu zaman üstün kaliteli ürünler olarak kabul edilmektedirler. İnce hammaddelerle üretildikleri için pahalı olmaktadır. Fakat bu çalışma, Portekiz ve diğer Akdeniz bölgelerinde nispeten bol bulunan zeytinyağı ve fındık kabuklarının yanı sıra yemeklik yağ kalıntıları kullanılarak kaliteli ve ucuz yeşil sabun üretilebileceğini göstermektedir [52].

Atolani vd. (2016) tarafından yeşil kimya ilkelerini takip eden bitkisel antiseptik az kullanılan yağlı tohumlardan çevre dostu sabunlar hazırlanmıştır. Ticari sentetik sabunların kullanılmasından ve bitkisel sabunların üretiminden kaynaklanan birçok zararlı kimyasal ürünün günlük olarak piyasaya sürülmesinden kaynaklı çevre bu tekniklerin ve doğal kaynakların kullanılmasıyla korunacaktır. Hazırlanan sabunlarda sodyum hidroksit, sodyum silikat ve sodyum sülfat gibi yardımcı hammaddeler, renklendiriciler, koruyucu maddeler, yapay parfümler ve sentetik antimikrobiyal ajanlar kullanılmamıştır [49].

Daniellia oliveri'nin paradoxa'nın (shea yağı) yeterince kullanılmayan tropikal tohumları, sabunlaştırma işlemleri için sıvı veya katı yağ kaynağı olarak kullanılırken, Moringa oleifera tohum yağı ve yaprak ekstraktı, antimikrobiyal madde kaynağı olarak kullanılmıştır. Ocimum basilicum hem antiseptik hem de koku kaynağı olarak kullanılmıştır. Yağlar farklı oranlarda karıştırılarak farklı özelliklere sahip sabunlar elde edilmiştir. Yağ ve sabunların renk, asit, serbest yağ asidi, sabunlaşma, sertlik, pH, köpürme ve renk kabiliyeti gibi fizikokimyasal

parametreleri belirlenmiştir. Sertlik, şekillendirme yeteneği, doku, renk açısından özellikler, antimikrobiyal aktivite ve ticari derecelendirmeler gerçekleştirilmektedir. Çevre dostu bitkisel sabunların hazırlanması için doğal kaynakların tercih edilmesi, çevreyi birçok tehlikeli sentetik kimyasal ürünün günlük olarak piyasaya sürülmesinden kurtaracak, geleneksel olmayan tohum yağları için de kullanım alanı bulacak ve çevredeki tarımsal atık ürünlerinin ticari faydalı ürünlere dönüştürülmesine yardımcı olarak toplumun ekonomik durumunu iyileştirecektir [49].

Hamisi (2020) tarafından üretilen sabunlar T. emetica tohumları yağından elde edilmiştir. T. emetica tohumları, kolza tohumu, palm çekirdeği, keten tohumu, hardal, ayçiçek yağı ve pamuk tohumu yağı gibi ticari olarak yetiştirilen tohum yağlarının çoğundan daha yüksek yağ verimi içermektedir. Elde edilen yüksek yağ verimleri ve bunların sabun yapımına uygunluğu, kalite özellikleri gerekli standart limitlere uyacak şekilde düzeltildikten sonra Tanzanya'da sabun üretiminde kullanılan çoğu ticari yenilebilir yağların yerine güncel bir alternatif olarak kullanılabileceği öne sürülmüştür. Elde edilen yüksek köpük değeri ve yüksek yağ miktarı, yağın sabun yapımı uygulamalarında uygunluğunu garanti etmektedir. Ancak T. emetica tohumlarından elde edilen en yüksek miktarda asit değeri (AV), serbest yağ asidi (%FFA) ve köpük değeri (SV), bu yağın sabun yapımı verimliliğine uygun olarak biraz düşük kalitede olduğunu göstermektedir. Ayrıca, çalışma bitkisinin yağlarında türetilen yüksek AV ve %FFA seviyeleri, yüksek doymamışlık ve oksidatif bozunmaya uğrama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bu, yağ kalitesini düşürme potansiyeline sahiptir. T. emetica tohumlarının yağ kalitesi değişkenleri (AV, %FFA ve SV) izin verilen en yüksek sınırlardan daha yüksek olduğundan, yağ kalitesi düşüktür. Bu nedenle, yağ tarıma uygun hale getirilmesi için saflaştırılmalıdır. Çalışma ile, T. emetica tohum yağının Dodoma'da elde edilmesinin, saflaştırıldıktan sonra Tanzanya'nın Dodoma bölgesini çevreleyen yerel halk için ideal bir yağ kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır [43].

Anoop vd. (2015) yaptığı çalışmada kullanılmak üzere tıbbi açıdan önemli iki yağ olan neem yağı ve nalpamaradhi yağı seçilmiştir. Bitkisel sabun, neem yağı, nalpamaradhi yağı ve alkali kullanılarak standart prosedürle soğuk sabunlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Renk, koku, doku, pH, toplam yağlı madde, nem içeriği,

sertlik ve köpük testi gibi fizikokimyasal parametreler değerlendirilmiştir. Formüle edilen bitkisel sabun üzerinde antibakteriyel ve antifungal aktivitenin değerlendirilmesi yapılmıştır. Sonuç olarak seçilen yağlarla ve soğuk üretimde üretilen sabunun oldukça iyi antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir [34].

Adigun vd. (2019) yaptığı çalışma, yabani meyve özleri ve soğuk sabunlaştırmanın ardından doğal katkı maddeleri ile üretilen doğal sabunların, nihai ürünlerde önemli düzeyde antioksidan, fenolik ve sabunlaştırılmamış nötr lipitleri koruduğunu göstermektedir. Soğuk sabunlaştırma yoluyla sabun üretimi tamamlandıktan sonra, doymamış lipidlerin çoğu sabunlaşmadan kalmıştır. Bu çalışmada incelenen doğal bitkisel sabunlardaki fenolikler ve antioksidan içerikleri de oksidasyon seviyeleriyle ters orantılıdır. Aynı yabani meyve özleri ve katkı maddeleri kullanılmasına rağmen, farklı sabun türleri arasında antioksidan ve fenolikler önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Sonuç olarak, çeşitli doğal sabun formülasyonlarında kullanılan yabani meyve özlerinin seçiminde çok dikkatli olunması gerekmektedir. Çünkü bazı özler inhibitor iken (potansiyel olarak raf ömrünü uzatmaktadır), diğerleri ise sonunda mikrobiyal büyümeyi teşvik etmektedir (potansiyel olarak raf ömrünü azaltmaktadır). Ek olarak, doğal bitkisel sabunların toplam fenolik içeriği (TPC) ve toplam antioksidan aktiviteleri (TAA), ticari türlerle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür, bu da raf ömründe potansiyel bir iyileşmeye yol açmaktadır. Ancak yine de bu bulgular, bilimsel literatürde çok az bulunan el yapımı doğal sabun üretimine yön verecek bir bilgi kaynağı olması açısından oldukça önemlidir. El yapımı sabun endüstrisinin gelişen uzmanlığı hakkında daha fazla bilgi edinmek için bu çalışmadan yararlanan diğer araştırmacılar tarafından daha kapsamlı araştırmalar yapılacağı öngörülmektedir [63].

Erten (2021) kayısı çekirdeği yağının kullanımı ile soğuk proses ile sabun üretimi gerçekleştirmiştir. Yağın sahip olduğu değerli proteinler bozulmadan cilde temasını sağlamak ve maliyeti düşürmek soğuk yöntemi tercih etme nedenlerindedir. Çalışmada kayısı çekirdeği yağı ile üretilen sabun içerisinde bulunan omega-3'ün sabunlaşmadan kalması damar hastalıklarını önlemede etkiye sahip olacağı belirtilmektedir. Sabun üretiminde köpürtme ajanı olarak genelde maliyeti az kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Fakat yapılan çalışma çevre dostu yeşil kimya

ilkesine uygun olacağından, çeşitli cilt sorunlarını tedavi edeceği düşünülen hindistan cevizi yağı ve hint yağı tercih edilmiştir. Yapılan sabun üretimi ile, içeriğinde az miktarda kayısı çekirdeği yağı ve hindistan cevizi yağı gibi değerli maddeleri barındıran, tamamen doğal, cildi besler özellikte, çevre dostu, ürünün ekonomiye kazandırıldığı aktarılmaktadır [4].

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Malzemeler

Sabun üretiminde kullanılan hammaddeler seyreltilmiş su, zeytinyağı, sodyum hidroksit (NaOH), nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü, ve meyan kökü yağıdır. Sabunun temel hammaddelerinden olan zeytinyağı için Gemlikte yetişen zeytinlerden üretilmiş zeytinyağı tercih edilmiştir. Kullanılan zeytinyağı zeytinlerin herhangi bir kimyasal işlem görmeyip yalnızca fiziksel işlemler uygulanarak elde edildiği bir yağdır. Rengi yeşilden sarıya değişmekte olan berrak doğal bir yağdır. Doğal katkı olarak eklenen nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı aktardan temin edilmiştir. Nar çekirdeği, manavdan alınmış olan narın çekirdekleri ayıklanarak elde edilmiştir. Temel hammaddelerden sodyum hidroksit Merck kaynağından tedarik edilmiştir.

Meyan kökü aktardan toz halde temin edildiği için filtreden geçirilerek partikül boyutunda herhangi bir değişiklik yapılmasına ihtiyaç olmamıştır. Nar, soyularak taneler haline getirilmiştir. Taneleri süzülerek suyu çıkarılmış ve çekirdekler elde edilmiştir. Elde edilen nar çekirdekleri temiz bir kağıt üzerine serilerek kuruyana kadar bekletilmiş ve kuruyan çekirdeklerin tanecik boyutları küçültülmüştür.

Deneysel çalışmalarda, sabun bazında kullanılan yağ, NaOH, doğal katkılar ve distile su haricinde %95'lik etanol kullanılmıştır.

6.2 Cihazlar

Hassas Terazi

AND GF 600 hassas terazi 0,001gram hassasiyete sahiptir.

Termometre

Deneysel çalışmalarda, ısı ölçüm aralığı -50°C ve +300°C veya -58°F ve +572°F aralığında olan dijital bir termometre (Şekil 6.1) kullanılmıştır. Uzun paslanmaz çelik materyalden üretilmiş sensörü mevcuttur. Cihazın 15 dakika kullanılmadığı durumda otomatik kapanma özelliği bulunmaktadır.



Şekil 6.1 Termometre

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

MTOPS MS300HS Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı, 5 litreye kadar su karıştırma kapasitesine sahiptir. CE belgeli cihazın seramik kaplı alüminyum yüzeyi vardır. 680 W ısıtıcı gücüne sahip cihaz maximum 380°C'ye kadar ısıtılabilmektedir. 100 ve 1500 rpm aralığındaki karıştırma hızlarında kullanım imkanı tanımaktadır. 180 x 180 mm tabla ölçülerine ve 200 x 310 x 107 mm karıştırıcı ölçülerine sahiptir. 220 Volt 50/60 Hz güce sahip olan bu manyetik karıştırıcı 2.9 kg ağırlıktadır. Isıtıcı plakanın ısı iletkenliğinin oldukça yüksek oluşu, bütün ısıtma yüzeyi üzerinde ısıl dengeyi sağlamaktadır. Seramik ısıtıcı yüzeyin beyaz renkli ve parlak oluşu numunenin görünürlüğünü artırmaktadır. Şekil 6.2'de gösterilen cihazın üzerindeki analog sıcaklık kontrolü sayesinde ısıtma sıcaklığı kontrol altında tutulmaktadır. Karıştırma hızının dengeli ivmeye sahip olması da numunenin dökülmesini engellemektedir.



Şekil 6.2 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Blender

Elektrikle çalışan, SBA 3755 model ev tipi blender kullanılmıştır. Paslanmaz çelik bıçaklara sahip olan cihaz 220-240 V voltaj ve 50 Hz frekansta çalışmaktadır. Motor gücü 400 Watt'dır. Net ağırlığı yaklaşık 800 gramdır. 170x180x380 mm boyuta sahiptir.

Etüv

Deneysel çalışmalarda, T 055 model etüv kullanılmıştır. Cihazın termostat kontrol ünitesi kullanıcı tarafından ayarlanabilir olup 0,1℃ ayar ve ±0,1℃ çalışma hassasiyetine sahiptir.

Cihazın dijital termostat okuma aralığı 0-250℃ aralığındadır. Termostat istenen dereceye ayarlandığında ve sıcaklık o seviyeye ulaştığında cihaz devamlı o sıcaklığı muhafaza etmektedir.

Etüv, 55 L kapasiteye ve 400x370x375 mm iç hazne ölçülerine sahiptir. Paslanmaz çelik malzeme ile üretilmiş etüvün, fanlı iç sirkülasyon sistemi ve bu sirkülasyonu kolaylaştıran havalandırmalı raf sistemi mevcuttur.

Nemi yüksek olan numunelerle çalışmak için gizli baca sistemi bulunmaktadır. Isı, sağ, sol ve alt kısımdaki hava kanalları sayesinde cihazda homojen şekilde dağılmaktadır.

Dış hazne ölçüleri 750x530x585 mm olan ve dört ayak temaslı masa üstü kullanıma uygun olan etüv izole edilerek sıcaklık yalıtımı sağlanmıştır. Etüv, 220 Volt 50 Hz şehir akımı ile çalışmaktadır.

pH metre

Deneysel çalışmalarda pH kağıdı haricinde deneysel hassasiyeti artırmak adına WTW pH 3110 SET 2 portatif pH metre cihazı kullanılmıştır. Cihazın kaymayı engelleyen tuş takımı mevcuttur, bu sayede eldivenle kullanıma olanak tanımaktadır. ± 0,005 pH, 0,3 mV ve ± 0,1°C ölçüm hassasiyetine sahiptir.

Cihazın ekranında pH değeri, virgülden sonra 3 hane hassasiyetli ve sıcaklık değeri virgülden sonra 1 hane hassasiyetli olacak şekilde gösterilmektedir.

Ebatları, 180x8x55 mm ve ağırlığı yaklaşık 400 g'dır. 0-14 pH aralığında ölçüm gerçekleştirmektedir. 0-80°C çalışma sıcaklığı olmakla birlikte otomatik sıcaklık kompanzasyonuna sahiptir.

6.3 Metod

6.3.1 Sabun Hazırlanması

Bu çalışmada doğal sabun üretimi gerçekleştirilmiş ve bu sabunlara çeşitli testler uygulanarak farklı özellikleri belirlenmiştir.

Doğal sabun içeriğinde katkı olarak nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı eklenmiştir.

Çalışmada hazırlanacak sabun üretim numunelerinin adet ve kompozisyonuna Design Expert optimizasyon programı kullanılarak karar verilmiştir. Tablo 6.1'de gösterildiği gibi, üretim süreci üç seviye ve dört parametreden oluşan 29 deney seti üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1 Design Expert 3 seviye 4 faktörden oluşan deney seti

Deney Numarası	1. Faktör A:A	2. Faktör B:B	3. Faktör C:C	4. Faktör D:D
1	0	0	0	0
2	0	0	1	1
3	0	1	-1	0
4	1	0	0	-1
5	0	-1	0	1
6	-1	0	0	-1
7	0	1	0	1
8	1	0	0	1
9	0	0	0	0
10	0	1	1	0
11	0	-1	1	0
12	0	0	-1	-1
13	0	1	0	-1
14	0	0	-1	1
15	0	-1	0	-1
16	1	1	0	0
17	-1	0	1	0
18	1	0	1	0
19	-1	0	-1	0
20	-1	-1	0	0
21	0	0	0	0
22	1	0	-1	0
23	0	0	0	0
24	1	-1	0	0
25	0	0	1	-1
26	-1	0	0	1
27	0	-1	-1	0
28	0	0	0	0
29	-1	1	0	0

Seçilen 4 parametre sırasıyla nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı % miktarıdır. Programda belirtilen 1. Faktör (A:A) nar

çekirdeğini, 2. Faktör (B:B) nar çekirdeği yağını, 3. Faktör (C:C) meyan kökünü ve 4. Faktör (D:D) meyan kökü yağını temsil etmektedir. Eklenen doğal katkılar Şekil 6.3'te gösterilmektedir. Numunelere eklenen katkı maddeleri farklı olsa da eklenen katkı maddesi oranı toplamda %6'yı aşmamaktadır.



Şekil 6.3 Sabuna eklenen doğal katkı maddeleri

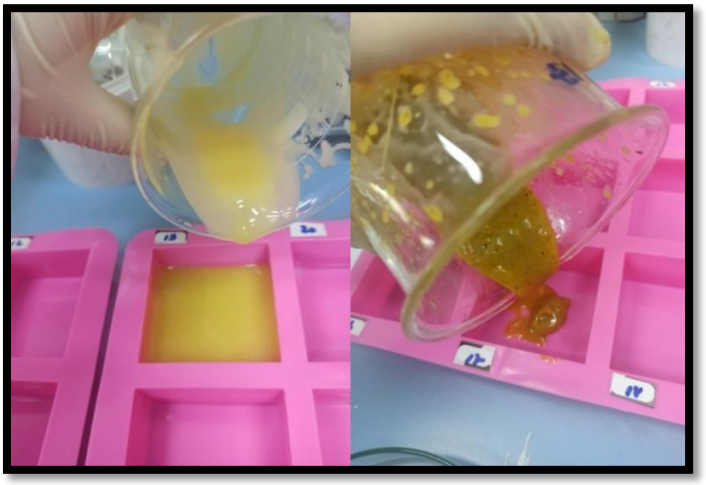
Sabun üretiminde doğal katkı eklenme aşamasından önceki sabun bazı her deney seti için aynı temelde üretilmiştir. Üretim için farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmış ve optimum sıcaklık 35-40°C olarak belirlenmiştir. Bu üretimde dikkat edilmesi gereken husus kostikli suyun ve yağın karışım haline getirilmeden önce aynı sıcaklıkta olmalarıdır. Deneysel çalışmanın bu aşamasında dijital termometre ve ısıtıcılı manyetik karışıtırıcı kullanılarak hassas bir üretim gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.1'de belirtilmiş olan formülasyonda 40 g zeytinyağı, 13,2 g su ve 5,13 gram NaOH olmak üzere toplam 58,33 gramlık sabun karışımı hazırlanmıştır. Tüm denemelerde pH değerinin aynı olduğu su ve zeytinyağı kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışım hem referans numuneyi oluşturmakta hem de üretilecek 29 deney seti için baz olarak nitelendirilmektedir. Bu baz, katkılar eklenmeden önceki temel sabun karışımını oluşturmaktadır. Aynı sıcaklık aralığındaki hammaddeler literatüre uygun olarak 150-250 rpm hızda [234] manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılarak [235] kısmen sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Her bir numune karışım aşamasındayken eklenecek katkılar hazırlanmıştır. Katkı maddeleri, 29 adet deney numunesinin her biri için optimizasyon programının belirlediği kompozisyonlarda ölçülerek numaralandırılmış olan numune kaplarına aktarılmıştır. (Şekil 6.4) Hazırlanan her bir sabun bazına o deney numunesine ait katkı maddeleri eklenerek 150-250 rpm hızda 5 dakika boyunca karıştırılmıştır.

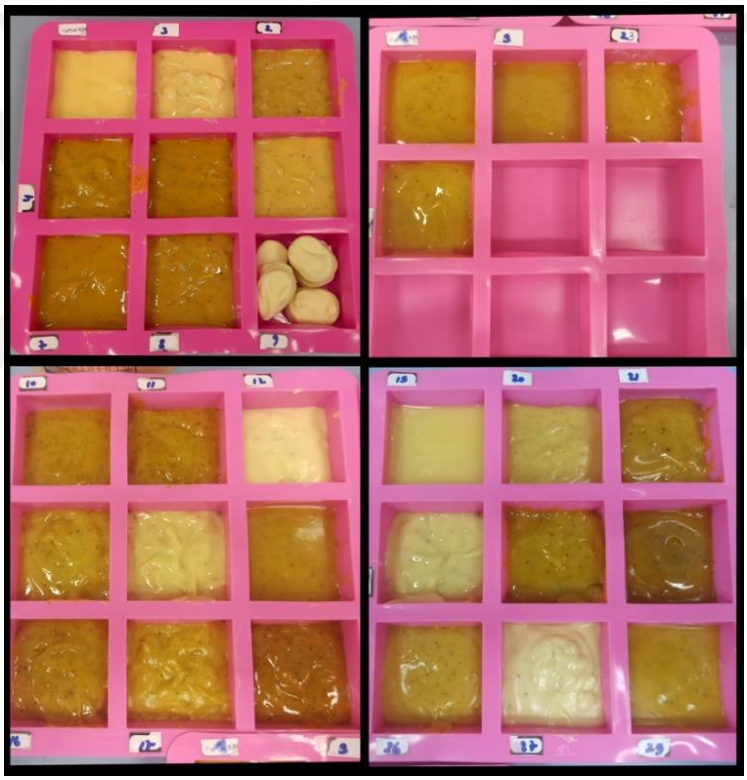


Şekil 6.4 Deney hazırlık aşaması

Akışkan kıvamlı sabun numuneleri (Şekil 6,5), rahat şekil alan silikon kalıplara dökülerek sabunlaşmaya bırakılmıştır. (Şekil 6.6) 1-2 gün bekleyerek sertleşmiş ve şekil almış katı sabunlar kalıptan çıkarılmıştır. Kalıptan çıkarılan sabun numuneleri temiz bir yüzeye yerleştirilerek iyice sertleşmeleri ve sabunlaşmaları beklenmiştir.

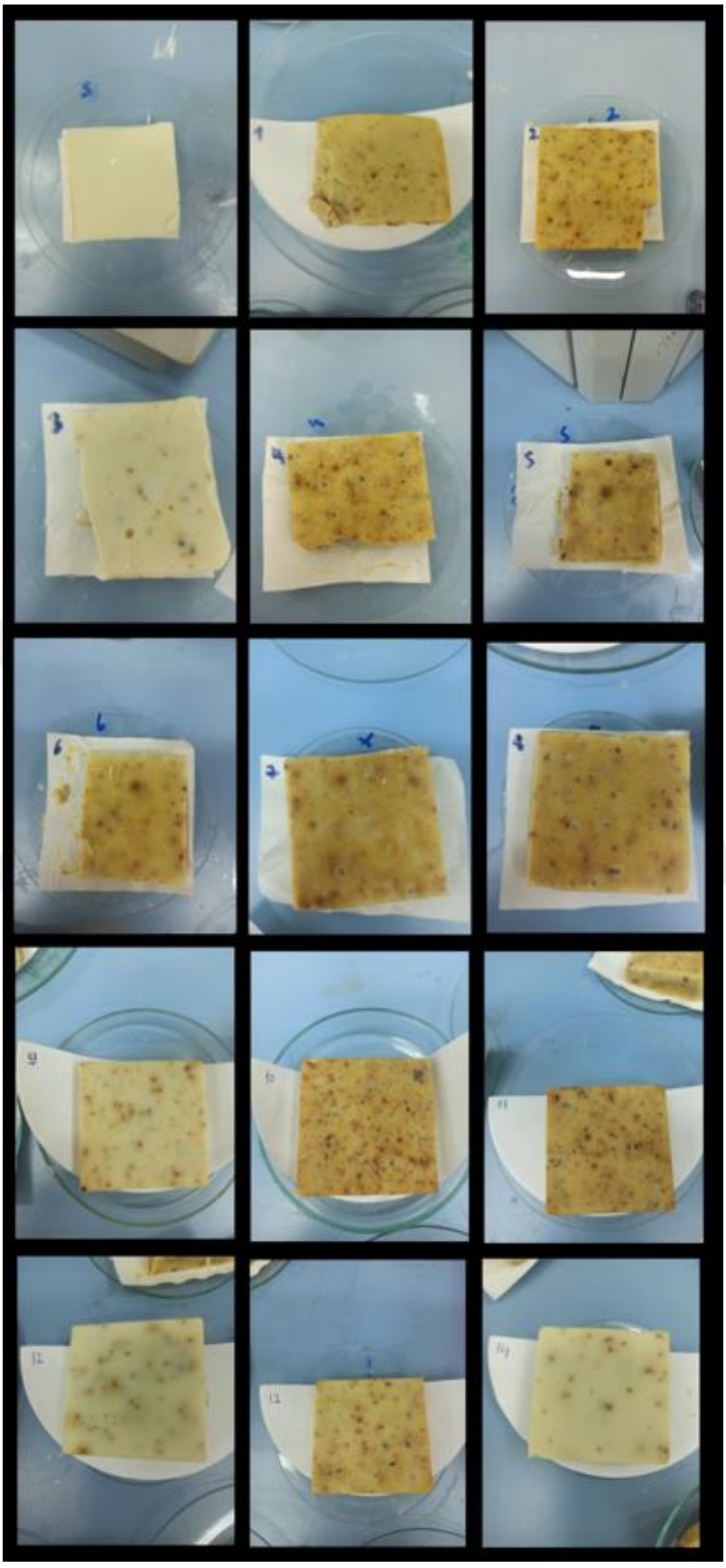


Şekil 6.5 Akışkan kıvamlı sabun bazı

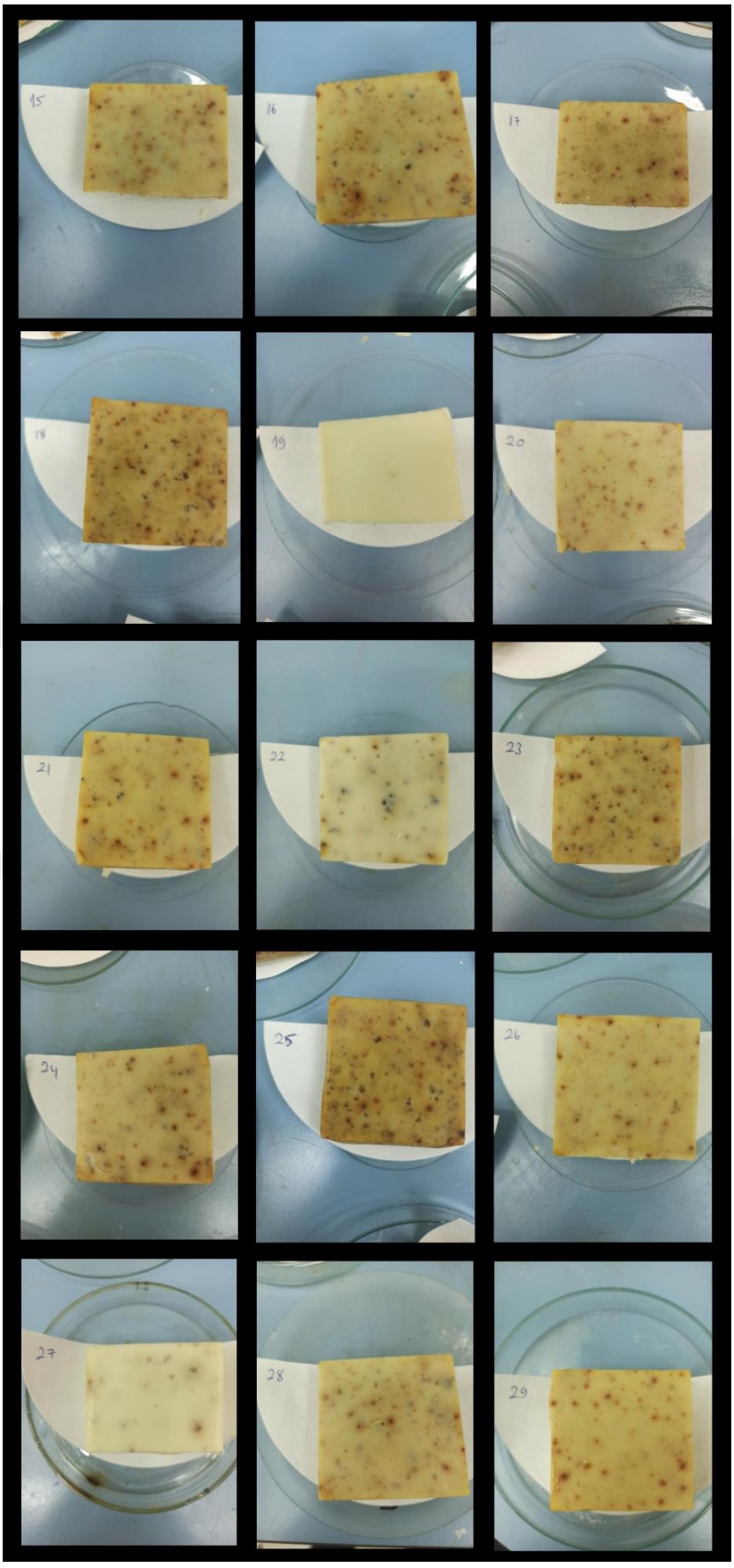


Şekil 6.6 Kurumaya bırakılan sabun numuneleri

Soğuk yöntem üretim metodunda sabunlaşma hemen tamamlanmadığı için sabunlar 6-8 hafta kurutulmaya bırakılmıştır. Laboratuvar ortamında, oda koşullarında bekleyerek kullanıma hazır hale gelen sabunlar Şekil 6.7 (Referans numune ve 1-14 numaralı deney setlerindeki sabun numunelerini kapsamaktadır) ve Şekil 6.8'de (15-29 numaralı deney setlerindeki sabun numunelerini kapsamaktadır) verilmiştir.



Şekil 6.7 Üretilen sabun numuneleri (referans, 1-14)



Şekil 6.8 Üretilen sabun numuneleri (15-29)

Hazırlanmış olan numunelerin birbirinden farkı karışıma eklenen katkı maddelerinin yüzdesidir.

Tablo 6.2 Seviye %'likleri

Seviye	**-1**	**0**	**1**
%	**0**	**1**	**2**

Tablo 6.3 Parametre miktarları

Deney Numarası	**1. Faktör Miktarı (g)**	**2. Faktör Miktarı (g)**	**3. Faktör Miktarı (g)**	**4. Faktör Miktarı (g)**
1	0,608	0,608	0,608	0,608
2	0,621	0,621	1,241	1,241
3	0,608	1,215	0	0,608
4	1,215	0,608	0,608	0
5	0,608	0	0,608	1,215
6	0	0,595	0,595	0
7	0,621	1,241	0,621	1,241
8	1,241	0,621	0,621	1,241
9	0,608	0,608	0,608	0,608
10	0,621	1,241	1,241	0,621
11	0,608	0	1,215	0,608
12	0,595	0,595	0	0
13	0,608	1,215	0,608	0
14	0,608	0,608	0	1,215
15	0,595	0	0,595	0
16	1,241	1,241	0,621	0,621
17	0	0,608	1,215	0,608
18	1,241	0,621	1,241	0,621
19	0	0,595	0	0,595
20	0	0	0,595	0,595
21	0,608	0,608	0,608	0,608
22	1,215	0,608	0	0,608
23	0,608	0,608	0,608	0,608
24	1,215	0	0,608	0,608
25	0,608	0,608	1,215	0
26	0	0,608	0,608	1,215
27	0,595	0	0	0,595
28	0,608	0,608	0,608	0,608
29	0	1,215	0,608	0,608

Bu numunelerin içinde testlerin birbirini doğrulaması amacıyla 5 tane kontrol numunesi bulunmaktadır. Bu kontrol numunelerinin içeriği birebir aynıdır. Kontrol numuneleri 1, 9, 21, 23 ve 28 numaralı deney setleri olmak üzere her bir katkı maddesinden %1 oran içermektedir. Eklenen katkı maddeleri Design Expert'te -1, 0, +1 olmak üzere 3 seviyeden oluşmaktadır. Seviyelere karşılık gelen kompozisyonlar ise Tablo 6.2'de belirtildiği gibi %0, %1 ve %2'dir. Bu yüzdeliklerin gram olarak karşılığı her sabun numunesi için eklenecek katkı maddesi oranı ve sabun formülasyonuna göre ayrı olarak hesaplanmış olup Tablo 6.3'te verilmiştir. Kullanıma hazır olan tüm sabun numunelerine ve referans numuneye pH ve köpük yüksekliği tayini analizleri yapılmıştır.

6.3.2 pH Tayini

Her sabun örneğinden yaklaşık 2 g sabun tartılarak 200 mL'lik bir behere aktarılmıştır. Behere 20 mL damıtılmış/distile su ilave edilip sabun çözünene kadar çalkalanmıştır. Çözelti bir süre bekletildikten sonra literatürde yapılan çalışmalara uygun olarak önce pH metre kağıdı ile ve sonrasında daha hassas bir ölçüm gerçekleştirmek adına pH metre ile ölçüm gerçekleştirilmiştir [236, 237]. Sonuçlar, deney tasarımının yanıt değişkenini oluşturmaktadır ve Design Expert paket programına işlenerek optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

6.3.3 Köpük Yüksekliği Tayini

Sabun numunelerinin her birinden 0,2 g tartılarak, sadece 10 mL damıtılmış su içeren 100 mL'lik bir ölçüm silindirine ilave edilmiştir. Karışım köpükler oluşturacak şekilde kuvvetlice çalkalanmıştır. 2 dakika çalkalandıktan sonra silindirin yaklaşık 10 dakika beklemesine izin verilmiştir. Ardından köpük yüksekliği ölçümleri gerçekleştirerek kayıt altına alınmıştır. Tüm numuneler için aynı işlem gerçekleştirilerek köpük yüksekliği analizi tamamlanmıştır. Deney seti için 29 numune ve referans sabun için aynı işlemler tekrarlanmıştır. Literatüre uygun olarak yapılmış olan analiz sonuçları, deney tasarımının bir diğer yanıt değişkenini oluşturmaktadır. Değerler Design Expert paket programına işlenerek optimizasyon tamamlanmıştır [49].

6.3.4 Diğer Yöntemler

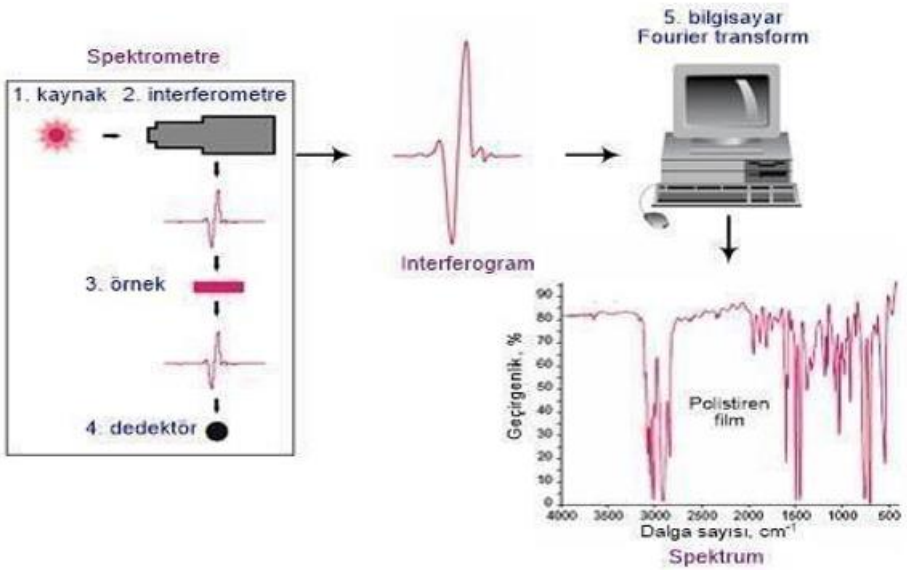
Ölçülen bu değerler Design Expert optimizasyon programına yanıt değişkeni olarak işlenmiştir. Programın verdiği sonuçlara göre 19 numaralı deney seti optimum olarak belirlenmiştir. Referans ve optimum numunelere sertlik, çözünme tayini, nem tayini, alkolde çözünmeyen madde miktarı, serbest yağ asidi tayini, serbest kostik alkalinite analizleri gerçekleştirilmiştir. Katı katkı maddeleri olan nar çekirdeği ve meyan köküne, referans numuneye, optimum deney setinden üretilmiş 19 numaralı sabun numunesine ve diğer katkı maddelerinin karışım oranlarının etkilerini görmeye yönelik 1, 3, 4, 5, 6, 15, 17, 27 numaralı sabun numunelerine FT-IR, SEM, Renk ölçüm analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM ve FT-IR analizleri YTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde belirtilen her deney numunesine en az 250, 500, 1.000, 2.500, 5.000 ve 10.000 kat olmak üzere çeşitli boyutta büyütmeler yapılarak görseller alınmıştır.

6.4 Karakterizasyon

6.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi ışık kullanılarak Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile organik, inorganik ve polimerik numunelerin tanımlanması sağlanmaktadır. Absorpsiyon bantlarındaki karakteristik değişiklikler, malzemenin bileşim aşamasında meydana gelen değişiklikleri göstermektedir [238-240]. FT-IR spektroskopisinin temel amacı, farklı dalga boylarındaki ışığın absorbe edilmesinin numunelerde hangi ölçüde olduğunu ölçmektir [240, 241]. Bu spektroskopi yöntemi ile numunelerin içeriğindeki element ve molekül dağılımı hakkında bilgi edinilmektedir [240].

FT-IR analizi ile numune, farklı dalga boylarındaki kızılötesi ışınlarına maruz bırakılarak molekül ya da atomların bağında meydana gelen farklılıkların ve hareketlerin tespiti gerçekleşmektedir. Bu saptama analiz yönteminin temel prensiplerindendir [242]. FT-IR kızılötesi spektroskopisinin genel gösterimi Şekil 6.9'da verilmiştir [214].

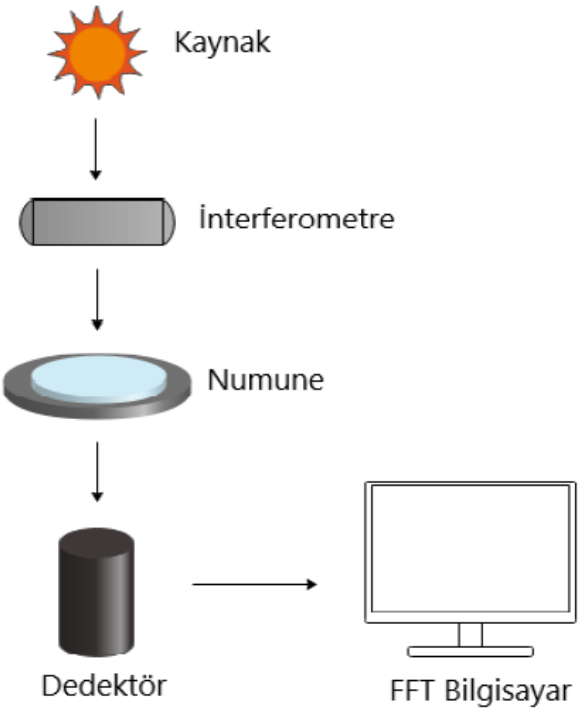


Şekil 6.9 FT-IR kızılötesi spektroskopisi genel gösterimi [214]

Absorpsiyon spektroskopisi olan FT-IR bir çeşit titreşim spektroskopisidir [243]. FT-IR spektroskopisi çeşitli mikroorganizmaların kimyasal bileşimlerini karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik hızlı ve güvenilir olmakla birlikte ucuz ve hassastır. Spektral veri analizi yapılan pek çok FT-IR analizi grafiklerle de desteklenmektedir [243, 244].

FT-IR spektroskopisinde radyasyon kaynaktan gelmektedir. Inteferometreden sonra numune bu radyasyonu absorbe eder ve dedektör tarafından algılanmaktadır. Dijital sinyal dedektörden bilgisayara aktarılarak bilgisayar fourier dönüşümü yapmaktadır [239].

FT-IR spektrometre, eşzamanlı olarak spektral verileri toplamaktadır. Bu durum dağıtıcı spektrometreye göre önemli bir avantaj sunmaktadır. Klasik bir FT-IR şematik diyagramı Şekil 6.10'da gösterilmektedir [240].



Şekil 6.10 Klasik FT-IR şematik diyagramı [240]

FT-IR spektroskopisi, fenotip, patojenite, tür, direnç vb. mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca makromolekülerin doğallık, miktar ve moleküler bağların konformasyonu gibi yapısal analizlerinde de kullanılmaktadır [243,244]. Bu analizle geniş spektrum elde edilmesi sebebiyle uygulama alanları da kimya, gıda, tıp, tarım, biyomedikal uygulamalar gibi geniştir [243, 245]. Geleneksel FT-IR analizinin kullanımı, numuneye zarar vermemesi ve hızlı sonuç elde edebilmesi sebebiyle yaygınlaşmıştır [243, 246]. Analiz gerçekleştirilirken tek tuş kullanımı ile kalibrasyon yapılmaktadır. Bu kalibrasyon kaydı analiz sonuçlarının doğruluğunu artırmakta, hem güvenilir hem de doğru kalite güvence sağlamaktadır. Kullanılan numuneye ön ısı verilebilmektedir. Ayrıca herhangi bir ayar gerektirmeden otomatik şekilde kendini temizlemektedir [243]. FT-IR spektroskopisi hem doğrudan hem de geri dönüşlü bir yöntemdir. Az miktarlı örnekler ile kısa sürede sonuç alınabilir olması önemli avantajlarındandır [243, 247]. FT-IR analizinde katı, sıvı, gaz hallerdeki numuneler kullanılabilmektedir [243, 248].

FT-IR spektroskopisi hücreleri meydana getiren temel biyomoleküller hakkında bilgi vermektedir [243, 249]. Hem gıda endüstrisinde kimlik doğrulamada kullanılmakta hem de gıdadaki kantitatif kontrol yöntemlerinden biri olarak önemli

potansiyele sahiptir [243, 250, 251]. FT-IR, proteinleri meydana getiren amino asitleri, redoks ve kofaktör reaksiyonları, reaksiyona eşlik eden enzimlerin meydana gelmesi ve bağların yapılarındaki değişimleri incelemek için kullanılan bir tekniktir [243, 252]. Bu teknik, gıda bozulmalarının tespitinde, patojenlerin bulunması ve bakterilerin yapısal değişikliklerindeki bileşim analizlerinde, gıda kontrol laboratuvarlarında kullanılan bir yöntemdir [243, 253]. Ayrıca renk maddesinin yapısının karakterize edilmesinde kullanılmaktadır [243, 254, 255]. Tarçın kabuklarının içerdiği uçucu bileşiklerin saptanmasında kullanılmaktadır [243, 256]. Serum fonksiyonlarının pH ve sıcaklığa karşı duyarlılıkları FT-IR spektroskopisi ile belirlenebilmektedir [243, 257]. Kırmızı şarabın içerdiği toplam antioksidan seviyesinin tespitinde FT-IR kullanılmaktadır [243, 258].

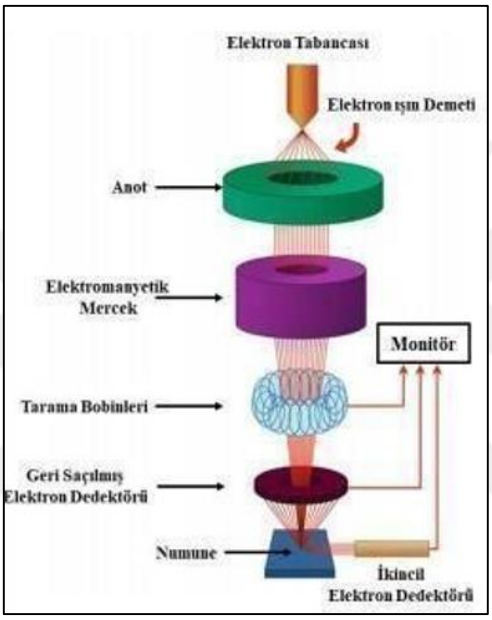
6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobı Analizi (SEM), hem nanoboyuttaki malzemelerin morfolojisinin hem de kimyasal yapıdaki karakterizasyonlarının incelenmesine ve analiz edilmesine imkan veren bir yöntemdir [214, 259]. Bu yöntem, ilk önce ticari olarak 1960'larda yarı iletken yapıdaki cihaz ve malzemelerle ilgili çalışmalarda kullanılmıştır [240, 260]. İlerleyen yıllarda modern ticari araç ve gereçler üretimi ile SEM'in kullanımı devam etmiştir. Islak veya kuru numunelerin yüzey yapısını inceleyen yeni bir cihaz geliştirilerek görüntülerin dijitalleştirilmesi ile 1990'lı yıllarda gelişim süreci nihai hale ulaşmıştır [240, 261]. Teknoloji ve bilimin pek çok alanında taramalı elektron mikroskobu kullanılmaktadır. X-ışını dedektörlerinin geliştirilmesi ve SEM'in performansında kayda değer bir ilerleme kaydedilmiştir [240, 262].

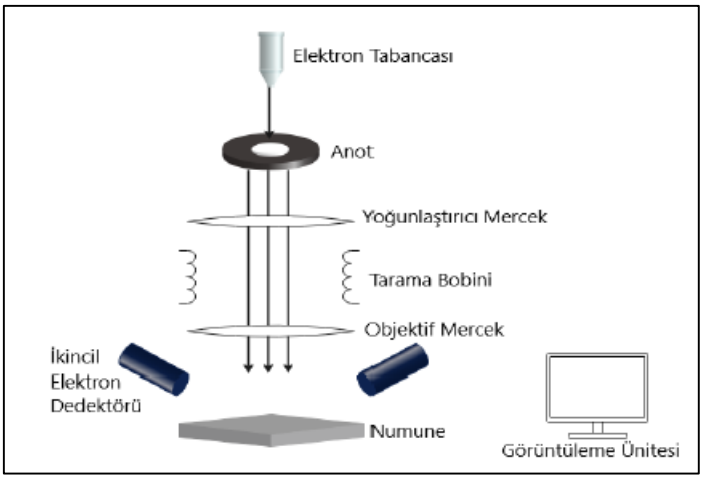
SEM tekniği malzemelerin yüzeylerinin görüntülenebilmesinde, mikrografın tüm alanda odak noktasında olduğu geniş alan derinliğine sahip görüntülerin saptanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca malzemenin yapı içeriğindeki bileşimlerinin karakterizasyon ve özelliklerinin belirlenmesi için EDX ile birlikte kullanım alanı da mevcuttur [240, 263]. EDX yöntemi numunenin sahip olduğu elementleri analiz ederek tanımlamak için kullanılan önemli bir yöntemdir [240, 264]. SEM, 3 boyutlu görüntü elde etme yöntemidir. Görüntüleri oluştururken numunenin yüzeyini 1-30keV gibi düşük enerjiye sahip elektron demetiyle tarayarak saçılan elektronu tespit etmektedir [240, 265]. Ek olarak ince yüzeye

sahip filmlerin görüntüsünü oluşturma işlemini de gerçekleştirmektedir [214, 240, 259].

Şekil 6.11 ve 6.12'de farklı açılardan Taramalı elektron mikroskobu cihazının genel yapısın gösterilmektedir. Cihaz kapsamında elektron optik sistemi, numunelerin aşaması, ikincil elektron detektörü, görüntülerin görüntülendiği ünite ve işletim sistemi mevcuttur. Elektron optik sisteminin sahip olduğu bileşenler elektron tabancası, yoğunlaştırıcı mercek ve objektif mercektir. Optik sistem ve numunenin çevrelendiği boşluk vakumda elektron tutulmaktadır [240].



Şekil 6.11 SEM genel gösterimi [214]



Şekil 6.12 Klasik SEM cihazının temel yapısı [240]

SEM cihazında görüntü çözünürlüğü hem elektron probunun özelliklerine hem de elektronların numune ile etkileşimine bağlıdır. Elektronların numuneyle

gerçekleştirdikleri etkileşim, kinetik enerjiye sahip olan elektronların hızlanma hızı ile belirlenmektedir. Cihaz tarafından yüksek çözünürlük sağlanması nanomalzemelerin hem nano ölçekteki yapısal özelliklerinin hem de işlevlerinin araştırılması açısından kullanılmaktadır. Numunedeki atomlarla etkileşime giren elektronlar, bir dizi farklı sinyal oluşturmaktadır. Bu sinyaller, doku, kristal düzenleme, kimyasal bileşim ve örenkleri oluşturan bileşenlerin yönelimlerini de kapsamak üzere numune hakkında çok çeşitli bilgi edinmeye olanak tanımaktadır. Ayrıca SEM ile yüzey kırıklıkları tanımlanabilmekte, analiz edilebilmekte, kimyasal bileşimlerdeki değişimler meydana gelebilmekte, yüzey kontaminasyonları incelenebilmekte ve kristal yapılar belirlenebilmektedir [240, 266].

6.6 Renk Ölçüm Cihazı

Renk 3 boyutlu olup bu özelliği 1611 yılında Sigried Forsius tarafından öne sürülmüştür. Günümüzde ise bu özellik çeşitli sistem ve yaklaşımlar tarafından açıklanmaktadır [267, 268].

Renk, tüketiciler açısından değerlendirme yapıldığında satın alma davranışını etkileyen önemli bir parametredir. Renk analizi ise bu anlamda çeşitli sektörlerde kullanılan bir araçtır [269].

Renk ölçümü kişiden kişiye farklılık gösterdiği için niteliksek olarak değerlendirilmektedir. Bu sebeple herhangi bir malzemede renk belirlenecekse bunun renk ölçüm cihazlarıyla (Şekil 6.13) (Konica Minolta CR-400) gerçekleştirilmesi önerilmektedir [270, 271].

Munsell ve Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) L*a*b* renk sistemleri en çok tercih edilen sistemlerdendir. Uluslararası kabul edilebilir oluşları, güvenilirliği ve pratik kullanımları özellikleriyle ön plana çıkmaktadırlar [267, 268, 272].

Albert H. Munsell, 1905 yılında Munsell renk sistemini geliştirmiştir. Bu sistem renklerin üç boyutunu renk tonu (hue), renk değeri (value) ve renk yoğunluğu (chroma) olarak tanımlamaktadır [268, 273-275].



Şekil 6.13 Renk ölçüm cihazı

Rengi diğer bir renkten ayıran özelliğe renk tonu denilmektedir [268, 272, 273, 276]. Bir cismin parlaklığı ya da renklerin açıklık-koyuluk derecesi ise renk değeri olarak tanımlanmaktadır. Güçlü olarak tanımlanan bir rengin diğer bir renkten ayrımına renk yoğunluğu denilmektedir. Bu özellik aynı zamanda doygunluk derecesini göstermektedir [267, 268, 273].

CIE Lab renk sistemi ise ilk kez 1931 yılında tanımlanan ve en sık kullanılan renk sistemidir [273, 274]. Bu renk sistemine göre, tüm renkler kırmızı (X), yeşil (Y) ve mavinin (Z) farklı miktarlarda karışımıyla oluşmaktadır. Bu kırmızı, yeşil ve mavi renker tristimulus değeri olarak tanımlanmaktadır [268, 274, 277].

CIE L*a*b* renk sistemi 1976 yılında geliştirilmiştir. Bu sistem diğerlerine göre daha belirgen bir renk tanımlaması sunmaktadır. Üç eksende tanımlanan sistem rengi L*, a* ve b*dir. Rengin açıklık, koyuluk, parlaklık ya da siyah/beyaz derecelerinin ifade edildiği eksen L*dır. 100L* değeri saf beyazı temsil ederken, saf siyah ise 0 L* olarak gösterilmektedir [273, 275]. Rengin sahip olduğu kromatik özellik a* ve b* olarak sembolize edilmektedir. Rengin kırmızı veya yeşillik oranı a* değeri iken, sarılık, mavilik oranı ise b* değeridir. Kırmızılık a* değerinin pozittif özelliğe sahip olduğunu belirtirken yeşillik negatifliği göstermektedir. b* değerinin pozitif oluşu sarılığın göstergesi iken negative oluşu maviliği temsil etmektedir [268, 273, 274].

Renk farklılıkların belirlenebilmesi ve klinik açıdan yorumlanabiliyor olması bu renk sistemini üstün kılan özelliklerin başında gelmektedir. ΔE ifadesiyle sistem üzerindeki iki renk farkının büyüklük değeri ifade edilmektedir. ΔE değerinin hesaplanması için Eşitlik 6.1'den yararlanılmaktadır [275]. (Eşitlik 6.1):

$$\Delta E = \sqrt[2]{(\Delta L*)^2 + (\Delta a*)^2 + (\Delta b*)^2} \quad (6.1)$$

Kabul edilebilir ΔE değerlerinin sınıflandırılması renk farklarının klinik açıdan yorumlanmasını gerektirmektedir. Klinik açıdan renklerin eşleştiği tolerans değerleri Tablo 6.4'te gösterilmektedir.

Tablo 6.4 Renk farkı, klinik renk eşleşmesi tolerans değerleri [268]

Renk Farkı (ΔE)	Klinik Renk Eşleşmesi
0-0,5	Kusursuz
0,5-1	Mükemmel
1-2	İyi
2-3,5	Klinik olarak kabul edilebilir
>3,5	Uyumsuz Eşleşme

Kolorimetreler, spektrofotometreler, spektroradyometreler, dijital kamera ve görüntüleme sistemleri günümüzde renkleri ölçmek amaçlı kullanılan cihazlardır [268, 278].

Renk ölçüm cihazları ile hem hassas hem de doğru ölçümler yapabilmek için görüş şartları ve aydınlatma ile ilgili bazı standartlar CIE tarafından belirlenmiştir. Yine CIE tarafından ışığı yansıtan nesnelerin renk ölçümleri sırasında dört ayrı aydınlatma ve görüş teorisinden biri kullanılması önerilmektedir. Bu aydınlatma ve görüş teorileri sırasıyla şu şekilde tanımlanabilmektedir:

- 45°/normal teori: Aydınlatma açısının 45° ve gözlem açısının 0° olduğu yöntemdir.
- normal/45° teori: Aydınlatma açısının 0° ve gözlem açısının 45° olduğu yöntemdir.
- difüz/normal: Aydınlatmanın difüz ve gözlem açısının 0° olduğu yöntemdir.

- normal/difüz: Aydınlatma açısının 0° olduğu ve gözlem açısının difüz olduğu yöntemlerdir [268, 274, 279].

Dedektör, sinyal düzeltici, alınan sinyallerin dental veriler haline getirildiği yazılım, bütün renk ölçüm cihazlarını oluşturan ögelerdir. Bunların arasında gerçekleşecek herhangi bir karmaşık ilişki, renk analizinin doğruluğunu zorlaştırmaktadır [268, 272].

Tekrarlanabilirlik, doğruluk, güvenilirlik, hassasiyet ve yeniden üretilebilirlik parametreleri renk ölçüm cihazının değerlendirildiği kriterlerdir. Doğruluk ifadesi cihazın sağlayabildiği belirli standart değerlerdir. Ayrıca kabul edilen referans seviyesinden sapılan miktar olarak da tanımlanmaktadır. Ek olarak, kabul edilen referans seviyesinden sapılan miktar şeklinde de ifade edilmektedir [268, 280].

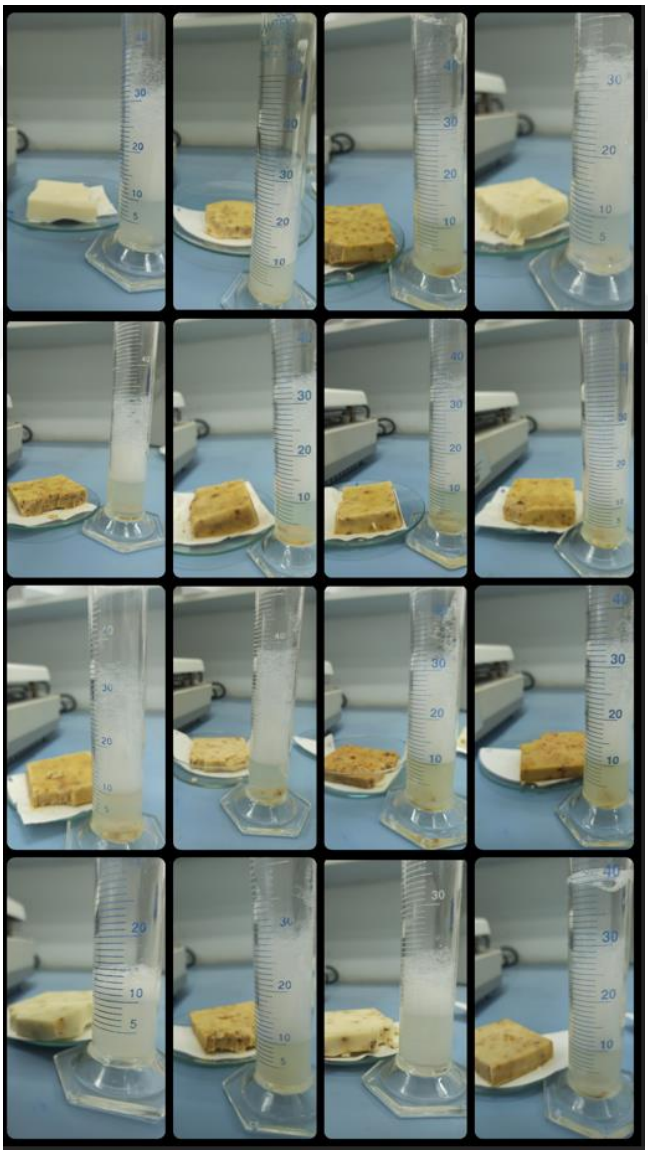
Cihazın doğruluğu çeşitli sistematik hatalardan etkilenebilmektedir. Bu kontrol edilmesi zor olan hatalara cihazın kalibrasyon tekniği ya da ölçüm geometrisindeki varyasyonlar örnek verilebilir [268, 281, 282].

Cihazın sürekli aynı sonucu verme kapasitesine ise hassasiyet (precision) denilmektedir. ISO'da ifade edilen tanımlamalara göre tekrarlanabilirlik, bir ölçüm cihazının tekrar edilen ölçümlerde tutarlı oluşudur, yeniden üretilebilirlik ise, ölçüm koşullarında değişen herhangi bir değer olsa da sonuçların aynı alınması olarak tanımlanmaktadır [280, 283]. Ayrı cihazlarla analiz edilerek ölçülen değerlerin birbiri ile tutarlı oluşu cihazlar arası güvenilirliği (interdevice reliability) belirtmektedir [268, 283].

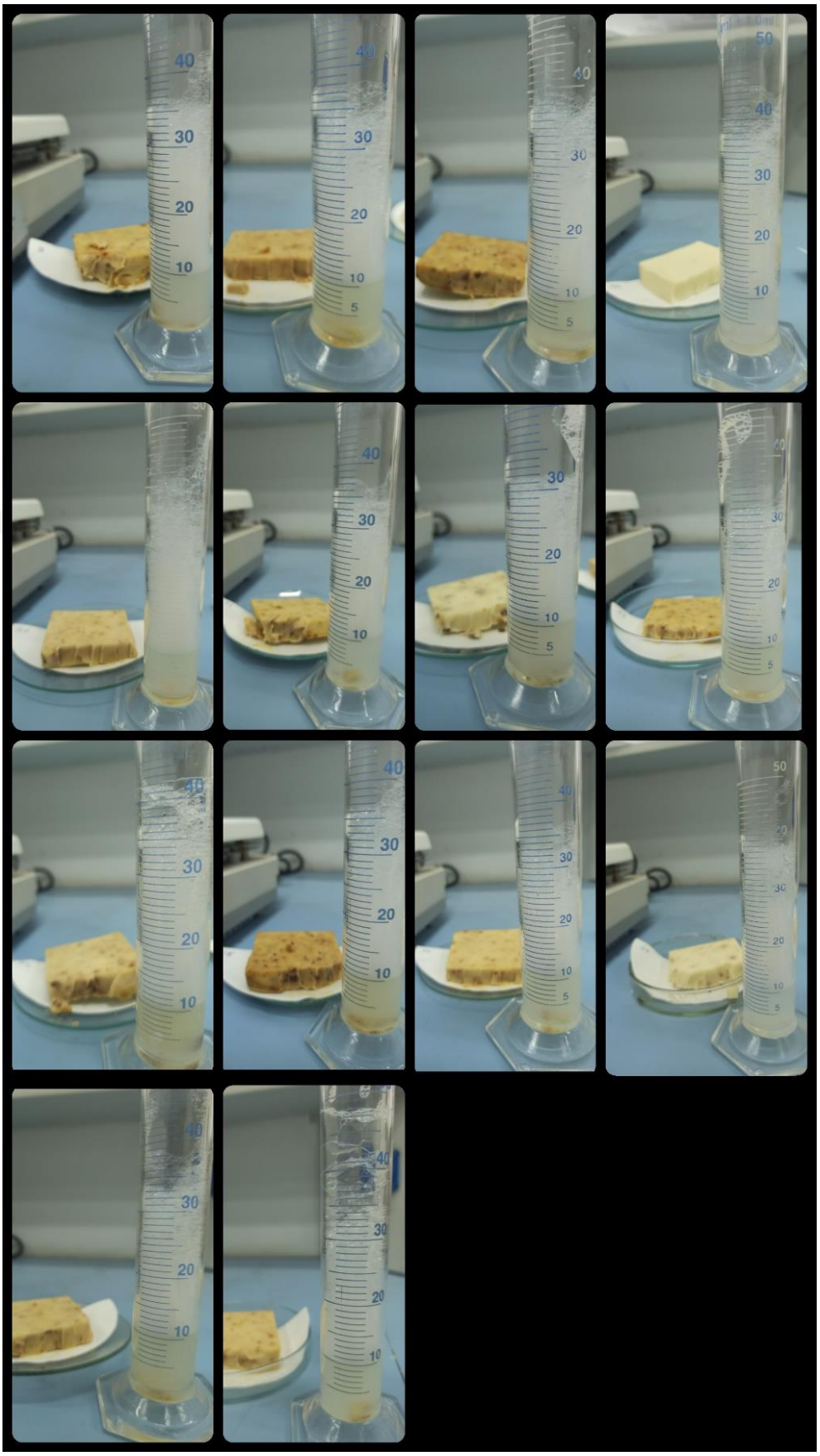
Bazı tasarımcılar, tüketicilerin bir ürünle nasıl etkileşim kurduğunu geliştirerek çeşitlendirmek için duyusal yöntemlerden elde edilen potansiyel olarak farklı girdileri kullanabilmektedirler. Elia Gatti ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, aynı konsantrasyona sahip kokuların eklendiği pembe ve kırmızı şişelerdeki koku yoğunluğunun tüketici değerlendirmesinde pembe şişedekinin daha az yoğun olduğu şeklinde sonuçlanmıştır. Yapılan çalışma ile renk tonunun koku yoğunluğu üzerinde etkili bir değişken olduğu belirlenmiştir [284].

7
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma ile katı sabun formülüne farklı çeşit doğal katkılar eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir. Çalışma sayesinde belirlenen % katkı miktarlarına uygun sabun formülleri elde edilmiş ve bu farklı orandaki katkıların sabun özelliklerine etkisi gözlemlenmiştir. Üretilen sabun formülasyonları Tablo 7.1'de verilmiştir. Tüm sabun numunelerine gerçekleştirilen köpük yüksekliği ve pH tayini analiz sonuç görselleri sırasıyla referans sabun ve 1-15 numaralı deneyler Şekil 7.1, 16-29 numaralı deneyler Şekil 7.2 olmak üzere verilmiştir [285].



Şekil 7.1 Köpük yüksekliği analizi sonuçları (referans, 1-15)



Şekil 7.2 Köpük yüksekliği analizi sonuçları (16-29)

Tablo 7.1 Üretilen doğal sabun formülasyonları

Deney No.	*Nar çekirdeği (g)*	*Nar çekirdeği yağı (g)*	*Meyan kökü (g)*	*Meyan kökü yağı (g)*	*Zeytin yağı (g)*	*Su (g)*	*NaOH (g)*
R	0	0	0	0	40	13,2	5,13
1	0,608	0,608	0,608	0,608	40	13,2	5,13
2	0,621	0,621	1,241	1,241	40	13,2	5,13
3	0,608	1,215	0	0,608	40	13,2	5,13
4	1,215	0,608	0,608	0	40	13,2	5,13
5	0,608	0	0,608	1,215	40	13,2	5,13
6	0	0,595	0,595	0	40	13,2	5,13
7	0,621	1,241	0,621	1,241	40	13,2	5,13
8	1,241	0,621	0,621	1,241	40	13,2	5,13
9	0,608	0,608	0,608	0,608	40	13,2	5,13
10	0,621	1,241	1,241	0,621	40	13,2	5,13
11	0,608	0	1,215	0,608	40	13,2	5,13
12	0,595	0,595	0	0	40	13,2	5,13
13	0,608	1,215	0,608	0	40	13,2	5,13
14	0,608	0,608	0	1,215	40	13,2	5,13
15	0,595	0	0,595	0	40	13,2	5,13
16	1,241	1,241	0,621	0,621	40	13,2	5,13
17	0	0,608	1,215	0,608	40	13,2	5,13
18	1,241	0,621	1,241	0,621	40	13,2	5,13
19	0	0,595	0	0,595	40	13,2	5,13
20	0	0	0,595	0,595	40	13,2	5,13
21	0,608	0,608	0,608	0,608	40	13,2	5,13
22	1,215	0,608	0	0,608	40	13,2	5,13
23	0,608	0,608	0,608	0,608	40	13,2	5,13
24	1,215	0	0,608	0,608	40	13,2	5,13
25	0,608	0,608	1,215	0	40	13,2	5,13
26	0	0,608	0,608	1,215	40	13,2	5,13
27	0,595	0	0	0,595	40	13,2	5,13
28	0,608	0,608	0,608	0,608	40	13,2	5,13
29	0	1,215	0,608	0,608	40	13,2	5,13

7.1 Design Expert Sonuçları

Sabun üretiminde eklenen doğal katkı çeşidi ve % miktarı için en uygun parametrelerin tespit edilmesinde Design Expert optimizasyon programı kullanılmıştır. Program 3 seviye (-1, 0, 1) ve 4 parametre temelinde

oluşturulmuştur. (Tablo 6.1) Seçilen seviye ve parametrelere karşılık 29 deney seti tasarlanmıştır. Kendi içinde 5 tekrarlı toplamda 29 deney seti ilgili oranlarda hazırlanarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Katkı maddelerinin % konsantrasyon miktarları optimizasyonun kontrol edilebilir girdi değişkenlerini oluşturmaktadır. (Tablo 7.2)

Tablo 7.2 Katkı maddeleri % miktarları

Deney No	A Miktarı (%)	B Miktarı (%)	C Miktarı (%)	D Miktarı (%)
1	1	1	1	1
2	1	1	2	2
3	1	2	0	1
4	2	1	1	0
5	1	0	1	2
6	0	1	1	0
7	1	2	1	2
8	2	1	1	2
9	1	1	1	1
10	1	2	2	1
11	1	0	2	1
12	1	1	0	0
13	1	2	1	0
14	1	1	0	2
15	1	0	1	0
16	2	2	1	1
17	0	1	2	1
18	2	1	2	1
19	0	1	0	1
20	0	0	1	1
21	1	1	1	1
22	2	1	0	1
23	1	1	1	1
24	2	0	1	1
25	1	1	2	0
26	0	1	1	2
27	1	0	0	1
28	1	1	1	1
29	0	2	1	1

Üretilen sabun numunelerine gerçekleştirilen pH miktarı ve köpük yüksekliği tayininin değerleri de programın cevap değişkenlerini ifade etmektedir (Tablo 7.3). Design Expert paket programı kullanılarak tüm cevap değişkenleri için yanıt

yüzeyine ait fonksiyonlar belirlenmiş ve bütün cevap değişkenleri eş zamanlı olarak optimize edilmiştir [285]. Köpük yüksekliği değerleri için regresyon katsayısı R_1 olarak ifade edilirken pH miktarı için R_2 olarak belirtilmektedir.

Tablo 7.3 Design Expert cevap değişken değerleri

Deney No	Faktör 1 A:A	Faktör 2 B:B	Faktör 3 C:C	Faktör 4 D:D	Köpük yüksekliği (cm) R_1	pH R_2
1	0	0	0	0	24,1	10,25
2	0	0	1	1	21,4	10,21
3	0	1	-1	0	22,2	10,20
4	1	0	0	-1	22,5	10,25
5	0	-1	0	1	24,2	10,16
6	-1	0	0	-1	27,2	10,32
7	0	1	0	1	18,2	10,25
8	1	0	0	1	24,6	10,24
9	0	0	0	0	24,3	10,25
10	0	1	1	0	23,1	10,25
11	0	-1	1	0	25,2	10,28
12	0	0	-1	-1	19,7	10,25
13	0	1	0	-1	20,7	10,15
14	0	0	-1	1	20,1	10,26
15	0	-1	0	-1	21,4	10,40
16	1	1	0	0	26,7	10,20
17	-1	0	1	0	25,6	10,35
18	1	0	1	0	29,7	10,17
19	-1	0	-1	0	31,5	10,20
20	-1	-1	0	0	30,2	10,25
21	0	0	0	0	24,5	10,25
22	1	0	-1	0	23,4	10,35
23	0	0	0	0	24,6	10,25
24	1	-1	0	0	28,8	10,30
25	0	0	1	-1	22,6	10,35
26	-1	0	0	1	21,7	10,15
27	0	-1	-1	0	28,5	10,33
28	0	0	0	0	24,4	10,25
29	-1	1	0	0	24,6	10,23

Cevap değişkenleri için Design Expert'in sunduğu varyans analizi sonuç değerleri karelerin toplamı, varyasyonun sağladığı kaynak, serbestlik derecesi, ortalamaların karesi, F değeri ve p değeri olarak köpük yüksekliği cevap değişkeni için Tablo 7.4 ve pH miktarı cevap değişkeni için Tablo 7.5'de özetlenmiştir. Tablo 7.4'e göre model F değerinin 26,87 olması modelin anlamlı oluşunun ifadesidir. F değerinin

bu kadar yüksek olma olasılığı sadece %0,01'dir. 0,0500'den küçük p değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda B, AC, AD, BC, BD, A^2, D^2 önemli model terimleridir.

Tablo 7.4 Köpük yüksekliği varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ort. Karesi	F-Değeri	p- Değeri
Model	285,42	14	20,39	26,87	< 0.0001
A-A	2,17	1	2,17	2,86	0,1131
B-B	43,32	1	43,32	57,10	< 0.0001
C-C	0,4033	1	0,4033	0,5316	0,4780
D-D	1,27	1	1,27	1,67	0,2171
AB	3,06	1	3,06	4,04	0,0642
AC	37,21	1	37,21	49,04	< 0.0001
AD	14,44	1	14,44	19,03	0,0007
BC	4,41	1	4,41	5,81	0,0302
BD	7,02	1	7,02	9,26	0,0088
CD	0,6400	1	0,6400	0,8435	0,3739
A^2	60,24	1	60,24	79,40	< 0.0001
B^2	0,2861	1	0,2861	0,3770	0,5491
C^2	0,0785	1	0,0785	0,1034	0,7525
D^2	78,44	1	78,44	103,39	< 0.0001
Kalan/Artık	10,62	14	0,7587		
Uyum Eksikliği	10,47	10	1,05	28,31	0,0028
Hata	0,1480	4	0,0370		
Düzeltilmiş Toplam	296,05	28			

(A: Nar çekirdeği B: Nar çekirdeği yağı C: Meyan kökü D: Meyan kökü yağı miktarlarıdır)

28,31'lik uyum eksikliğinden kaynaklı F değeri, uyum eksikliği değerinin anlam içerdiğini göstermektedir. Bu kadar büyük bir uyum eksikliği F değerinin gürültüden kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,28'dir.

Tablo 7.5'e göre 57,19 olarak sonuçlanan model F değerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.5 pH değeri için varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ort. Karesi	F-Değeri	p- Değeri
Model	0,1091	14	0,0078	57,19	< 0.0001
A-A	8,333E-06	1	8,333E-06	0,0611	0,8083
B-B	0,0161	1	0,0161	118,36	< 0.0001
C-C	0,0000	1	0,0000	0,2445	0,6286
D-D	0,0169	1	0,0169	123,80	< 0.0001
AB	0,0016	1	0,0016	11,74	0,0041
AC	0,0272	1	0,0272	199,73	< 0.0001
AD	0,0064	1	0,0064	46,95	< 0.0001
BC	0,0025	1	0,0025	18,34	0,0008
BD	0,0289	1	0,0289	212,02	< 0.0001
CD	0,0056	1	0,0056	41,27	< 0.0001
A^2	0,0001	1	0,0001	0,4048	0,5349
B^2	0,0001	1	0,0001	0,8262	0,3788
C^2	0,0028	1	0,0028	20,65	0,0005
D^2	0,0002	1	0,0002	1,40	0,2570
Kalan/Artık	0,0019	14	0,0001		
Uyum Eksikliği	0,0019	10	0,0002		
Hata	0,0000	4	0,0000		
Düzeltilmiş Toplam	0,1111	28			

(A: Nar çekirdeği B: Nar çekirdeği yağı C: Meyan kökü D: Meyan kökü yağı miktarlarıdır)

Bu F değeri oldukça yüksektir ve gürültüden kaynaklanma olasılığı sadece %0,01'dir. Model terimlerinin anlamlı olduğunu gösteren p değerleri 0,0500'den küçüktür. B, D, AB, AC, AD, BC, BD, CD ve C^2 bu durumda anlamlı model terimleridir.

Köpük yüksekliği değerleri ve pH için Design Expert tarafından belirlenen modeller ve önerilen model istatistik verileri Tablo 7.6 ve Tablo 7.7'de verilmektedir. Tasarım sonucu ikinci dereceden modelin en iyi göründüğü kalın vurgulama yolu ile belirtilmektedir. Kübik dereceli terimlerin eklenmesi uyumu önemli ölçüde iyileştirmeyecektir. Bu sebeple düşük standart sapma, yüksek R^2 ve düşük PRESS (predicted residual sum of squares) değeri ile ikinci dereceden model en iyi sonucu vermektedir. Köpük yüksekliği sonuçlarından elden edilen modelin R^2 değeri 0,9641 ve pH miktarı tayininden elde edilen modele ait R^2 değeri 0,9828'dir. Bu sonuçlar, model denklemindeki köpük yüksekliği ve pH değişiminin sırasıyla %96,41'inin ve %98,28'inin bu denklemler ile açıklanabileceğini ifade etmektedir.

Tablo 7.6 Köpük yüksekliği (R_1) model istatistik verileri

Model	Std. Sapma	R^2	Düzeltilen R^2	Tahmini R^2	PRESS
Lineer	3,22	0,1593	0,0192	-0,3171	389,93
2FI	3,18	0,3849	0,0432	-1,0408	604,16
Quadratik	**0,8710**	**0,9641**	**0,9282**	**0,7954**	**60,56**
Kübik	0,1828	0,9993	0,9968	0,9737	7,79

Tablo 7.7 pH tayini (R_2) model istatistik verileri

Model	Std. Sapma	R^2	Düzeltilen R^2	Tahmini R^2	PRESS
Lineer	0,0570	0,2976	0,1805	-0,1004	0,1222
2FI	0,0179	0,9482	0,9194	0,8292	0,0190
Quadratik	**0,0117**	**0,9828**	**0,9656**	**0,9010**	**0,0110**
Kübik	0,0031	0,9995	0,9975	0,9244	0,0084

Tahmin edilen R^2 değeri köpük yüksekliği cevap değişkeni için 0,7954'tür. Bu sonuç, yapılacak yeni gözlemlerin kestiriminde meydana gelen değişimlerin %79,54'ünün bu model kullanılarak açıklanabileceği anlamına gelmektedir. Düzeltilen R^2 değeri 0,9282 olarak hesaplanmıştır. Bu durum cevap değişkenlerinden köpük yüksekliğindeki değişimin %92,82'sinin bu modelle açıklanabileceğini göstermektedir.

Aynı şekilde yorumlanacak olan pH miktarı tayini için tahmin edilen R^2 değeri 0,9010 iken düzeltilen R^2 değeri 0,9656 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar yeni gözlemlerin oluşumundaki değişimlerin %90,10'unun bu model kullanılarak hesaplanabilir olduğunu ortaya koyarken pH miktarındaki değişimin %96,56'sının bu model referans alınarak açıklanabilir olduğunu göstermektedir.

Düzeltilen R^2 değeri ile tahmin edilen R^2 değeri arasındaki farkın fazla olmaması ve varyasyon katsayısının düşük olması bu modelin deneydeki yeni gözlemlerin tahmininde iyi bir model olduğuna işaret etmektedir.

Tüm faktörlerin sabit tutulması ile faktörün sahip olduğu birim değişiklik başına sağlanan yanıttaki değişiklik katsayı tahminidir.

Katsayı tahmini, faktör değerindeki birim değişiklik başına yanıtta beklenen değişikliği göstermektedir. Bu, geri kalan tüm faktörler sabit tutulduğunda gerçekleşmektedir. Faktörsel ayarlara dayalı olarak ortalamanın etrafında yapılan ayarlamalar, katsayılar olarak bilinmektedir. Tablo 7.8 ve Tablo 7.9 katsayı tahmin eden tabloları içermektedir.

Tablo 7.8 Köpük yüksekliği cevap yöntemine ait katsayı tahminindeki, Tablo 7.9 ise pH miktarı cevap yöntemine ait katsayı tahminindeki katsayı tahmini, serbestlik derecesi, standart hata, düşük ve yüksek güven aralığı, varyans inflasyon faktröleri değerlerini içermektedir.

Katsayılar tahmini tablosunda, faktör eşdoğrusallığının bir ölçüsü olan güven aralıkları (CI) ve varyans inflasyon faktörleri (VIF) dahil olmak üzere model katsayılarına ilişkin ayrıntılar görülmektedir. 10'un altındaki VIF'ler basitçe göz ardı edilebilmektedir. Faktörler dik olduğunda VIF değerleri 1 olacaktır. 1'den büyük VIF değerleri ise çoklu doğrusallığa işaret etmektedir. VIF sayısı arttıkça faktörlerin korelasyonu da artacaktır. Tüm cevap değişkenlerindeki faktörler açısından varyans inflasyon faktörleri göz ardı edilebilir seviyededir.

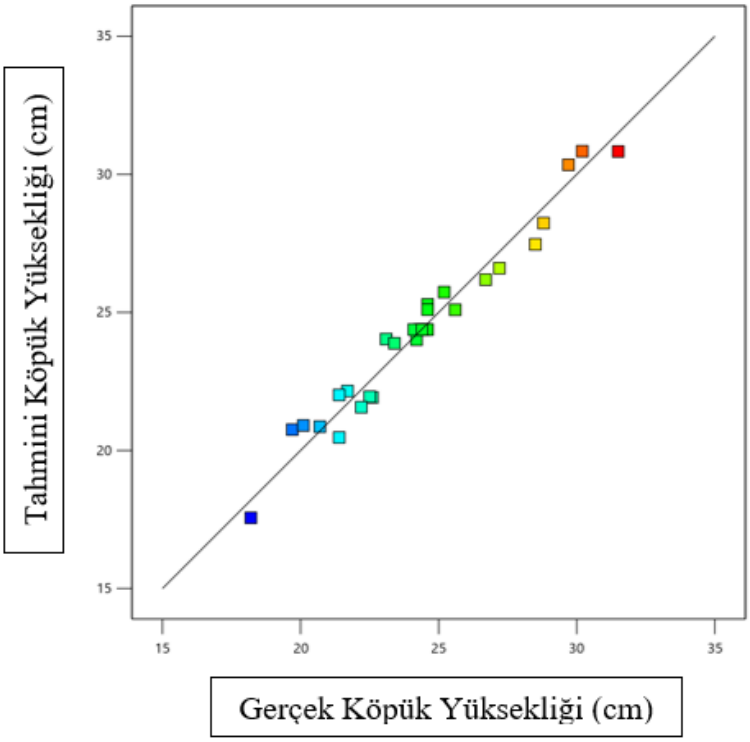
Tablo 7.8 Köpük yüksekliği cevap yöntemine ait katsayı tahmini

Faktör	Katsayı Tahmini	Serbestlik Derecesi	Standart Hata	95% CI (Düşük güven aralığı)	95% CI (Yüksek güven aralığı)	VIF (Varyans inflasyon faktörleri)
Kesim noktası	24,38	1	0,3895	23,54	25,22	
A-A	-0,4250	1	0,2515	-0,9643	0,1143	1,0000
B-B	-1,90	1	0,2515	-2,44	-1,36	1,0000
C-C	0,1833	1	0,2515	-0,3560	0,7226	1,0000
D-D	-0,3250	1	0,2515	-0,8643	0,2143	1,0000
AB	0,8750	1	0,4355	-0,0591	1,81	1,0000
AC	3,05	1	0,4355	2,12	3,98	1,0000
AD	1,90	1	0,4355	0,9659	2,83	1,0000
BC	1,05	1	0,4355	0,1159	1,98	1,0000
BD	-1,33	1	0,4355	-2,26	-0,3909	1,0000
CD	-0,4000	1	0,4355	-1,33	0,5341	1,0000
A^2	3,05	1	0,3420	2,31	3,78	1,08
B^2	0,2100	1	0,3420	-0,5235	0,9435	1,08
C^2	0,1100	1	0,3420	-0,6235	0,8435	1,08
D^2	-3,48	1	0,3420	-4,21	-2,74	1,08

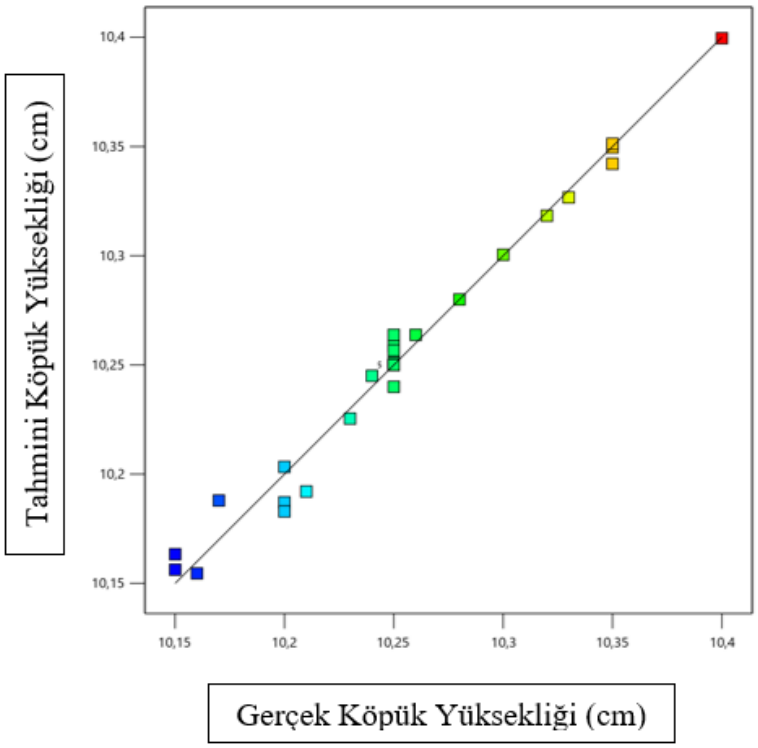
Tablo 7.9 pH miktarı cevap yöntemine ait katsayı tahmini

Faktör	Katsayı Tahmini	df	Standart Hata	95% CI (Düşük güven aralığı)	95% CI (Yüksek güven aralığı)	VIF (Varyans inflasyon faktörleri)
Kesim noktası	10,25	1	0,0052	10,24	10,26	
A-A	0,0008	1	0,0034	-0,0064	0,0081	1,0000
B-B	-0,0367	1	0,0034	-0,0439	-0,0294	1,0000
C-C	0,0017	1	0,0034	-0,0056	0,0089	1,0000
D-D	-0,0375	1	0,0034	-0,0447	-0,0303	1,0000
AB	-0,0200	1	0,0058	-0,0325	-0,0075	1,0000
AC	-0,0825	1	0,0058	-0,0950	-0,0700	1,0000
AD	0,0400	1	0,0058	0,0275	0,0525	1,0000
BC	0,0250	1	0,0058	0,0125	0,0375	1,0000
BD	0,0850	1	0,0058	0,0725	0,0975	1,0000
CD	-0,0375	1	0,0058	-0,0500	-0,0250	1,0000
A^2	-0,0029	1	0,0046	-0,0127	0,0069	1,08
B^2	-0,0042	1	0,0046	-0,0140	0,0057	1,08
C^2	0,0208	1	0,0046	0,0110	0,0307	1,08
D^2	-0,0054	1	0,0046	-0,0152	0,0044	1,08

Şekil 7.3 incelendiğinde tahmin edilen ve gerçek pH değeri arasında çok yakın bir ilişki olduğu ve bu ilişkinin literatür ile son derece uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde Şekil 7.4 gözlemlendiğinde tahmin edilen ve gerçek köpük yüksekliği değeri arasında çok yakın bir ilişki olduğu ve yine literatüre uygun bir sonuç verdiği tespit edilmiştir.

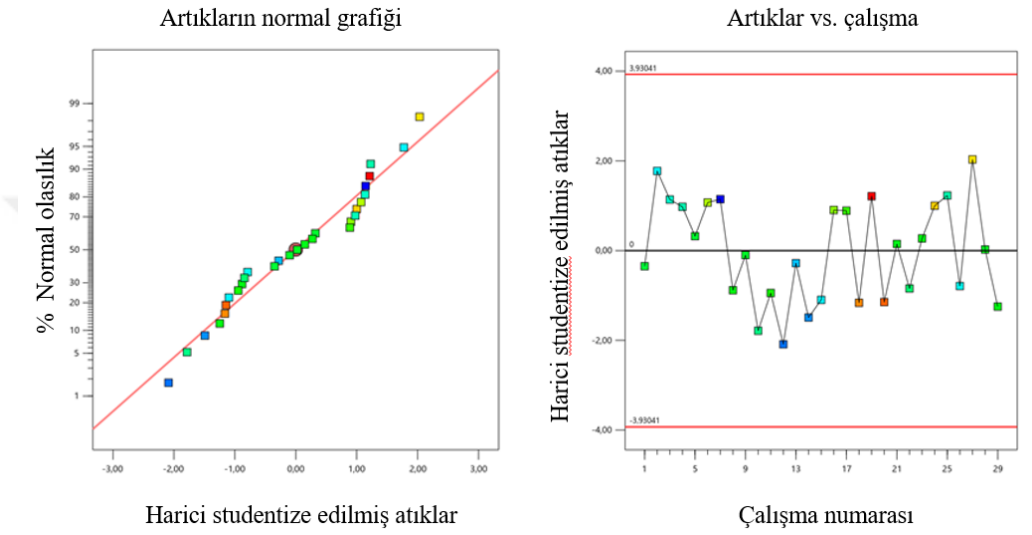


Şekil 7.3 Tahmini ve gerçek köpük yüksekliği arasındaki ilişki grafiği

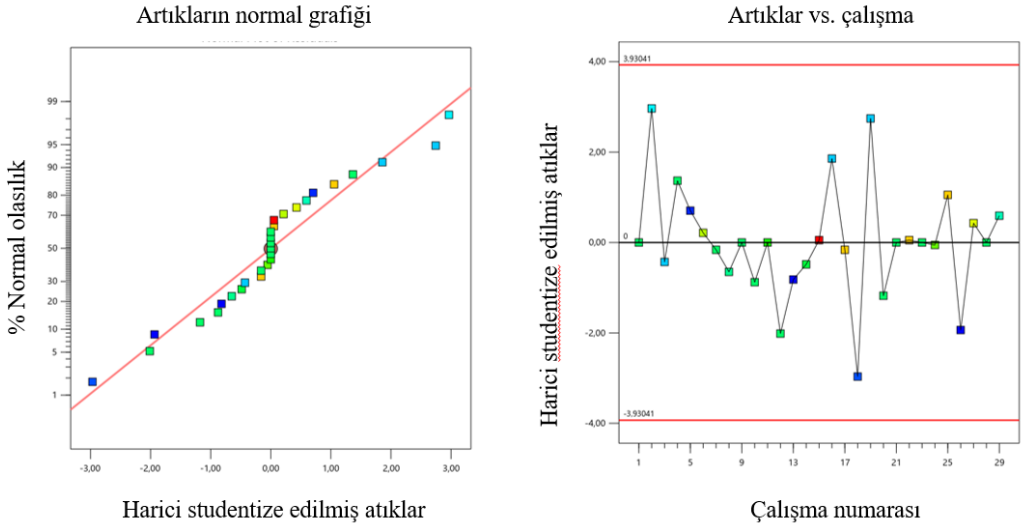


Şekil 7.4 Tahmini ve gerçek pH miktarı arasındaki ilişki grafiği

Her bir cevap değişkeni için diagnostik grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.5, Şekil 7.6). Artıkların normal grafikleri 45 derece çizgisi etrafında ve iyi görülmektedir. Tüm noktalar düzenli bir şekilde sıralanmaktadır. Veri noktaları yaklaşık olarak doğrusal olmalıdır. Doğrusal olmayan bir model (S-şekilli bir eğri gibi), hata teriminde normal olmadığı anlamına gelmektedir. Artık, vurgulanan çalışmanın kırmızı kontrol limitleri dahilinde olması nedeniyle uygun olduğu ve alarm için bir neden olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.5 R_1 için diagnostik grafiği



Şekil 7.6 R_2 için diagnostik grafiği

Sabunun pH ve köpük yüksekliği değerlerindeki değişim için oluşturulan regresyon modelindeki parametre katsayıları sırasıyla Tablo 7.10 ve Tablo 7.11'de gösterilmektedir. Gerçek faktörler açısından, denklemin kullanılması, tüm faktörlerin belirli seviyelerine verilecek tepkileri tahmin etmek için kullanılabilir. Tüm bileşenlerin orijinal birimlerde belirtilmesi gerekmektedir. Sağlanan denklem ile her faktörün göreceli etkisi belirlenmemelidir çünkü katsayılar her faktöre özgü ölçeklendirilmektedir. Kesişim için tasarlanan alanın merkez konumunda olmadığı belirtilmektedir.

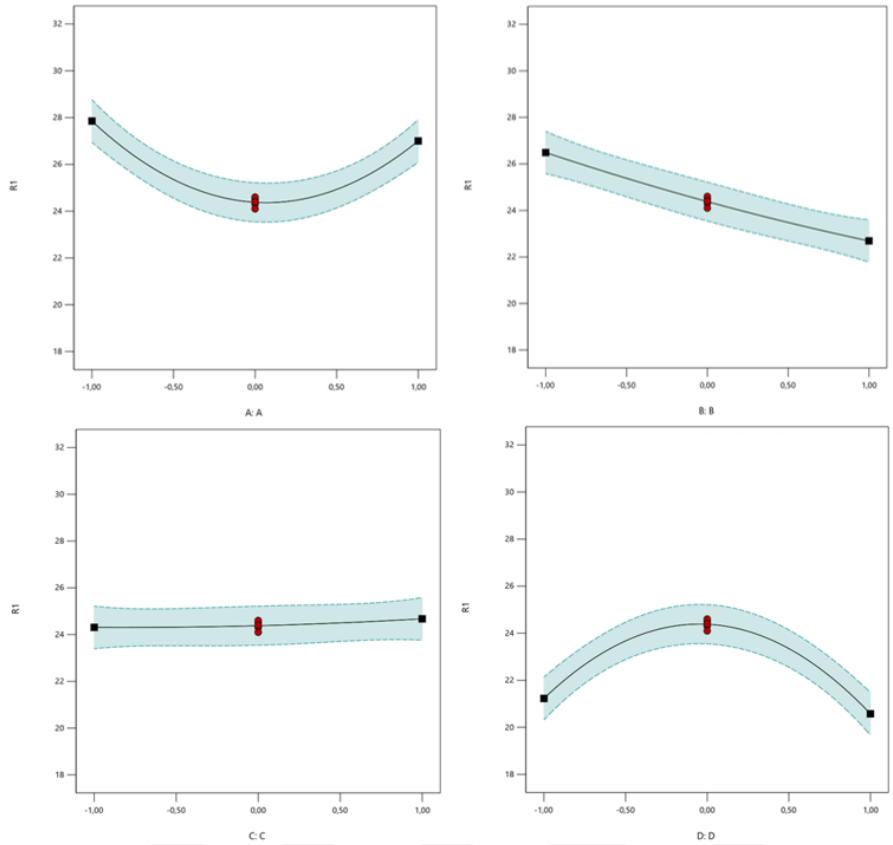
Tablo 7.10 R_1 için Kuadratik model denklemi değişken ve katsayıları

Değişkenler	Katsayılar
Sabit	+24,38000
A	-0,425000
B	-1,90000
C	+0,183333
D	-0,325000
AB	+0,875000
AC	+3,05000
AD	+1,90000
BC	+1,05000
BD	-1,32500
CD	-0,400000
A^2	+3,04750
B^2	+0,210000
C^2	+0,110000
D^2	-3,47750

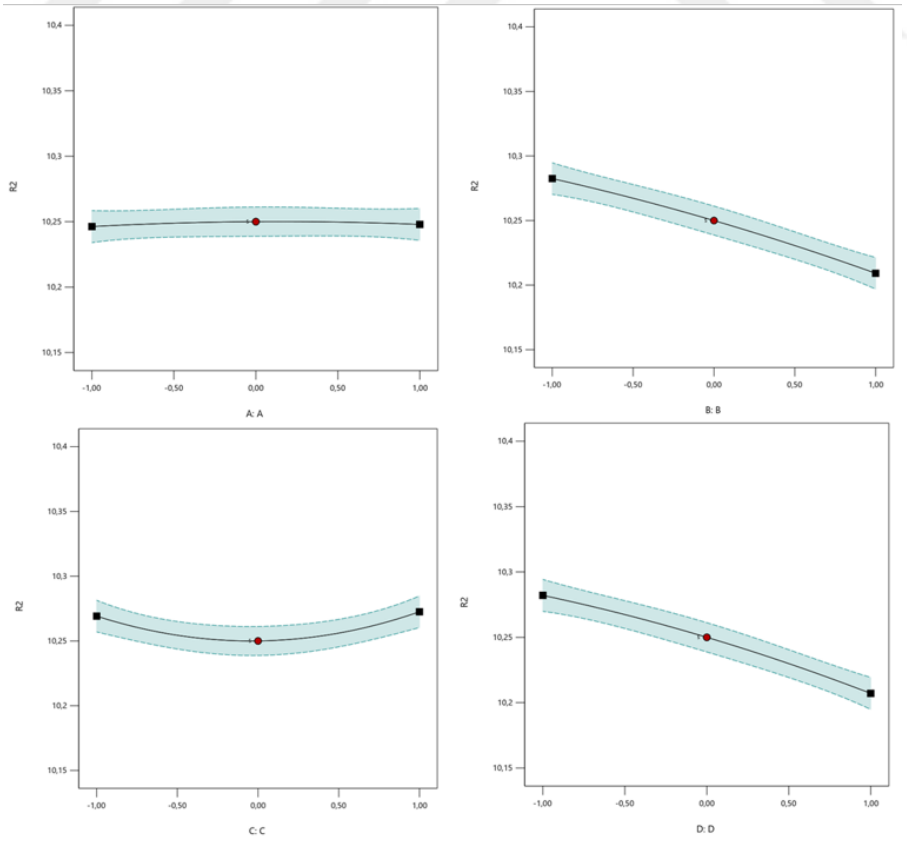
Tablo 7.11 R_2 için Kuadratik model denklemi değişken ve katsayıları

Değişkenler	Katsayılar
Sabit	+10,25000
A	+0,000833
B	-0,036667
C	+0,001667
D	-0,037500
AB	-0,020000
AC	-0,082500
AD	+0,040000
BC	+0,025000
BD	+0,085000
CD	-0,037500
A^2	-0,002917
B^2	-0,004167
C^2	+0,020833
D^2	-0,005417

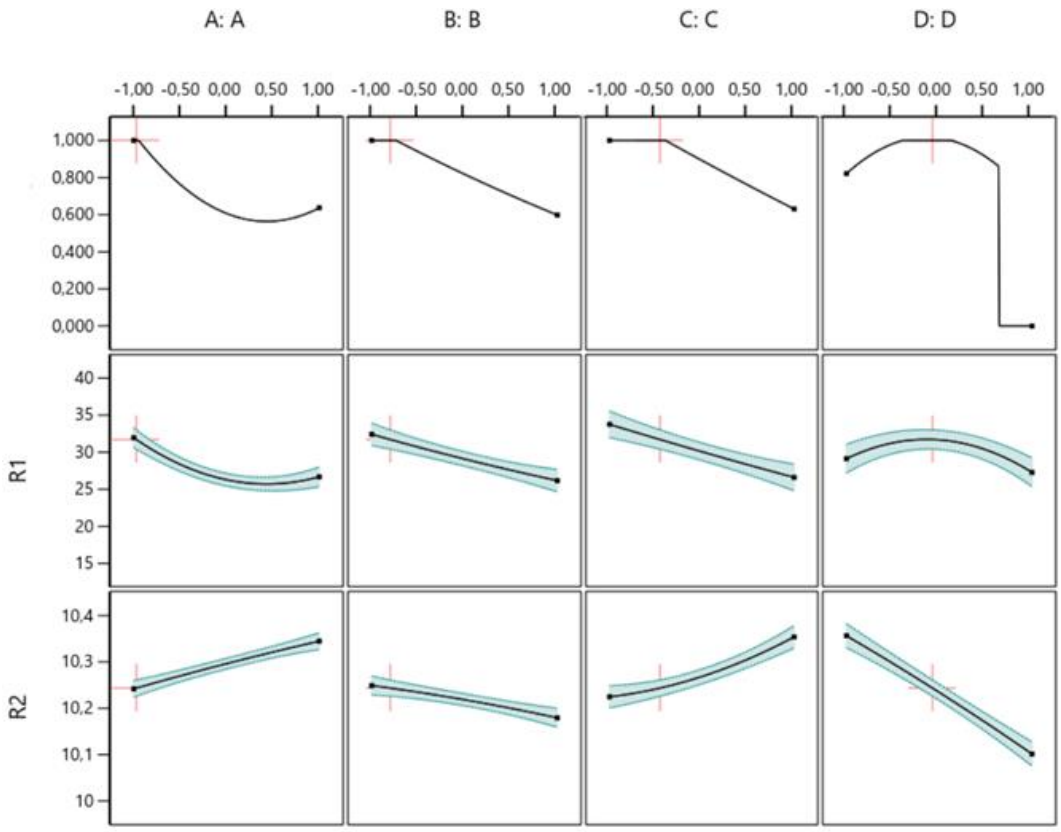
Köpük yüksekliği değerinin eklenen % katkı miktarlarının (A: nar çekirdeği, B: nar çekirdeği yağı C: meyan kökü D: meyan kökü yağı) bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 7.7 ile görülebilmekteyken pH değeri için Şekil 7.8'de gösterilmektedir. Noktalı çizgiler, herhangi bir yüzde konsantrasyon oranıyla ilgili ortalama tahmin için %95 güven bandını göstermektedir. Her bir katkı maddesinin köpük yüksekliği ve pH değerlerine karşı değişimleri grafik üzerinden görülmektedir. Nar çekirdeği yağının etkisi, pH değerine ve köpük miktarına ters orantılıdır. Her iki cevap değişkeni için de artan % konsantrasyon miktarı ile ölçülen maksimum değerden uzaklaşılmaktadır. Her bir parametrenin R_1 ve R_2 cevap değişkeni için sağladığı tek faktörlü model grafiği şablonu Şekil 7.9'da özetlenmektedir.



Şekil 7.7 R_1 açısından tek faktörlü model grafiği

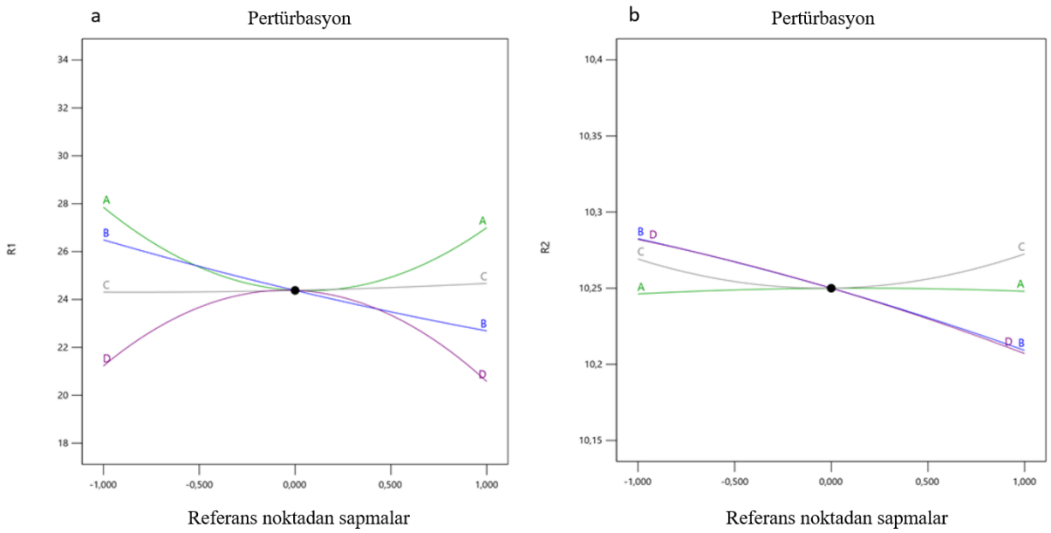


Şekil 7.8 R_2 açısından tek faktörlü model grafiği



Şekil 7.9 Tek faktörlü model grafiği özet şablonu

Tüm faktörleri tek bir yanıt grafiğinde görmek ve yorumlamak için pertürbasyon grafiği incelenmiştir. Bu grafikler yanıt yüzeyinin silüet görünümünü sağlamaktadır. Yanıt yüzeyi tasarımları için pertürbasyon grafiğinde, diğer tüm faktörler referans değerinde sabit tutularak, her faktör seçilen referans noktasından hareket ettikçe yanıtın nasıl değiştiğini göstermektedir. Design-Expert, referans noktasını varsayılan olarak her faktörün kodlanmış sıfır seviyesi olan tasarım alanının ortasına ayarlamıştır. Bu orta noktadan sapmalar grafiğin x eksenini oluşturmuştur. Şekil 7.10'da katkıların referans noktasından değiştikçe oluşturduğu etkiler görülmüştür. Şekil 7.10.a R_1 cevap değişkeni için pertürbasyon grafiğini göstermekteyken Şekil 7.10.b R_2 cevap değişkeni için pertürbasyon grafiğini ifade etmektedir.



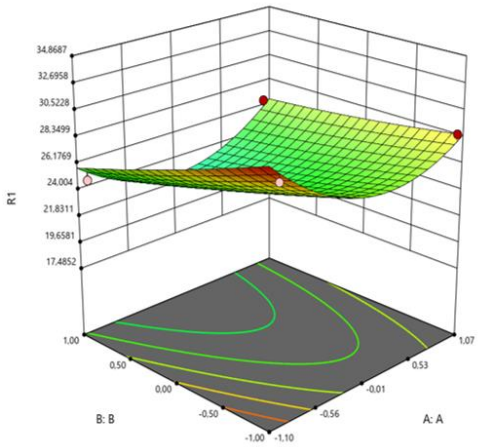
Şekil 7.10 a) R_1 cevap değişkeni için pertürbasyon grafiği

b) R_2 cevap değişkeni için pertürbasyon grafiği

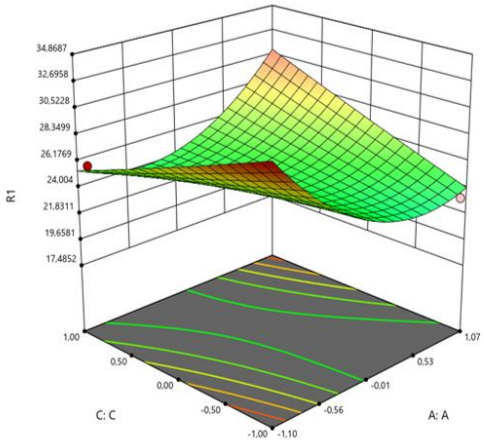
Köpük yüksekliği (R_1) ve pH miktarı (R_2) için programın sağladığı üç boyutlu grafikler Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de belirtilmiştir. Bu grafikler ve Tablo 7.4 - Tablo 7.5'te özetlenen ifadeyle birlikte incelenerek anlamlı model denklemleri yorumlanmıştır.

Nar çekirdeği-meyan kökü (AC), nar çekirdeği-meyan kökü yağı (AD), nar çekirdeği yağı-meyan kökü (BC), nar çekirdeği yağı-meyan kökü yağı (BD) ikili etkileşimlerinin ve B, A^2, D^2 terimlerinin bu model denklemi için köpük yüksekliği (R_1) açısından anlam ifade ettiği gözlemlenmiştir.

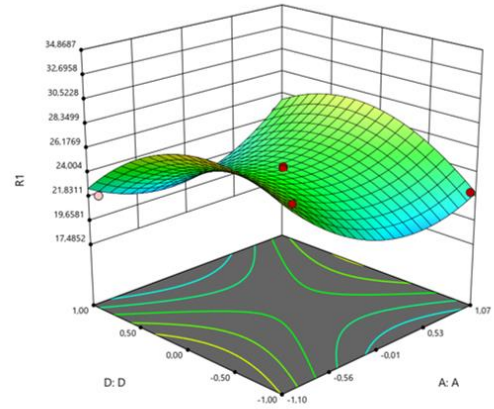
Tablo ve grafikler pH miktarı açısından değerlendirildiğinde tüm katkı maddelerinin ikili etkileşimlerini içeren AB, AC, AD, BC, BD, CD terimlerinin ve ayrıca B, D, C^2 terimlerinin anlam ortaya koyduğu görülmüştür. Bu durumda belirtilen katkıların deney karışımı için verimli sonuç verdiği belirtilebilir.



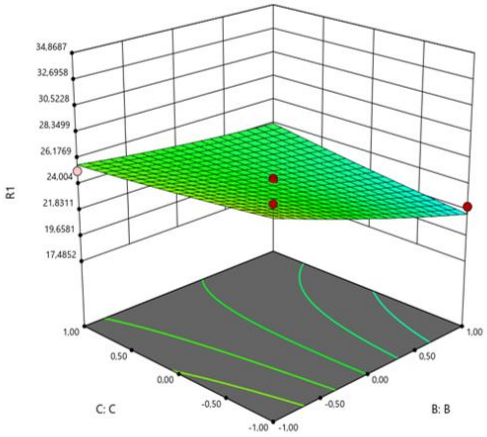
A:A Nar çekirdeği B:B Nar çekirdeği yağı



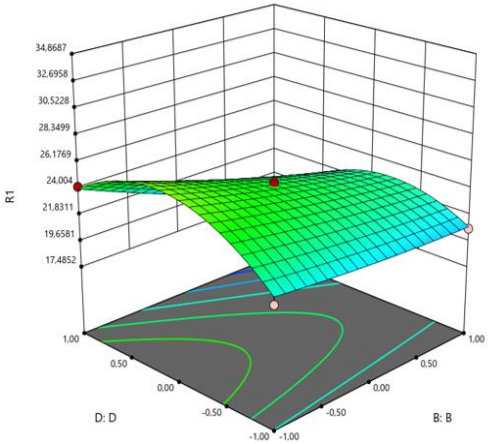
A:A Nar çekirdeği C:C Meyan kökü



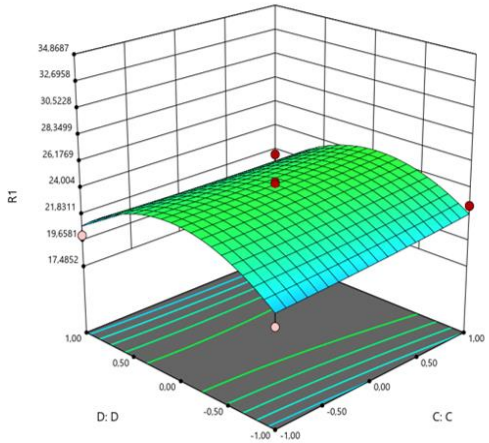
A:A Nar çekirdeği D:D Meyan kökü yağı



B:B Nar çekirdeği yağı C:C Meyan kökü

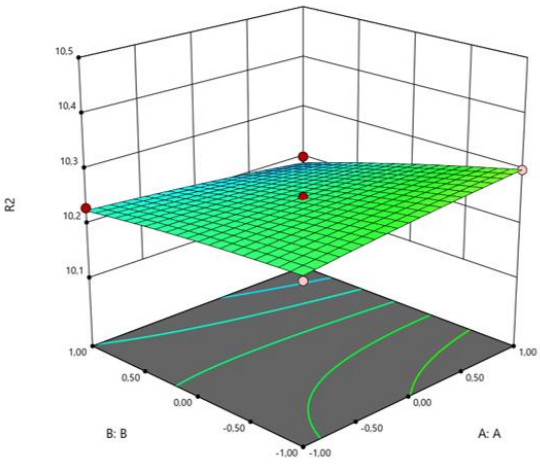


B:B Nar çekirdeği yağı D:D Meyan kökü yağı

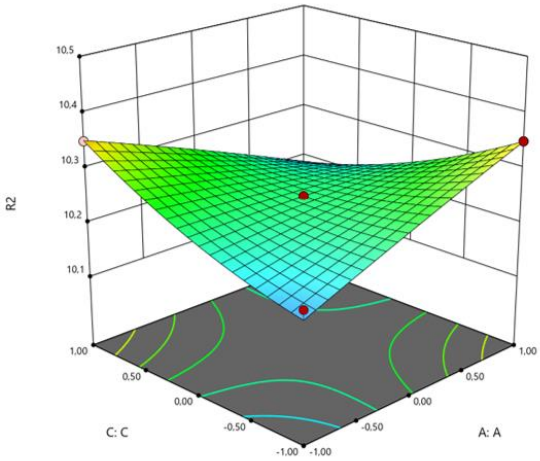


C:C Meyan kökü D:D Meyan kökü yağı

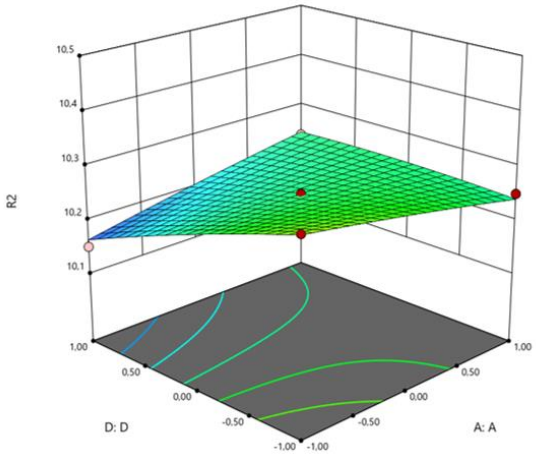
Şekil 7.11 Köpük yüksekliği cevap değişkeni açısından Design Expert 3 boyutlu grafikler



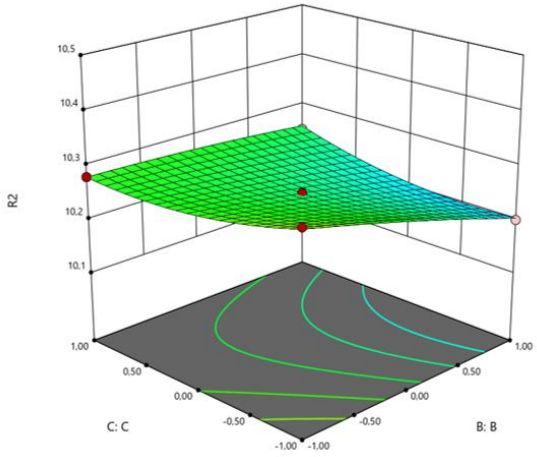
A:A Nar çekirdeği B:B Nar çekirdeği yağı



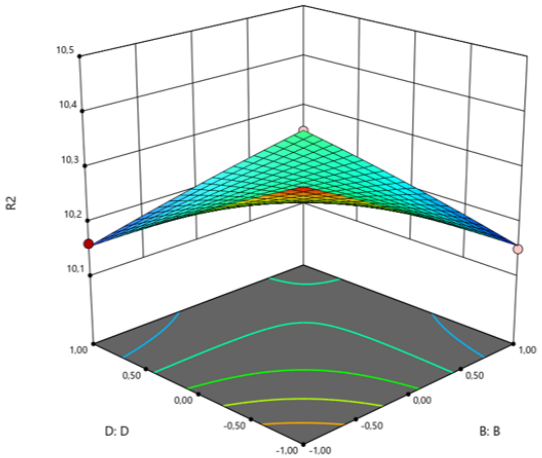
A:A Nar çekirdeği C:C Meyan kökü



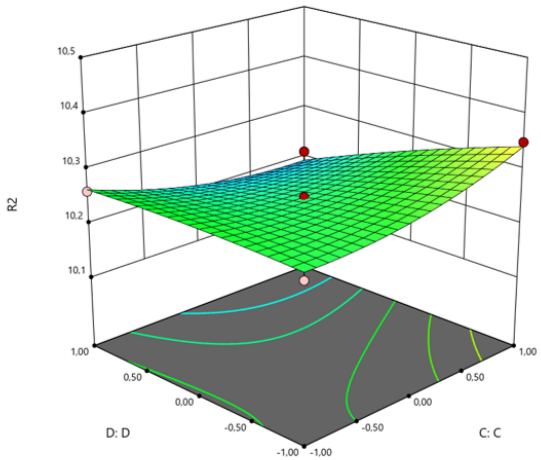
A:A Nar çekirdeği D:D Meyan kökü yağı



B:B Nar çekirdeği yağı C:C Meyan kökü



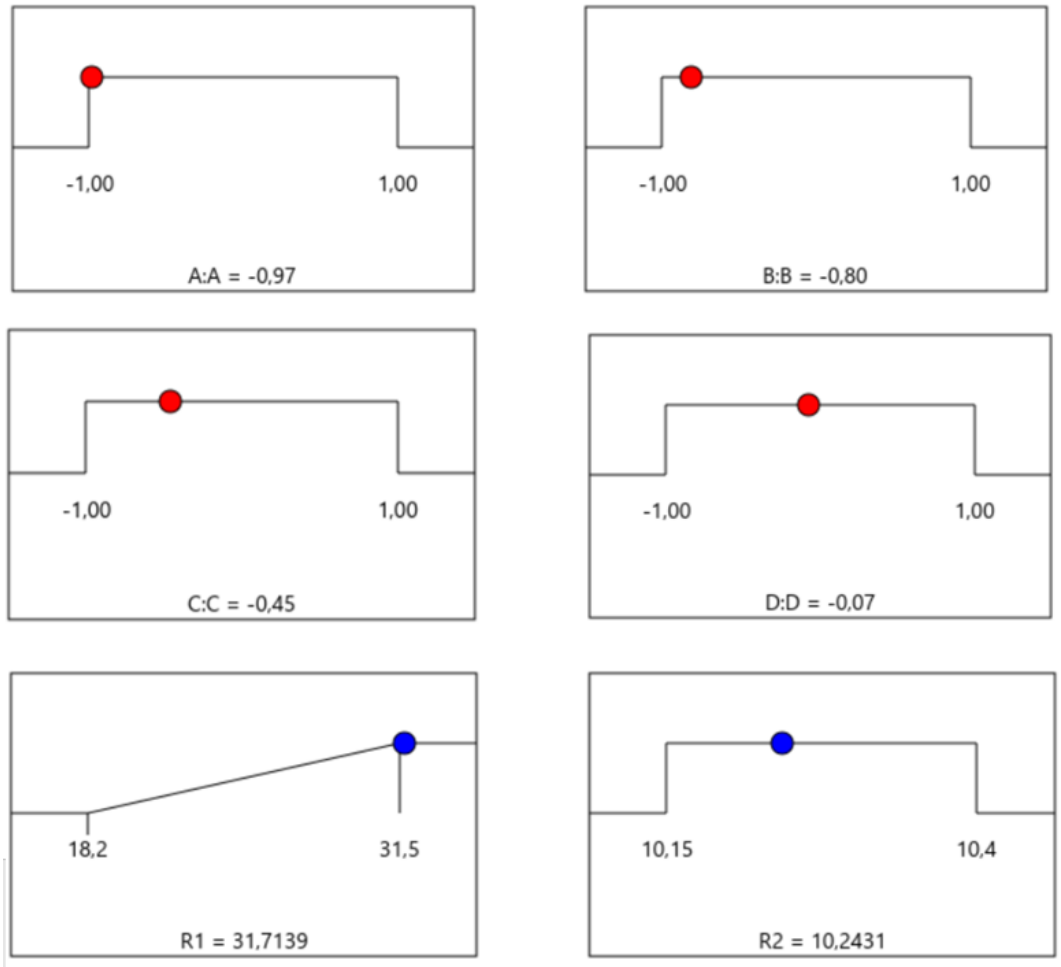
B:B Nar çekirdeği yağı D:D Meyan kökü yağı



C:C Meyan kökü D:D Meyan kökü yağı

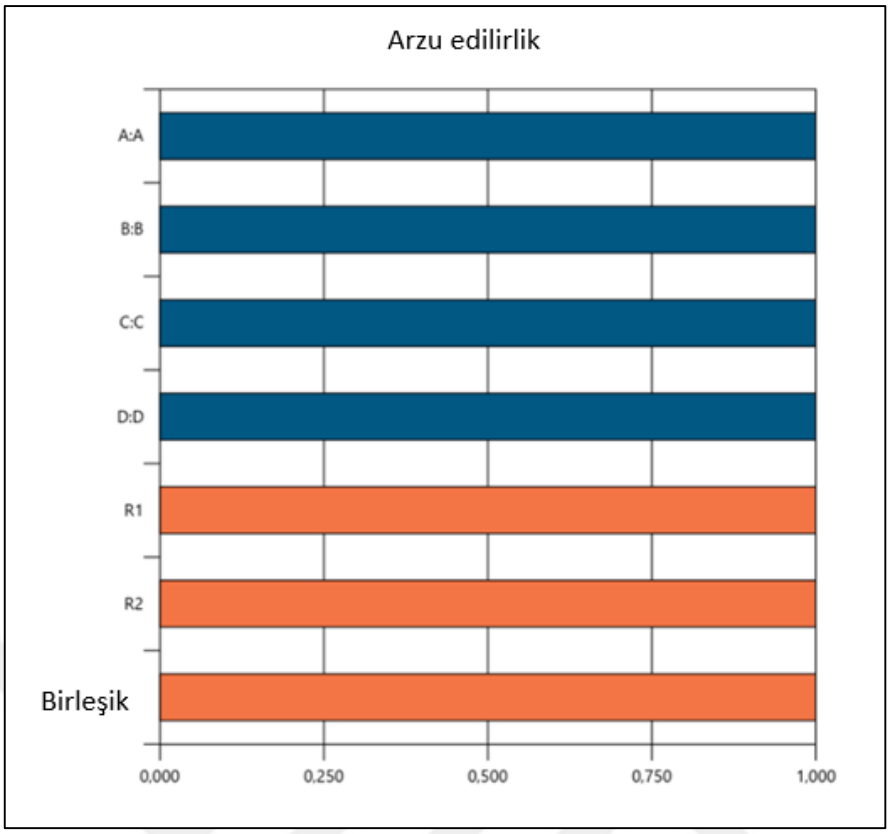
Şekil 7.12 pH miktarı cevap değişkeni açısından Design Expert 3 boyutlu grafikler

En çok arzu edilen çözümün rampa görünümü Şekil 7.13'te gösterilmektedir. Rampa görünümü grafiği özetlendiğinde köpük yüksekliği yanıt değişkeni için en arzu edilen sonucun 31,71 olduğu belirtilirken pH miktarı için istenen en uygun sonucun 10,24 olduğu ifade edilebilmektedir.



Şekil7.13 Arzu edilen çözümün rampa görünümü

Programın sağladığı çubuk grafik, her değişkenin kriterleri ne kadar iyi karşıladığını göstermiştir. Grafik sonucu bire yakın olan değerler iyidir. Çoklu yanıt optimizasyonunun çözümü olan arzu edilirlik çubuk grafiği Şekil 7.14'de gösterilmektedir.



Şekil 7.14 Çoklu yanıt optimizasyonunun çözümü arzu edilirlik çubuk grafiği

Yanıtı birden fazla olan birçok faktör araştırıldığında sayısal optimizasyon önemli hale gelmektedir. Grafiksel analizle birleştirildiğinde güçlü bilgiler sağlamıştır. Deneysel çalışmalar, optimizasyon programı olan Design Expert ile 3 seviye 4 faktörden oluşan 29 deney seti temelinde gerçekleştirilmiştir. Bu temelde hazırlanan çalışmaya uygulanan optimizasyon ile en uygun üretim prosesi seçilmiştir.

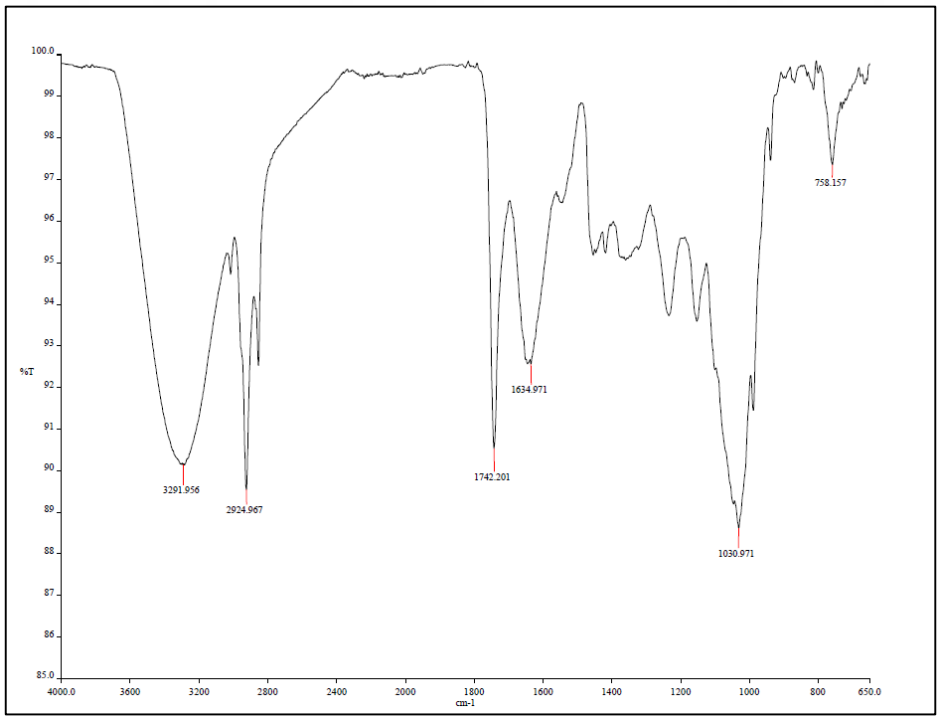
7.2 FT-IR Analiz Sonuçları

Zeytin yağı, sodyum hidroksit ve su hammaddeleri ile oluşturulan doğal sabunlara eklenen nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı gibi katkı maddelerinin ürün yapısındaki kimyasal bağlanmaları hakkında bilgi edinmek amacı ile FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan kızılötesi spektroskopisi sayesinde 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga boyları arasında ölçüm yapan cihazla (Şekil 7.15) hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar meydana gelmiştir. Şekil 7.16 ve Şekil 7.17'de sırası ile katı fazdaki doğal katkılar olan nar çekirdeği ve meyan kökü'nün FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.

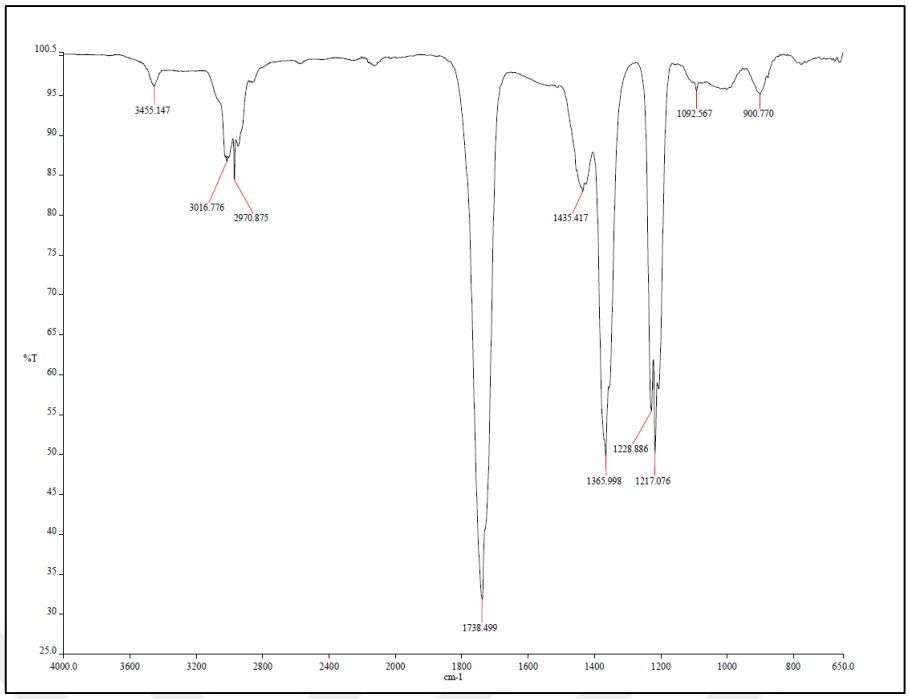


Şekil 7.15 FT-IR cihazı

Nar çekirdeği literatürdeki FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında piklerin karşılık geldiği fonksiyonel gruplar şu şekildedir. 3291,956 cm^{-1} noktasında hidrojen bağlı alkol ve fenollerin, 1742,201 cm^{-1} noktasında C=O bağı bağlanması ile esterlerin, 1634,971 cm^{-1} noktasında nitro bileşiklerin, 1030,971 cm^{-1} noktasında karboksilli asitlerin varlığını göstermiştir. Meyan köküne ait FT-IR spektrumu ile piklerin karşılık geldiği fonksiyonel gruplar şu şekildedir. 3455,147 cm^{-1} noktasında hidrojen bağlı alkol ve fenollerin, 1738,499 cm^{-1} noktasında C=O bağı bağlanması ile esterlerin varlığını göstermiştir.



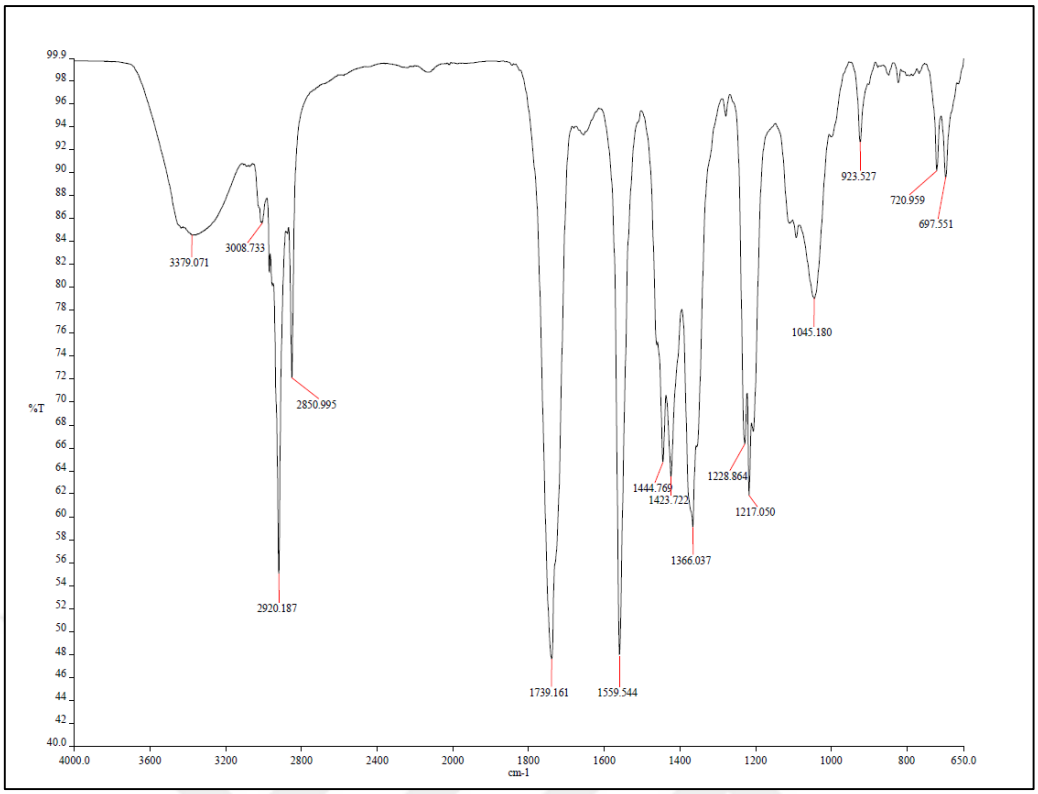
Şekil 7.16 Nar çekirdeğine ait FT-IR analiz sonucu



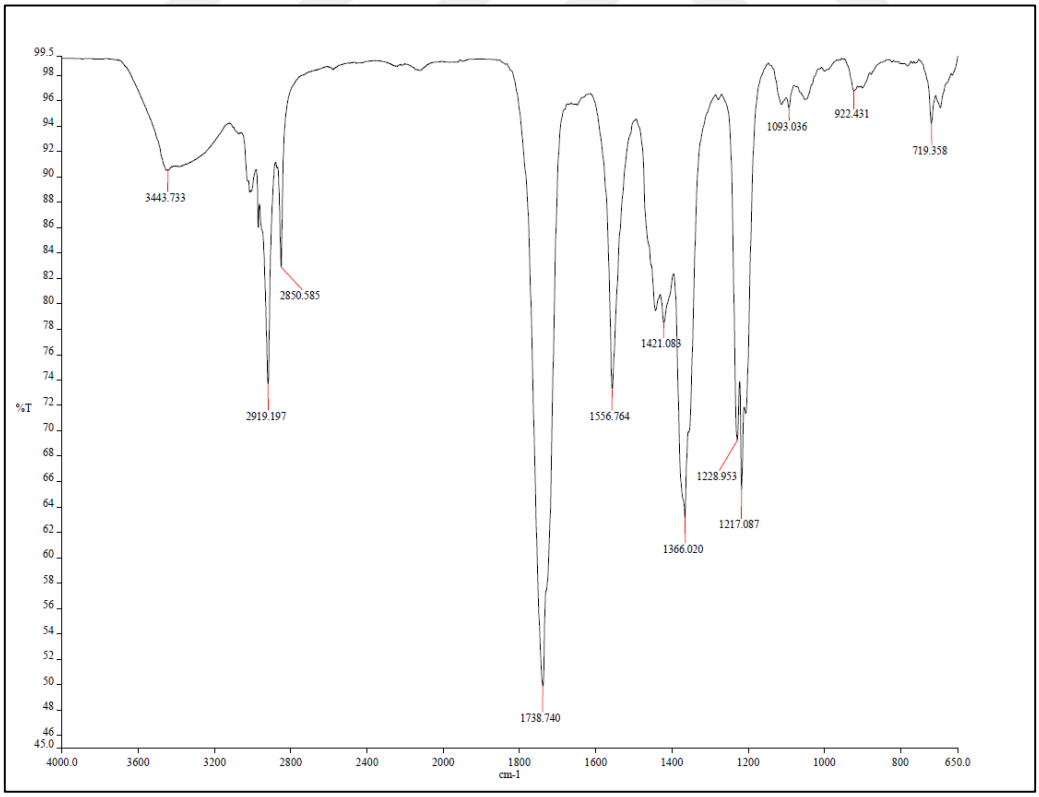
Şekil 7.17 Meyan köküne ait FT-IR analiz sonucu

Üretilen referans sabun ve Design Expert optimizasyon değerlendirmesi ile tayin edilen 19 numaralı optimum sabun numunelerinin FT-IR analiz sonuçları (Şekil 7.18 ve Şekil 7.19) değerlendirildiğinde ölçüm değerlerinin birbiri ile çok yakın olmasına istinaden sonuçların örtüştüğü gözlemlenmiştir. Bu analizle birlikte eklenen sıvı yağlarla spektroskopik yöntemlerin performansları karşılaştırılmıştır. Temel olarak optimum numune içeriğindeki nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının sabunun yapısına referans numunedeki gibi bağlandığı ve sabun oluşumundaki bağların yapısını büyük ölçüde değiştirmediği görülmüştür. Referans ve sabun numunelerindeki organik grupların frekans değerleri Tablo 7.12'de verilmiştir [286].

Optimum numunedeki neme bağlı O-H gruplarındaki bağdan kaynaklı % geçirgenlik değerinin referans numuneye göre daha daha yüksek olmasının meyan kökü yağından kaynaklandığı öngörülmüştür. C=C organik fonksiyonel bağ grubunun optimum numunede daha düşük değerde titreşim sağlaması her ne kadar nar çekirdeği yağında yüksek değerde olsa da meyan kökü yağında düşük pik vermesinden kaynaklanmaktadır. Referans numunenin sağladığı 1045,180 cm^{-1} pik ve optimum numunenin sağladığı 1093,036 cm^{-1} pikin C-O bağına ait olduğu söylenebilir. Optimum numune değerindeki bu artış yüksek C-O organik yapısına sahip meyan kökünün bağlanmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 7.18 Referans sabun numunesine ait FT-IR analiz sonuçları



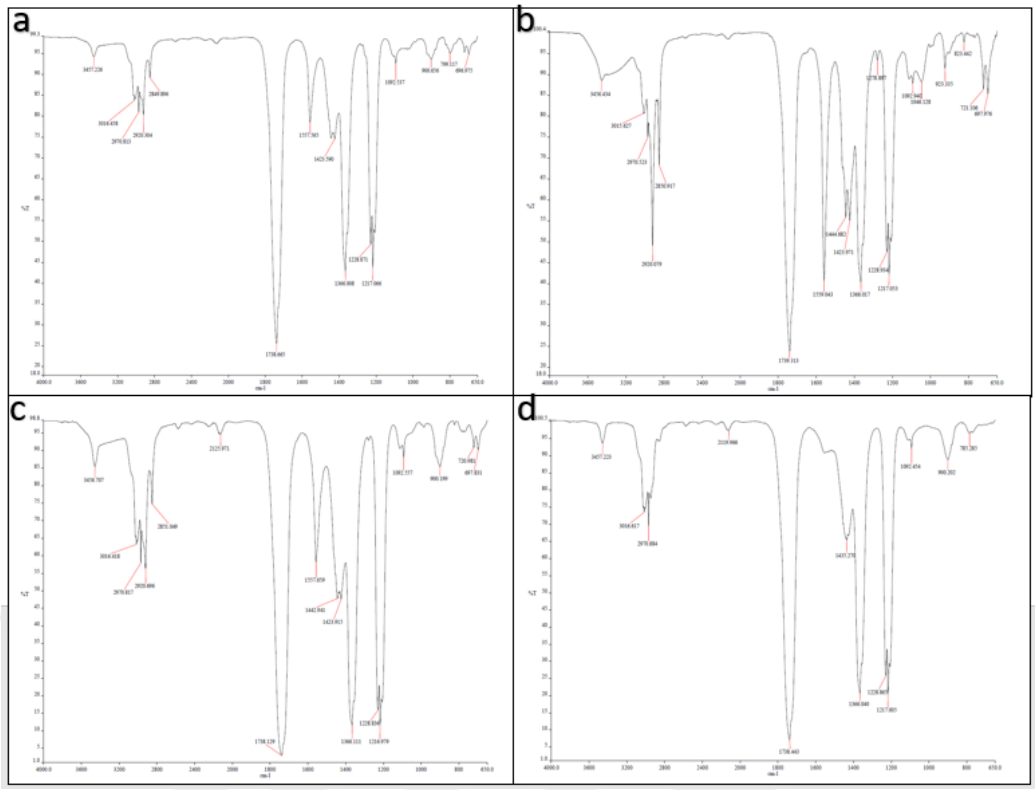
Şekil 7.19 Optimum sabun numunesine ait FT-IR analiz sonuçları

Tablo 7.12 Referans ve Optimum sabun numunelerinde organik fonksiyonel gruplar

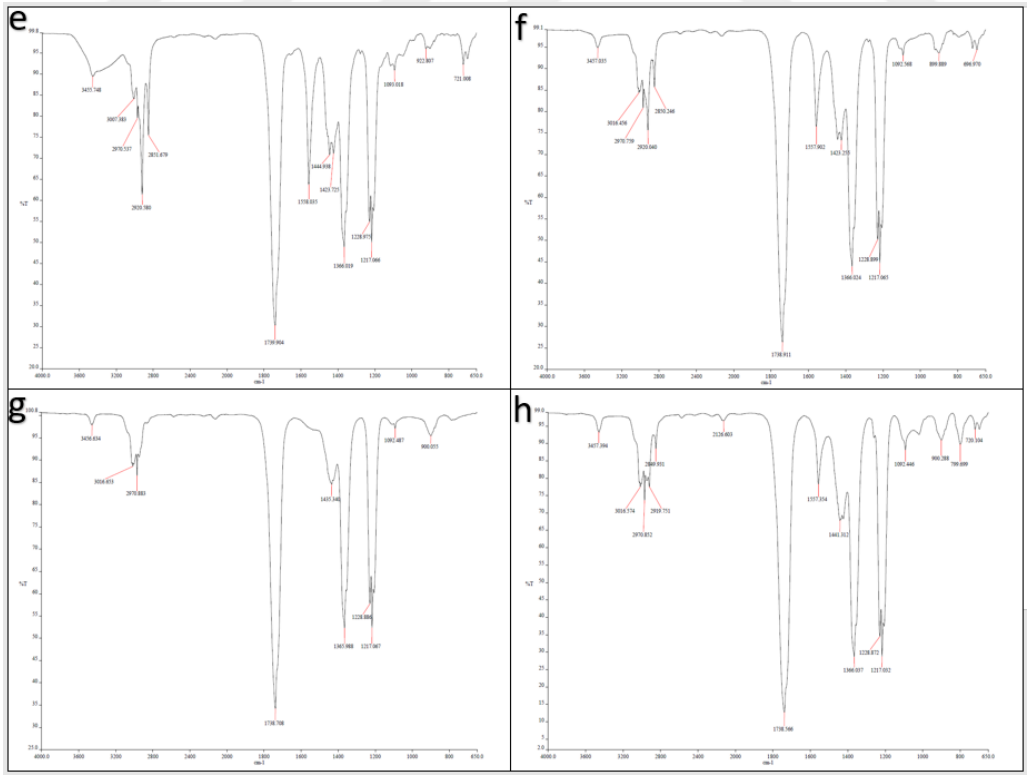
Bağ Tipi	Referans Numune Dalga Sayısı Cm^{-1}	Optimum Numune Dalga Sayısı Cm^{-1}
O − H	**3379,071**	**3443,733**
C − H gerilme asimetrik	**2920,187**	**2919,197**
C = O ester	**1739,161**	**1738,740**
C = C	**1559,544**	**1556,764**
N = O	**1366,037**	**1366,020**
C − C ester	**1217,050**	**1217,087**
C − O	**1045,180**	**1093,036**

Şekil 7.20'de üretilen doğal sabunların içeriğine eklenen 4 farklı katkının sırasıyla nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağından birinin olmayıp diğer üç katkının etkileşiminin değerlendirildiği FT-IR analiz sonuçları gösterilmekteyken Şekil 7.21'de tüm katkıların içinde bulunduğu ve sırasıyla nar çekirdeği+meyan kökü, nar çekirdeği yağı+meyan kökü ve nar çekirdeği+meyan kökü yağı katkılarını içeren 1, 15, 6 ve 27 numaralı deney munelerine ait FT-IR spekturumu gösterilmektedir.

O-H gerilme titreşimleri nedeniyle geniş tepe noktasındaki 3455 ile 3458 cm^{-1} civarında güçlü bir geniş bant gözlenmiştir. 1738-1739 cm^{-1} 'deki yoğun bant ester yapısının C=O bağına karşılık gelmektedir. Ortalama 1217 cm^{-1}'deki karakteristik yoğun bant C-C titreşimlerine atfedilmiştir.



Şekil 7.20 Sabun numuneleri FT-IR analiz sonuçları a) 17 numaralı deney seti b) 5 numaralı deney seti c) 3 numaralı deney seti d) 4 numaralı deney seti



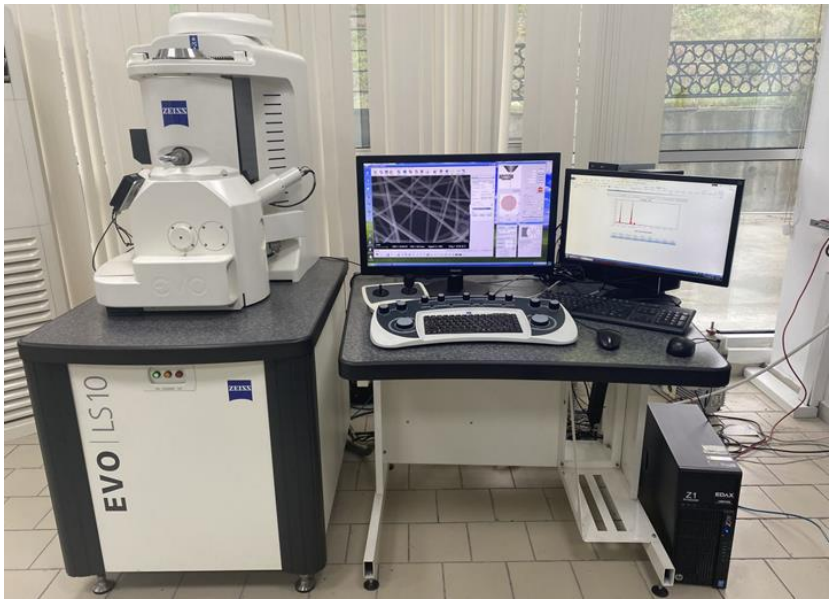
Şekil 7.21 Sabun numuneleri FT-IR analiz sonuçları e) 1 numaralı deney seti f) 15 numaralı deney seti g) 6 numaralı deney seti h) 27 numaralı deney seti

7.3 SEM Analiz Sonuçları

Katkı maddelerinin mikroyapısını incelemek ve numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demetinin numunedeki atomlarla etkileşmesi sonucunda ilgili örneğin topografyası ve kompozisyonu hakkında bilgi edinmek için SEM Taramalı Elektron Mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Yalıtkan numunelerin analizi yüksek vakum altında çok ince altın paladyum kaplanması ile gerçekleştirilmektedir. Numuneler oda sıcaklığında küçük parçalar halinde cihaza uygun şekilde hazırlanmıştır. Yalıtkan numunelerin kırılma yüzeyleri yüksek vakum altında çok ince altın paladyum kaplanmıştır (Şekil 7.22). Sonrasında numuneler SEM cihazı (Şekil 7.23) ile incelenerek belirli büyütmelerde görüntüler alınmıştır.



Şekil 7.22 Altın kaplama



Şekil 7.23 SEM cihazı

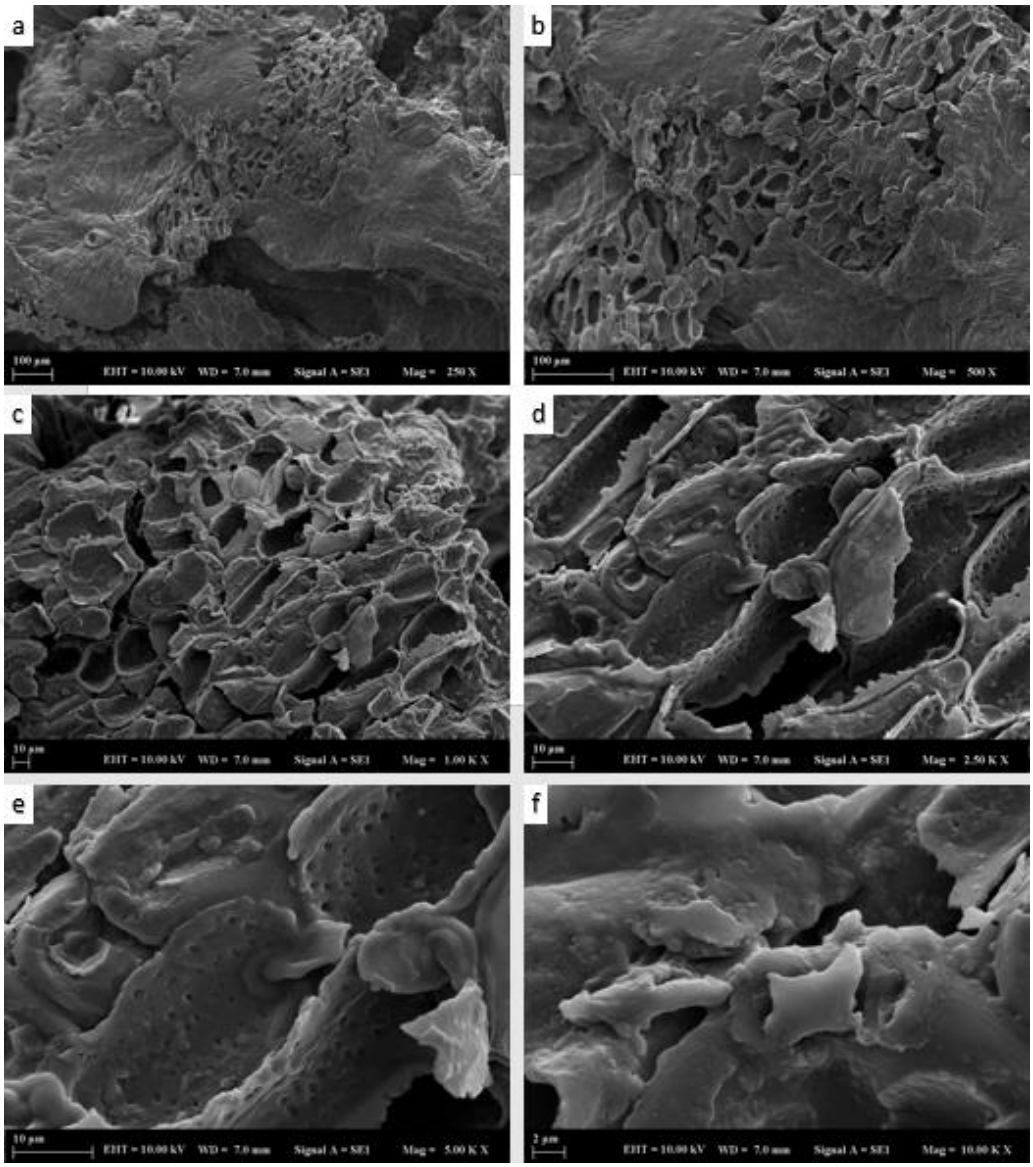
Nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı katkılarının sabundaki morfolojik özellikleri SEM görüntüleri üzerinden incelenmiştir. SEM görüntüleri her numune için en az 250x, 500x, 1.000x, 2.500x, 5.000x, 10.000x kat büyütmelerde incelenmek üzere kayıt edilmiştir.

Numune 1: Nar çekirdeği

Literatürde yapılan çalışmada SEM görüntüleri altında 1000 kat büyütülmüş olarak görülen nar tanelerinin yüzey morfolojisi gösterilmiştir. SEM analizi, nar tanelerinin ortalama çapı 30 µm olan ve kendi kendine toplanma eğilimi göstermeyen filamentli bir yapıyı ortaya çıkarmıştır. Ek olarak, SEM görüntüsü, nar tohumlarının yüzey dokusunda gözenekli bir ağ yapısı göstermiştir; bu, koloidal parçacıkların daha yüksek adsorpsiyonuna ve düzgün yapıya kıyasla floklar arasında daha uygun köprü agregat oluşumuna neden olduğunu belirtmektedir [287].

Yüzeyi altın paladyum ile kaplanan nar çekirdeği numunelerinin SEM cihazı ile 250x, 500x, 1000x, 2500x, 5000x ve 10000x büyütmelerde görüntüleri alınmıştır. Şekil 7.24'te verilen görsellere bakıldığında nar numunesine ait yüzey dokusunun gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu duruma istinaden literatüre uyumlu olarak floklar arasında daha uygun köprü olduğu söylenebilmektedir.

Ning vd. (2022) yaptığı çalışma sonucu elde edilen SEM görüntülerinin yorumlanmasında ise nar çekirdeği dokusunun yüzeyinin, yağ ekstraksiyonundan önce pürüzsüz ve tam olduğu görülmektedir. Ancak ayrı yöntemlerle çıkarıldıktan ve ekstrakte edildikten sonra tahrip olmakta ve değişen derecelerde çok sayıda çatlak ve deliklere sahip olmaktadırlar. Delikleri daha büyük ve daha yoğun olan numunedeki durumun sıvının buharlaşmasına sebebiyet veren ve yüzeyi tahrip eden ve tohumların hücre duvarını kıran buhar basıncı oluşturan mikrodalganın elektrik alanı tarafından üretilen ısı etkisi ile ilişkili olabileceği aktarılmaktadır [288, 289].



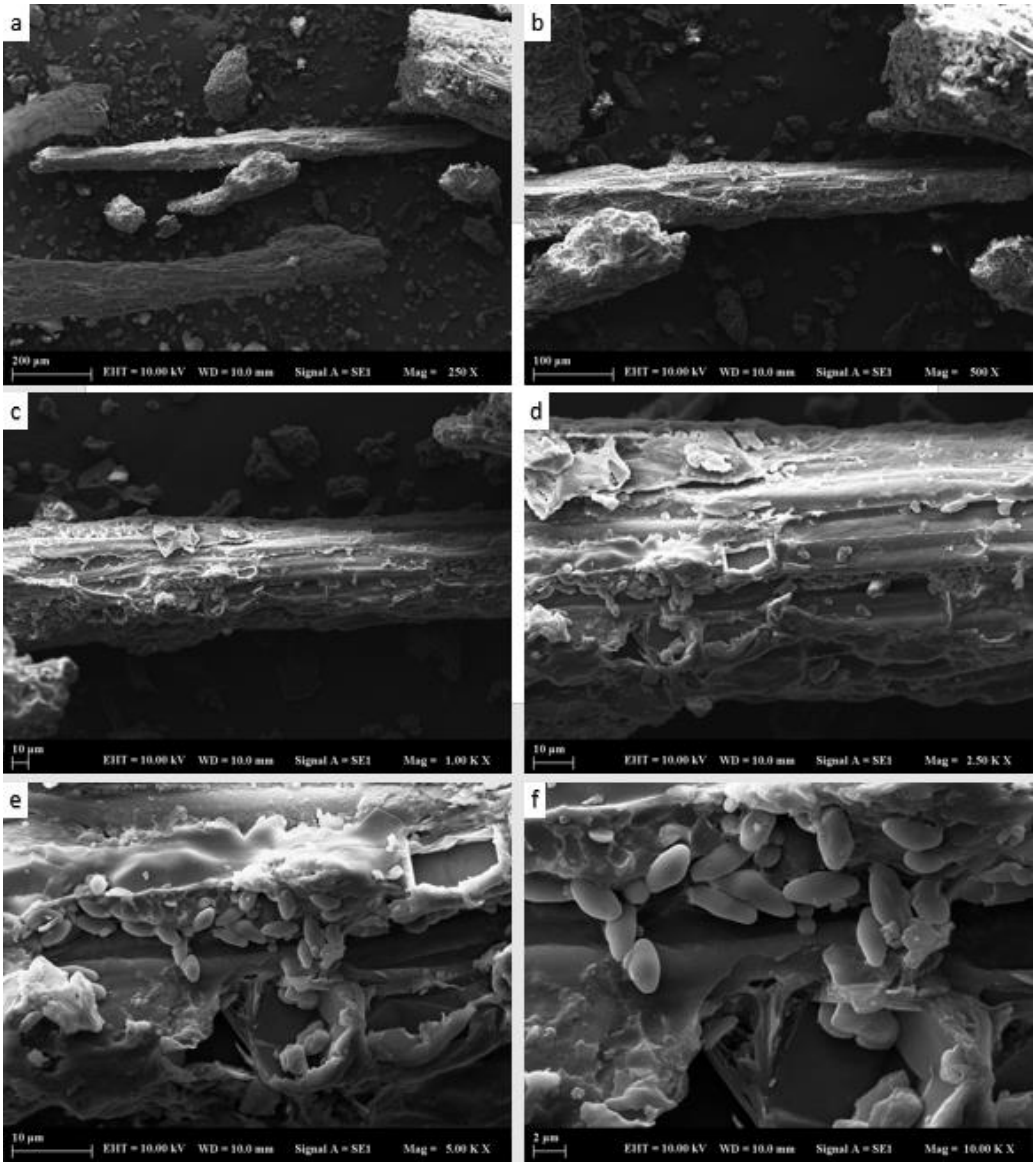
Şekil 7.24 Nar çekirdeği numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme

Şekil 7.24'deki a, b, c, d, e, f görselleri gözlemlendiğinde doğal sabuna katkı olarak eklenecek nar çekirdeklerinin partikül boyutlarının küçültülmesi de göz önüne alındığında, numunenin özellikle d ve e görsellerinde çekirdeğin dış dokusunun kırıldığı görülmüştür. Literatürsel bilgiye uygun olarak yüzey tahrip olmuş ve değişen büyütmelerde çok sayıda delik ve çatlaklar görülmüştür.

Numune 2: Meyan Kökü

Shahid vd. (2022) yaptığı çalışmada methanol ve meyan kökü oranlarının değiştirildiği numunelere SEM analizi gerçekleştirilerek görüntüler elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre meyan kökü konsantrasyonu arttıkça ortalama lif çapının

da arttığı gözlemlenmiştir. Doğru orantılı bir ilişki mevcuttur. Bunun nedeni artan meyankökü konsantrasyonunda düşük silindir hızı olduğu ileri sürülmektedir. Çünkü düşük hız, elyafın daha az esnemesini sağlamaktadır. Bu özellik, cildin sahip olduğu numune içeriğinin mikroskobik gözenekleri aracılığıyla nefes almasını sağlayacağı belirtilmektedir. Ayrıca tedavi edici özelliği nedeniyle yara bölgesine bakteri girişinin sınırlanacağı ifade edilmiştir [21, 290].



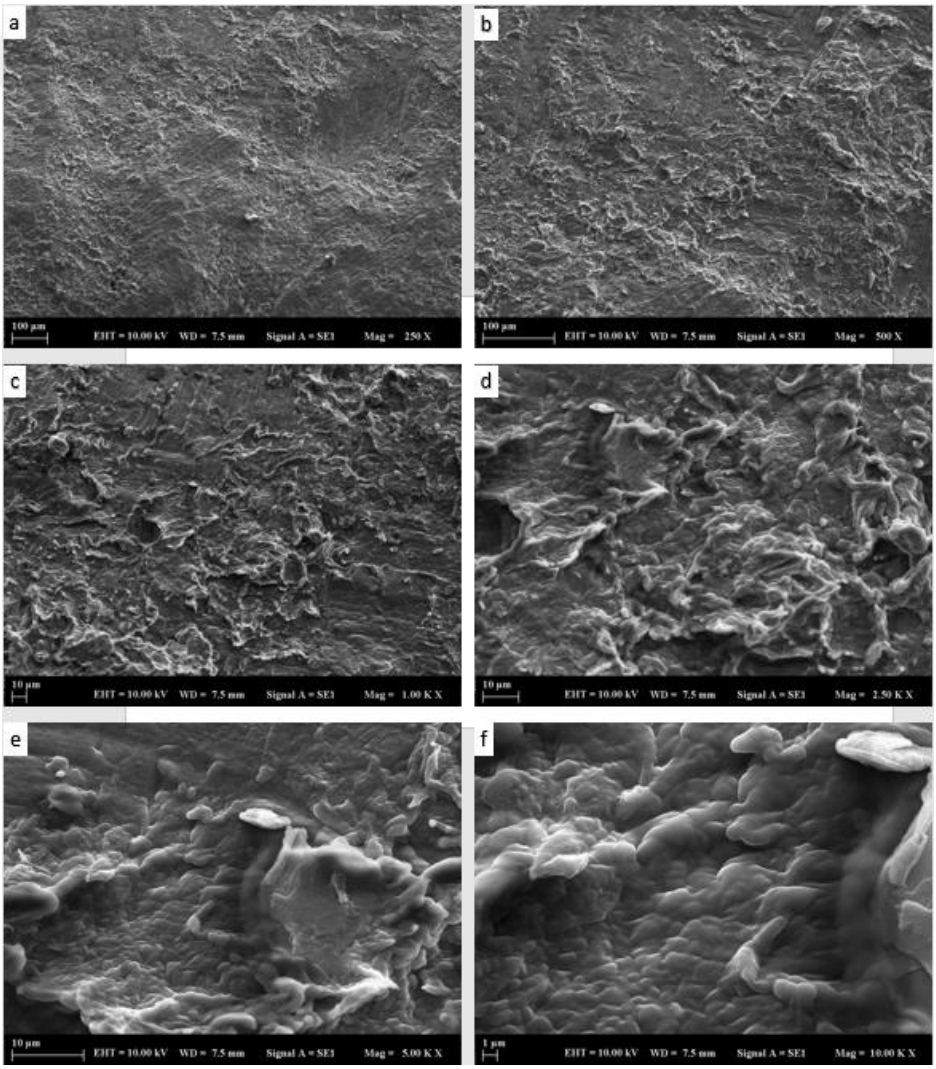
Şekil 7.25 Meyan kökü numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme

Şekil 7.25'de verilen çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde gözenek ve gözenek boyutu dağılımının numunenin her yerinde ve farklı büyütmelerde değişiklik gösterdiği görülmüştür. Toz haline getirilmiş meyan

kökünün bu SEM görüntülerinde rastgele düzenlenmiş lif oluşumu gözlenmiştir. Morfolojik olarak literatürle uyumlu olan görseller incelendiğinde tedavi edici özelliği nedeniyle bakteri girişinin sınırlanacağı öngörülmüştür.

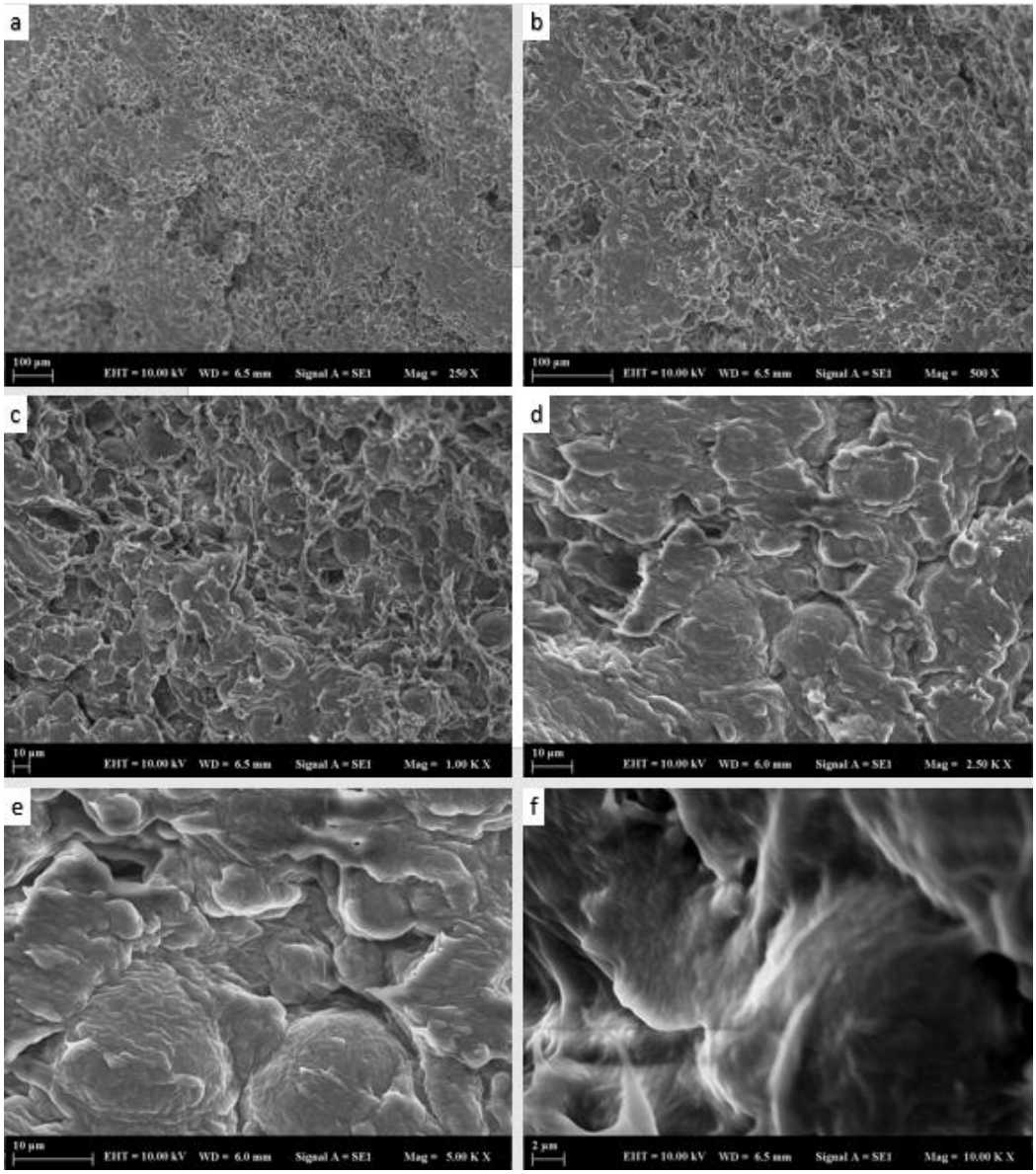
Numune 3 ve 9 Referans ve Optimum Numune

İçeriğinde yanlızca zeytinyağı, NaOH ve su bulunan referans numune ile içeriğinde ek olarak nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağı barındıran katkılı optimum sabun numunelerinin yüzey morfolojileri ve iç yapıları çeşitli büyütmelerdeki SEM analizi görüntüleri üzerinden incelenmiştir. Şekil 7.26'da referans numuneye uygulanan sırasıyla 250x, 500x, 1.000x, 2.500x, 5.000x, 10.000x kat büyütmelerdeki SEM analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.26 Referans sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme

Şekil 7.27'de optimum numuneye uygulanan sırasıyla 250x, 500x, 1.000x, 2.500x, 5.000x, 10.000x kat büyütmelerdeki SEM analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.27 Optimum sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 250x büyütme b) 500x büyütme c) 1.000x büyütme d) 2.500x büyütme e) 5.000x büyütme f) 10.000x büyütme

Shah vd. (2022) değişen pervane hızlarına ilişkin sabun granüllerinin morfolojisini incelemek için SEM analizi yapmışlardır. Çalışma sonucunda çark hızı arttıkça parçacıkların yüzeyinin daha pürüzsüz hale geldiği belirtilmektedir. Öğütülmüş numunedeki ince ve kaba parçacıkların miktarının bu farklılığa neden olabileceği düşünülmektedir. İnce taneler mikroskobik olarak değerlendirildiğinde düzgün bir görünüm verirken, aynı hızdaki iri taneler oldukça pürüzlü bir yüzey vermektedir.

Çalışma sonucunda pürüzlülük ve pervane hızının ters orantılı olduğu belirtilmektedir [291].

Larsson vd. (2021) yaptığı çalışmada referans alınan dört gresin yapısı, yağın yıkanmasından sonra SEM'de incelenmiştir. Bazı referans yoğunlaştırıcılar çok sayıda kısa, ince, birbirine dolanmış, yoğun şekilde düzenlenmiş elyaftan oluşmaktadır. Bir çeşit referans gresi için de benzer yapı bölgeleri bulunmakta fakat analiz edilen yapının çoğu daha sürekli bir fiber ağ görünümüne sahiptir. Çalışmadaki SEM analiz sonucuna göre yağ karışım tipi ve koyulaştırıcı tipinin birlikte gres yoğunlaştırıcının yapısını etkilediği belirtilmektedir [292].

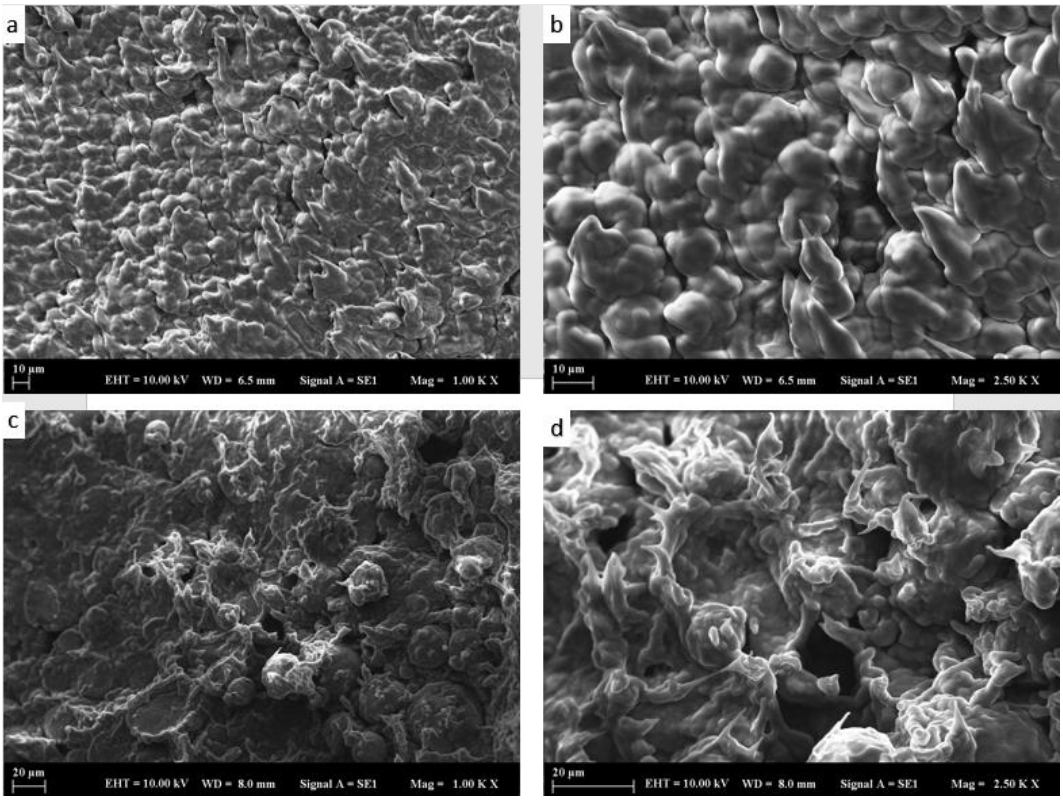
Literatürle de uyumlu olarak Şekil 7.27'ye göre referans sabuna eklenen meyan kökü yağı ve nar çekirdeği yağı optimum sabunu oluşturmakta ve oluşan bu sabun türünün yapısı yağ karışım tipine göre değişkenlik göstermektedir.

Meyan kökü yağı ve nar çekirdeği yağı eklenen sabun numunelerinin referans numuneye göre keskin tabaka benzeri birimlere sahip istiflenmiş katmanlı bir yapı sergilediği görülmüştür.

Referans ve optimum sabunların 2500 kat büyütmedeki görüntüleri baz alındığında referans numunedeki parçacıkların boyutu olduça büyük, küme şeklindedir ve heterojen görüntüye sahiptir. Optimum numune ise referans sabuna göre daha iyi birleşme ve karışım sağlamıştır. Bu farklılığın sebebinin eklenen katkı yağların sabuna iyi entegre olmasından kaynaklandığı öngörülmüştür.

Şekil 7.28'de 1 ve 15, Şekil 7.29'da 6 ve 27, Şekil 7.30'da 17 ve 5, Şekil 7.31'de 3 ve 4 numaralı deney setlerinden elde edilen sabun numunelerine uygulanan sırasıyla 1.000x ve 2.500x büyütmelerdeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Her katkıdan %1 oranda eklenmiş olan 1 numaralı deney setinde kümesel bir yığılma gözlenmiştir (Şekil7.28.b). Bağ yapmayan toz parçacıklar görünmemiştir. Farklı oranlara sahip karışımların morfolojisi, SEM mikrograflarında gösterilmektedir. 15 numaralı deney setinde nar çekirdeği+meyan kökünden oluşan katı katkıların, 6 numaralı deney setinde nar çekirdeği yağı+meyan kökü, 27 numaralı deney setinde ise nar çekirdeği ve meyan kökü yağının ilaveleriyle hazırlanmış numunelerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Her bir örnek, eklenen katkı maddelerinin ikili etkileşimlerinin sabun içeriğinde oluşturduğu morfolojik yapıyı ortaya koymaktadır. Şekil 7.28.d görselindeki 2.500x büyütmede nar çekirdeği ve meyan

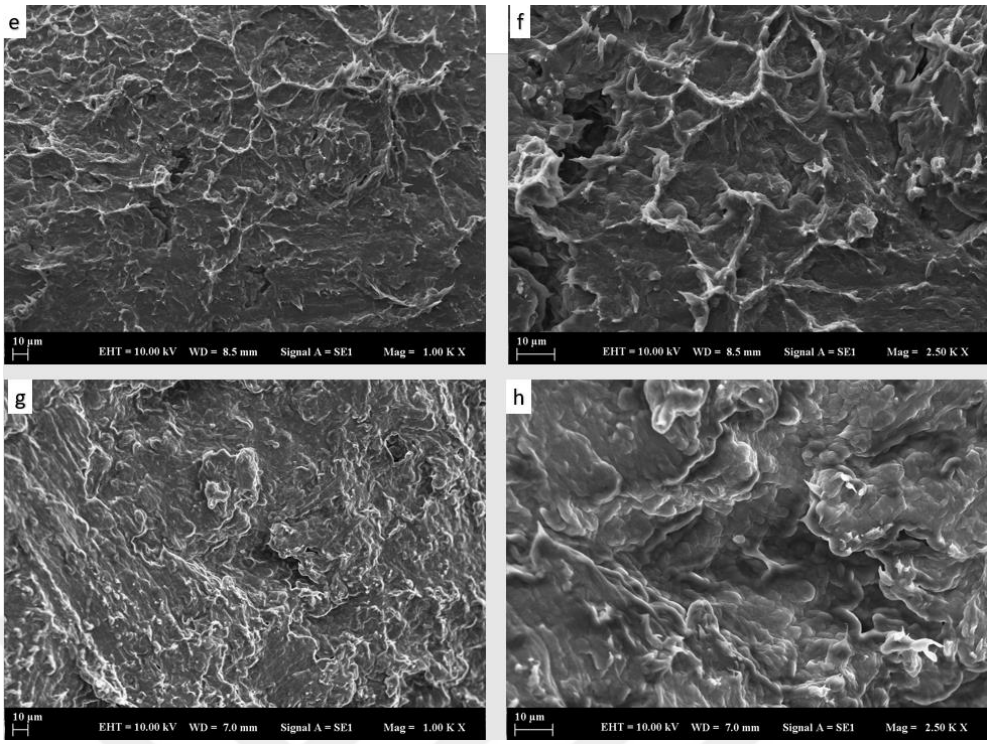
kökü karışımının karışmazlık nedeniyle Şekil 7.28.b deki tüm katkıların bağlanmasından farklı olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç ile farklı kökenden gelen katı ve sıvı formların birbiri ile uyumlu şekilde bağlanmadığı öngörülmüştür. Aynı yorumun Şekil 7.29.f' deki nar çekirdeği yağı+meyan kökü ile Şekil 7.29.h' taki nar çekirdeği+meyan kökü yağından oluşan numune görselleri için de geçerli olduğu görülmüştür.



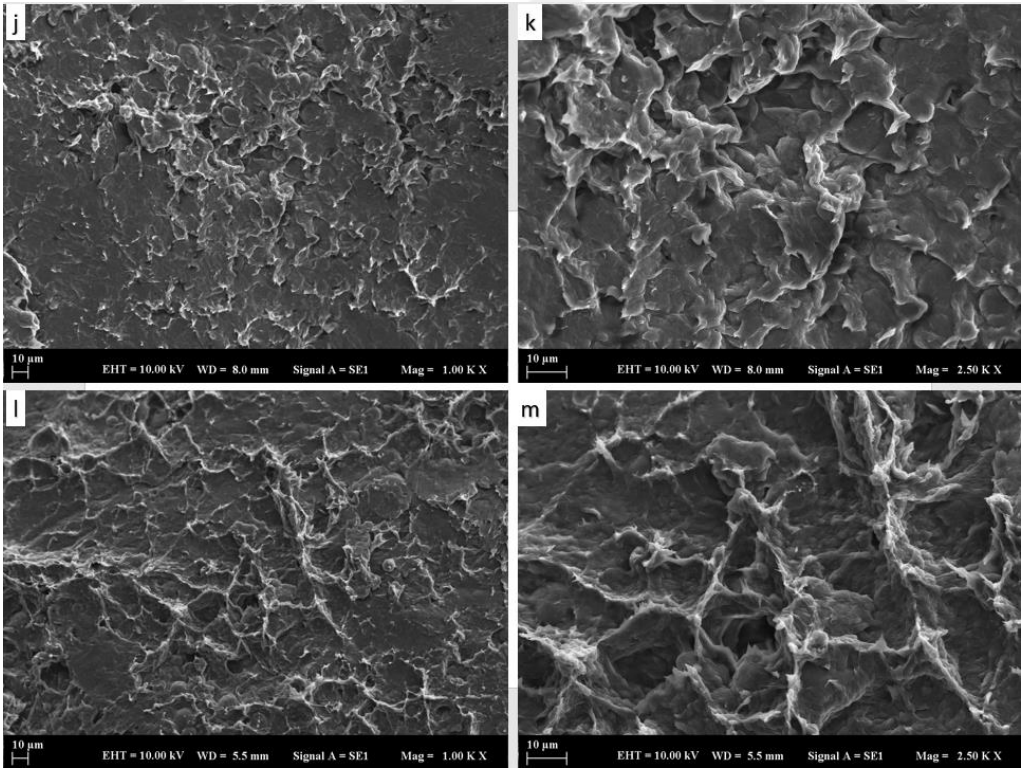
Şekil 7.28 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri a) 1 numaralı deney setinde 1.000x büyütme b) 1 numaralı deney setinde 2.500x büyütme c) 15 numaralı deney setinde 1.000x büyütme d) 15 numaralı deney setinde 2.500x büyütme

Şekil 7.29.e ve f görselleri 6 numaralı deney setindeki nar çerkirdeği yağı+meyan kökü karışımını, g ve h görselleri ise 27 numaralı deney setindeki nar çekirdeği+meyan kökü yağı karışımını içermektedir. Şekil 7.30.j ve k görselleri 17 numaralı deney setindeki nar çekirdeği yağı+meyan kökü+meyan kökü yağı üçlü karışımını ve l ve m görselleri 5 numaralı deney setindeki nar çekirdeği+meyan kökü+meyan kökü yağı üçlü karışımını içermektedir.

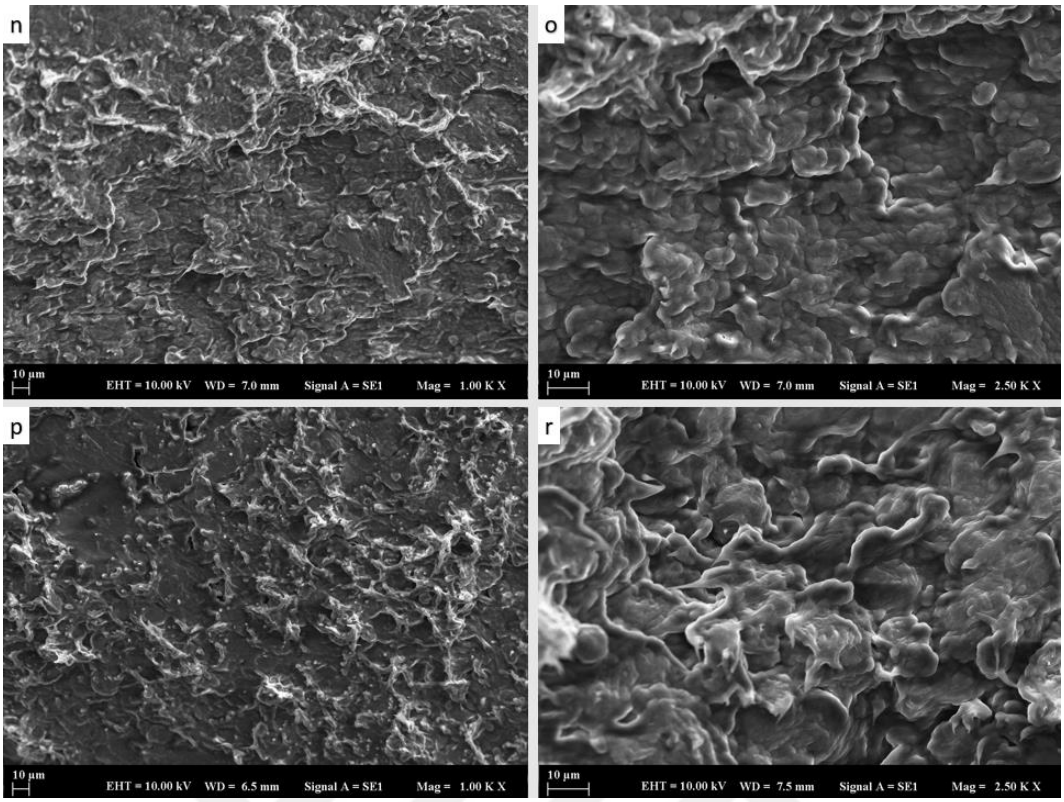
Şekil 7.31.n ve o görselleri 3 numaralı deney setindeki nar çekirdeği+nar çekirdeği yağı+meyan kökü yağı karışımını, p ve r görselleri 4 numaralı deney setindeki nar çekirdeği+nar çekirdeği yağı+meyan kökü karışımını içermektedir.



Şekil 7.29 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri e) 6 numaralı deney setinde 1.000x büyütme f) 6 numaralı deney setinde 2.500x büyütme g) 27 numaralı deney setinde 1.000x büyütme h) 27 numaralı deney setinde 2.500x büyütme



Şekil 7.30 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri j) 17 numaralı deney setinde 1.000x büyütme k) 17 numaralı deney setinde 2.500x büyütme l) 5 numaralı deney setinde 1.000x büyütme m) 5 numaralı deney setinde 2.500x büyütme



Şekil 7.31 Sabun numunesine ait SEM görüntüleri n) 3 numaralı deney setinde 1.000x büyütme o) 3 numaralı deney setinde 2.500x büyütme p) 4 numaralı deney setinde 1.000x büyütme r) 4 numaralı deney setinde 2.500x büyütme

7.4 Renk Ölçümü Analiz Sonuçları

Sabun formülündeki bileşenler sabunun rengini etkileyebilmektedir [41].

Referans sabun numunesine, 19 numaralı optimum numuneye ve diğer katkı maddelerinin karışım oranlarının etkilerini görmeye yönelik 1, 3, 4, 5, 6, 15, 17, 27 numaralı sabun numunelerine renk ölçümü tayini gerçekleştirilmiştir. Sabun formülasyonundaki bileşenler sabunun rengini etkileyebilmektedir. Bu analizde, Şekil 6.13'deki renk ölçüm cihazı kullanılarak numune başına beş okuma ölçülmüş üç değer elde edilmiştir. Kromametrede ölçülen renk değerleri arasındaki renk farklılıkların değerlendirilmesi için toplam renk farkı (ΔE) kullanılmıştır. ΔE, Eşitlik 7.1'de beliritlen denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Formülde belirtilen L_s, a_s ve b_s değerleri referans sabun numunesinin renk ölçüm cihazı ile ölçülen L*, a*, b* değerlerinin ortalaması alınarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

L_s=ort. (Ref.L*) = (83,9+83,66+84,51+84,29+83,06)/5=83,884

a_s=ort. (Ref.a*) = [(-4,07)+(-3,97)+(-4,1)+(-4,11)+(-3,9)]/5=-4,03

b_s=ort. (Ref.b*) = (14,49+14,19+14,45+14,38+14,12)/5=14,326

$$\Delta E = \sqrt[2]{(L_s - L_c)^2 + (a_s - a_c)^2 + (b_s - b_c)^2} \quad (7.1)$$

Referans ve optimum numunelere (Tablo 7.13) 1, 3, 4, 5 numaralı deney setlerine (Tablo 7.14) ve 6,15,17,27 numaralı deney setlerine (Tablo 7.15) renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kromametre ile ölçülen değerlere karşılık ΔE değerleri hesaplanmıştır. Bu analiz ile hem referans ve optimum sabunların hem de sırasıyla her bir katkının etkisinin daha net görüleceği belirtilen diğer deney setlerinin renk açısından incelenmeksi ve referans sabunla karşılaştırılması istenmiştir.

Tablo 7.13 Referans ve optimum numune için renk ölçüm analizi sonuçları

Deney No	L*	a*	b*	ΔE
Referans1	83,9	-4,07	14,49	**0,1696**
Referans2	83,66	-3,97	14,19	**0,2688**
Referans3	84,51	-4,1	14,45	**0,6419**
Referans4	84,29	-4,11	14,38	**0,4173**
Referans5	83,06	-3,9	14,12	**0,8593**
Optimum1	82,67	-3,5	14,99	**1,4818**
Optimum2	82,98	-3,47	14,92	**1,2181**
Optimum3	83,08	-3,61	14,74	**0,9971**
Optimum4	83,74	-3,49	14,69	**0,6669**
Optimum5	83,51	-3,52	14,81	**0,7964**

Tablo 7.14 1, 3, 4, 5 numaralı deney setleri için renk ölçüm analizi sonuçları

Deney No	L*	a*	b*	ΔE
1.Deney1	66,35	2,74	29,72	**24,2950**
1.Deney2	71,91	-0,03	29,85	**20,0093**
1.Deney3	68,98	-0,08	28,73	**21,0999**
1.Deney4	65,36	2,3	27,38	**23,5290**
1.Deney5	68,49	1,25	27,87	**21,1729**
3.Deney1	81	-3,03	17,03	**4,0779**
3.Deney2	81,22	-3,11	16,76	**3,7239**
3.Deney3	79,13	-2,2	16,85	**5,6851**
3.Deney4	78,36	-1,94	17,5	**6,7049**
3.Deney5	79,89	-1,72	16,45	**5,0793**
4.Deney1	65,97	2,21	31,93	**25,8795**
4.Deney2	61,59	3,29	29,09	**27,7233**
4.Deney3	67,17	2,24	31,45	**24,7367**
4.Deney4	65,77	2,58	30,59	**25,2255**
4.Deney5	63,23	3,91	32,17	**28,4260**
5.Deney1	65,67	3,34	32,32	**26,6430**
5.Deney2	63,82	3,96	29,79	**26,5619**
5.Deney3	64,76	4,1	28,62	**25,2219**
5.Deney4	61,6	5,9	27,24	**27,6035**
5.Deney5	60,13	5,17	29,26	**29,5282**

Tablo 7.15 6, 15, 17, 27 numaralı deney setleri için renk ölçüm analizi sonuçları

Deney No	L*	a*	b*	ΔE
6.Deney1	67,8	1,89	32,62	**25,0681**
6.Deney2	67,68	1,89	32,86	**25,3204**
6.Deney3	67,78	1,86	33,3	**25,5743**
6.Deney4	58,7	5,93	26,87	**29,8461**
6.Deney5	66,93	2,79	33,45	**26,4514**
15.Deney1	73,52	0,12	23,38	**14,3739**
15.Deney2	72,77	0,08	23,97	**15,2781**
15.Deney3	72,2	-0,13	23,58	**15,4066**
15.Deney4	68,99	2,54	23,37	**18,6223**
15.Deney5	72,57	0,28	23,47	**15,1722**
17.Deney1	64,97	3,85	26,72	**23,9467**
17.Deney2	65,56	4,27	25,46	**22,9918**
17.Deney3	63,35	4,74	25,15	**24,8136**
17.Deney4	63,1	5,71	25,28	**25,4329**
17.Deney5	65,46	3,84	26,46	**23,4225**
27.Deney1	73,08	-0,5	16,48	**11,5684**
27.Deney2	82,18	-3,41	16,56	**2,8773**
27.Deney3	80,63	-2,34	17,65	**4,9491**
27.Deney4	81,87	-3,4	16,81	**3,2593**
27.Deney5	81,07	-2,49	17,77	**4,7065**

Toplam renk farkı değerleri ΔE karşılaştırıldığında referans numune temelinde hesaplanan optimum numune değerlerine ve Tablo 6.4'e göre klinik renk eşleşmesi mükemmel seviyededir. Ancak diğer deney setlerinde eklenen katkılar ile sabunda

farklı renklenmeler oluştuğundan ΔE değerleri oldukça yüksek hesaplanmıştır. Bu da renk klinik eşleşmesi incelendiğinde >3,5 değerine karşılık gelmektedir.

7.5 Fiziksel Test Sonuçları

Referans sabuna ve Design Expert programı ile tayin edilen 19 numaralı optimum sabuna kalite karakteristiğindeki gelişimi ölçmeye ve bazı fiziksel özelliklerini saptamaya yönelik çeşitli fiziksel testler gerçekleştirilmiştir.

7.5.1 Çözünme Tayini

Her bir sabundan 0,2 g tartılarak 10 mL damıtılmış su içeren 100 mL'lik bir ölçüm silindirine ilave edilmiştir. Sürekli çalkalama sonrasında sabunun çözünme süresi kaydedilmiştir [49].

Gerekli hazırlıkları tamamlanan her iki numune ölçüm kaplarına alınarak çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Referans numune 17,25 dakikada çözünürken optimum numunenin 16,55 dakikada çözündüğü kaydedilmiştir.

Molekülde suyla etkileşen kısımlar sabunun suda çözünmesini sağladığından optimum numunede bu kısımların suda daha iyi çözünme sağladığı söylenebilmektedir.

7.5.2 Nem İçeriği Tayini

Nem miktarını tayin etmek için, kurutulmuş nem kabına yaklaşık 5.0 g numune alınmakta ve 101 - 105°C'ye ısıtılmış bir fırında 2 saat kurutulmaktadır. Bu işlem ağırlık sabit oluncaya kadar tekrarlanmaktadır. Fırından çıkarılıp desikatörde saklanarak soğuma işlemi gerçekleştirilir. Soğuduktan sonra hassas terazi kullanılarak numunelerin ağırlıkları kayıt edilir. Yüzde nem içeriği Eşitlik 7.1'deki formülle belirlenmektedir [237].

$$\%Nem\ içeriği = [(W_2 - W_1)/W] * 100 \quad (7.1)$$

W: Tartılan sabun numunesi ağırlığı

W_2: Numune kabı+sabun numunesi ağırlığı

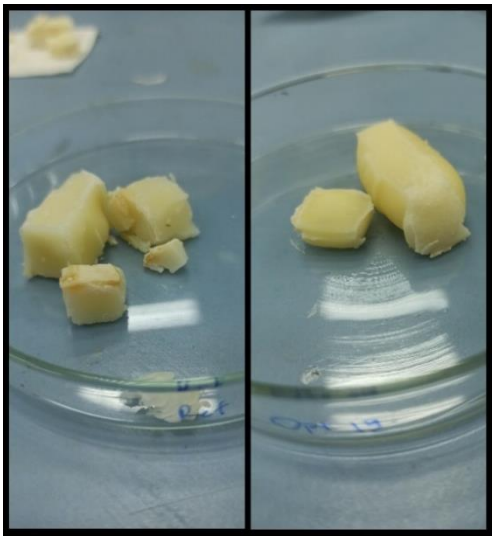
W_1: Numune kabı+kuru sabun numunesi ağırlığı

% Nem içeriğinin belirlenmesi için referans ve optimum numunelere tarif edilen şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. Nem içeriği tayini için ölçüm sonuçları ve % Nem içeriği Tablo 7.16'da belirtilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının eklendiği optimum numunelerin sahip olduğu nem miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Referans numuneye göre daha nemli olan optimum numune ortamın nemini daha az çekeceğinden % nem içeriği bakımından iyileşme gözlenmiştir.

Tablo 7.16 Nem tayini analiz sonuçları

	Referans	***Optimum***
W: Tartılan Sabun Numunesi (g)	*5,035*	*5*
W2: Numune kabı+sabun numunesi (g)	*53,786*	*48,089*
W1: Numune kabı+kuru sabun numunesi (g)	*53,533*	*47,772*
%Nem İçeriği	*5,025*	*6,34*

Kurutularak ağırlığı sabit hale getirilen referans ve optimum sabun numuneleri Şekil 7.32'de gösterilmektedir.



Şekil 7.32 Nemi alınan referans ve optimum numuneler

Sabunlardaki nem miktarı düşüktür, uzun süre saklandığında hidrolize uğramayacağından mikropların büyümesine izin vermeyecektir. Analiz edilen sabun örneklerinin nem içeriği, Endüstriyel Kimyasal Analiz Ansiklopedisi'nin

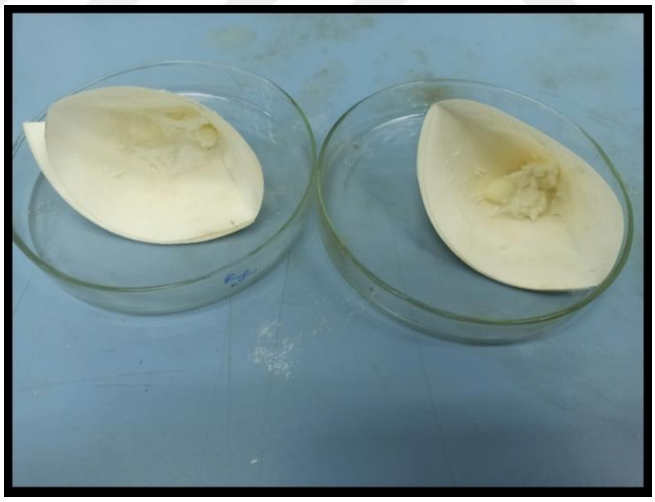
%10-%15 aralığındaki sınırlarının altında bulunarak literatüre uyumlu sabunlar üretildiği tespit edilmiştir. [293]

7.5.3 Alkolde Çözünmeyen Madde Tayini

5 g sabun numunesi ile 50 mL sıcak %95'lik alkol karıştırılarak sabun çözülerek nicelik açısından önceden tartılmış bir filtre kağıdına aktarılmaktadır. Kalıntı, önce etüvde 105°C'de 30 dakika kurutulup sonrasında desikatörde soğutularak tekrar tartılmaktadır [294].

Bilinen miktarda sabun numunesi (2 ile 5 g arasında) tartılmış (W) ve yaklaşık 50 mL %95'lik etanol içerisinde çözündürülmüştür. Çözelti, 80-100°C'de sabit ağırlığa (W_1) kadar kurutulmuş bir filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Filtre kağıdı içeriğindeki tortu ile fırına konularak tekrar sabit ağırlığa (W_2) gelinceye kadar kurutulmuştur (Şekil 7.33). Eşitlik 7.2'de ifade edilen denklem kullanılarak etanolde çözünmeyen madde yüzdesi hesaplanmıştır [237, 293].

$$\%Etanolde\ \text{çözü}nmeyen\ madde = [(W_2 - W_1)/W] * 100 \qquad (7.2)$$



Şekil 7.33 Alkolde çözünerek sabit ağırlığa kurutulmuş sabun numuneleri

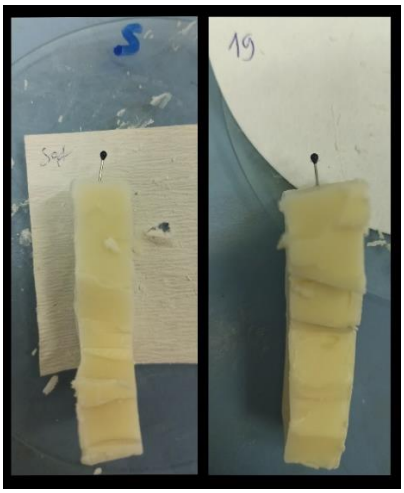
İlgili ölçüm sonuçları ve etanolde çözünmeyen madde hesabı Tablo 7.17'de belirtilmiştir. Optimum numunenin alkolde çözünmeyen madde miktarındaki azalma optimum sabun numunesinin alkolde daha iyi çözünebildiğini göstermektedir.

Tablo 7.17 Etanolde çözünmeyen madde miktarı analiz sonuçları

	Referans	***Optimum***
W: Tartılan Sabun Numunesi Ağırlığı (g)	*5,010*	*5,007*
W1: Filtre Kağıdı Ağırlığı (g)	*1,076*	*1,070*
W2: Kuru Filtre kağıdı+Kuru numune Ağırlığı (g)	*4,329*	*4,274*
% Etanolde Çözünmeyen Madde	*64,93*	*63,99*

7.5.4 Sertlik Tayini

Bu analizde sertlik, optimum sabun numunesi ve referans sabun numunesine topzulu iğne batırılması ile belirlenmiştir. İğne, sabunun üzerine getirilerek herhangi bir kuvvet uygulanmayacak şekilde ve düşmesini engellemek amacıyla yandan tutulmuştur. İğnenin belirli bir mesafe üzerinden, yaklaşık 370 g ağırlığındaki malzeme farklı bir kişi tarafından bırakılmıştır. İşlem her iki sabun numunesi için de gerçekleştirilmiş olup iğnenin batan ve sabuna batmadan kalan kısmı Şekil 7.34'te gösterilmiştir. Literatüre uygun olan yöntemle analiz yapılmış olup sabunların sertlikleri değerlendirilmiştir [296]. Optimum numuneye iğnenin daha az kısmının batması da referans numuneden daha sert bir sabun olduğunu göstermektedir. Sabunun sert olması ise daha fazla süre kullanılmasına bağlı olarak dayanıklı olmasına işaret etmektedir.



Şekil 7.34 Referans ve optimum numune sertlik analizi

8
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, köpük yüksekliği ve pH miktarı değerleri kalite değişkenleri olarak seçilmiş olup çok yanıtlı bir çerçevede ele alınan doğal sabun üretim sürecinin deney tasarım yöntemiyle optimize edilmesi hedeflenmiştir. Köpük yüksekliği miktarı temizleme gücünü temsil etmesi açısından, pH miktarı ise uygun üretim yapılması açısından oldukça önemli etkenlerdir. Çalışma kapsamında kalite karakteristiğine etki ettiği düşünülen nar çekirdeği, nar çekirdeği yağı, meyan kökü ve meyan kökü yağı gibi 4 faktörün % konsantrasyon miktarları maksimum % 2 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar Design Expert paket programı kullanılarak 3 seviye ve 4 faktörden oluşan 29 deney seti temelinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamındaki 4 faklı faktörün 3 seviyede değer almasıyla türetilen ikinci derece cevap yüzeyi modellerini tahmin edip değerlendirmek üzere genellikle kullanılan Box-Behnken tasarımı tercih edilmiş ve deney deseni oluşturulmuştur. Deney matrisinin sağladığı çeşitli kombinasyonlara göre sabun üretimi gerçekleştirilmiştir. Genel olarak doğal sabun üretiminde en iyi verimin elde edildiği koşullar 200 rpm karıştırma hızı, 35-40°C sıcaklık, 15-20 dk karıştırma süresi olarak tespit edilmiştir. Üretilen sabun numunleri analiz edilerek her bir cevap değişkenini kapsayan sonuç verileriyle ikinci derece regresyon modeli tanımlanmıştır. Model parametrelerinin hesaplanması için en küçük kareler yönteminden yararlanılmıştır. Program ile tanımlanmış verilerin istatistiksel geçerliliklerinin doğrulukları varyans analizi ile test edilmiştir.

Optimizasyon sonrası belirlenen optimum numune 19 numaralı deney setine ait olup nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağı faktörleri için % 1 konsantrasyon değerine sahiptir. 40 g zeytinyağı, 13,2 g su ve 5,13 g NaOH olmak üzere toplam 58,33 gramlık sabun karışımı temelinde %1 katkı miktarları nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının her ikisi için de 0,595 g olarak hesaplanmıştır. Optimum numuneden elde edilen verilere göre köpük yüksekliği miktarı 31,5 cm, pH miktarı 10,2 olarak cevap değişkeni değerlerini oluşturmuştur.

Deney tasarım programının sağlamış olduğu sonuçlar referansında üretilen sabun numuneleri ve referans numuneye FT-IR, SEM, renk ölçümü testleri uygulanarak

karşılaştırmaları sağlanmıştır. Referans numune ve optimizasyon programının sağladığı optimum numuneye dayanıklılık, nem tayini, çözünme tayini, alkolde çözünmeyen madde miktarı gibi çeşitli analizler gerçekleştirilerek kalite karakteristiğindeki değişim gözlenmiştir. Üretilen doğal sabun, formülüne eklenen katkılar sayesinde dayanıklılık, nem içeriği, çözünürlük, köpük yüksekliği gibi özellikler açısından geliştirilmiştir. Sonuç verilerine göre optimum numuneye eklenen nar çekirdeği yağı ve meyan kökü yağının sabunun kalitesini olumlu yönde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Üretilen optimum sabunun daha mukavemetli, köpük yüksekliği değerinin fazla oluşuna istinaden temizlik gücünün daha iyi, daha nemli, daha fazla çözünebilen karakterde olduğu tespit edilmiştir. Optimum ve referans numuneye uygulanan FT-IR analizi incelendiğinde sağlanan piklerin benzer aralıkta olduğu ve SEM görüntülerinin morfolojik olarak literatürle uyumlu olduğu söylenebilir.

Kullanılan doğal katkılar ekonomik açıdan ucuz ve kolay elde edilebilmektedir. Genel olarak halk sağlığı açısından daha iyi olduğu ve de karbon ayak izini azalttığı düşünüldüğü için kaliteli doğal sabun kullanımı artmaktadır. Yapılan bu çalışma, halk sağlığı ve yerel ekominin yanı sıra çevresel sorunlara geri dönüşüm ve ekolojik yaşam açısından değerlendirme sunarak çeşitli projeleri geliştirmek adına başlangıç olabilecektir. Kullanılan katkılar için atık değerlendirilmesi yapılabilir. Üretilen sabunların mikrobiyolojik ve cilt kullanımı açısından değerlendirmeleri yapılarak antibakteriyel kullanımı geliştirilebilir. Formülde kullanılan katkıların ekonomik açıdan kimyasal katkılara oranla ucuz olmasının mali boyutta değerlendirmeleri yapılarak tesis bazlı üretim süreci planlanabilir. Farklı doğal katkıların doğal sabun üretimine etkileri araştırılarak çalışma geliştirilebilir.

Gelecekte yapılacak olan çalışmalarda farklı katkıların kullanımı ile doğal sabun üretiminin geliştirilmesi adına sabuna eklenecek parametrelerin çeşitlendirilebilmesi, cevap değişkenlerini artırmak adına mikrobiyolojik testlerin eklenmesi, katkıların atık değerlendirilmesinin yapılarak çevre sorunlarının azaltılması ve maliyet analizi gerçekleştirerek üretim tesisi planlamasının yapılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] K., Rambabu, A.A. Edathil, G.S. Nirmala, S.W. Hasan, A.F. Yousef, P.L. Show, F. Banat, "Date-Fruit Syrup Waste Extract as A Natural Additive for Soap Production with Enhanced Antioxidant and Antibacterial Activity," Environmental Technology & Innovation, 20, 101153, 2020. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101153

[2] A.İ. Boyacı, K. Baynal, Y. Özdin, "Sabun Üretim Prosesinin Cevap Yüzeyi Yöntemi Ve İstenebilirlik Fonksiyonu Yaklaşımı Ile Optimizasyonu," In 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2017 Baku-Azerbaijan), 29-30 September 2017.

[3] T. Uyar, S. Aksoy, Genel Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.

[4] H. Erten, "Kayısı Çekirdeği Yağından Kozmetik Sabun Üretimi," Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Sayı 27, S. 625-628, Kasım 2021.

[5] T. Maotsela, G. Danha, E. Muzenda, "Utilization of Waste Cooking Oil and Tallow for Production of Toilet "Bath" Soap Procedia Manufacturing," Vol. 35, Pp. 541–545, 2019. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.008

[6] O.V. Gürsoy, U. K. Gürsoy, "Anadolu'da Diş Ve Dişeti ile İlgili Hastalıkların Tedavisinde Halk Arasında Yaygın Olarak Kullanılan Bitkiler, Kullanım Şekilleri ve Bitkisel Özellikleri," Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi 7.1, 64-7, 2004.

[7] Z. Kutlu, "Meyan Kökü (Glycyrrhiza Glabra) ve Karanfil (Syzygium Aromaticum) Baharatlarından Elde Edilen Ekstraktların Invitro Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı, Erzurum, 2013.

[8] V. Verardo, P. Garcia-Salas, E.B. Baldi, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, M.F. Cabonia, "Pomegranate Seeds as A Source of Nutraceutical Oil Naturally Rich in Bioactive Lipids," Food Research International, 65, Pp. 445–452, 2014. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.044

[9] Z.P. Gümüş, Z.Ü. Argon, V.U. Çelenk, "Cold Pressed Pomegranate (Punica Granatum) Seed Oil," Cold Pressed Oils, Academic Press, Pp. 597-609, 2020. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818188-1.00053-0

[10] N. Maphetu, J.O. Unuofin, N.P. Masuku, C. Olisah, S.L. Lebelo, "Medicinal Uses, Pharmacological Activities, Phytochemistry, and The Molecular Mechanisms Of Punica Granatum L.(Pomegranate) Plant Extracts: A Review," Biomedicine & Pharmacotherapy 153: 113256, 2022. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113256

[11] K.K. Jindal, R.C. Sharma, Recent Trends in Horticulture in The Himalayas, Indus Publishing, 2004. ISBN 81-7387-162-0.

[12] L. O'Grady, G. Sigge, O.J. Caleb, U.L. Opara, "Bioactive Compounds and Quality Attributes of Pomegranate Arils (Punica Granatum L.) Processed After Long-Term Storage," Department of Food Science, Faculty of Agrisciences,

Stellenbosch University, Private Bag X1, Matieland, Stellenbosch 7602, South Africa, 2014. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.06.001

[13] H. Efil, "Nar (Punica Granatum) Suyunun Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tokat, 2015.

[14] S. Đurđević, S. Milovanović, K. Šavikin, M. Ristić, N. Menković, D. Pljevljakušić, S. Petrović, A. Bogdanović, "Improvement of Supercritical CO_2 and N-Hexane Extraction of Wild Growing Pomegranate Seed Oil by Microwave Pretreatment," Ind. Crops Prod., vol. 104, pp. 21–27, 2017. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.024

[15] Z. Drinić, J. Mudrić, G. Zdunić, D. Bigović, N. Menković, K. Šavikin, "Effect of Pomegranate Peel Extract on The Oxidative Stability of Pomegranate Seed Oil." Food Chemistry 333 (2020): 127501. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127501

[16] M. Kaufman, Z. Wiesman, Pomegranate Oil Analysis with Emphasis On MALDI-TOF/MS Triacylglycerol Fingerprinting. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55,10405–10413, 2007. https://doi.org/10.1021/jf072741q.

[17] J. Van Marle, P.N. Aarsen, A. Lind, Deglycyrrhizinised Liquorice (DGL) and The Renewal of Rat Stomach Epithelium, Eur. J. Pharmacol, 72219-225, 1981. https://doi.org/10.1016/0014-2999(81)90276-4

[18] G. Oğuz, "Meyan Kökü ve Önemi," Fırat Üniversitesi Basın Bülteni 2(37): 3, 1987.

[19] S. Dirican, "Diyarbakır Yöresinde Doğal Olarak Yetişen Meyan Kökü (Glycyrrhiza Glabra) Bitkisinde Bazı Eser Elementlerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini," Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70, Mart 2016.

[20] H. Durmaz, M. Hülül, H. Çelik, "Meyan (Glycyrrhiza glabra L.) Bitkisinin Antibakteriyel ve Antioksidan Aktiviteleri." Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi 7, pp. 37-41, 2018.

[21] A. Koruyucu, F.Ç. Balaban, "Investigation of Flame Retardancy Effect of Licorice Root Extract on Cotton and Cotton-Polyester Blended Fabrics," Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi 37.2, pp. 351-366, 2022.

[22] Y. Doğan, "Ratlarda Meyan Kökünün Oksidatif-Antioksidatif Sistem Üzerine Etkileri," Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 2004.

[23] M. Özgüner Kabak, "Meyan Kökünde Bulunan Bazı Biyoaktif Bileşenlerin Ekstrasyonu Üzerine Farklı Yöntemlerin Etkisinin Araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya, Temmuz 2019.

[24] A.A. Warra, L.G. Hassan, S.Y. Gunu, S.A. Jega, "Cold-Process Synthesis and Properties of Soaps Prepared from Different Triacylglycerol Sources," Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences, 18(2), pp. 315-321, 2010.

[25] A. Scalise, A. Bianchi, C. Tartaglione, E. Bolletta, M. Pierangeli, M. Torresetti, M. Marazzi, G. Di Benedetto, "Microenvironment and Microbiology of Skin Wounds: The Role of Bacterial Biofilms and Related

Factors,” In: Seminars in Vascular Surgery, Vol. 28, WB Saunders, 2015; No. 3–4, pp. 151–159. https://doi.org/10.1053/j.semvascsurg.2016.01.003

[26] M.J. Vold, M. Macomber, R.D. Vold, “Stable Phases Occurring Between True Crystals and True Liquid Crystals for Single Pure Anhydrous Soaps,” J. Am. Chem. Soc, 63, 168, 1941.

[27] M. Hill, T. Moaddel. "Soap Structure and Phase Behavior," Soap Manufacturing Technology, AOCS Press, pp. 35-54, 2016. https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-065-8.50002-5

[28] F.D. Gunstone, J.L. Harwod, F.B. Padley, The lipid Handbook, Chapman and Hall Limited London, pp. 236-261, 1986.

[29] Z. Yardım Kılıçkan, “Türkiye'de Sabun Sektörüne Bir Örnek: Colgate Hacışakir Sabun, Gliserin Fab. TAŞ,” İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Para Banka Ana Bilim Dalı, 1993.

[30] S. Kılıçoğlu, N. Araz, H. Devrim, “Sabun”, Meydan Larousse Büyük Lügat ve Ansiklopedisi, Cilt 10, Meydan Yayınevi, İstanbul, 1972.

[31] N. Güngör, “Sabun Yeniyorsa Güzeldir,” Cumhuriyet Dergi Gazetesi, s. 9, 8 Temmuz 1990.

[32] İ.C. Koru, “Türkiye’de Sabun Endüstrisi” Dünya Gazetesi, s.2, 14 Eylül 1991.

[33] M. Fazeela, “Study of Physical and Chemical Properties of Local Neem (Azadirachta indica) Soap with Branded Soap in Relation to Their Impact on Skin” American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences, 7(4), pp. 239-242, 2015.

[34] M.V. Anoop, M.P. Hasna, M.H. Jaseena, K. Safna, C.V. Sajna, M.K. Shamly, “Anti-Microbial Evaluation of Herbal Soap Containing Neem Oil and Nalpamaradhi Oil,” International Journal of Chmeical and Pharmaceutical Sciences, Vol. 6(4), Dec. 2015.

[35] S.T. Mabrouk, “Making Useable, Quality Opaque or Transparent Soap,” Journal of Chemical Education 82(10), pp. 1534-1537, 2005.

[36] T. Vermeil, A. Peters, C. Kilpatrick, D. Pires, B. Allegranzi, D. Pittet, “Hand Hygiene in Hospitals: Anatomy of A Revolution,” Journal of Hospital Infection, Vol. 101, pp. 383-392, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jhin.2018.09.003

[37] A. Sipahi, G. Dartan, “Atık Kızartma Yağlarının Sabunlaştırılmasıyla Üretilen Dört Farklı Temizlik Ürününün Hijyen Etkinliğinin İncelenmesi,” Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2021.

[38] R.M.S. Peran, S.V. Cederio de Balabarca, J.M. Etoundi, J. Odame-Darkwah, J. Oppong-Otoo, D.C.T. Hinso, M. Wouafo, “Establishment of Good Hygiene Practice-Based Microbiological Criteria in Food Industries: Guidelines Using an Example for Meat Preparations,” Food Control 58, 2015. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.10.041

[39] O. Idoko, S.A. Emmanuel, A.A. Salau, P.A. Obigwa, "Quality Assessment on Some Soaps Sold in Nigeria," Nigerian Journal of Technology 37.4, pp. 1137-1140, 2018. https://doi.org/10.4314/njt.v37i4.37

[40] D. Pramadhanti, D. Dianursanti, "Effect of Increasing Reaction Temperature on Quality of VCO And Microalgae Spirulina Platensis-Based Anti-Bacterial Soap," AIP Conference Proceedings, Vol. 2193, No. 1, AIP Publishing, 2019.

[41] N. Aydemir, "Çeşitli Süt Ürünlerinden Elde Edilen Sabunların Antimikrobiyal Etkilerinin Belirlenmesi= Antibacterial Effect of Soaps Made From Some Milk Products," (2022).

[42] B.S. Bahl, B. Arun, Advanced Organic Chemistry, S. Chand and Co, New Delhi, 2012.

[43] H. Y. Nchimbi, "Quantitative and Qualitative Assessment on The Suitability of Seed Oil from Water Plant (Trichilia Emetica) For Soap Making," Saudi Journal of Biological Sciences, 27.11, pp. 3161-3168, 2020. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.07.019

[44] Z. Piso ve C.A. Winder, Soap, Syndet, and Soap/Syndet Bar Formulations, in Soap Technology for the 1990s, edited by L. Spitz, AOCS Press, Urbana, Illinois, pp. 209–229, 1990.

[45] R.I. Murahata, M.P. Aronson, P.T. Sharko, A.P. Greene, Cleansing Bars for Face and Body: In Search of Mildness, in Surfactants in Cosmetics, edited by M.M. Rieger, and L.D. Rhein, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 307–330, 1997.

[46] M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, New York, pp. 83–122, 1978.

[47] B. Lin, A.V. McCormick, H.T. Davis, R. Strey, "Solubility of Sodium Soaps in Aqueous Salt Solutions," J. Colloid Interface Sci. 291, pp. 543–549, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.036

[48] R.G. Bartolo, M.L Lynch, Soap, "in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," edited by Jacqueline I. Kroschwitz and Mary Howe-Grant, John Wiley & Sons, Vol. 22, pp. 297–326, 1997.

[49] O. Atolani, E.T. Olabiyi, A.A Issa, H.T. Azeez, E.G. Onoja, S.O. Ibrahim, M.F. Zubair, O.S. Oguntoye, G.A. Olatunji, "Green Synthesis and Characterisation of Natural Antiseptic Soaps from The Oils of Underutilised Tropical Seed," Sustain. Chem. Pharm. 4, 32–39, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2016.07.006.

[50] H. Panda, Herbal Soaps & Detergents Hand Book, National Institute of Industrial Research, Delhi, India, 2003.

[51] M. Hill, Product and Process Design for Structured Products, AIChE J. 50 (8), pp. 1656–1661, 2004. http://dx.doi.org/10.1002/aic.10293.

[52] S. Felix, J. Araujo, A.M. Pires, A.C. Sousa, "Soap Production: A Green Prospective," Waste Management, 66, pp. 190-195, 2017. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.036

[53] R.N. Shreve, J.A. Brink, A.İ. Çataltaş, "Kimyasal Proses Endüstrileri," Anka Ofset, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 1985.

[54] B.M. Bailey's, Industrial Oil and Fat Products, 6th ed.; Fereidoon, S., Ed.; Wiley-Interscience: New York, NY, USA, 2005.

[55] S. Bernecke, A. Maruška," Analysis of Free Fatty Acids in Soap Samples by Means of Gas Chromatography-Mass _ Spectrometry," Chemija 24, pp. 307–311, 2013.

[56] L. Tao, "Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids and its Impact on Food Quality and Human Health," Advances in Food Technology and Nutritional Sciences - Open Journal, Openventio Publishers 1 (6), pp. 135–142, 2015. https://doi.org/10.17140/aftnsoj-1-123.

[57] S.S. Nielsen, 'Introduction to the Chemical Analysis of Foods', pp 183-204, 2002.

[58] S.A. Zauro, M.T. Abdullahi, A. Aliyu, A. Muhammad, I. Abubakar, Y.M. Sani, "Production and Analysis of Soap Using Locally Available Raw-Materials," Appl. Chem. 96, 41479–41483, 2016.

[59] K. Anbarasu, R. Dhanappriya, D. Raman, H. Rajeswary, P. Sivakumar, In Vivo Study of Antidiarrhoeal Activity of Dairy Waste Whey. Asian J. Pharm. Clin. Res. 5, pp. 118–121, 2012.

[60] P. Sivakumar, P. Sivakumar, K. Anbarasu, K. Pandian, S. Renganathan, Synthesis of Silver Nanorods From Food Industrial Waste and Their Application in Improving the Keeping Quality of Milk. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 17676–17681, 2013. http://dx.doi.org/10.1021/ie4009327.

[61] N.P. Vidal, A.O Adeseun, T.H. Pham, A. Mumtaz, C. Manful, G. Callahan, P. Stewart, D. Keough, R.H. Thomas, "The Effects of Cold Saponification on the Unsaponified Fatty Acid Composition and Sensory Perception of Commercial Natural Herbal Soaps," Molecules, 23, pp. 2356, 2018.

[62] F.V. Ryer, Acid sodium stearates, Oil Soap, 23, pp. 310–313, 1946.

[63] O. Adigun, C. Manful, N. Prieto Vidal, A. Mumtaz, T.H. Pham, P. Stewart, … R. Thomas, Use of Natural Antioxidants from Newfoundland Wild Berries to Improve the Shelf Life of Natural Herbal Soaps, Antioxidants, 8, 11, 536, 2019.

[64] A. Öktemer, H. Kocabaş, N. Kınayoğlu, İ. Demir, Organik Kimya Ve Uygulaması, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 2001.

[65] O. Salcan, Organik Kimya, S.Ü. Eğitim Fakültesi, Konya, 1991.

[66] Ş. Yürekli, Reçine ve Boya Teknolojisi I, Marshall Yayınları, İstanbul, Mart 1995.

[67] S. Nas, Y.H. Gökalp, M. Ünsal, "Bitkisel Yağ Teknolojisi," Pamukkale Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Matbaası, 322, 2001.

[68] P.F. Knowles, "The Plant Geneticist'contribution Toward Changing Lipid and Amino Acid Composition of Safflower," Journal of the American Oil Chemists' Society 49.1, pp. 27-29, 1972.

[69] E. Karaca, S. Aytaç. "Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler." Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi 22.1, pp. 123-131, 2007.

[70] H. Baydar, "Bitkilerde Yağ Sentezi, Kalitesi ve Kaliteyi Artırmada Islahın Önemi," Ekin Dergisi, 11: 50-57, 2000.

[71] Y. Akyiğit, “Hümik Asitlerin Yağ Asitleriyle Interaksiyonu,” Diss. Sakarya Üniversitesi (Turkey), 2013.

[72] H. Ölmez, H. Batı, H. İçbudak, Ö. Andaç, T.K. Yazıcılar, Z. Heren, “Endüstriyel Kimya Laboratuvar Notları II,” Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, OMÜ Yayınları No.28, Samsun, 2010.

[73] Y. Yonar, "Geopolimer Çimentolu ve Polivinil Alkol Fiberli Betonların Yüksek Sıcaklık Dayanıklılığı,” Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Elazığ, 2014.

[74] M. Alkan, M. Oktay, M.M. Kocakerim, M. Çopur, "Solubility of Chlorine in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions," Journal of Hazardous Materials 119, 1-3, pp. 13-18, 2005. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.001

[75] G. Pourcelly, “Electrodialysis with Bipolar Membran Principles, Optimization and Application, Institut European des Membranes,” Univertite Montpellier 2, CC 047, Place eugene Bataillon, 1993.

[76] A.T. Cherif, J. Molenat, “Nitric Acid and Sodium Hydroxide Generation by Electrodialysis Using Bipolar Membranes,” Journal of Applied Electrochemistry. 27(9), pp. 1069-1074, 1997.

[77] J. Erkmen, “Boraksın Bipolar Membranlı Bir Hücrede Elektrodiyalizi İle Borik Asit Ve Sodyum Hidroksit Üretimi,” Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilimdalı, Erzurum, 2013.

[78] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Bitkisel Atık Yağların Yönetimi, Ankara, Nisan 2010.

[79] R. Tunçtürk, V. Çiftçi, "Türkiye'de Organik Tarımın Uygulama İlkeleri, Üretimi ve İhracat Durumu," Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 14.1, pp. 58-63, 2009.

[80] S. Şener, "Metal Sabunlarının Parafinin Katalitik Oksidasyonu Üzerine Etkisi," Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 23, 7, ss. 908-911, 2017.

[81] Solver Kimya ve yazarı, Deterjan Ansiklopedisi, Düzenleyen: Solver Kimya Laboratuvarı, 2019. ISBN: 978 – 0292 – 1 – 6.

[82] F.Z. Sert, “Osmaniye Yöresi Defne Sabunu eldesi,” Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.

[83] C. Onur, “Akdeniz Bölgesi Narlarının Seleksiyonu,” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, ss. 121, 1982.

[84] S.Y. Schubert, E.P. Lansky, I. Neeman, “Antioxidant and Eicosanoid Enzyme Inhibition Properties Of Pomegranate Seed Oil And Fermented Juice Flavonoids,” Journal of ethnopharmacology, 66, 1, pp. 11-17, 1999. https://doi.org/10.1016/S0378-8741(98)00222-0

[85] J.H. Larue, “Growing pomegranates in California, Division of Agricultural Sciences,” University of California, 1977.

[86] M. Dokuzoğuz, K. Mendilcioğlu, “Ege Bölgesi Nar Çeşitleri Üzerinde Pomolojik Çalışmalar,” Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 15(2), ss.133- 157, 1978.

[87] S.M. Elyatem, A. Kader, "Post-harvest Physiology and Storage Behaviour of Pomegranate Fruits," Scientia Horticulturae, vol. 24, pp. 287-298, 1984. https://doi.org/10.1016/0304-4238(84)90113-4

[88] A.K. Saxena, J.K. Manan, S.K. Berry, "Pomegranades; Postharvest Technology," Chemistry and Processing, Indian Food Packer, 41 (4) 43-60, 1987.

[89] N.R. Godara, R.K. Godara, "Assesment of New Germplast of Pomegranate at Hisar," Haryana J.Hort.Sci., 20, 3-4, pp. 197-202, 1991.

[90] F.Ş. Eyigün, "Hicaz Nar Çeşidine Ait Narlardan Elde Edilen Nar Ekşilerinin Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma," Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 2012.

[91] H.R. Puneeth, S.P. Sharath Chandra, A Review on Potential Therapeutic Properties of Pomegranate (Punica Granatum L.), Plant Sci. Today 7 (1), pp. 9–16, 2020.https://doi.org/10.14719/PST.2020.7.1.619.

[92] M.I. Gil, F.A. Tomas-Barberan, B. Hess-Pierce, D.M. Holcroft, D. M., A.A. Kader, Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, pp. 4581–4589, 2000.

[93] I.A.T.M. Meerts, C.M. Verspeek-Rip, C.A.F. Buskens, H.G. Keizer, J. Bassaganya-Riera, Z.E. Jouni, "Toxicological Evaluation of Pomegranate Seed Oil, Food and Chemical Toxicology," 47(6), pp. 1085–1092, 2009.

[94] R.P. Singh, K.N.C. Murthy, G.K. "Jayaprakasha, Studies on The Antioxidant Activity of Pomegranate (Punica Granatum) Peel and Seed Extracts Using In Vitro Models," Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, pp. 81–86, 2002.

[95] G. Hoca, "Bursa İlinde Tüketime Sunulan Nar Ekşisi Ve Nar Ekşili Soslarda Sorbik Asit Ve Benzoik Asit Miktarlarının Belirlenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 57s, Bursa, Türkiye, 2019.

[96] Ş.A. Yeniçeri, E. Küçüköner, "Zivzik Narı Çekirdek Yağının Yağ Asidi Kompozisyonun Belirlenmesi," Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 19, ss. 821-826, 2020.

[97] S. Ge, L. Duo, J. Wang, G. Zhula, J. Yang, Z. Li, Y. Tu, "A Unique Understanding of Traditional Medicine of Pomegranate," Punica granatum L. and its current research status, J. Ethnopharmacol. 271, 27, 2021, 113877. https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.113877.

[98] L. Pienaar, and V. Barends-Jones, "The Economic Contribution of South Africa's Pomegranate Industry," Agriprobe 18,4, pp. 57-64, 2021.

[99] R. Chandra, T.J. Vilas, J. Jadhav, J. Sharma, "Global Scenario of Pomegranate (Punica granatum L.) Culture with Special Reference to India," Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology, 2010.

[100] K. Ko, Y. Dadmohammadi, A. Abbaspourrad, "Nutritional and Bioactive Components of Pomegranate Waste Used in Food and Cosmetic Applications: A Review," Foods 10 (3), 2021, https://doi.org/10.3390/foods10030657.

[101] T. Hooks, G. Niu, J. Masabni, Y. Sun, G. Ganjegunte, Performance and Phytochemical Content Of 22 Pomegranate (Punica Granatum) Varieties, HortScience 56, 2, pp. 217–225, 2021. https://doi.org/10.21273/HORTSCI15551-20

[102] O.A. Fawole, "Maturity Indexing, Pharmacological Properties and Postharvest Performance of Pomegranate Fruit Grown in South Africa," Stellenbosch University, 2013.

[103] A. Sarkhosh, A.M. Yavari, Z. Zamani, "The Pomegranate: Botany, Production and Uses," CAB international, 2020.

[104] J.A. Guerrero-Solano, O.A. Jaramillo-Morales, T. Jim´enez-Cabrera, T.A. Urrutia-Herna´ndez, A. Chehue-Romero, E.G. Olvera-Herna´ndez, M. Bautista, Punica protopunica balf., the forgotten sister of the common pomegranate (Punica granatum L.): Features and medicinal properties—a review, Plants 9, 9, pp. 1-15, 2020. https://doi.org/10.3390/plants9091214

[105] M. Erkan, A. Dogan, Pomegranate/Roma— Punica granatum, Exotic Fruits, Academic Press, pp. 355–361, 2018. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803138-4.00049-6

[106] F. Boussaa, F. Zaouay, F. Burlo-Carbonell, L. Noguera-Artiaga, A. Carbonell-Barrachina, P. Melgarejo, F. Hernandez, M. Mars, "Growing location affects physical properties, bioactive compounds, and antioxidant activity of pomegranate fruit (Punica granatum L. var. Gabsi)," Int. J. Fruit. Sci. 20, S2, pp. 508–523, 2020. https://doi.org/10.1080/15538362.2020.1741058.

[107] R.R. Mphahlele, O.A. Fawole, N.P. Makunga, U.L. Opara, Effect of drying on the bioactive compounds, antioxidant, antibacterial and antityrosinase activities of pomegranate peel, BMC Complement. Altern. Med. 16, 1, pp. 1–12, 2016. https://doi.org/10.1186/s12906-016-1132-y.

[108] E. Read, M.A. Deseo, M. Hawes, S. Rochfort, Identification of Potentially Cytotoxic Phenolics Present in Pomegranates (Punica Granatum L.), Animal Feed Science Technology, V. 251, pp. 187–197, 2019. https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.03.012.

[109] P. Melgarejo-S´anchez, D. Núñ˜ez-Go´mez, J.J. Martínez-Nicola´s, F. Herna´ndez, P. Legua, P. Melgarejo, Pomegranate variety and pomegranate plant part, relevance from bioactive point of view: a review, Bioresour. Bioprocess. 8, 1, 2021. https://doi.org/10.1186/s40643-020-00351-5

[110] S.D. Bhinge, M.A. Bhutkar, D.S. Randive, G.H. Wadkar, S.S. Todkar, A.S. Savali, H.R. Chittapurkar, Screening of Hair Growth Promoting Activity of Punica Granatum L. (Pomegranate) Leaves Extracts and Its Potential to Exhibit Antidandruff and Anti-Lice Effect, Heliyon 7, 4, e06903, 2021. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06903.

[111] K.L. Mashavhathakha, Yield and Quality of Pomegranate on Selected Geographical Areas in Western Cape Province, South Africa, University of South Africa, 2014.

[112] A. Marsoul, M. Ijjaali, F. Elhajjaji, M. Taleb, R. Salim, A. Boukir, Phytochemical Screening, Total Phenolic And Flavonoid Methanolic Extract

of Pomegranate Bark (Punica Granatum L): Evaluation of The Inhibitory Effect in Acidic Medium 1 M HCl, Mater. Today.: Proc. 27, pp. 3193–3198, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.202.

[113] M. Karimi, R. Sadeghi, J. Kokini, Pomegranate as A Promising Opportunity in Medicine and Nanotechnology, Trends Food Sci. Technol. 69, pp. 59–73, 2017. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.019

[114] D. Wang, C. Özen, I.M. Abu-Reidah, S. Chigurupati, J.K. Patra, J.O. Horbanczuk, A. Jo´zwik, N.T. Tzvetkov, P. Uhrin, A.G. Atanasov, Vasculoprotective effects of pomegranate (Punica granatum L.), in: Frontiers in Pharmacology, Vol. 9, Frontiers Media S.A., pp. 1-15, 2018, https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00544

[115] T.L. Wong, K.R. Strandberg, C.R. Croley, S.E. Fraser, K.C. Nagulapalli Venkata, C. Fimognari, G. Sethi, A. Bishayee, Pomegranate Bioactive Constituents Target Multiple Oncogenic and Oncosuppressive Signaling for Cancer Prevention and Intervention, Seminars in Cancer Biology, V.73, pp. 265–293, 2021. https://doi.org/10.1016/j. semcancer.2021.01.006

[116] H. Vardin, M. Abbasoğlu, Evaluation Opportunities of Pomegranate and Pomegranate Sauce, Symposium on Traditional Foods, pp. 165-169, Van Turkey, 23-24 September 2004.

[117] S. Karatekin, "Kozmetik Sanayide Hammadde Olarak Kullanılan Tatlı Badem, Portakal Kabuğu ve Nar Çekirdeği Yağlarının Kimyasal İçeriklerinin Belirlenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 42s, Isparta, Türkiye, 2016.

[118] M. Yaşar, "Nar Suyuna Farklı Oranlarda Maltodekstrin Eklenerek Püskürtmeli Kurutucu Ile Nar Suyu Tozu Elde Edilmesi Üzerine Bir Çalışma," Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 47ss, Urfa, Türkiye, 2008.

[119] M.A. Özen, "Nar Çekirdek Yağının Bazı Hidrokolloidler Kullanılarak Püskürtmeli Kurutmayla Mikroenkapsülasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014.

[120] C. Onur, H. Tibet, Nar Özel Sayısı, Derim Dergisi, Cilt 5, Sayı 4, ss. 191-192, 1988.

[121] M. Yılmaz, S. Çetiner, "Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Değişik Nar Çeşitlerinin Adaptasyonu," Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No:57, GAP Yayın No: 72,22 s, Adana, 1993.

[122] C. Yılmaz, Pomegranate Growing in Turkey, I. Int. Symp. on Pomegranate, 15-17 October, Orihuela (Alicante) Spain, pp. 41-48, 2000.

[123] H. Vardin, "Harran Ovasında Yetişen Değişik Nar Çeşitlerinin Gıda Sanaiyinde Kullanım Olanakları Üzerine Bir Çalışma," Dotora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 117 sayfa, 2000.

[124] A.P. Kulkarni, S.M. Aradhya, Chemical Changers Antioxidant Activity in Pomagranate Arils During Development, Food Chemistry, 93, 2, pp. 319-324, 2005.

[125] Ö. Turfan, "Nar Suyu Konsantresi Üretim ve Depolama Sürecinde Ahtosiyaninlerdeki Değişimler," Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisligi Anabilim Dalı, Ankara, 140s, 2008.

[126] M. Maskan, "Production of Pomegranate (Punica Granatum L) Juıce Concentrate by Various Heating Methods: Colour Degradation and Kinetics," Joumal of Food Engineering, 72, pp. 218-224, 2004.

[127] B. Cerda, R. Llorach, J.J. Ceron, J.C. Espın, F.A. Tomas-Barberan, "Evaluation of The Bioavailability and Metabolism in The Rat of Punicalagin, An Antioxidant Polyphenol from Pomegranate Juice," Eur. J. Nutr., 42, pp. 18-28, 2003.

[128] S.A. Al-maiman, D. Ahmad, Changes in Physical and Chemical Properties During Pomegranate (Punica Granatum L.) Fruit Maturation, Food Chemistry, 76, pp. 437-441, 2002. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00301-6

[129] B. Cemeroğlu, "Nar Suyu Üretim Teknolojisi Üzerinde Araştırmalar," Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, No: 664, 71s. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1977.

[130] H. Vardin, H. Fenercioglu, "Study on The Development of Pomegranate Juıce Processing Technology: Clarification of Pomegranate Juıce," Nahrung/Food, 47, pp. 300-303, 2003.

[131] A. Perez-Vıcente, P. Serrano, P., Abellan, C. Garcıa-Vıguera, "Influence of Packaging Material on Pomegranate Juice Color and Bioactive compounds, during storage," Joumal of the Science of Food and Agriculture 84, pp. 639-644, 2004.

[132] J. Mori-Okamato, Y. Otawara-Hamamato, H. Yamato, H. Yoshımura, Pomegranate Extract Improves a Depressive Menopausal Syndrome Model Ovariectomized Mice. J. Etnopharmacology. 92, pp. 93-101, 2004.

[133] N.P. Seeram, L.S. Adams, S.M. Hennıng, Y. Nıu, Y., Zhang, M.G. Naır, D. Heber, "In Vitro Antiproliferative, Apoptotic and Antioxidant Activities of Punicalagin, Ellagic Acid and Total Pomegranate Tannin Extract Are Enhanced in Combination with Other Polyphenols as Found in Pomegranate Juice," J. Nutr. Biochem. 16, pp. 360-367, 2005. https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2005.01.006

[134] N. Martı, A. Perez-Vıcente, C. Garcıa-Vıguera, "Influence of Storage Temperature and Ascorbic Acid Addition on Pomegranate Juice," Journal of the Science of Food and Agriculture, 82, pp. 217-221, 2001.

[135] F. De Nigris, Beneficial Effects of Pomegranate Juice on Oxidation Sensitive Genes and eNos Activity at Sites of Perturbed Shear-Stress, Proceedings ofthe National Academy of Sciences, 102, 13, pp. 4896-4901, 2005.

[136] A. Faria, C. Calhau, Pomegranate in human health, Pomegranate Extracts Potently Suppress Proliferation, XenograftGrowth, and Invasion of Human Prostate Cancer Cells. Joumal of Medicinal Food, 7, 3, pp. 274-283, 2010.

[137] N.M. Nizamlıoğlu, S. Nas, Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi cilt:5 no:1, ss. 20-35, 2010.

[138] Y. Şengül, "Farklı Dondurma Ve Çözündürme Metotlarının Nar Tanelerinin Fiziksel ve Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 6, 12s, Elazığ, 2014.

[139] N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman, "Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses," Food Chemistry, vol. 99, pp. 191-203, 2006. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042

[140] R. Toit, Y. Volsteedt, Z. Apostolides, "Comparison of the antioxidant content of fruits, vegetables and teas measured as vitamin C equivalents," Toxicology, vol. 166, pp. 63-69, 2001. https://doi.org/10.1016/S0300-483X(01)00446-2

[141] A. Tehranifar, M. Zarei, Z. Nemati, B. Esfandiyari, M.R. Vazifeshenas, Investigation of Physico-Chemical Properties and Antioxidant Activity of Twenty Iranian Pomegranate (Punica Granatum L.) Cultivars, Scientia Horticulturae, 126.2, pp. 180-185, 2010. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2010.07.001

[142] P. Melgarejo, F. Arte's, Total Lipid Content and Fatty Acid Composition Ofoilseed From Lesser Known Sweet Pomegranate Clones, Joumal of the Science of Food and Agriculture, 80, pp. 1452-1454, 2000.

[143] A. Fadavi, M. Barzegar, M.H. Azizi, "Determination of Fatty Acids and Total Lipid Content in Oilseed of 25 Pomegranates Varieties Grown in Iran," Joumal of Food Composition and Analysis, vol. 19, 6-7, pp. 676-680, 2006. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2004.09.002

[144] E.P. Lansky, R.A. Newman, "Punica Granatum (Pomegranate) And Its Potential for Prevention and Treatment of Inflammation and Cancer," Journal of Ethnopharmacology, vol. 109, pp. 177–206, 2007. https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.09.006

[145] H. Vardin, M. Karaaslan, F. Yılmaz, G. İzol, Ö. Cesur, S. Yüksekkaya, G. Çevik, "Zivzik ve Görümlü Narlarının Özelliklerinin ve Katma Değerli Ürünlere İşlenebilirliğinin Belirlenmesi Projesi," Şanlıurfa, 2012.

[146] N. Özkal, S. Dinç, "Nar (Punicia grantum L.) meyva kabuklarının eczacılık yönünden değerlendirilmesi," Ankara Ecz. Fak. Der. 22, 1-2, 1993.

[147] A. Moga, O.G. Dimienescu, A. Balan, L. Dima, S.I. Toma, N.F. Bîgiu, A. Blidaru, Pharmacological and Therapeutic Properties of Punica Granatum Phytochemicals: Possible Roles in Breast Cancer Marius, Molecules 26, 4, 2021. https://doi.org/10.3390/molecules26041054.

[148] B.A. Wafa, M. Makni, S. Ammar, L. Khannous, A. Hassana, Ben, M. Bouaziz, N.E. Es-Safi, R. Gdoura, Antimicrobial Effect of The Tunisian Nana Variety Punica Granatum L. Extracts Against Salmonella Enterica (Serovars Kentucky And Enteritidis) Isolated from Chicken Meat and Phenolic Composition of Its Peel Extract, Int. J. Food Microbiol. 241, pp. 123–131, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2016.10.007.

[149] R. Setiadhi, I. Sufiawati, D. Zakiawati, N. Nur'aeny, W. Hidayat, D.R. Firman, "Evaluation of Antibacterial Activity and Acute Toxicity of Pomegranate (Punica Granatum L.) Seed Ethanolic Extracts in Swiss Webster

Mice," J. Dentomaxillofacial Sci. 2, 2, pp. 119, 2017. https://doi.org/10.15562/jdmfs.v2i2.536

[150] D.E. Lydia, A. Khusro, P. Immanuel, G.A. Esmail, N.A. Al-Dhabi, M.V. Arasu, "Photo-Activated Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles from Punica Granatum L. Seed Oil: An Assessment on Antioxidant and Anticancer Properties for Functional Yoghurt Nutraceuticals," J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 206, March 2020, 111868, https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111868

[151] F.A.l. Juhaimi, M.M. Özcan, K. Ghafoor, "Characterization of Pomegranate (Punica Granatum L.) Seed and Oils," Eur. J. Lipid Sci. Technol. 119, 10, 2017. https://doi.org/10.1002/ejlt.201700074.

[152] Y. Nakamura, Y. Tonogai, "Effects of Grape Ssed Polyphenols on Serum and Hepatic Lipid Contents and Fecal Steroid Excretion in Normal and Hypercholesterolemic Rats," Journal of Health Science 48, 6, pp. 570-578, 2002.

[153] T. İsmail, P. Sestili, S. Akhtar, "Pomegranate A Fruit Extracts: A Review of Potential Anti-Inflammatory and Anti-Infective Effects," Journal of Ethnopharmacology 143, 397-405, 2012. https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.07.004

[154] N. Özdoğan, "Nar Çekirdek Yağının Ekstraksiyonu ve Özelliklerinin Araştırılması," Doktora Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.

[155] M. Gölükcü, H. Tokgöz, M.A. Çelikyurt, "Nar Çekirdeğinin Bazı Özellikleri ve Nar Çekirdeği Yağının Yağ Asit Bileşimi," Derim, 22, 2, pp. 33-40, 2005.

[156] F. Hernandez, P. Melgarejo, J.M. Olias, F. Artes, Fatty Acid Composition and Total Lipid Content of Seed Oil from Three Commercial Pomegranate Cultivars, Symposium on Production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediterranean Region: Advances in Research and Technology, CIHEAM-IAMZ Zaragoza, pp. 205-209, Spain, 15-17 October 1998.

[157] M. Kayahan, "Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi," TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:7, 234 s, Ankara, 2004.

[158] J.J. Hora, E.R. Maydew, E.P. Lansky, C. Dwivedi, "Chemopreventive Effects of Pomegranate Seed Oil on Skin Tumor Development in CDI Mice," Journal of Medicinal Food, 6, 3, pp. 157-161, 2003.

[159] K. Arao, U.M. Wnag, N. Inoue, J. Hirata, J.Y. Cha, K. Nagao, T. Yanagita, Dietary Effect of Pomegranate Seed Oil Richin 9 cis, 11 trans, 13 cis conjugated lionelic acid on Lipid Metabolism in Obese, Hyperlipidemic OLETF Rats. Lipids in Health and Disease, 3, 24, pp. 1-7, 2004.

[160] J.M. Okamoto, Y.O. Hamamoto, H. Yamato, H. Hiroyuki Yoshimura, Pomegranate Extract Improves A Depressive State and BoneProperties in Menopausal Syndrome Model Ovariectomized Mice. Journal of Ethnopharmacology 92, pp. 93-101, 2004.

[161] S.F. Aksoy, "Soğuk Pres Nar Ve Üzüm Çekirdeği Yağı Atıklarından Elde Edilen Ekstraktların Enkapsülasyonu Ve Salata Soslarının Raf Ömrü Üzerine

Etkisi," Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 47ss, Türkiye, 2017.

[162] F. Hernandez, P. Melgarejo, J.M. Olias, F. Artes, Fatty acid composition and total lipid content of seed oil from three commercial pomegranate cultivars, Production, Processing and Marketing of Pomegranate in the Mediterranean Region: Advances in Research and Technology, pp. 205-209, 2000.

[163] M. Gölükçü, H. Tokgöz, M.A. Çelikyurt, "Nar Çekirdeğinin Bazı Özellikleri ve Nar Çekirdeği Yağının Yağ Asiti Bileşimi," Derim, 22, 2, pp.33-40, 2005.

[164] N. Özdoğan, "Nar Çekirdek Yağının Ekstraksiyonu Ve Özelliklerinin Araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 66ss, İstanbul, Türkiye, 2014.

[165] A. Özgür, T. Erdem, S. Öztekin, "Nar Çekirdeği Yağının Çıkartılması Amacıyla Farklı Kurutma Yöntemlerinin Uygulanması Üzerine Bir Araştırma," Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 11, 2, ss. 167-172, 2015.

[166] H. Hayashi, H. Sudo, Economic importance of licorice, Plant Biotechnology, 26, 1, pp. 101-104, 2009.

[167] A.E. Quirós-Sauceda, M. Ovando-Martínez, G.R. Velderrain-Rodríguez, G.A González-Aguilar, J.F. Ayala-Zavala, "Licorice (Glycyrrhiza glabra Linn.) Oils," Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, Academic Press, pp. 523-530, 2016.

[168] R. Isbrucker, G. Burdock, Risk and Safety Assessment on The Consumption of Licorice Root (Glycyrrhiza Sp.), Its Extract and Powder as A Food Ingredient, With Emphasis on The Pharmacology and Toxicology of Glycyrrhizin. Regul. Toxicol. Pharmacol., 46, pp. 167–192, 2006.

[169] T. Baytop, Türkçe Bitki Adları Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları, Ankara, 578s, 1999.

[170] H. Haraguchi, N. Yoshida, H. Ishıkawa, Y. Tamura, K. Mizutani, T. Kinoshita, Protection of Mitochondrial Functions Against Oxidative Stresses by Isoflavans From Glycyrrhiza Glabra, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 52, 2, pp. 219-223, 2000.

[171] H. Akan, M. Balos, GAP Bölgesi'nden Toplanan Meyan Kökü (Glycrrhiza Glabra L.) Taksonunun İhracat Durumu, Etnobotanik Özellikleri ve Tıbbi Önemi, Fırat Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20, 2 pp. 233-241, 2008.

[172] H. Hiroyuki, Protection of Mitochondrial Fuctions aganist Oxidative Stresses by Isoflavan from Glycyrrhiza glabra, J. Pharm. Pharmacol., 52, pp. 219-223, 2000.

[173] K.F. Khattak, T.J. Simpson, Effect of Gamma Irradiation on The Antimicrobial and Free Radical Scavenging Activities of Glycyrrhiza Glabra Root, Radiation Physics and Chemistry, 79, 4, 507-512, 2010. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.10.005

[174] D.F. Chamberlain, in Davis PH (ed.). Flora of Turkey and the East Aegean Islands, vol.3. Edinburgh: Edinburgh University Press, 1970.

[175] B. Bozan, "Meyan Kökünün Özütlenmesi ve Saflaştırılması İşlemleri," Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2014.

[176] Ö. Seçmen, Y. Gemici, E. Leblebici, G. Görk, L. Bekat, "Tohumlu Bitkiler Sistematiği," Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, No:116, 4.baskı, ss. 446, Bornova, İzmir, 1995.

[177] M. Sharma and S. Agrawal, Impact of Liquid Loading in Hydraulic Fractures on Well Productivity, SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Onepetro, 2013.

[178] M. Damle, "Glycyrrhiza Glabra (Liquorice)-A Potent Medicinal Herb," International Journal of Herbal Medicine 2.2, pp. 132-136, 2014.

[179] İ.H., Kılıç, "Meyan (Glycyrrhiza glabra L.) Bitkisinin Anitoksidant Enzim ve Pigment İçeriğinin Belirlenmesi", Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 94, 2014.

[180] J.Y. Baek, J.M. Lee, S.C. Lee, Extraction of Nutraceutical Compounds from Licorice Roots with Subcritical Water, Separation and Purification Technology, 63, 3, pp. 661-664, 2008. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.07.005

[181] M. Mukhopadhyay, P. Panja, A Novel Process for Extraction of Natural Sweetener from Licorice (Glycyrrhiza Glabra) Roots, Separation and Purification Technology, 63, 3, pp. 539-545, 2008.

[182] J. Cheel, P. Van Antwerpen, L. Tůmová, G. Onofre, D. Vokurková, K. Zouaoui- Boudjeltia, M. Vanhaeverbeek, J. Nève, Free radical-scavenging, antioxidant and immunostimulating effects of a licorice infusion (Glycyrrhiza glabra L.), Food Chemistry, 122, 3, pp. 508-517, 2010. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.060

[183] A. Hedayati, S. Ghoreishi, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Glycyrrhizic Acid from Licorice Plant Root Using Binary Entrainer: Experimental Optimization Via Response Surface Methodology, The Journal of Supercritical Fluids, 100, pp. 209-217, 2015. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.03.005

[184] I. Kaczmarczyk-Sedlak, W. Wojnar, M. Zych, E. Ozimina-Kamińska, J. Taranowicz, A. Siwek, "Effect of Formononetin on Mechanical Properties and Chemical Composition of Bones in Rats with Ovariectomy-Induced Osteoporosis," Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2013.

[185] H.S. Ju, X.J. Li, B.L. Zhao, Z.W. Han, W.J. Xin, "Effects of Glycyrrhiza Flavonoids on Lipid Peroxidation and Active Oxygen Radicals," Acta Pharmaceutica Sinica, 24:11, pp. 807-812, 1989.

[186] M. Pieter, Costituents Of Local Palnts, XVIII.28-Hydroxyglycyrrhetic Acid, A New Triterpenoid Isolated from The Roots of Glycyrrhiza Glabra, Planta Med. 27, 2, pp. 159-163, 1975.

[187] M.T. Khayua, M.A. el-Ghazaly, S.A. Kenawy, Antiülserogenic Effect of Some Gastrointestinally Acting Acting Plant Extracts and Their Combination, Arzneimittelforschung, 51(7):545-553, 2001.

[188] T. Fukai, A. Marumo, K. Kaitou, T. Kanda, S. Terada, T. Nomura, Anti-Helicobacter Pylori Flavonoids from G. Glabra Extract; Life Science, 9, 71, 12, pp. 1449- 1463, 2002.

[189] W. Beil, C. Birkholz, K.F. Sewing, Effects of Flavonoids on Parietal Cell Acid Secretion, Gastric Mucosal Prostaglandin and Helicobacter Pylori Growth, Arzneim Forsch, 45697-700, 1995.

[190] K. Amamoto, H. Kakegawa, H. Ueda, Gastric Cytoprotective Anti-Ulcerogenic Actions of Hydroxychalcones In Rats, Planta Med, 58389-393, 1992.

[191] M. Tanker, N. Tanker, Farmakognazi, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, ss. 240-244, 1985.

[192] A. Asımgil, Şifalı Bitkiler, Timaş Yayınları, İstanbul, 1997.

[193] Y.W. Chin, H.A. Jung, Y. Liu, B.N. Su, J.A. Castoro, W.J. Keller, M.A. Pereira, A.D. Kinghorn, Anti-Oxidant Constituents of The Roots and Stolons Of Licorice (Glycyrrhiza Glabra), J. Agric., Food Chem., 55, pp. 4691–4697, 2007.

[194] G. Fenwick, J. Lutomski, C. Nieman, Liquorice, Glycyrrhiza Glabra L.—Composition, Uses and Analysis, Food Chem., 38, pp. 119–143, 1990.

[195] C. Jo, J.H. Son, M.G. Shin, M.W. Byun, "Irradiation Effects on Color and Functional Properties of Persimmon (Diospyros Kaki L. Folium) Leaf Extract and Licorice (Glycyrrhiza Uralensis Fischer) Root Extract During Storage," Radiat. Phys. Chem. 67, pp. 143–148, 2003. https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00443-7

[196] A. Arino, M. Herrera, G. Estopanan, T. Juan, High Levels of Ochratoxin a In Licorice and Derived Products, Int. J. Food Microbiol., 114, pp. 366–369, 2007. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2006.08.005

[197] E. Carmines, R. Lemus, C. Gaworski, Toxicologic Evaluation of Licorice Extract as A Cigarette Ingredient, Food Chem. Toxicol., 43, pp. 1303–1322, 2005. https://doi.org/10.1016/j.fct.2005.01.012

[198] A. Al-Turki, M. El-Ziney, A. Abdel-Salam, Chemical and Anti-Bacterial Characterization of Aqueous Extracts of Oregano, Marjoram, Sage and Licorice and Their Application in Milk and Labneh, J. Food Agric. Environ., 6, 39, 2008.

[199] J. Jiang, X. Zhang, A.D. True, L. Zhou, Y.L. Xiong, Inhibition of Lipid Oxidation and Rancidity in Precooked Pork Patties by Radical-Scavenging Licorice (Glycyrrhiza Glabra) Extract, J. Food Sci., 78, pp. 1686–1694, 2013.

[200] H.R. Omar, I. Komorova, M. El-Ghonemi, A. Fathy, R. Rashad, H.D. Abdelmalak, M.R. Yerramadha, Y. Ali, E. Helal, E.M. Camporesi, 2012.

[201] H. Zhang, B. Kong, Y.L. Xiong, X. Sun, Antimicrobial Activities of Spice Extracts Against Pathogenic and Spoilage Bacteria in Modified Atmosphere Packaged Fresh Pork and Vacuum Packaged Ham Slices Stored at 4 °C, Meat Sci., 81, pp. 686–692, 2009. https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.11.011

[202] G.D. Mocanu, G. Rotaru, E. Botez, L. Gitin, D.G. Andronoiu, O. Nistor, G. Vlasceanu, A. Dune, Sensory Evaluation and Rheological Behavior of

Probiotic Dairy Products with Rosa Canina L. And Glycyrriza Glabra L. Extracts. Innov. Rom. Food Biotechnol., 4, 32–39, 2009.

[203] Ö. Özkurt, "Deney Tasarımları ve Istatistiksel Veri Analizleri," Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Yönetimi, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, Haziran 1999.

[204] D.C. Mongomery, "Design and Analysis of Experiments," John Wiley & Sons, Inc. Arizona, 2017.

[205] B. Gökçe, S. Taşgetiren. "Kalite İçin Deney Tasarımı," Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6, 1, ss. 71-83, Afyon, 2009.

[206] Z.R. Lazic, "Design of Experiments in Chemical Engineering A Practical Guide" WILEY-VCH, pp. 157-165, 2004.

[207] A. Erdil, "Deney Tasarımının Ürün ve Süreçlerin Geliştirilmesinde Önemi: Otomobil Endüstrisindeki Bir Fabrikada Uygulaması," Iğdır Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 24, ss. 527-558, 2020.

[208] K. Hinkelmann, O. Kempthorne, "Design and Analysis of Experiments Volume 2 Advanced Experimental Design" A John Wiley & Sons, Inc., Publication," New Jersey, 2005.

[209] D.W. King, R.E. DeVor, T. Chang, J.W. Sutherland, Statistical Quality Design and Control, Technometrics, 35, s. 331, 1993.

[210] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 8th Edition, John Wiley, Wiley & Sons, New York, pp. 1-19, 2012.

[211] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L, Hess, "Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science" Second Edition Wiley & Sons, Inc., 549-26-27, 2003.

[212] M. Savaşkan, Y. Taptık, M, Ürgen, "Deney Tasarımı Yöntemi ile Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu," İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İtü Dergisi/D Mühendislik, 3, 5, ss. 117-128, 80626, Maslak, İstanbul, Aralık 2004.

[213] D.C. Montgomary, Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York, 2006.

[214] E. Dinler Altınbağ ve E. Yılmaz, "Reaktif Kırmızı 195 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Kapya Biber Çekirdeği ile Gideriminin Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, İstanbul, 2023.

[215] Ö. Güngör, "Zeytinyağının Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Mikroenkapsülasyonunun D-Optimal Dizayn ile Optimizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2013.

[216] A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, K. Pokomeda, "Application of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Methods in Modelling and Optimization of Biosorption Process," Bioresource technology, 160, pp. 150-160, 2014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021

[217] F. Cadena, L. Irusta, M. J. Fernandez-Berridi, "Performance Evaluation of Alkyd Coatings for Corrosion Protection in Urban and Industrial

Environments," Progress in Organic Coatings, vol. 76, no. 9, pp.1273- 1278, 2013. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.017

[218] Z. İlbay, "Turunçgil Meyve Yapraklarının Farklı Ekstraksiyon Yöntemleriyle Ekstraksiyonu ve Matematik Modellenmesi," Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.

[219] O. Demiryürek, "Polyester/Viskon Karışımlı Open-End Rotor İplik Özelliklerinin Yapay Sinir Ağları ve İstatistiksel Modeller Kurularak Tahmin Edilmesi," Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.

[220] P. Qiu, M. Cui, K. Kang, B. Park, Y. Son, E. Khim, ..., J. Khim, "Application of Box-Behnken Design with Response Surface Methodology for Modeling and Optimizing Ultrasonic Oxidation of Arsenite With H_2O_2," Central European Journal of Chemistry, vol. 12, no. 2, pp. 164–172, Feb. 2014.

[221] G. Molugaram, S. Rao, "ANOVA (Analysis of Variance)," in Statistical Techniques for Transportation Engineering, Elsevier, pp. 451–462, 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811555-8.00011-8

[222] V. N. Gaitonde, S.R. Karnik, J.P. Davim, "Minimising Burr Size in Drilling: Integrating Response Surface Methodology with Particle Swarm Optimisation," pp. 259–292, 2012. https://doi.org/10.1533/9780857095893.259

[223] B.D. Bunday, Basic Optimization Methods, Edward Arnold Ltd., London, 1984.

[224] D. Kahaner, C. Moler, S. Nash, Numerical Methods and Software, Prentice Hall, Inc.Englewood Cliffs, NJ, 1989.

[225] D.M. Himmelblau, T.F. Edgar, Optimization of Chemical Processes, McGraw-Hill, Inc.NY, 1989.

[226] C. Kübat, Yöneylem Araştırması, 8. Ulusal Kongresi, Ankara, 1983.

[227] S.S. Rao, Optimization Theory and Applications, 2nd.Edition, Halsted, Inc. 1978.

[228] İ. Kara, Yöneylem Araştırması, Doğrusal Olmayan Modeller, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir, 1986.

[229] M. Çunkaş, "Elektrik Makinalarının Genetik Algoritmayla Optimizasyonu," Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2004.

[230] M.Y. Özsağlam, M. Çunkaş, "Optimizasyon problemlerinin çözümü için parçaçık sürü optimizasyonu algoritması," Politeknik Dergisi 11.4, ss. 299-305, 2008.

[231] A. Doğrul, C. Gıynaş, "Fındık Yağlı Yüksek Kaliteli Sabun Üretimi," 3. Kozmetik Kongresi, Antalya, 2013.

[232] D. Turan, N.Ş. Yeşilçubuk, C.C. Akoh, "Enrichment of Sn-2 Position of Hazelnut Oil with Palmitic Acid: Optimization by Response Surface Methodology," Food Science and Technology, 50, pp. 766-772, 2013. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.009

[233] E. Chiavaro, E. Vittadini, M.T. Rodriguez-Estrada, L. Cerretani, A. Bendini, “Differential Scanning Calorimeter Application to The Detectionof Refined Hazelnut Oil in Extra Virgin Olive Oil,” Food Chemistry, 110, pp. 248-256, 2008. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.044

[234] P. Muanruksa, P. Wongsirichot, J. Winterburn, P. Kaewkannetra, "Valorization of Palm Oil Soap Stock Waste Toward for Biodiesel Production: Process Optimization Under Zero Waste Concept," Biomass and Bioenergy 154, 106231, 2021. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106231

[235] C. Thevamirtha, A. Balasubramaniyam, S. Srithayalan, P.M. Selvakumar, "An Insight into The Antioxidant Activity of The Facial Cream, Solid Soap and Liquid Soap Made Using the Carotenoid Extract of Palmyrah (Borassus Flabellifer) Fruit Pulp," Industrial Crops and Products 195, 116413, 2023. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116413

[236] M. Issa, I. Isaac, O. Matthew, B. Shalangwa, M. Sunday, Physicochemical Analysis for Quality and Safety of Some Selected Animal Soaps Compared to Human Soaps in Plateau State, Nigeria, IOSR J. Appl. Chem, 13, 3, pp. 25-28, 2020.

[237] J.A. Oyekunle, O.T. Ore, O.H. Ogunjumelo, M.S. Akanni, Comparative Chemical Analysis of Indigenous Nigerian Soaps with Conventional Ones, Heliyon, 7, 4, 2021. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06689

[238] C. Dwivedi, I. Pandey, H. Pandey, P.W. Ramteke, A.C. Pandey, S.B. Mishra, S. Patil, “Electrospun Nanofibrous Scaffold as a Potential Carrier of Antimicrobial Therapeutics for Diabetic Wound Healing and Tissue Regeneration, In Nano- and Microscale Drug Delivery Systems: Design and Fabrication,” pp. 147–164, 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52727-9.00009-1

[239] D. Titus, E.J.J. Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle characterization techniques, In Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, pp. 303–319, 2019. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5

[240] M. Yakut, M. Kum, S. Topçu Şendoğdular, L. Şendoğdular, Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri, 2022. ISBN: 978-625-8377-69-9

[241] R. Asmatulu, W.S. Khan, Characterization of electrospun nanofibers, In Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers, pp. 257–281, 2019. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813914-1.00013-4

[242] B. Üçpınar, “Karbon Elyaf Kaplama Türlerinin Ve UyumlaştırıcılarınKarbon Elyaf Takviyeli Poli (Fenilen Sülfid) Kompozitlerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 494772, 2018.

[243] T. Büyüksırıt ve H. Kuleaşan, “Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Ftır) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı,” GIDA, 39, 4, ss. 235-241, 2014. doi: 10.5505/gida.43434

[244] Ç. Ergin, M. İlkit, Y. Gök, M.Z. Özel, A.H. Çon, N. Kabay, S. Söyleyici, A. Döğen, Fourier Transform Infrared Spectral Evaluation for The Differentiation

of Clinically Relevant Trichophyton Species, J Microbiol Methods, 93, pp. 218-223, 2013. https://doi.org/10.1016/j.mimet.2013.03.011

[245] S.R. Kane, P.D. Ashby, L.A. Pruitt, ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings, Wiley InterSci, 2008. DOI: 10.1002/jbm.b.31436.

[246] S.Y. Lin, S.L. Wang, Advances in Simultaneous DSC–FTIR Microspectroscopy For Rapid Solid-State Chemical Stability Studies: Some Dipeptide Drugs as Examples, Advanced Drug Delivery Reviews, 64, 5, pp. 461-478, 2012. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.01.009

[247] E. Gomez-Ordo ez and P. Rupérez, FTIR-ATR Spectroscopy as A Tool for Polysaccharide Identification in Edible Brown and Red Seaweeds, Food Hydrocoll, 25, 6, pp. 1514-1520, 2011.

[248] Y.W. Mak, L.O. Chuah, R. Ahmad, R. Bhat, "Antioxidant and Antibacterial Activities of Hibiscus (Hibiscus Rosa-Sinensis L.) And Cassia (Senna Bicapsularis L.) Flower Extracts," Journal of King Saud University-Science, 25, 4, pp. 275-282, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2012.12.003

[249] M. Mecozzi, M. Pietroletti, A. Tornambe, Molecular and Structura Haracteristics In Toxic Algae Cultures of Ostreopsis Ovata And Ostreopsis Spp. Evidenced by FTIR And FTNIR Spectroscopy, Spectrochim Acta Part a Mol Biomol Spectrosc, 78, pp. 1572–1580, 2011.

[250] O. Papadopoulou, E.Z. Panagou, C.C. Tassou, G.J.E. Nychas, "Contribution of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Data on The Quantitative Determination of Minced Pork Meat Spoilage," Food Res Int, 44, pp. 3264–3271, 2011. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.09.012

[251] N. Reis, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Performance of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy and Chemometrics For Detection of Multiple Adulterants in Roastedand Ground Coffee, LWT - Food Science Technology, 53, pp. 395-401, 2013.

[252] M. Iwaki, P.J. Cotton, P.G. Quirk, P.R. Rich, J.B. Jackson, Molecular Recognition between Protein and Nicotinamide Dinucleotide in Intact, Proton-Translocating Transhydrogenase Studied by ATR-FTIR Spectroscopy, Journal of the American Chemical Society, 128, 8, pp. 2621-2629, 2016.

[253] P. Mata, A. Dominguez-Vidal, J.M. Bosque-Sendra, A. Ruiz-Medina, L. Cuadros-Rodr guez, M.J. Ayora-Caada, "Olive Oil Assessment in Edible Oil Blends by Means Of ATR-FTIR And Chemometrics," Food Control, 23, 2, pp. 449-455, 2012. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.08.013

[254] G. Mukherjee, S.K. Singh, "Purification and Characterization of a New Red Pigment from Monascus Purpureus In Submerged Fermentation," Process Biochem, 46, pp. 188-192, 2011. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.08.006

[255] O. Deveoğlu, E. Çakmakçı, T. Taşköprü, E. Torgan, R. Karadağ, Identification by RP-HPLCDAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of Natural Pigments Prepared from Datisca Cannabina L.Dyes and Pigments, 94, 3, pp. 437-442, 2012.

[256] Y. Li, D. Kong, H. Wu, "Analysis and Evaluation of Essential Oil Components of Cinnamon Barks Using GC–MS and FTIR Spectroscopy," Industrial Crops and Products, 41, pp. 269-278, 2013. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.056

[257] E. Saguer, P.A. Alvarez, J. Sedman, H.S. Ramaswamy, A.A. Ismail, Heat-induced Gel Formation of Plasma Proteins: New insights by FTIR 2D Correlation Spectroscopy, Food Hydrocoll, 23, pp. 874-879, 2009. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.03.013

[258] A. Versari, G.P. Parpinello, F. Scazzina, D. Del Rio, Prediction of Total Antioxidant Capacity of Red Wine by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Food Control, 21, pp. 786-789, 2010. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2009.11.001

[259] O.A. Sadık, N. Du, V. Kariuki, V. Okello, V. Bushlyar, Current and Emerging Technologies for The Characterization of Nanomaterials, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2, 7, pp. 1707–1716, 2014.

[260] D.C. Joy, B.G. Frost, Scanning Electron Microscopy: Present Capability, Future Improvements and Potential Replacements Articles You May Be Interested In. Aip Conference Proceedings, 550, 561, 2001. https://doi.org/10.1063/1.1354456

[261] M. Azad, A. Avin, Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX, January, 1–9, 2019.

[262] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition. Measurement Science and Technology, 11(12), 1826–1826, 2000. https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/12/703

[263] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S.R. Youngren-Ortiz, M.B. Chougule, R.K. Tekade, "Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development," Basic Fundamentals of Drug Delivery, 369–400, 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8

[264] S. Ebnesajjad, Surface and Material Characterization Techniques. In Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, Elsevier, pp. 39–75, 2014. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6

[265] A. Dudkiewicz, K. Tiede, K. Loeschner, L.H.S. Jensen, E. Jensen, R. Wierzbicki, A.B.A. Boxall, K. Molhave, "Characterization of nanomaterials in food by electron microscopy," In TrAC - Trends in Analytical Chemistry (Vol. 30, Issue 1, pp. 28–43). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.10.007

[266] A. Mayeen, L.K. Shaji, A.K. Nair, N. Kalarikkal, "Morphological Characterization of Nanomaterials," In Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies, pp. 335–364, 2018. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2

[267] R.C. Sproull, Color Matching in Dentistry, Part I. The Three-Dimensional Nature of Color, J Prosthet Dent 2001, 86, 5, pp. 453-457, 1973. https://doi.org/10.1016/S0022-3913(73)80019-8

[268] M. Kurt, B. Turhan Bal, C. Bal. "Güncel Renk Ölçüm Yöntemleri: Sistematik Derleme." Türkiye Klinikleri Journal of Dental Sciences 22.2, 2016.

[269] L.M. Agudelo-Laverde, C. Schebor, M.D.P. Buera, Water Content Effect on The Chromatic Attributes of Dehydrated Strawberries During Storage as Eval-Uated By Image Analysis, LWT-Food Sci. Technol. 52 (2013) 157–162, doi: https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.06.022

[270] I. Tomasevi ć, V. Tomovi ć, B. Milovanovi ć, J. Lorenzo, V. Đor đevi ć, N. Karabasil, I. Đeki ć, Comparison of a Computer Vision System Vs. Traditional Colorimeter for Color Evaluation of Meat Products with Various Physical Properties, Meat Sci. 148 (2019) 5–12, doi: https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2018.09.015

[271] P.S. Minz, C.S. Saini, "RGB Camera-Based Image Technique for Color Measurement of Flavored Milk." Measurement: Food 4, 100012, 2021. https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2021.100012

[272] J.D. Brewer, A. Wee, R. Seghi, Advances in Color Matching, Dent Clin North Am, 48, 2, pp. 341-58, 2004.

[273] A.G. Wee, Description of Color, Color Replication Process, and Esthetics, In: Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J, eds. Contemporary Fixed Prosthodontics, 4th ed. St. Louis: Mosby, p.709-39, 2006.

[274] R.D. Paravina, J.M. Powers, Esthetic Color Training in Dentistry. 1st ed. St Louis: Elsevier Mosby, p. 3-170, 2004.

[275] W.J. O'Brien, Color and Appearance, Dental Materials and Their Selection, 3rd ed. Illiniois: Quintessence Publishing, p.24-36, 2002.

[276] S.J. Chu, A. Devigus, A. Mieleszko, Fundamentals of Color: Shade Matching and Communication in Esthetic Dentistry, Chicago: Quintessence Publishing, p. 14-85, 2004.

[277] R.R. Seghi, W.M. Johnston, W.J. O'Brien, Spectrophotometric Analysis of Color Differences Between Porcelain Systems, J Prosthet Dent, 56, 1, pp. 35-40, 1986. https://doi.org/10.1016/0022-3913(86)90279-9

[278] S. Turgut, B. Bağış, Color in Dentistry and Color Measuring Methods, J Dent. Fac., Atatürk Uni., Suppl 5, pp. 65-75, 2012.

[279] R.R. Seghi, Effects of Instrument-Measuring Geometry on Colorimetric Assessments of Dental Porcelains, J Dent Res., 69, 5, pp. 1180-1183, 1990.

[280] A. Karamouzos, M.A. Papadopoulos, G. Kolokithas, A.E. Athanasiou, Precision of in Vivo Spectrophotometric Colour Evaluation of Natural Teeth, Journal of Oral Rehabilitation, 34, 8, pp. 613-621, 2007.

[281] R.D. Douglas, Precision Of In Vivo Colorimetric Assessments of Teeth, J Prosthet Dent, 77, 5, pp. 464-470, 1997. https://doi.org/10.1016/S0022-3913(97)70137-9

[282] R.R. Seghi, W.M. Johnston, W.J. O'Brien, Performance Assessment of Colorimetric Devices on Dental Porcelains. J Dent Res, 68, 12, pp. 1755-1759, 1989.

[283] P.E. Lagouvardos, A.G. Fougia, S.A. Diamantopoulou, G.L. Polyzois, Repeatability and Interdevice Reliability of Two Portable Color Selection

Devices in Matching and Measuring Tooth Color, J Prosthet Dent, 101, 1, 40-5, 2009.

[284] E. Gatti, M. Bordegoni, and C. Spence. "Investigating the Influence of Colour, Weight, And Fragrance Intensity on The Perception of Liquid Bath Soap: An Experimental Study," Food Quality and Preference 31, 56-64, 2014. https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2013.08.004

[285] N. Kader, N. Acaralı, "Determination and Optimization of Effective Parameters in Natural Soap Production with the Use of Different Additives" in Proceedings of the 5th International Black Sea Modern Scientific Research Congress, Rize, Türkiye, pp. 585, 8 - 10 November 2023.

[286] D.A. Skoog, F. James, Holler and Stanley R. Crouch. Instrumental analysis. Vol. 47. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2007.

[287] H. Shabanizadeh, and M. Taghavijeloudar, "Potential of Pomegranate Seed Powder as A Novel Natural Flocculant for Pulp and Paper Wastewater Treatment: Characterization, Comparison and Combination with Alum," Process Safety and Environmental Protection 170, pp. 1217-1227, 2023. https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.01.004

[288] N. Liu, G. Ren, M. Faiza, D. Li, J. Cui, K. Zhang, ... M. Zhao, "Comparison of Conventional and Green Extraction Methods on Oil Yield, Physicochemical Properties, And Lipid Compositions of Pomegranate Seed Oil," Journal of Food Composition and Analysis 114, 104747, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104747

[289] J. Zhong, Y. Wang, R. Yang, X. Liu, Q. Yang, X. Qin, The Application of Ultrasound and Microwave to Increase Oil Extraction from Moringa Oleifera Seeds, Ind. Crop Prod. 120, 6, 1–10, 2018. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.028

[290] M.A. Shahid, M.S. Khan, M.M. Hasan, "Licorice Extract-Infused Electrospun Nanofiber Scaffold for Wound Healing," OpenNano 8, 100075, 2022. https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100075

[291] D.S. Shah, D.K. Jha, S. Gurram, P.D. Amin, "Process Parameter Optimization for The Preparation of Soap Granules by Comil." Cleaner Materials 4, 100093, 2022. https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100093

[292] E. Larsson, R. Westbroek, J. Leckner, S. Jacobson, A.K. Rudolphi, "Grease-Lubricated Tribological Contacts–Influence of Graphite, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Lubricating Additives in Lithium Complex (Lix)-And Polypropylene (PP)-Thickened Greases," Wear 486, 204107, 2021.

[293] P. Onyango, O. Vivian, A.O. Nathan, M. Linda, N.O. Wesley, "Assessment of the Physicochemical Properties of Selected Commercial Soaps Manufactured and Sold in Kenya," Open J. Appl. Sci. 4, pp. 433–440, 2014.

[294] V. Popescu, A. Soceanu, S. Dobrinas, G. Stanciu, D.T. Epure, "Quality Control and Evaluation of Certain Properties for Soaps Made in Romania," Scientific Study & Research, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry 12.3, 257, 2011.

[295] A.O. Ameh, J.A. Muhammad, H.G. Audu, “Synthesis and Characterization of Antiseptic Soap from Neem Oil and Shea Butter Oil,” African Journal of Biotechnology, 12, 29, pp. 4656–4662, 2013.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. N. Kader, N. Acaralı, “Determination and Optimization of Effective Parameters in Natural Soap Production with the Use of Different Additives” in Proceedings of the 5th International Black Sea Modern Scientific Research Congress, Rize, Türkiye, pp. 585, 8 - 10 November 2023.