

**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNDEN MONOMERİK FLAVAN-3-OL
BİLEŞİKLERİNİN EKSTRAKSİYONUNUN
OPTİMİZASYONU ve KÜTLE TRANSFER
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

Göksel TOSUN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Temmuz-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Göksel TOSUN'un “**Üzüm Çekirdeğinden Monomerik Flavan-3-Ol Bileşiklerinin Ekstraksiyonunun Optimizasyonu ve Kütle Transfer Parametrelerinin İncelenmesi**” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 14.07.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Berrin BOZAN

Üye : Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA

Üye : Yard. Doç. Dr. Müfide BANAR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNDEN MONOMERİK FLAVAN-3-OL BİLEŞİKLERİNİN EKSTRAKSİYONUNUN OPTİMİZASYONU VE KÜTLE TRANSFER PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Göksel TOSUN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berrin BOZAN
2009, 102 sayfa

Bu çalışmada, üzüm çekirdeğinde (*Vitis vinifera* L.) bulunan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu üzerine sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı/katı oranının etkisi incelenmiş ve cevap yüzey yöntemi kullanılarak ekstraksiyon şartlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Fick'in ikinci yasasının analitik çözümünden yararlanılarak, çekirdek içinde fenolik bileşiklerin etkin difüzyon katsayıları (D_e) ve kütle transfer katsayıları (K_L) hesaplanmıştır.

En yüksek verim 0,220 mm parçacık boyutu, 42,5 °C ve sıvı-katı oranı 15 ile yapılan çalışmada toplam ekstre için % 15,5, toplam fenolik bileşen için % 4,80 ve toplam polimerik prosiyanidin için % 2,60 olarak bulunmuştur. Etkin difüzyon katsayısı, D_e , $0,67 \times 10^{-11} - 6,22 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ arasında, kütle transfer katsayısı, K_L , $0,89 \times 10^{-5} - 3,62 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Katı-sıvı ekstraksiyonu, kütle transferi, üzüm çekirdeği, fenolik bileşen, difüzyon katsayısı, kütle transfer katsayısı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OPTIMIZATION and STUDY on MASS TRANSFER PARAMETERS of EXTRACTION of FLAVAN-3-OL COMPOUNDS FROM GRAPE SEED

Göksel TOSUN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Berrin BOZAN
2009, 102 pages

In this study, effects of temperature, particle size and liquid-solid ratio on extraction of phenolic compounds in grape seed (*Vitis vinifera* L.) were investigated and extraction conditions were optimized using response surface methodology (RSM). Effective diffusion coefficient (D_e) of phenolic compounds in seed and mass transfer coefficient (K_L) were calculated from analytical solution of Fick's second law.

The highest yields were found as 15.5 % for total extract, 4.80 % for total phenolic compounds (TPC) and 2.60 % for total polymeric procyanidin (TPP) at extraction conditions of 0.220 mm, 42.5 °C and liquid-solid ratio 15. While effective diffusion coefficients, D_e , were range from 0.67×10^{-11} to 6.22×10^{-11} $m^2 s^{-1}$, mass transfer coefficients, K_L , were between 0.89×10^{-5} and 3.62×10^{-5} ms^{-1} .

Keywords: Solid-liquid extraction, mass transfer, grape seed, phenolic compounds, diffusion coefficient, mass transfer coefficient

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren, laboratuvar imkânlarını sağlayan ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Berrin BOZAN'a,

Çalışmalarımın her aşamasında desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Serkan OBAN, Derya ÖZCAN ve Çiğdem ALTINAY'a,

Tez yazım sırasında desteğini esirgemeyen Elif DEMIRKAYA'ya

Hayatımda, destekleriyle beni daima yüreklendiren sevgili aileme içten teşekkürlerimi sunarım.

Göksel TOSUN

Temmuz, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. FENOLİK BİLEŞİKLER.....	3
2.1. Flavanoller	4
2.2. Proantosiyandinler (Kondense tanenler).....	6
2.3. Üzüm ve üzüm çekirdeğinde bulunan fenolik bileşikler	7
3. BİTKİSEL MATERYALLERİN KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU	
ve KATI-SIVI EKSTRAKSİYONUNDA KÜTLE TRANSFERİ.....	10
3.1. Bitkisel Materyallerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
3.1.1. Bitkilerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonunu Etkileyen Parametreler	12
3.1.1.1. Çözücü.....	12
3.1.1.2. Parçacık Boyutu	14
3.1.1.3. Sıcaklık.....	14
3.1.1.4. Sıvı-Katı Oranı	15
3.1.1.5. Katı ve Çözücünün Temas Yöntemi	15
3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonunda Kütle Transferi.....	17
3.2.1. Etkin Difüzyon Katsayısının Hesaplanması	20
3.2.2. Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması.....	24

3.2.3. Ekstraksiyon ve Kütle Transferinde Kullanılan Boyutsuz Gruplar.....	25
3.2.4. Bitkilerden Fenolik Bileşiklerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar	27
4. OPTİMİZASYON VE CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ.....	29
4.1. Süreç Optimizasyonuna Cevap Yüzey Yöntemi Yaklaşımı	29
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Madde ve Cihazlar	34
5.2. Üzüm Çekirdeklerinin Hazırlanması	34
5.3. Üzüm Çekirdeklerinin Ekstraksiyonu	34
5.4. Toplam fenolik bileşen (TF) tayini	36
5.5. Toplam polimerik prosiyanidin (TPP) tayini	36
5.6. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile Deneysel Tasarımı	36
5.7. Etkin Difüzyon Katsayısı ve Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması	37
6. DENEYSEL BULGULAR	40
6.1. Üzüm Çekirdeğinin İçermiş Olduğu Toplam Fenolik Bileşen Miktarı.....	40
6.2. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre Verimi (TEV), TFB Verimi ve TPP Verimi Üzerine Etkisi	40
6.2.1. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre Verimi Üzerine Etkisi.....	40
6.2.2. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Fenolik Bileşen Verimi Üzerine Etkisi	47
6.2.3. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Polimerik Prosiyanidin Verimi Üzerine Etkisi	53
6.3. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre, TFB ve TPP Kütle Transfer Parametreleri Üzerine Etkisi	59

6.3.1. Toplam Ekstre için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları.....	59
6.3.2. TFB için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları.....	64
6.3.3. TPP için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları	70
6.4. Toplam Ekstre, TFB ve TPP için Aktivasyon Enerji Sonuçları	75
6.5. Ekstraksiyon Parametrelerinin Toplam Ekstre, TFB ve TPP Boyutsuz Grupları Üzerine Etkisi	76
7. SONUÇ TARTIŞMA	78
KAYNAKLAR	83
EK 1. Eşitlik 3.16 için q1 ve q2 Değerleri	87
EK 2. Reynold Sayısı ve Güç Sayısı Arasındaki Korelasyon Grafiği.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Temel flavonoit iskeletinin kimyasal yapısı	4
2.2. Kateşin'in kimyasal yapısı	5
2.3. Dimerik proantosiyandinlerin kimyasal yapıları.....	7
3.1. Bitkisel materyallerin katı-sıvı ekstraksiyonunun temel basamakları.	11
3.2. Bitkisel maddelerin katı-sıvı ekstraksiyonunu etkileyen faktörler.....	13
3.3. Tank ve karıştırıcının boyutları	16
3.4. Gözenekli parçacıklarda difüzyon.....	20
5.1. Deneysel çalışmanın akım şeması.....	33
5.2. Karıştırmalı kap ve karıştırıcı boyutları	35
5.3. Denge konsantrasyonlarının tespit edildiği ekstraksiyon zamanı- ekstre konsantrasyonu grafiğine bir örnek	38
5.4. Örnek zaman-lnY grafiği	39
6.1 Ekstraksiyon veriminin sıcaklıkla değişimi	42
6.2. Ekstraksiyon veriminin parçacık boyutuyla değişimi	42
6.3. Ekstraksiyon veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi.....	43
6.4. Toplam ekstre verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler arasındaki doğrusal ilişki	45
6.5. TEV için yüzey grafikleri.....	46
6.6. Toplam fenolik bileşen veriminin sıcaklıkla değişimi	48
6.7. Toplam fenolik bileşen veriminin parçacık boyutuyla değişimi.....	49
6.8. Toplam fenolik bileşen veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi	49
6.9. TFB verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler arasındaki doğrusal ilişki	51
6.10. TFB verimi için yüzey grafikleri.....	52
6.11. TPP veriminin sıcaklıkla değişimi	53
6.12. TPP veriminin parçacık boyutuyla değişimi	54
6.13. TPP veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi	55
6.14. TPP verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler	

arasındaki doğrusal ilişki	57
6.15. TFB verimi için yüzey grafikleri.....	58
6.16. Fick sayısının sıcaklıkla değişimi	60
6.17. Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi	61
6.18. Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi.....	61
6.19. Deneysel ve model verileri için örnek grafik	62
6.20. Deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik.....	62
6.20. TFB için Fick sayısının sıcaklıkla değişimi	66
6.21. TFB için Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi.....	66
6.22. TFB için Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi	67
6.23. Deneysel ve model TFB verimleri karşılaştırması için örnek grafik	67
6.24. TFB deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik.....	68
6.25. TPP için Fick sayısının sıcaklıkla değişimi	71
6.26. TPP için Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi	72
6.27. TPP için Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi.....	72
6.28. Deneysel ve model TPP verimleri karşılaştırması için örnek grafik.....	73
6.29. TPP deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik.....	73
6.30. Aktivasyon enerji hesabi için örnek grafik (TE için).....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Kateşin ve türevleri	5
2.2. Proantosiyanidinlerin yaygın bazı monomerleri	6
2.3. Üzüm (<i>vitis vinifera</i>) meyvesinde tanımlanmış başlıca fenolik bileşikler	8
5.1. Ekstraksiyon çalışmasında incelenen parametreler ve seviyeleri	37
5.2. Ekstraksiyon çalışmasında bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu	37
6.1. Üzüm çekirdeği fenolik bileşen miktarı	40
6.2. Toplam ekstre verimi sonuçları	41
6.3. Toplam ekstre verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi	44
6.4. Toplam ekstre verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları	44
6.5. Deneysel ve modelden elde edilen toplam ekstre verimleri	45
6.6. Toplam fenolik bileşen sonuçları	48
6.7. TFB verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi	50
6.8. TFB verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları	50
6.9. Deneysel ve modelden elde edilen TFB verimleri	51
6.10. Toplam polimerik prosiyanidin sonuçları	54
6.11. TPP verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi	56
6.12. TPP verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları	56
6.13. Deneysel ve modelden elde edilen TPP verimleri	57
6.14. TEV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları	59
6.15. Toplam ekstre verimi için deneysel ve D_e kullanılarak hesaplanan verimlerin karşılaştırılması	63

6.16. TFBV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları.....	65
6.17. TFBV için deneysel ve D_e kullanılarak hesaplanan verimlerin karşılaştırılması.....	69
6.18. TPPV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları	70
6.19. Toplam polimerik prosiyanidin verimi için deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması	74
6.20. TE, TFB ve TPP aktivasyon enerjieri (kj/mol)	75
6.21. Toplam ekstre, TFB ve TPP için dağılım katsayısı, Sherwood ve Biot sayıları ve üssel ilişki sonuçları	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

B	: Karıştırıcının tankın dibinden yüksekliği, m
C	: Konsantrasyon, kg m^{-3}
C_e	: İstenilen bileşenin çözücü içindeki konsantrasyonu
C_i	: Sınır tabakasındaki akışkan konsantrasyonu, kmol m^{-3}
C_k	: İstenilen bileşenin kuru matriks içindeki konsantrasyonu
C_L	: Yıgın akışkan konsantrasyonu, kmol m^{-3}
CYY	: Cevap yüzey yöntemi
D	: Difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_a	: Karıştırıcının çapı, m
D_e	: Katı içindeki etkin difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_t	: Tank çapı, m
D_o	: Arrhenius eşitliği sabiti
E	: Aktivasyon enerjisi, j mol^{-1}
H	: Sıvı seviyesi, m
J	: Akı, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	: Denge sabiti
K_L	: Kütle transfer katsayısı, ms^{-1}
L	: Karıştırıcı kanadının uzunluğu, m
M	: A bileşeninin moleküler ağırlığı
m	: Dağılım katsayısı
N	: Karıştırıcının hızı, rpm
N_A	: Akı
P	: Karıştırıcının gücü, W
P/M	: toplam kütle birimi başına karıştırıcının gücü, W kg^{-1}
R	: Gaz sabiti, $\text{j mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	: Karakteristik uzunluk(küre için yarı çap), m
S	: Spesifik gözenek yüzey alanı, $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
T	: Sıcaklık, °C (K)
TE	: Toplam ekstre
TEV	: Toplam ekstre verimi

TFB	: Toplam fenolik bileşen
TFBV	: Toplam fenolik bileşen verimi
TPP	: Toplam polimerik prosiyanidin
TPPV	: Toplam polimerik prosiyanidin verimi
t	: Zaman, s
V_g	: Sıvının toplam hacmi, L
v_s	: Akışkan hızı, $m s^{-1}$
W	: Karıştırıcı kanadının yüksekliği, m
x_k	: Denge de istenilen maddenin katıdaki ağırlık fraksiyonu
y	: t anında ekstre edilen madenin çözeltideki ağırlık fraksiyonu
y_e	: dengede ekstre edilen maddenin çözeltideki ağırlık fraksiyonu
y_0	: t=0 anındaki çözeltideki ağırlık fraksiyonu
ε	: Gözeneklilik
g	: Yerçekimi ivmesi, $m s^{-2}$
ρ	: Yoğunluk, $kg m^{-3}$
ρ_p	: Parçacık yoğunluğu, $kg m^{-3}$
θ	: Parçacık çapı, m
μ	: Dinamik viskozite, $kg m^{-1} s^{-1}$
γ	: Bükümlülük faktörü
λ	: Etkin hacim oranı
ν	: Kinematik viskozite, $m^2 s^{-1}$
Bi	: Biot sayısı
N_{Fr}	: Froude sayısı
N_p	: Güç sayısı
N_{Re}	: Reynold sayısı
N_{Sc}	: Schimit sayısı
N_{Sh}	: Sherwood sayısı

1.GİRİŞ

Son yıllarda meyveler, sebzeler, tahıllar, şifalı bitkiler gibi doğal kaynaklardan özellikle polifenoller gibi aktif bileşenlerin araştırılmasına ilgi oldukça yoğundur. Fenolik bileşikler bitkisel gıdalarda ve içeceklerde bulunan biyoaktif bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin sahip oldukları potansiyel antioksidan aktiviteleri ile insan sağlığını etkileyen koroner kalp hastalıkları, bazı kanser çeşitlerine karşı koruyucu etki göstermeleri nedeniyle dikkat çekmiştir (Kojic, 2007; Nehirel ve ark., 1999).

Polifenoller bitki aleminde geniş yer kaplamaktadır ve bitkilerde en çok bulunan ikincil metabolizma ürünleridir. Bu fenolik maddeler fenolik asitler, antosiyaninler, basit flavonoidler ve kompleks flavonoidler gibi bir çok sınıfı içerir. Polifenoller karbonhidrat ve meyve asitlerinden sonra üzümde ve şarapta en çok bulunan üçüncü bileşiklerdir. Sinamik asit, kafeik asit, klorojenik asit, kumarik asit üzümde en çok bulunan fenolik asitlerdir. Kateşin, epikateşin ve bunların polimer ve ester formları gibi renksiz flavon-3-ol ler üzümde en yaygın bulunan flavonoidlerdir. Siyah üzümün polifenollerinin %65'i çekirdeğinde, %22'si sapında, %12'si kabuğunda ve %1'i ise meyve özünde bulunmaktadır (Kağa, 2007; Nawaz, 2005).

Modern katı-sıvı ekstraksiyonunun temeli kesikli ekstraksiyon yöntemine dayanır. Bu yöntem, katı maddenin içinde bulundurduğu ekstre edilecek bileşen için uygun çözünürlükte ve katı matris için minimum çözünürlükte bir çözücü ile temasından ibarettir. Bu teknik, çözücünün kolaylıkla gözeneklere difüzlendiği ve aktif bileşeni ekstre edebildiği gözenekli matrislerde iyi sonuç vermektedir. Bazen mekanik karıştırma veya ısıtma, ekstraksiyon sürecini hızlandırmak için uygulanmaktadır. Mühendislik bakış açısıyla bitkisel hammaddenin katı-sıvı ekstraksiyonu çok bileşenli, çok fazlı ve yatışkın olmayan bir kütle transfer olayıdır. Birden çok kimyasal çeşidin katıdan sıvıya transferini içerir. (Majors, 2007; Yavuz, 2006; Tzia ve Liadakis, 2003; Cacace, 2002).

Kütle transferi bilimin ve mühendisliğin birçok alanında önemli bir yer kaplamaktadır. Kütle transferi iki nokta arasındaki konsantrasyon farkından dolayı bir bileşenin ya da maddenin aynı faz içinde veya bir fazdan diğer bir faza

geçmesi ile olur. Bitkisel materyallerin ekstaksiyonunda hız belirleyici basamak, genellikle katı içinde çözünen maddenin çözücüye difüze olmasıdır. Endüstriyel ekstaksiyon süreçlerinin tasarımında prosesi tanımlayan ve sistemin kütle transfer parametrelerinin belirlenmesi için bir modele ihtiyaç vardır. Literatürde farklı koşullarda ara yüzey kütle transferini tanımlamak için birçok model bulunmaktadır. Sunulan çoğu örnek, film modeline ve penetrasyon modeline dayanmaktadır (Geankoplis, 2003; Mentel ve Rodriguez, 2002; Franco ve ark., 2007).

Mühendislikte deney, yeni ürün tasarlamakta, üretim sürecinin geliştirilmesinde ve sürecin iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Çoğu durumda amaç, dış kaynaklı değişkenlerden en az ölçüde etkilenen, sağlam bir süreç geliştirmektir (Montgomery, 2000).

Bu çalışmada, üzüm çekirdeğinin (*Vitis vinifera* L.) içermiş olduğu fenolik bileşiklerinin karıştırmalı kesikli ekstraktörde ekstaksiyonu yapılmıştır. Sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı-katı oranının ekstaksiyon, toplam fenolik madde (fenolik asit, monomerik ve polimerik flavan-3-ol) ve toplam polifenol (flavan-3-ol polimerleri) verimleri üzerindeki etkisi ve ekstaksiyon kinetiği incelenmiş, cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Fick'in ikinci yasasının analitik çözümü kullanılarak üzüm çekirdeğinin katı-sıvı ekstaksiyonundaki etkin difüzyon ve karıştırmalı tank içindeki kütle transfer katsayıları bulunmuştur.

2. FENOLİK BİLEŞİKLER

Fenolik bileşikler, bitkilerin ikincil metabolizma ürünlerinin önemli bir kısmını oluşturan ve çok sayıda değişik bileşeni içeren bir grubu temsil eder. Bu bileşikler bitkilerde oluşabilecek hasarlara karşı savunma mekanizmasının bir yanıtı olarak üretilirler. Benzen halkası içeren organik maddeler genel olarak “fenolik bileşikler” olarak bilinmektedir. Fenol adıyla bilinen hidroksibenzen bir başka deyişle bir adet hidroksil grubu içeren benzen, fenolik bileşiklerin en basit şeklidir. Diğer tüm fenolik bileşikler hidroksibenzenden türemiştir. Kimyasal yapılarında bulunan hidroksil iyonu ve pozisyonu ile polimerleşme derecesine göre basit fenolik asitlerden, flavonoidlere, kompleks prosiyanidinlere kadar çok sayıda grubu içermektedir (Nehirel ve ark., 1999).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bitkilerde yaygın olarak bulunan fenolik bileşikleri içeren gıdaların tüketilmesiyle sağlık üzerine olumlu etkileri olduğu gözlenmiş ve bu bileşikler üzerine yapılan bilimsel çalışmalar hız kazanmıştır. Bu bileşiklerin en önemli özelliklerinden biri antioksidan etkiye sahip olmalarıdır. Antioksidan etki, fenol halkasına bağlı hidroksil iyonu sayısı arttıkça artmakta, aynı bileşik içinde bağlı bulunduğu konuma göre, meta, -orto-, para sırası ile yükselmektedir (Borazan, 2007).

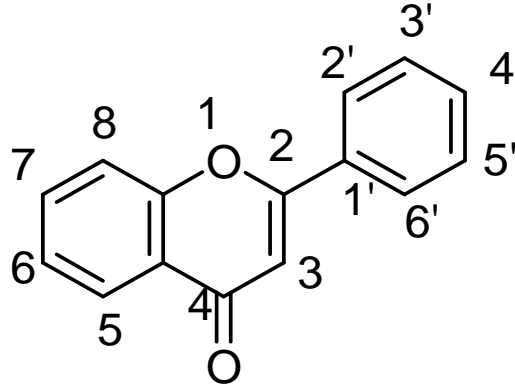
Bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan fenolik asitler genellikle glikozitlerin ya da organik asitlerin esterleri halinde proteinlere veya hücre duvarı polimerlerine bağlı olarak bulunurlar. Sadece küçük bir grubu doğada serbest halde bulunmaktadır. Bu tip bileşiklerin gıdalarda bulunması besinlerin stabilitesini, rengini, kokusunu, besin değerini ve kalitesini etkilemektedir. Fenolik asitler temel olarak, hidroksibenzoik asit ve hidroksisinnamik asit türevlerinden oluşmaktadır. Fenolik bileşiklerin en önemli gruplarından biri de flavonoidlerdir. Flavonoidler çoğunlukla meyvelerde, sebzelerde ve tahıllarda bulunan bitki polifenolleridir. Bunlar çiçeklerin, meyvelerin ve bazen de yaprakların renklerinden sorumludur (Hurst, 2002).

Flavonoid kelimesi Latince sarı anlamında olan flavus kelimesinden gelir ve başlangıçta sadece sarı renkli flavon çekirdekli bileşen gruplarını içerir. Bugün bu terim, rensiz (flavan-3-ol), az renkli (flavanon) ve bitkilerde yaygın bulunan

kırmızı ve mavi antosiyaninler gibi bileşenleri içeren daha geniş kapsamda kullanılır (Söylemezoğlu, 2003).

Flavonoidlerin en önemli özelliklerinden biri bitkileri renklendirmesidir. Kırmızı/mavimsi renk, antosiyaninlerden kaynaklanırken, flavonoidler bitkiye beyaz ve sarı renk verirler. Diğer fonksiyonları ise bitkileri güneşin UV radyasyonundan, parazit saldırılarından koruması, bazı enzim reaksiyonlarını düzenlemesi ve koku gibi özellikleri sağlamasıdır (Söylemezoğlu, 2003).

Flavonoidler doğal olarak elde edilen, flavan çekirdeğinde $C_6-C_3-C_6$ konfigürasyonuna bağlı bir grup bitki bileşenidir (Şekil 2.1). Flavan yapısı üç fenolik halkadan oluşur. A, B ve C çeşitli bağlı gruplar halkadaki pozisyonlarına göre numaralandırılırlar. Flavonoidlerin baskın grupları meyvelerde bulunan antosiyanidinler, flavonoller, flavan-3-ol'ler (kateşin ve türevleri) ve flavan-3,4-dioller (prosiyanidinler) dir. Çoğu antosiyanidinler ve flavonoller bitkilerde glikozitler halinde bulunur. Glikozitler flavonoid biriminden (aglikon) ve bir veya iki monosakkaritten oluşurlar. Antosiyanidinler için en yaygın bağlı gruplar flavan yapısının 3 ve 5 pozisyonunda bulunurlar ve 3 pozisyonu flavonoller içindir (Söylemezoğlu, 2003).

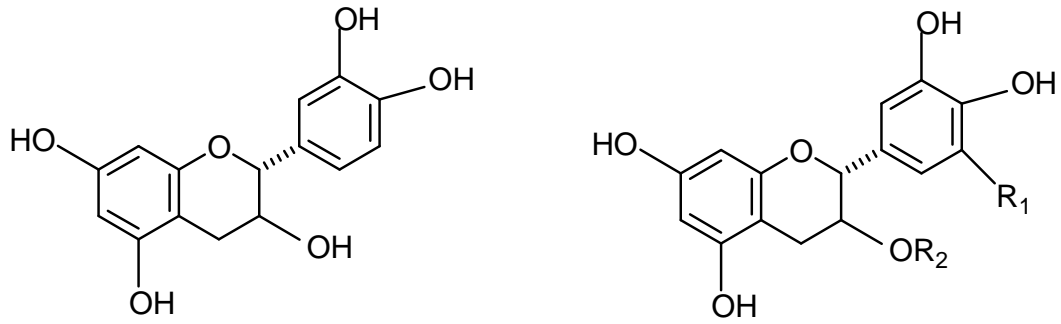


Şekil 2.1. Temel flavonoid iskeletinin kimyasal yapısı

2.1. Flavanoller

Flavanoller 3 pozisyonunda bir hidroksil grup ile flavan-3-ol veya kateşin olarak da tanımlanır. Flavan-3-ol'ler proantosiyanidinlerin monomerik birimleridir. Bu bileşenler asimetrik iki karbon atomuna sahiptir (C_2 ve C_3), her

flavan- 3-ol molekülünde dört izomer bulunur. Flavan-3-oller çoğunlukla üzüm ve taneli meyvelerde oluşur ve (+)- kateşin, (-)-epikateşin ayrıca gallokateşin ve epigallokateşin olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1). Flavan-3,4-dioller üç asimetrik karbon atomuna ve sekiz izomere sahiptir. Daha yaygın olan Monomerik flavan-3,4-dioller lökoantosiyeninler olarak da adlandırılır, çünkü asidik ortamda ısıtıldıktan sonra antosiyanine dönüşürler. Flavan-3-oller kolayca oligomerik prosiyanidinlere (OPCs) (veya proantosiyanidin) ve polimerik bileşenlere kondense olurlar. Dimerik prosiyanidinler B serisi trimerik prosiyanidinler C serisi prosiyanidinler olarak da tanımlanır. Kondense tanenler 7–16 arası polimerizasyon derecesine sahip olabilirler (Söylemezoğlu, 2003).



Şekil 2.2. Kateşin'in kimyasal yapısı

Çizelge 2.1. Kateşin ve türevleri

Kateşin	R ₁	R ₂
(-)-Epikateşin (EC)	H	H
(-)-Epigallokateşin (EGC)	OH	H
(-)-Epikateşin-3-gallat (ECG)	H	Gall
(-)-Epigallokateşin-3-gallat (ECG)	OH	Gall

2.2. Proantosiyanidinler (Kondense tanenler)

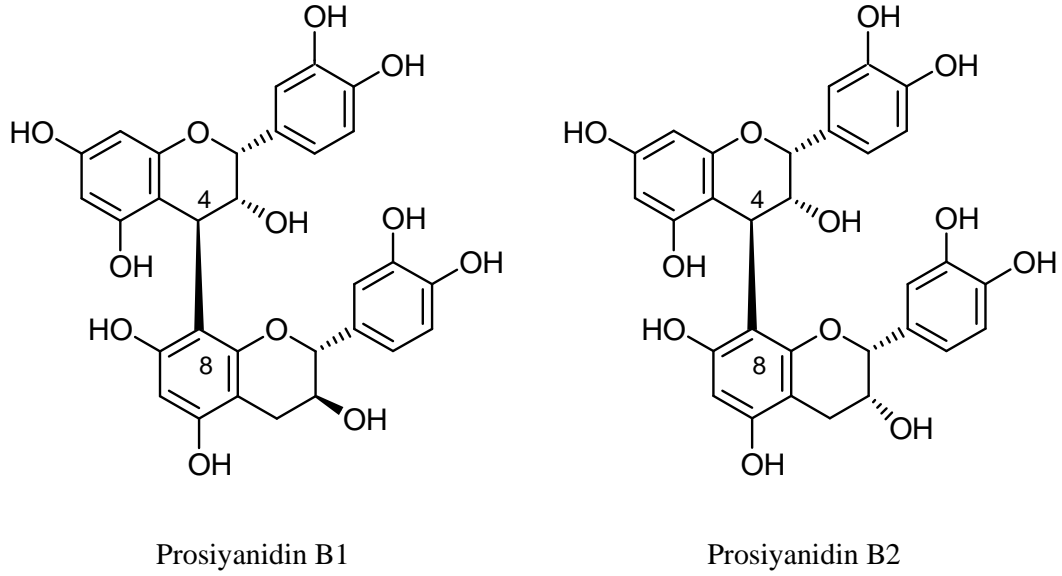
Bitki tanenleri fenolik metabolitlerin en önemli gruplarından biridir. Kondense tanenler (Proantosiyanidinler=prosiyanidnler) karbon-karbon bağlarıyla bağlı polihidroksi flavan-3-ol oligomer ve polimer gruplarını içerir. Karbonhidratlar ve proteinler ile güçlü kompleks oluşturma yeteneğine sahip bu yapıların molekül ağırlıkları yüksektir. Bitkilerde tanenler iki büyük gruptan oluşmaktadır; hidrolizlenebilir ve kondense tanenler (Shaidi, 1995; Harborne, 1989).

Proantosiyanidinler meyve ve sebzelerde renk ve tat üzerine etkilidirler. Proantosiyanidinlerin zincir uzunluğu kısa ve renksizdirler. Zincir uzunluğu arttıkça sarıdan kahverengiye doğru değişen bir renk alırlar. Meyvelerdeki acı ve buruk tat, prosiyanidinlerin molekül ağırlığına göre değişmektedir. Yaygın bazı monomerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Proantosiyanidinlerin yaygın bazı monomerleri

İsim	İlişkili Proantosiyanidin
Afzeleşin	Propelargonidin
Epiafzeleşin	Propelargonidin
Kateşin	Prosiyanidin
Epikateşin	Prosiyanidin
Gallokateşin	Prodelfinidin
Epigallokateşin	Prodelfinidin

En basit proantosiyanidinler dimeriktir ve en yaygın dördü 4→8 bağlı dimerleri olan epikateşin-(4β→8)-kateşin (prosiyanidin B1), epikateşin-(4β→8)-epikateşin (prosiyanidin B2) (Şekil 2.3), kateşin-(4α→8)-kateşin (prosiyanidin B3), kateşin-(4α→8)-epikateşin (prosiyanidin B4) dir (Harborne, 1989).



Şekil 2.3. Dimerik proantosiyandinlerin kimyasal yapıları

2.3. Üzüm ve üzüm çekirdeğinde bulunan fenolik bileşikler

Bağcılık ve üzümçülük en eski tarım faaliyetlerinin başındadır. Çeşitli şekillerde kullanım yeri bulan kültür üzümü, binlerce yıl süren doğal ve daha sonraları planlı bir seleksiyonla, yabani asmadan meydana gelmiştir (Taşkaya, 2003). Siyah üzüm Botanik terminolojide *Vitis vinifera* olarak adlandırılmıştır. Ayrıca yıllık odunsu üzüm asması olarak da tanımlanır ve Asya'ya özgüdür. Daha sonraları, Avrupa ve diğer ülkelerde tanınmış ve kültürel yapı içerisine girmiştir (Kağa, 2007).

Siyah üzümün özellikle meyveleri kullanılarak yapılan ilaçlar, geleneksel tıpta yüzyıllarca kullanılmıştır. Eski çağlarda; üzüm çekirdeğinden yapılan yağın; laksatif, antiasit, safra üretimini artırıcı özellikleri bilinmekle birlikte yanık ve ağrısız ülserlere karşı da yararlı olduğu belirlenmiştir (Kağa, 2007).

Birçok çalışmada üzümün büyük miktarda fenolik bileşik içerdiğine dikkat çekilmiştir. Bu bileşiklerin birçoğunun kolesterolü düşürdüğü, koroner kalp hastalıklarını azalttığı gözlenmiştir (Weinsetel, 2006).

Ayrıca astım, kan hastalıkları, göz hastalıkları, ateş, sarılık ve boğaz ağrısında ilaç olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Lübnan'da yaşayan insanlar üzümü; ateş, sinirlilik, karaciğer hastalıkları ile çiçek hastalığında ve tüberküloz tedavisinde kullanmışlardır. Ayrıca siyah üzümün yapıldığı kırmızı şarap değişik

ağrılarda analjezik olarak kullanılmıştır. Siyah üzümün farmakolojik etkileri İngiliz ve Amerika farmakopelerinde tanımlanmış ve içerisinde bulunan proantosiyandinlerin vasküler bozuklukların tedavisinde etkinliklerinin olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Üzüm çekirdeği içindeki biyoaktif antioksidan proantosiyandinleri içeren özel farmosötik ürünler, başta Fransa olmak üzere, Avrupa'da, venöz-lenfatik yetmezlik ve periferik kapiller permeabilite artışı gibi mikrosirkülasyon bozukluklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Üzüm çekirdeği antimikrobiyal etkisi nedeniyle gıda bozulmalarına karşı da kullanılmaktadır (Kağa, 2007; Weinssetel, 2006).

Üzüm, sahip olduğu zengin fenolik bileşiklerinden ve antioksidan aktivitesinden dolayı nütrasötik ürün pazarında önemli bir yere sahiptir. Üzümün antioksidan aktivitesi, fenolik bileşiklerin konsantrasyonu ve kompozisyonu (antosiyanın, flavonoller, flavan-3-ol'ler gibi) ile değişmektedir. Üzümlerde fenolik bileşiklerin miktarları, çeşitli genetik, çevresel ve kültürel faktörlere bağlıdır. Üzümün fenolik kompozisyonu, fenolik bileşiklerin glikozidaz ile glikozitlerin hidrolizi, fenol oksidaz ile fenollerin oksitlenmesi ve serbest fenollerin polimerleşmesi gibi kimyasal ve enzimatik değişikliklerin gerçekleştiği, olgunlaşmanın farklı aşamalarına göre değişebilmektedir (Doshi ve ark., 2006).

Siyah üzümün polifenollerinin %65'i çekirdeğinde, %22'si sapında, %12'si kabuğunda ve %1'i ise meyve özünde bulunmaktadır (Kağa, 2007).

Üzüm çekirdeği özellikle tanenler açısından zengindir. Üzüm çekirdeği %90 proantosiyandin içeriği ile çeşitli yiyecek ve içeceklerde kullanılmaktadır (Weinssetel, 2006).

Siyah üzümde bol bulunan başlıca fenolik bileşikler, fenolik asit, flavonoidler, antiosiyainler, proantosiyainlerdir (Kağa, 2007). Üzümde tanımlanmış fenolik bileşikler Çizelge 2.3. de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Üzüm (*vitis vinifera*) meyvesinde tanımlanmış başlıca fenolik bileşikler (Shahidi, 2003).

Fenolik Asitler	p-hidroksibenzoik; o-hidroksibenzoik; salisilik; gallik; sinamik; p-kumarolartarik; kafeoltartarik; ferulolartarik; p-kumarol glukoz; ferulolglukoz; koutarik asitin glukoz esteri
Antosiyaninler	Siyanidin 3-glukozit; Siyanidin 3-asetilglukozit; Siyanidin -3-p-kumaril-glukozit; peonidin 3-glukozit; peonidin 3-asetilglukozit; peonidin 3-p-kumarilglukozit; peonidin 3-kafeilglukozit; delfinidin 3-glukozit; delfinidin -asetilglukozit; delfinidin 3-p-kumarilglukozit; petunidin 3-glukozit; petunidin 3-p kumarilglukozit; malvidin 3-glukozit; malvidin 3-asetilglukozit; malvidin 3-p-kumarilglukozit; malvidin 3-kafeilglukozit; malvidin 3-glukozit; malvidin 3-asetilglukozit; malvidin 3-p-kumarilglukozit; malvidin 3-kafeilglukozit
Flavonoller	Kamferol 3-glukozit; kersetin 3-glukozit
Flavan-3-oller ve prosiyanidinler (kondense tanenler)	(+) kateşin; (-) epikateşin; (+) epigallokateşin; epikateşin-3-O-gallat; prosiyanidin B1, B2, B3, B4, C1, C2, kondense tannenlerin polimerik formları
Flavanoller	Dihidrokersetin 3-rhamnosit; dihidrokaempferol 3-rhamnosit

3. BİTKİSEL MATERYALLERİN KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU ve KATI-SIVI EKSTRAKSİYONUNDA KÜTLE TRANSFERİ

3.1. Bitkisel Materyallerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Katı-sıvı ekstraksiyonu çözünen maddenin, katıdan, onu çevreleyen, sıvı çözücüye transferine dayanmaktadır. Bu, çoğu endüstriyel sürecin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bitkilerden ekstraksiyon, parfüm sektöründe, gıda ve beslenme alanında yaygındır. Bu yolla bazı ekstreler, yenebilir veya endüstriyel yağlar, oleorezinler, pigmentler ve doğal farmasötikler elde edilmektedir (Poirot, 2006).

Modern katı-sıvı ekstraksiyonunun temeli kesikli ekstraksiyon yöntemine dayanır. Bu yöntem, katı maddenin içinde bulundurduğu ekstre edilecek bileşen için uygun çözünürlükte ve katı matris için minimum çözünürlükte bir çözücü ile temasından ibarettir. Bu teknik, çözücünün kolaylıkla gözeneklere difüzlendiği ve aktif bileşeni ekstre edebildiği gözenekli matrislerde iyi sonuç vermektedir. Bazen mekanik karıştırma veya ısıtma, ekstraksiyon sürecini hızlandırmak için uygulanmaktadır. Ekstraksiyon için çözücü olarak genellikle su, etanol, etanol-su karışımları, hekzan ve karbondioksit kullanılır fakat eğilim, doğal kimyasalların kullanımına doğru gitmektedir. (Majors, 2007; Yavuz, 2006).

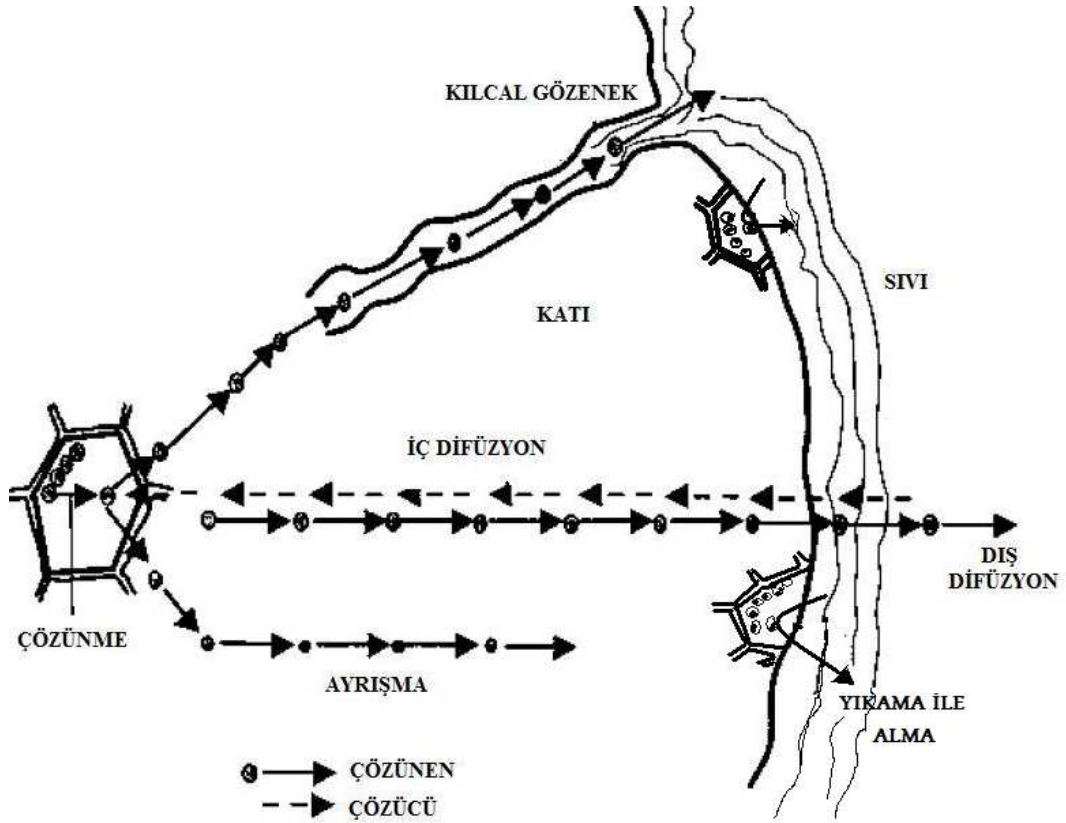
Mühendislik bakış açısıyla bitkisel hammaddenin katı-sıvı ekstraksiyonu çok bileşenli, çok fazlı ve yatışkın olmayan bir kütle transfer olayıdır. Birden çok bileşenin katıdan sıvıya transferini içerir (Tzia ve Liadakis, 2003).

Bitkisel hammadde, her birinin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı bir çok bileşik içerir. Bu bileşikler bitkisel hammadde ekstraksiyon sürecini zorlaştıran ve kompleksleştiren bitki hücrelerinde bulunur. Katı sıvı ekstraksiyon prosesini tam anlamıyla açıklayan uygun bir matematiksel model şimdiye kadar bulunamamıştır. Ancak etken maddenin ekstraksiyon hızı difüzyon hızı tarafından kontrol edilir. Bundan dolayı bitki ekstraksiyon prosesi modeli etken bileşiklerin difüzyon prosesine odaklanır (Hou ve Zheng, 2000).

Katı-sıvı ekstraksiyon süresince katı içindeki ekstre konsantrasyonu yatışkın olmayan şartlardan dolayı değişiklik gösterir. Şekil 3.1'de katı parçacık

içindeki ekstre edilecek bileşen ile çözücü arasındaki etkileşim süresince meydana gelen basamaklar şematik olarak gösterilmektedir. Bu basamaklar;

- 1- Çözücünün katı matrise girişi
- 2- Ekstre edilecek bileşiklerin çözücüde çözünmesi (Ekstre)
- 3- Ekstrenin katı matris dışına taşınımı
- 4- Ekstrenin katı matrisin dış yüzeyinden çözeltiye taşınımı
- 5- Ekstrenin çözelti içinde difüzyonu
- 6- Ekstre ve katıyı ayırma (Tzia ve Liadakis, 2003).



Şekil 3.1. Bitkisel materyallerin katı-sıvı ekstraksiyonunun temel basamakları (Tzia ve Liadakis, 2003).

Bitki matrisinin yüzeyinde bulunan ve öğütme sırasında parçalanmış hücrelere çözücü daha kolay nüfuz ederek etken maddelerin çözünmesi kolaylaşmaktadır.

3.1.1. Bitkilerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonunu Etkileyen Parametreler

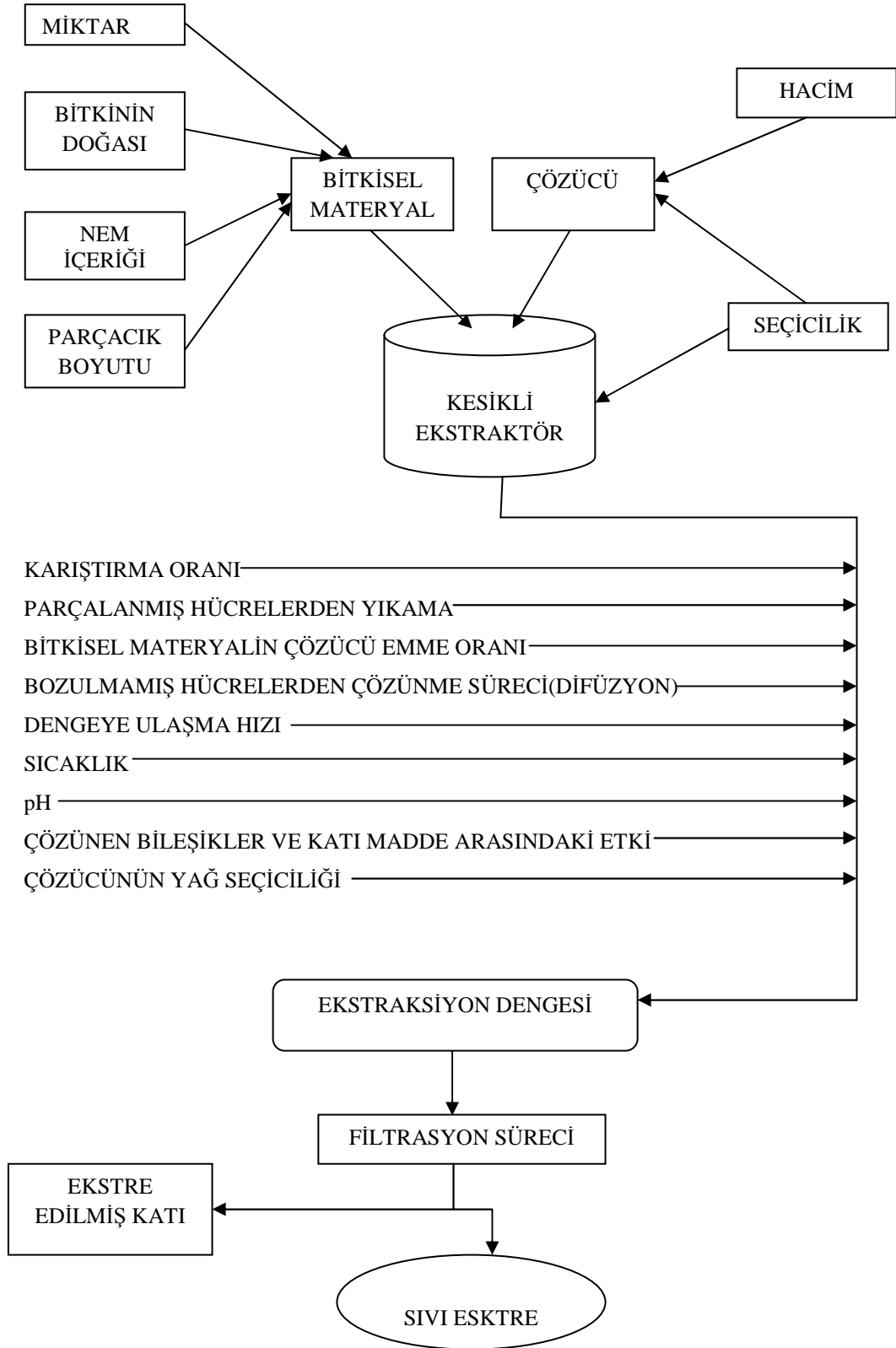
Bir maddenin taşınımının mekanizması tek bir faz içindeki ya da iki faz arasındaki konsantrasyon farkının sonucu olarak moleküler difüzyon ya da türbülent difüzyondan dolayı olabilir. Katı sıvı ekstraksiyonunda bitkisel hammaddeden aktif bileşenlerin kütle transferini ve ekstraksiyon hızını etkileyen en önemli parametreler; çözücü, parçacık boyutu, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve katı ve çözücünün temas yöntemidir (Cacace, 2002).

Ekstraksiyon dengesini etkileyen faktörler Şekil 3.2’de verilmektedir.

3.1.1.1. Çözücü

Süreçlerin büyük kısmında organik katıları çözmek için çözücüler kullanılır. Özellikle katı-sıvı ekstraksiyonu olmak üzere birçok süreçte uygun çözücünü seçimi esastır. İyi bir çözücü seçimi ürün kalitesinin iyileştirilmesine, daha basit ve daha sağlıklı üretim sürecine, sağlık, çevre ve güvenlik gereksinimlerinin gerçekleştirilmesi için gereken teknolojinin basitleştirilmesine yardımcı olur (Cacace, 2002).

Polaritelerinden dolayı farklı çözücüler istenilen bileşiklere karşı farklı seçicilik gösterirler. İstenilen bileşenin çözünürlük ve polaritesine bağlı olarak, uygun çözücünün seçimi geleneksel ekstraksiyon yöntemleriyle bitkilerden bileşenlerin ekstraksiyonunda optimum çalışma amaçlarının odağı olmuştur. Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu gibi yeni ekstraksiyon tekniklerinde daha çok ekstraksiyon şartlarına odaklanılmaktadır (Duan, 2005; List ve Schmidt, 1989).



Sekil 3.2. Bitkisel maddelerin katı-sıvı ekstraksiyonunu etkileyen faktörler (List ve Schmidt, 1989)

3.1.1.2. Parçacık Boyutu

Bitkilerden bileşenlerin ekstraksiyon süreci için boyut küçültme basamağı en önemli hazırlık basamaklarından biridir. Parçacık boyutu ekstraksiyon derecesini ve hızını etkiler. Kütle transferi parçacıkların ara yüzeyinde gerçekleştiği için ne kadar küçük parçacık olursa o kadar geniş yüzey alanı olur ve daha hızlı ekstraksiyon gerçekleşir. Küçük parçacık dağılımı çözücünün daha kolay geçişine izin verir (Cacace, 2002).

Bitkisel maddeler hücresel yapıya sahiptirler ve genellikle de bu maddelerden ekstraksiyon ile alınmak istenilen doğal bileşenler bu hücrelerin içinde bulunur. Eğer hücre duvarı çözücüye bağlı olarak bozulmadan kalırsa ekstraksiyon sürecinde çözücünün hücre içine ozmotik yolla girmesi gerekir. Bu yavaş olabilir fakat parçacık küçültmeye elverişsiz ve bazen de uygun boyut küçültülmesi istenilmeyen maddelerin hücrelerindeki bileşenler için gerçekleşir (Treybal, 1981).

3.1.1.3. Sıcaklık

Sıcaklık çoğu fizikokimyasal süreci etkileyen önemli bir değişkendir. Katı içindeki çözünen madde ile sıvı içindeki çözünmüş madde arasındaki denge sıcaklıktan etkilenir. Yüksek sıcaklıklarda sıvı içinde çözünen maddenin çözünürlüğü daha yüksektir ve böylece son ürünlerdeki konsantrasyon daha yüksek olur. Yüksek sıcaklıklarda çözücünün viskozitesi daha düşük ve difüzyon hızı daha yüksek olur bu da ekstraksiyon hızının artmasını sağlar (Cacace, 2002, Treybal, 1981).

Ekstraksiyon sürecinde yüksek sıcaklık kullanımı, çözücünün buharlaşmasından dolayı hacminin azalması veya konsantrasyonunun değişmesi gibi zorluklara neden olabilir. Daha da önemlisi, örneğin antosiyaninler gibi sıcaklığa duyarlı bileşenler yüksek sıcaklıklarda bozunabilir (Cacace, 2002).

3.1.1.4. Sıvı-Katı Oranı

Sıvı-katı oranı konsantrasyon eğilimini etkilediğinden dolayı ekstraksiyon hızını etkiler. Sıvı- katı oranı arttığı zaman konsantrasyon gradyenti artar ve bu yüzden katıdan sıvıya bileşiklerin difüzyon hızı artar. Yüksek sıvı-katı oranı ara yüzeydeki çözünen madde konsantrasyonunu düşür, itici kuvveti ve ekstraksiyon hızını artırır (Cacace, 2002).

3.1.1.5. Katı ve Çözücünün Temas Yöntemi

Çözücü ve katının temas yöntemi ekstraksiyon verimi ve hızını etkilemektedir. Laboratuar koşullarında kesikli ekstraksiyon için genellikle karıştırmalı tanklar kullanılır. Etkin bir ekstraksiyon için bu tankların ve karıştırıcıların tasarımı önemli rol oynamaktadır.

Tank içindeki akışkanın sirkülasyon hızı, düşünülmesi gereken temel etkidir. Bunun yanında, hareketli akımın türbülansı, katının etkin dağılım ve karışım süresini etkilemektedir. Sirkülasyon ve türbülans enerji tüketir ve ikisi de karıştırma hızıyla artar. Güç tüketimi ve sirkülasyon hızı karıştırıcının şekline ve boyutuna bağlıdır. Karıştırmalı tank tasarımında en önemli faktör karıştırıcı için gerekli güçtür. Bunu bulmak için karıştırıcının ve tankın boyutları ile karıştırıcının tanktan uzaklığına ve sıvı seviyesine bağlı ampirik korelasyonlar kullanılır. Şekil 3.3'te tank ve karıştırıcının boyutları verilmektedir. Doğrusal değişkenler her faktörün karıştırıcının ya da tankın çapına bölünmesiyle elde edilen boyutsuz şekil faktörlerini içerir. Akışkanın Newtonyen olduğu varsayılır ve boyutsuz faktörler göz önüne alınırsa güç Eşitlik 3.2'deki fonksiyon gibi gösterilebilir (Cacace, 2002; McCabe ve ark., 1993).

Boyutsuz şekil faktörleri;

$$S_1 = \frac{D_a}{D_t}, S_2 = \frac{B}{D_a}, S_3 = \frac{L}{D_a}, S_4 = \frac{W}{D_a}, S_5 = \frac{J}{D_t}, S_6 = \frac{H}{D_t} \quad (3.1)$$

$$N_p = \Psi(N_{Re}; N_{Fr}; S_1; S_2; \dots; S_n) \quad (3.2)$$

Bu fonksiyonda;

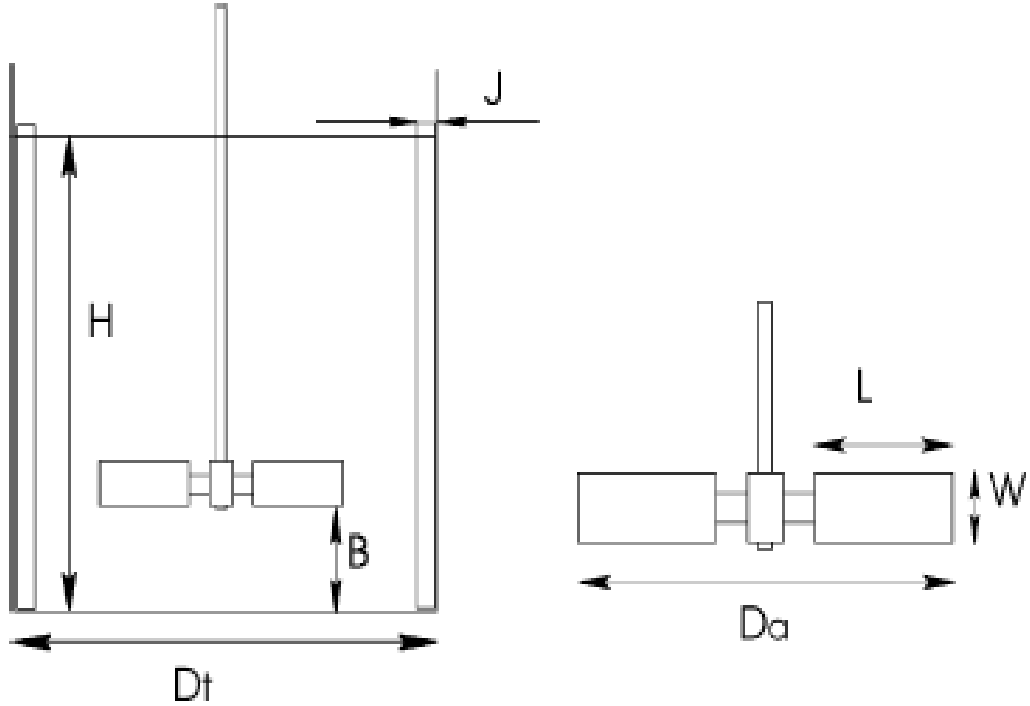
$$N_p: \text{ güç sayısı, } \frac{Pg}{N^3 D_a^2 \rho}$$

$$N_{Re}: \text{ Reynolds sayısı, } \frac{ND_a \rho}{\mu}$$

$$N_{Fr}: \text{ Froude sayısı, } \frac{ND_a}{g},$$

- P ; karıştırıcı gücü, W
N ; karıştırıcının hızı, rpm
D_a ; karıştırıcı çapı, m
g ; yerçekimi ivmesi, m s⁻²
ρ ; yoğunluk, kg m⁻³
μ ; dinamik viskozite, kg m⁻¹s⁻¹

Sıvı içinde katıların dağılımı ve hızlı başlangıç karışımı için karıştırıcının pervanesi tankın dibinden D_t/4 yükseklikte olduğu zaman karıştırma hızının 1150 ve 1750 rpm arasında ayarlanması gerekmektedir. Bunun yanı sıra karıştırma hızı türbülent rejimde (Re>10⁴) olacak şekilde ayarlanmalıdır (Perry, 1997).



Şekil 3.3. Tank ve karıştırıcının boyutları (McCabe ve ark., 1993)

3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonunda Kütle Transferi

Kütle transferi bilimin ve mühendisliğin birçok alanında önemli bir yer kaplamaktadır. Kütle transferi iki nokta arasındaki konsantrasyon farkından dolayı bir bileşenin ya da maddenin aynı faz içinde veya bir fazdan diğer bir faza geçmesi ile olur. Bilinen birçok doğal olay kütle transferi içerir. Su yüzeyi ile çevresindeki havanın konsantrasyon farkından dolayı ağzı açık kovada bulunan suyun buharlaşması, kahveye şeker atıldığında çözünmesi ve çevresindeki çözeltiliye difüzyonu, fermantasyon sürecinde çözünmüş oksijenin ve besin maddesinin mikroorganizmaya difüze olması, katalitik reaksiyonda reaktantın çevre ortamdan katalizör yüzeyine difüze olması, uranyum saflaştırma prosesinde çözeltilideki uranyum tuzunun organik çözücü tarafından ekstre edilmesi, distilasyonda sudan alkolün ayrılması ve baca gazından absorpsiyonla SO₂'nin uzaklaştırılması şeklinde örnekler verilebilir (Geankoplis, 2003).

Kütle transferi iki temel mekanizmayla oluşur;

- Termal hareketin sonucu olarak katı, sıvı ve gaz içinde birbirinden ayrı moleküllerin doğal ve gelişigüzel mikroskopik hareketi olan *moleküler difüzyon*.
- Gelişigüzel olarak *edi(türbülent) difüzyon*, makroskopik akışkan hareketi.

Her iki difüzyon karşılıklı yönlerde farklı türlerin hareketini içerir. Bu yönlerin birinde net akış olduğu zaman birbirinden ayrı türlerin kütle transferinin toplam hızı *yığın akış* ya da *konveksiyon* etkisi tarafından artırılır veya azaltılır. Bu da kütle transferinin üçüncü mekanizması olarak düşünülür (Seader, 2005).

Moleküler difüzyon oldukça yavaştır, buna karşın edi difüzyonu daha hızlıdır. Eğer kütle transferi katı içinde gerçekleşiyorsa difüzyon yönündeki mesafeyi azaltmak için küçük partikül kullanımı kütle transfer hızını artıracaktır (Seader, 2005).

Moleküler difüzyon durgun, laminer ya da türbülent harekette katılarda ve akışkanlarda meydana gelir. Edi difüzyonu türbülent harekette akışkanlarda

oluşur. Kütle transferi türbülent akış şartlarında gerçekleştiği zaman ara yüzey yakınlarında ya da katı yüzeyde şartlar laminar ya da durgun olarak alınabilir. Bu yüzden edi difüzyonu akışkan yığnında baskın olabilir. Bu yaklaşımla edi difüzyonu ara yüzeyde ya da katı yüzeyinde köreltildiği veya ihmal edildiği için toplam kütle transfer hızının moleküler difüzyon tarafından kontrol edildiği söylenebilir (Seader, 2005).

Üç moleküler aktarım sürecinin (momentum, ısı, kütle) hepsi Eşitlik 3.3'te verilen denklem ile karakterize edilebilir (Geankoplis, 2003).

$$\text{aktarım süreç hızı} = \frac{\text{itici güç}}{\text{direnc}} \quad (3.3)$$

Birçok kütle transfer sürecinde olduğu gibi denge ve kütle transfer hızı, ekstraksiyonu tamamen anlamak için gerekli olan iki kavramdır. Denge ve kütle transfer hızı katı maddeden istenilen maddenin ekstre edilecek miktarını ve hızını kontrol ederler (Shi ve ark., 2002).

Bitkisel materyal çözücü ile temas ettirildiğinde çözücüde çözülecek olan bitkisel materyal içindeki her bir bileşenin konsantrasyonunun tanımlandığı bir denge ilişkisi oluşur. Bu ilişki Eşitlik 3.4'teki gibi tanımlanabilir (Shi ve ark., 2002).

$$K = \frac{C_e}{C_k} \quad (3.4)$$

K ; denge sabiti

C_e ; istenilen bileşenin çözücü içindeki konsantrasyonu

C_k ; istenilen bileşenin kuru matris içindeki konsantrasyonu

Bu ilişkiden K ne kadar büyük olursa, çözücünün o kadar çok istenilen maddeyi çözeceğini göstermektedir. Ayrıca bitkisel materyalde ne kadar fazla istenilen madde varsa çözücü içindeki konsantrasyon o kadar fazla olacaktır ve çözülecek maddenin miktarı ekstraksiyon sürecine etki eden faktörlerin fonksiyonu olarak değişecektir (Shi ve ark.,2002).

Eşitlik 3.4'teki denge ilişkisi istenilen maddenin ne kadarının ekstre edileceğini tanımlar fakat ekstraksiyon hızı hakkında bir şey tanımlamamaktadır. İstenilen maddenin sıvı içindeki konsantrasyonun denge konsantrasyonuna ulaşmasının ne kadar süreceğini saptamak için kütle transfer kavramları çalıştırılmalıdır (Shi ve ark.,2002).

Bitkilerin ekstraksiyonunda kütle transfer olayı Şekil 3.1'de gösterilen basamaklardan oluşmaktadır. Literatür ve uygulamalar 3. basamaktaki çözücünün bitkinin gözeneklerindeki difüzyonun hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir. 3. basamaktaki difüzyon hızı Fick'in 2. yasası ile tanımlanabilir.

Fick yasaları moleküler difüzyonun analizi için yarı ampirik temel oluşturur. Eşitlik 3.5'te verilen Fick'in 1. yasası yatışkın durumlarda difüzyon hızını tanımlamak için kullanılabilir. Yatışkın olmayan, çözünen madde konsantrasyonunun zamanla (t) ve katı madde içinde (r) yönünde değiştiği ve kısa süreler için uygulamalarda Fick'in 2. yasası kullanılır. Fick'in 2. yasasının genel formu Eşitlik 3.6'da verilmektedir (Tzia ve Liadakis, 2003).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^{v-1}} \frac{\partial \left(r^{v-1} D \frac{\partial C}{\partial r} \right)}{\partial r} \quad (3.6)$$

Sonsuz plaka için v=1, sonsuz silindir için v=2, küre için v=3

Eşitlik 3.6 küre için yazılırsa;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (3.7)$$

- J ; akı, kg m⁻² s⁻¹
- C ; konsantrasyon, kg m⁻³
- D ; difüzyon katsayısı, m² s⁻¹
- r ; karakteristik uzunluk(küre için yarı çap), m
- t ; zaman, s

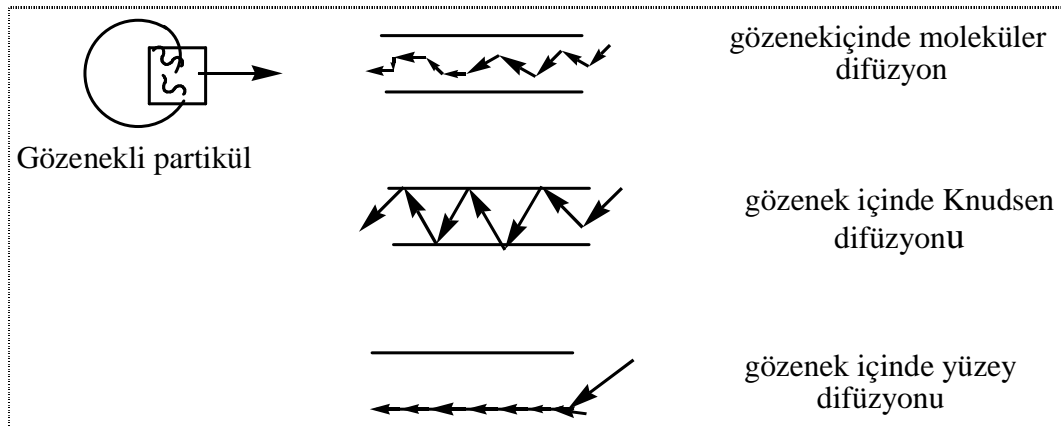
Fick'in 2. yasası ekstraksiyon için itici kuvvetin parçacıklar içindeki konsantrasyon farkı olduğunu gösterir. Ekstraksiyon hızı, $\partial C/\partial t$, konsantrasyon farkı arttıkça artar. Eşitlik 3.6 ekstraksiyon hızının difüzyon katsayısı arttıkça ya da parçacık çapı küçüldükçe arttığını göstermektedir (Shi ve ark.,2002).

Eşitlik 3.6'nın çözümü parçacıkların şekline ve ekstraksiyon için kullanılan ekipmanların tipine bağlıdır. Literatürde farklı geometriler ve ekipmanlar için birçok çözüm bulunmaktadır. Eşitlik 3.6'nın çözümü Bölüm 3.2.1'de verilmektedir.

3.2.1. Etkin Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Endüstriyel ekstraksiyon süreçlerinin tasarımında sürecin tanımlanması ve sistemin kütle transfer parametrelerinin belirlenmesi için bir modele ihtiyaç vardır. Literatürde farklı koşullarda ara yüzey kütle transferini tanımlamak için birçok model bulunmaktadır. Sunulan çoğu örnek, film modeline ve penetrasyon modeline dayanmaktadır. Film modeli kavramsal ve hesaplama açısından basit olduğu için tercih edilmektedir. Fakat penetrasyon modeli daha gerçekçidir ve parçacık içi difüzyon katsayısını bulmaya olanak sağlamaktadır (Mentel ve Rodriguez, 2002).

Katılar içinde difüzyon ile ilgili teorik çalışmalar genellikle katı atomun aynı cins katı içinde difüzyonuna yoğunlaşmıştır. Kimya mühendisliğinde daha çok gözenekli katılar içinde difüzyon önemli yer kaplamaktadır (Uysal, 2003).



Şekil 3.4. Gözenekli parçacıklarda difüzyon

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu gözeneklerin çapından daha küçükse moleküller gözenek duvarlarının varlığını hissetmeden, moleküler difüzyon ile azalan konsantrasyon yönünde hareket edeceklerdir. Ancak ortalama serbest yol, gözeneklerin çapından daha büyük ise, moleküller birbirleri ile çarpışmadan önce duvar ile çarpışma olasılığına sahiptirler. Böylece hem gözenek duvarına hem de birbirleri ile çarpışmaları sonucu ilerleyen moleküllerin bu hareketine “Knudsen difüzyonu” denir. Bunlara ek olarak gözenek yüzeyinde bir noktaya tutunan bir molekül, yüzeyi tekrar terk etmeden yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde kayabilir. Buna da “yüzey difüzyonu” denir. Çoğu uygulamalarda yüzey difüzyonu moleküler ve Knudsen difüzyonu yanında ihmal edilir (Uysal, 2003).

Gözeneklerin düz ve silindirik oldukları varsayımı yapılırsa, Knudsen difüzyon katsayısı Eşitlik 3.7'deki gibi ifade edilir.

$$D_{Kn} = 97r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

T ; sıcaklık, K
r ; ortalama gözenek yarıçapı, m
M ; A bileşeninin moleküler ağırlığı

$$r = \frac{2\varepsilon}{S\rho_p} \quad (3.8)$$

ε ; gözeneklilik
 ρ_p ; parçacık yoğunluğu, kg m^{-3}
S ; spesifik gözenek yüzey alanı, $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$

Gözenekler gerçekte bükümlü bir yapıya sahip olduklarından gözenekli katılar içinde difüzyon katsayısı hesaplanırken bir düzeltme yapmak gerekir. Bu husus katı parçacığı karakterize eden bir bükümlülük faktörü (γ) tanımlayarak dikkate alınabilir. Ayrıca partikülün gözenekliliği göz önüne alınarak parçacık için etkin difüzyon katsayıları Eşitlik 3.10 ve 3.11'deki gibi tanımlanır (Uysal, 2003).

Etkin Knudsen difüzyon katsayısı;

$$D_{Kn,e} = D_{Kn} \frac{\varepsilon}{\gamma} \quad (3.10)$$

Etkin moleküler difüzyon katsayısı;

$$D_e = D \frac{\varepsilon}{\gamma} \quad (3.11)$$

Bitkisel materyallerin ekstaksiyonunda hız belirleyici basamak, genellikle katı içinde çözünen maddenin çözücüye difüzyonudur. Son yaklaşımlar seyreltik çekirdek ekstraktlarıyla çalışıldığı zaman kütle transferi için dış direncin ihmal edilebileceğini söylemektedir. Bu yüzden ekstraksiyon hızı büyük konsantrasyon farkından dolayı yükselir. Böylece, çözünen maddenin konsantrasyonu ile etkin difüzyon hızının değişmediği varsayımı yapılır ve hız belirleyen basamağın difüzyon hızı Fick'in ikinci yasasıyla tanımlanabilir (Franco ve ark., 2007).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(-D_e \nabla C) \quad (3.12)$$

C ; çözünen maddenin konsantrasyonu, kg m⁻³

t ; zaman, s

D_e ; katı içindeki etkin difüzyon katsayısı, m² s⁻¹

Parçacıkların küresel şekle sahip olduğu ve konsantrasyon gradyentinin sadece radyal yönde değişeceği düşünülürse , x difüzyon yarıçapı olmak üzere Eşitlik 3.13 yazılır (Franco ve ark., 2007).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13'ün analitik çözümü basit başlangıç ve sınır koşullarıyla birçok kaynakta bulunmaktadır. Carman ve Haul, çözüm için başlangıç koşulunu Eşitlik 3.14'te, sınır koşulları Eşitlik 3.15 ve 3.16'daki gibi kullanarak 3.17'deki eşitliği bulmuşlardır.

$$t = 0 \quad \text{ve} \quad 0 < x < r \quad \text{için} \quad C = C_0 \quad (3.14)$$

$$\text{Tüm } t\text{'ler} \quad \text{ve} \quad x = r \quad \text{için} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3.15)$$

$$t > 0 \quad \text{ve} \quad x = 0 \quad \text{için} \quad \lambda r \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3.16)$$

Genellikle çözümler Eşitlik 3.18'de gösterildiği gibi bir seride çözünen maddenin ekstraksiyonun boyutsuz grubunun, Y, zamanla açılımıyla ilişkilidir (Tzia ve Liadakis, 2003).

$$Y = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\frac{q_n^2 D_e t}{r^2}\right) \quad (3.17)$$

$$Y = \frac{y - y_e}{y_0 - y_e} \quad (3.18)$$

y ; t anında ekstre edilen maddenin çözeltideki ağırlık fraksiyonu
 y_e ; dengede ekstre edilen maddenin çözeltideki ağırlık fraksiyonu
 y_0 ; t=0 anındaki çözeltideki ağırlık fraksiyonu

B_n , Eşitlik 3.20'de verilen etkin hacim oranı (λ) ve q_n in fonksiyonu olarak Eşitlik 3.19'daki gibi yazılır. Çözelti ve katı madde içindeki çözünen madde konsantrasyonunun denge dağılım katsayısı (m) Eşitlik 3.21'de verilmektedir. Eşitlik 3.17'deki $D_e t / r^2$ boyutsuz gurubu Fick sayısı olarak isimlendirilmektedir. Fick sayısının 0,06'dan büyük olduğu durumlar Eşitlik 3.17'deki serinin sadece ilk terimi kullanılabilir. Carman ve Haul, λ 'nın 0 ve ∞ değeri arasında serinin ilk iki terimindeki q_1 ve q_2 değerleri için Ek.1'de verilen tabloyu oluşturmuşlardır. Bu tablo yardımıyla serinin ilk teriminin çözümlenerek logaritması alınır ve çizilen

zamana (t) karşı $\ln Y$ grafiğinin eğimi $-(q_1/r)^2 D_e$ yi verir. Buradan da etkin difüzyon katsayısı D_e hesaplanabilir (Tzia ve Liadakis, 2003; Carman ve Haul, 1954).

$$B_n = \frac{6\lambda(1+\lambda)}{9(1+\lambda) + \lambda^2 q_n^2} \quad (3.19)$$

$$\lambda = \frac{3V_g}{4m\pi r^3} \quad (3.20)$$

V_g ; sıvının toplam hacmi

$$m = \frac{y_e}{x_k} \quad (3.21)$$

x_k : Denge de istenilen maddenin katıdaki ağırlık fraksiyonu

3.2.2. Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması

Yığın akış kütle transferi sınır tabakasıyla hareketli akışkan arasında ya da karışmayan iki akışkan arasında madde aktarımını içerir. Bu aktarım süreci hem aktarım özelliklerine hem de akışkanın dinamik özelliklerine bağlıdır. Bu durum Fick yasasıyla modellenemediği için kütle transfer katsayısı K_L terimiyle açıklanır (Benitez, 2002).

$$N_A = K_L (C_L - C_i) \quad (3.22)$$

K_L ; kütle transfer katsayısı, m/s

C_L : yığın akışkan konsantrasyonu, kmol m^{-3}

C_i ; sınır tabakasındaki akışkan konsantrasyonu, kmol m^{-3}

Döner karıştırıcı tarafından üretilen karıştırma derecesi ile kütle transfer katsayısı (K_L) arasındaki ilişki Reynolds sayısının 67000'den büyük olduğu durumlarda Eşitlik 3.23 kullanılarak bulunabilir.

$$\frac{K_L D_t}{D_e} = 0.16 \left(\frac{N D_t^2 \rho}{\mu} \right)^{0.62} \left(\frac{\mu}{\rho D_e} \right)^{0.5} \quad (3.23)$$

- K_L ; kütle transfer katsayısı, $m s^{-1}$
 N ; birim zamandaki dönme hızı, rpm
 D_t ; tank çapı, m
 ρ ; yoğunluk, $kg m^{-3}$
 μ ; dinamik viskozite, $kg m^{-1} s^{-1}$
 D_e ; katı içindeki etkin difüzyon katsayısı, $m^2 s^{-1}$
 $N D_t^2 \rho / \mu$; Reynolds sayısı

Eşitlik 3.23'e göre kütle transfer katsayısı çözücünün özelliklerine, çözünen maddenin difüzyon hızına ve karıştırma hızına bağlıdır. Loncin ve Merson karıştırılan bir sıvı içindeki askıdaki katılar için karıştırıcının gücü ile kütle transfer katsayısı arasındaki ilişkiyi Eşitlik 3.23'e benzer bir denklemlerle Eşitlik 3.24'teki gibi göstermişlerdir (Cacace, 2002).

$$\frac{K_L \theta}{D_e} = \left(\frac{\theta^4 P / M}{v^3} \right)^{1/6} \left(\frac{\mu}{\rho D_e} \right)^{1/3} \quad (3.24)$$

- θ ; parçacık çapı, m
 v ; kinematik viskozite, $m^2 s^{-1}$
 P/M : toplam kütlenin birimi başına karıştırıcının gücü, $W kg^{-1}$

Karıştırmalı tank içindeki kütle transfer katsayısı Ek.2'de verilen güç sayısı N_p ve Reynolds sayısı, N_{Re} arasındaki karıştırıcı tipine bağlı korelasyondan yararlanarak Eşitlik 3.24 kullanılarak bulunabilir. Karıştırmalı tank için Reynolds sayısı, N karıştırıcının devri, D_a karıştırıcının çapı olmak üzere $N D_a^2 \rho / \mu$ eşitliğiyle bulunur (Cacace, 2002; Perry, 1997).

3.2.3. Ekstraksiyon ve Kütle Transferinde Kullanılan Boyutsuz Gruplar

Mühendislik problemlerinin çoğunda bir değişkeni etkileyen çok sayıda bağımsız değişken vardır. Çok sayıda değişkenin olduğu durumlarda işlemlerin ne kadar çok deneye ihtiyaç gösterdiği kolay anlaşılır ve elde edilen sonuçlarında

organize edilip genelleştirilmiş denklem haline getirmek son derece güçtür. Bunu yerine bağımlı ve bağımsız değişkenler boyutsuz olacak şekilde gruplandırılarak az sayıda boyutsuz grup oluşturulur. Bu boyutsuz gruplarda yer alan her bir değişkenin yerine artık o değişkenlerden oluşan grubun etkisi önemlidir. Kütle transfer hesaplamalarında sıkça kullanılan boyutsuz Sherwood sayısı (N_{Sh}), Schmid sayısı (N_{Sc}), Reynolds sayısı (N_{Re}) ve Biot sayısı (Bi) sırasıyla Eşitlik 3.25 a, b, c ve d'de gösterilmektedir.

$$\begin{array}{cccc}
 N_{Sh} = \frac{K_L L}{D} & N_{Sc} = \frac{\mu}{D\rho} & N_{Re} = \frac{\rho v_s L}{\mu} & Bi = \frac{K_L mL}{D} & (3.25) \\
 (a) & (b) & (c) & (d) &
 \end{array}$$

L: katının karakteristik uzunluğu, m
 v_s : akışkan hızı, ms^{-1}

Çoğu bitkisel materyalin katı-sıvı ekstraksiyonu, çok küçük parçacıklar ve yavaş karıştırma olmadığı durumlarda katı içindeki difüzyonun kontrolündedir. İç ve dış difüzyon arasındaki kontrolün boyutu Sherwood sayısı ile gösterilir. Eğer $N_{Sh} > 200$ ise dış difüzyon ihmal edilerek iç difüzyon kontrolünde olduğu söylenebilir. Bir başka kontrol ölçüsü de Bi sayısıdır. Eğer Bi sayısı 10'dan büyükse ekstraksiyon prosesinde kontrol basamağı difüzyondur (Tzia ve Liadakis, 2003; Mentell ve ark. 2002).

Etkin difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı eşitlik 3.26'da verilen Arrhenius eşitliği ile tanımlanabilir.

$$D_e = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.26)$$

D_0 ; sabit
 E ; aktivasyon enerjisi, $j \text{ mol}^{-1}$
 R ; gaz sabiti, $j \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

3.2.4. Bitkilerden Fenolik Bileşiklerin Katı-Sıvı Ekstraksiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Cacace ve Mazza (2003) kuş üzümünden fenolik bileşiklerin katı-sıvı ekstraksiyonunu karıştırmalı kapta çalışmışlardır. Optimizasyon için etanolun değişik konsantrasyonları, sıcaklık ve katı-sıvı oranını bağımsız değişken olarak cevap yüzey yöntemini kullanmışlardır. En yüksek toplam fenolik ve antosiyanin verimini 1 kg için 19 L %60 etanol ile yaptıkları çalışmada bulmuşlardır. Ekstraksiyon sıcaklığı arttığında ekstraksiyon hızının arttığını ve difüzyon hızının artmasından dolayı ekstraksiyon süresinin azaldığını saptamışlardır. 40 °C'de % 67 etanol ile yaptıkları çalışmada antosiyaninlerin difüzyon hızını $12,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ve kütle transfer katsayısını $2,36 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ bulmuşlardır.

Karacabey ve Mazza (2008) üzüm sapsaplarından resveratrol ve fenolik maddelerin katı-sıvı ekstraksiyonun optimizasyonu çalışmasında sıcaklık ve etanol konsantrasyonun çalışma cevapları için temel süreç değişkenleri olduğunu bulmuşlar, katı sıvı oranının ise sonuçlar üzerinde önemli bir etkisi olmadığını saptamışlardır. En yüksek toplam fenolik madde verimini %50-70 etanol ile 83,6 °C de bulmuşlardır. Farklı ekstraksiyon şartları için resveratrolün etkin difüzyon katsayısını $3,1 \times 10^{-13}$ ile $26,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ arasında bulmuşlar ve etkin difüzyonun sıcaklıkla arttığını, etanol konsantrasyonu ile ise belirli bir konsantrasyona kadar arttığını daha sonra azaldığını saptamışlardır.

Youssef ve El-Adavi (2006) üzüm çekirdeği ekstraksiyonu ve optimizasyonu çalışmasında her seferinde tek faktör değiştirerek çözücü, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin toplam fenolik madde ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemişler ve en yüksek toplam fenolik verimini etanolun su ile hacimce 1:1 ve 3:2 karışımında, ekstraksiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığını ve deneylerin çoğu için en iyi verimlerin sıvı-katı oranının 7-8/1 ile 3 saatlik ekstraksiyon süresinde olduğunu bulmuşlardır.

Franko ve ark (2007) kuşburnu çekirdeğinden yağ ve antioksidan madde ekstraksiyonu çalışmasında; dış difüzyonu ihmal ederek, etkin difüzyonun çözünen madde konsantrasyonuyla değişmediği, partiküllerin küresel şekle sahip olduğu ve konsantrasyonun sadece radyal yönde değiştiği varsayımlarını yaparak

Fick'in 2. yasasının analitik olarak çözümler ve D_e için üç farklı katı sıvı oranında çalışma yapılmış sıvı oranı artıkça D_e 'nin arttığını saptamışlardır.

Pienelo ve ark. (2005) üzüm atıklardan antioksidanların sürekli katı-sıvı ekstraksiyonun optimizasyonu çalışmasında, akış hızı, madde miktarı ve partikül boyutun etkisi için deney tasarımı geliştirmişler. Yüksek verimin düşük akış hızı, düşük madde miktarı ve küçük parçacık boyutunda olduğunu saptamışlardır. Franko ve ark. ile aynı Fick'in ikinci yasasının analitik çözümü kullanmışlar ve etkin difüzyon katsayısını $13,26 \times 10^{-14}$ ile $105,49 \times 10^{-14}$ arasında bulmuşlar. Sherwood sayısını 200 ün üstünde buldukları söyleyerek, 200 ün üstündeki çalışmalarda dış difüzyon direncinin ihmal edilebileceğini vurgulamışlardır.

Mentel ve ark. (2002) sabit yatakta üzümden antosiyaninlerin yarı-kesikli ekstraksiyonunda, penetrasyon teorisini kullanarak model geliştirmişlerdir. Bu model kullanılarak antosiyaninlerin difüzyon katsayısı, D_e , bulunmuş ve etkin difüzyon katsayısının, sıcaklığın $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkmasıyla arttığını saptamışlardır. Dış difüzyon katsayısını Wilke-Chang eşitliğini kullanarak bulmuşlardır. Bi sayısını 130 ile 200 arasında bulmuşlar ve eğer Bi sayısı 10'dan büyükse ekstraksiyon sürecinde kontrol basamağının iç difüzyon olduğunu vurgulamışlar ve hesaplanan difüzyon katsayısının süreç tasarımında kullanılabilir sonucuna varmışlardır.

4. OPTİMİZASYON VE CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Mühendislikte deney, yeni ürün tasarlamakta, üretim sürecinin geliştirilmesinde ve sürecin iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Çoğu durumda amaç, dış kaynaklı değişkenlerden en az ölçüde etkilenen, sağlam bir süreç geliştirmektir (Montgomery, 2000).

Deneysel çalışmalarda geleneksel yaklaşım tek-zamanda tek-faktörü değiştirmeyi gerektirmektedir. Bu süreçte biri hariç tüm değişkenler sabit tutularak o değişken için optimum düzey belirlenmektedir. Bu optimum kullanılarak ikinci değişkenin optimumu bulunmaktadır. Fakat bu yaklaşım kimyasal süreçlerde olması muhtemel, faktörler arasındaki etkileşimler için veri sağlamamaktadır. Tek değişken tek zamanlı yaklaşımda, iki faktör arasındaki etkileşimlerden dolayı gerçek optimum bulunamamaktadır. Optimum koşulların bulunabilmesi için, tek değişken tek zaman süreci, doğru noktanın yakalandığına emin olunana kadar her basamakta tekrarlanmalıdır. Bu özellikle, optimize edilmesi gereken birçok değişken olduğunda, birçok peş peşe deney, süre tüketimi ve etkin olmayan bir strateji doğurmaktadır (Anderson, 1996).

Alternatif bir yaklaşım olan iki seviyeli faktöriyel tasarım, kritik etkileşimleri açığa çıkartmaktadır. Bu istatistik temelli metot, deneysel faktörlerin sadece iki düzeyde (yüksek ve alçak) aynı anda düzenlemelerini içermektedir. İki dereceli tasarım, tek zaman tek değişkendeki seri yaklaşımdan çok daha verimli olan paralel deneme planı sunmaktadır (Anderson, 1996).

4.1. Süreç Optimizasyonuna Cevap Yüzey Yöntemi Yaklaşımı

Cevap yüzey yöntemi (CYY) (Response Surface Methodology (RSM)), ilgilenilen cevabın birkaç parametre tarafından etkilendiği problemlerin modellenmesi ve analizi için kullanılan matematik ve istatistik tekniklerinin birleşimidir ve amacı cevabı optimize etmektir. Örneğin, bir kimya mühendisinin sürecin verimini (y) maksimize eden sıcaklığın (x_1) ve basıncın (x_2) seviyesini bulmak istediğini düşünelim. Süreç verimi, sıcaklık ve basıncın seviyesinin bir fonksiyonudur;

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (4.1)$$

ε , y cevabında gözlenen gürültü veya hatadır. Eğer beklenen cevap $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$ ile gösterilirse, yüzey $\eta = f(x_1, x_2)$ olarak ifade edilir ve cevap yüzeyi olarak adlandırılır (Montgomery, 2000).

Çoğu CYY probleminde cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki bilinmemektedir. Bu sebepten dolayı, CYY' de ilk basamak, y ve bağımsız değişkenler arasındaki gerçek fonksiyonel ilişki için uygun yaklaşımı bulmaktır. Eğer cevap, bağımsız değişkenlerin lineer bir fonksiyonu ile iyi modelleniyorsa, yaklaşım fonksiyonu birinci derecedir;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (4.2)$$

Eğer sistemde bir eğim açısı varsa, yüksek dereceli bir polinom kullanılmalıdır, örneğin ikinci derece model;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.3)$$

Tüm CYY problemleri, bunlardan birini ya da tümünü kullanır. Elbette polinom modelinin, tüm bağımsız değişkenlerin gerçek fonksiyonel ilişkisine makul bir yaklaşım oluşturması olanaksızdır fakat oldukça küçük bir bölgede iyi çalışmaktadır (Montgomery, 2000).

Optimum noktalar; durağan noktaların yerleşimi için genel bir matematiksel çözüm ile elde edilebilir. Matris gösteriminde ikinci dereceden model yazılarak,

$$y = \beta_0 + x'b + x'Bx \quad (4.4)$$

elde edilir.

Burada;

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{bmatrix}, b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \text{ ve } B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{1k}/2 \\ & \beta_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{2k}/2 \\ & & \cdot & & & \\ & & & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \\ \text{sym.} & & & & & \beta_{kk} \end{bmatrix}$$

şeklindedir.

b: birinci dereceden regresyon katsayılarını içeren (k x 1) bir vektör.

B: ana köşegen elemanları saf kuadratik katsayıları olan (β_{ii}) ve köşegen dışı elemanları karışık kuadratik katsayıların yarısı olan (β_{ij} , $i \neq j$) (kxk) tipinde simetrik bir matristir.

X vektörünün elemanlarına göre 'y' türevi sıfıra eşittir.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} = b + 2Bx = 0 \quad (4.5)$$

Durağan nokta yukarıdaki denklemin çözümü ya da

$$x = -\frac{1}{2} B^{-1}b \quad (4.6)$$

şeklindedir.

Polinom yaklaşımlarında parametrelerin tahmini için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır. Daha sonra, oluşturulmuş yüzey kullanılarak, yüzey cevap analizi gerçekleştirilmektedir. Eğer oluşturulmuş yüzey, gerçek yüzey fonksiyonuna uygun bir yaklaşımdaysa; oluşturulmuş yüzeyin analizi, asıl sistemin analizine yaklaşık olarak eşit olacaktır. Model parametreler en etkin, veri toplamak için doğru deney tasarımları kullanıldığında tahmin edilebilmektedir. Cevap yüzeylerine uygun tasarımlar yüzey cevap tasarımlarıdır (Montgomery, 2000).

CYY ardışık bir prosedürdür. Çoğunlukla, yüzey cevabında optimumdan uzak bir noktada bulunulduğunda, sistemde küçük bir eğim açısı olur ve birinci

derece model daha uygundur. Burada amaç, deney yapanın optimumun çevresine doğru gelişen bir yolda hızlı ve verimli olmasını sağlamaktır. Bir kez optimum bölgesi bulunduğu anda, ikinci derece gibi daha ayrıntılı bir model uygulanabilir ve analizler optimum bölgesinde gerçekleştirilebilir (Montgomery, 2000).

CYY'nin en kapsamlı uygulaması, endüstride özellikle cevap denem performans ölçümü veya kalite karakteristiklerini etkileyebilecek bazı girdiler olduğunda yapılmaktadır. CYY'nin gerçek uygulamalarının çoğu birden fazla cevap içermektedir (Demirekler, 2004).

CYY dört basamaklı bir süreçtir. İlk olarak, ürün veya süreç için önemli olan kritik faktörler belirlenir. İkinci olarak, örneklerin fiziksel özelliklerini kapsayan faktörlerin seviye aralığı belirlenir. Üçüncü olarak, deney tasarımı ile spesifik test örnekleri belirlenir ve test yapılır. Dördüncü olarak ise, deneylerden elde edilen veriler CYY ile analiz edilir ve yorumlanır (Demirekler, 2004).

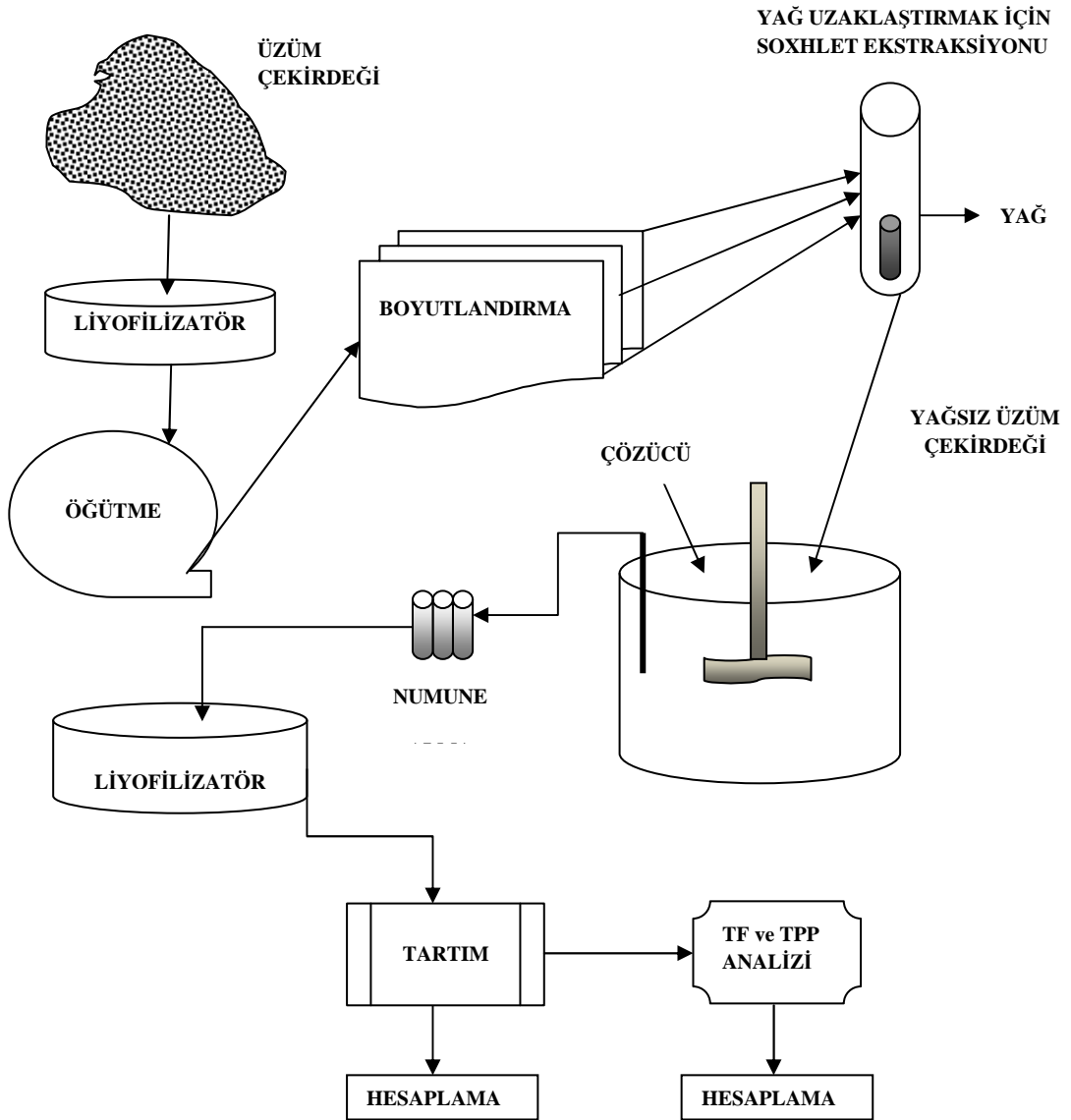
CYY etkin kullanmak için beş adet varsayım vardır:

- Ürün için kritik faktörler bilinmektedir.
- Ürünü etkileyen faktör düzeylerinin bulunduğu ilgilenilen aralık bilinmektedir.
- Deney test aralığında faktörler devamlı değişmektedir.
- Faktörleri, ölçülen cevapla ilişkilendiren bir matematiksel denklem vardır. Bu denklem ile ifade edilen cevap, düzgün bir yüzeydir (Demirekler, 2004).
- Bu varsayımların yanı sıra, deney yapan kişi CYY kullanırken, beş kısıtlamanın da farkında olmalıdır.

CYY'nin sonuç olarak amacı; sistem için optimum çalışma koşullarını belirlemek veya çalışma gerekliliklerini karşılayan bir faktör bölgesini belirlemektir (Montgomery, 2000).

5. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada öğütülmüş, boyutlandırılmış ve yağı uzaklaştırılmış üzüm çekirdeklerinin karıştırmalı ekstraktörde ekstraksiyonunda toplam ekstre verimi, toplam fenolik bileşen verimi, toplam polimerik prosiyanidin madde verimleri incelenmiş ve cevap yüzey yöntemi kullanılarak sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı-katı oranı parametreleriyle optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her ekstraksiyon işleminde etkin difüzyon ve kütle transfer katsayıları bulunmuştur. Şekil 5.1'de laboratuarda gerçekleştirilen işlemlerin sırası şematik olarak verilmektedir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmanın akım şeması

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Madde ve Cihazlar

Kimyasal maddeler; etanol, butanol (Merck), metanol (Merck), %37 HCl (Merck), Folin-Ciocaltaeu reaktifi (Merck), sodyum karbonat (Merck), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

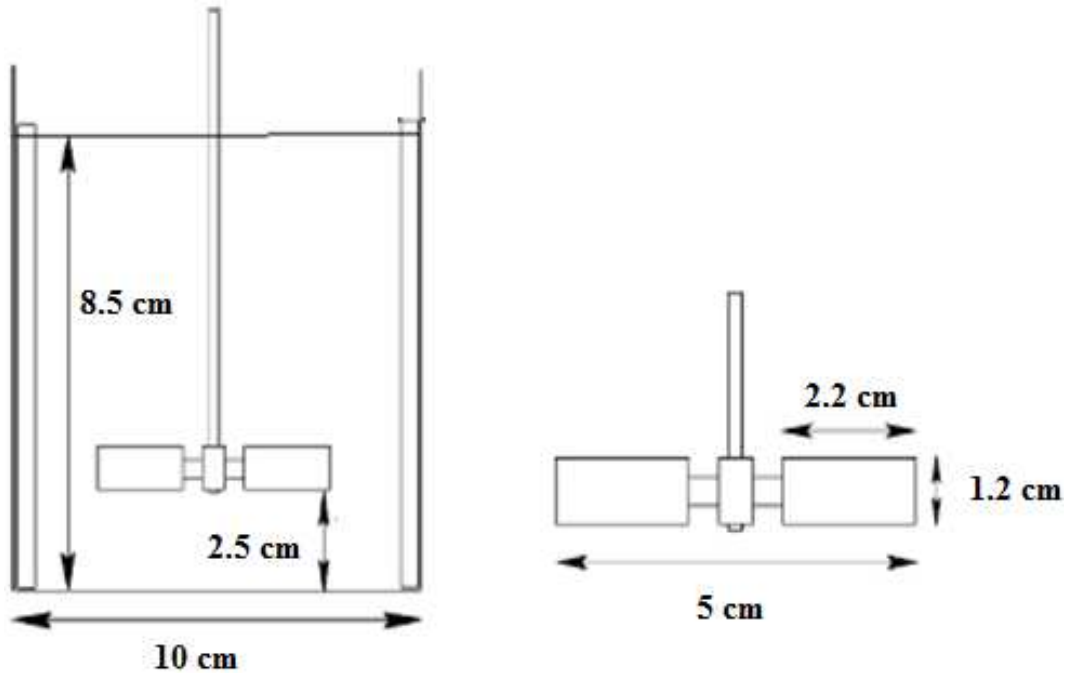
Cihazlar: cam ekstraktör (1 L), çalkalamalı su banyosu (Julobo SW 23), karıştırıcı (İka RW 20 DzM), öğütücü (İka A11), hassas terazi (Sartorius CP 225 D), UV-Spektrofotometre (Optima SP-3000), Etüv (Nuve FN 1500), santrifüj (Biolab K280R), döner buharlaştırıcı (Heidolph laborota 4000), liyofilizatör (Christ Alpha 2).

5.2. Üzüm Çekirdeklerinin Hazırlanması

Çalışmada, 2006 yılı Eylül ayında Tekirdağ bölgesinden sağlanan Merlot cinsi üzüm çekirdekleri kullanılmıştır. Üzüm çekirdekleri temin edildikten sonra kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklanmış ve ilk olarak İKA marka tezgah üstü öğütücüde öğütüldükten sonra elek serisi kullanılarak 0,112–0,224 mm, 0,224–0,425 mm, 0,425–0,600 mm, 0,600–0,850 mm, 0,850–1,250 mm ve 1,250–1,800 mm olmak üzere 6 farklı parçacık boyutuna ayrılmıştır. Daha sonra liyofilizatörde kurularak ekstraksiyon için saklanmıştır.

5.3. Üzüm Çekirdeklerinin Ekstraksiyonu

Boyutlandırılmış çekirdeklerin parçacık boyutları CYY de kullanılan parçacık boyutuna göre karışımı hazırlanmış ve sonra ilk olarak hekzan ile 8 saat Soxhlet ekstraksiyonunda yağı alınmıştır. Yağsız çekirdeklerin ekstraksiyonu 600 ml 1:1 etanol su karışımı ile su banyosu içine yerleştirilen ve boyutları Şekil 5.2'de verilen cam karıştırılmalı ekstraktörde geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Sıvı-katı oranı için çözücü miktarı sabit tutulmuş üzüm çekirdeklerinin miktarı değiştirilmiştir. İKA RW 20 ve pervane çapı 5 cm olan karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızı tüm deneyler için 1500 rpm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 5.2. Karıştırmalı kap ve karıştırıcı boyutları

İlk yarım saat 5 dakikada bir, ikinci yarım saat 10 dakikada bir, ikinci saat 30 dakikada bir ve sonra 1 saatlik periyotlarla 3 ml'lik numuneler alınmıştır. Alınan numuneler süzülerek ekstraksiyon işleminin dengeye gelip gelmediğini kontrol etmek için 280 nm de absorbans değerleri okunmuş ve deney tüplerine konularak liyofilizatörde kurutulmuştur. Kurutulan ekstratlar tartılarak ekstraksiyon verimleri hesaplanmış ve ekstratların analizleri yapılmıştır.

Üzüm çekirdeklerinin içermiş olduğu toplam ekstre konsantrasyonlarını belirlemek için 3 gr 0,220 mm parçacık boyutu kullanılarak 200 ml % 50'lik etanol, 50 °C karıştırmalı su banyosunda 18 saat ekstraksiyon işlemi yapılarak süzölmüş daha sonra aynı çekirdeklere 200 ml çözücü ile 50 °C'de 5 saat ve 200 ml çözücü ile oda sıcaklığında 5 gün ekstraksiyon işlemi uygulanarak ekstratlar birleştirilmiş ve çözücü uzaklaştırılarak ekstraksiyon verimi belirlenmiş ve ekstrenin analizi yapılmıştır.

Ekstre verimi hesabı yağsız kuru üzüm çekirdeği üzerinden eşitlik 6.2'deki gibi yapılmıştır.

$$\% \text{ekstre} = \frac{\text{ekstre miktarı(g)}}{\text{yağsız kuru çekirdek(g)}} \times 100 \quad (6.2)$$

5.4. Toplam fenolik bileşen (TF) tayini

Numunelerin toplam fenolik bileşen miktarı Folin-Ciocaltaeu spektrofotometrik yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler 1 mg/ml olacak şekilde metanol ile çözülmüştür. 0,1 ml numune çözeltisi 0,5 ml Folin-Ciocaltaeu reaktifi ve 1,5 ml %20'lik sodyum karbonat çözeltisi ile karıştırılmıştır. İki saat oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilen örneklerin absorbans değerleri 750 nm de UV spektrofotometrede ölçülmüş ve sonuçlar gallik asit kalibrasyon doğrusu kullanılarak ($R^2=0,998$) gallik asit eşdeğeri olarak mg GAE/g ekstre ve % TF verimi olarak hesaplanmıştır.

5.5. Toplam polimerik prosiyanidin (TPP) tayini

50 µl numune çözeltisi (1mg ekstre/1 mL MeOH) alınarak azot gazı ile metanol uzaklaştırılmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılmış ekstreye 2,5 ml Butanol-12 N HCl (95:5) eklenerek çözülmüş ve 100 µl % 2'lik $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ çözeltisi (2 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ / 100 mL 2 N HCl) eklenerek 95 °C'de 10 dk bir karıştırma yapılarak 1 saat bekletilmiştir. 1 saat sonra oda sıcaklığına soğutulan numunelerin 550 nm de UV spektrofotometrede absorbansları okunmuştur. Sonuçlar prosiyanidin B1 kalibrasyon doğrusu kullanılarak mg eşdeğer prosiyanidin B1/g ekstre olarak hesaplanmıştır.

5.6. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile Deney Tasarımı

Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi, ana ve ikili etkilerinin belirlenmesi, kontur yüzeylerin çizimi için paket program MINITAB 14.00 sürümü kullanılmıştır.

Üzüm çekirdeklerinin ekstraksiyonuna uygulan cevap yüzey yönteminde, 17 deneysel noktadan ve merkezde 3 tekrarlı 3 değişkenle oluşan merkez tümleşik istatistiksel tasarım (Central Composite Rotatable Design) kullanılmıştır. İncelenen sıcaklık (T), parçacık boyutu (PB) ve sıvı-katı oranı (S/K)

parametrelerin seviyeleri Çizelge 5.1, bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Ekstraksiyon çalışmasında incelenen parametreler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	-1	0	1
X ₁ : Sıcaklık(°C)	25	42,5	60
X ₂ : Parçacık boyutu (mm)	0,431	0,741	1,050
X ₃ : Sıvı-katı oranı (ml /g)	10	15	20

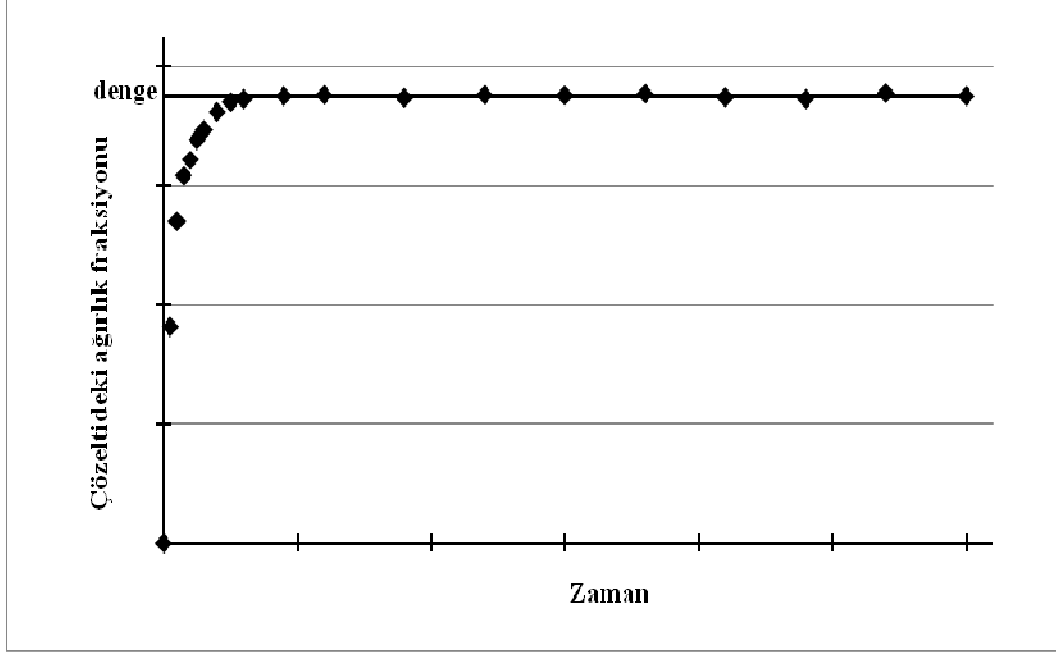
Çizelge 5.2. Ekstraksiyon çalışmasında bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu

Deney No	Sıcaklık (°C)	Partikül boyutu (mm)	Sıvı/Katı Oranı (ml/g)
1	25,0	0,431	10,0
2	60,0	0,431	10,0
3	25,0	1,050	10,0
4	60,0	1,050	10,0
5	25,0	0,431	20,0
6	60,0	0,431	20,0
7	25,0	1,050	20,0
8	60,0	1,050	20,0
9	13,1	0,741	15,0
10	71,9	0,741	15,0
11	42,5	0,220	15,0
12	42,5	1,261	15,0
13	42,5	0,741	6,6
14	42,5	0,741	23,4
15	42,5	0,741	15,0
16	42,5	0,741	15,0
17	42,5	0,741	15,0

5.7. Etkin Difüzyon Katsayısı ve Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması

Etkin difüzyon katsayısı için alınan numunelerin ağırlık fraksiyonları (y) eşitlik 5.3’teki gibi hesaplanmış ve Şekil 5.3’teki gibi grafikler çizilerek denge konsantrasyonları ve denge zamanları bulunmuştur.

$$y = \frac{\text{numunedeki ekstre miktarı(g)}}{\text{numune hacmi(ml) x çözelti yoğunluğu(g/ml)}} \quad (5.3)$$



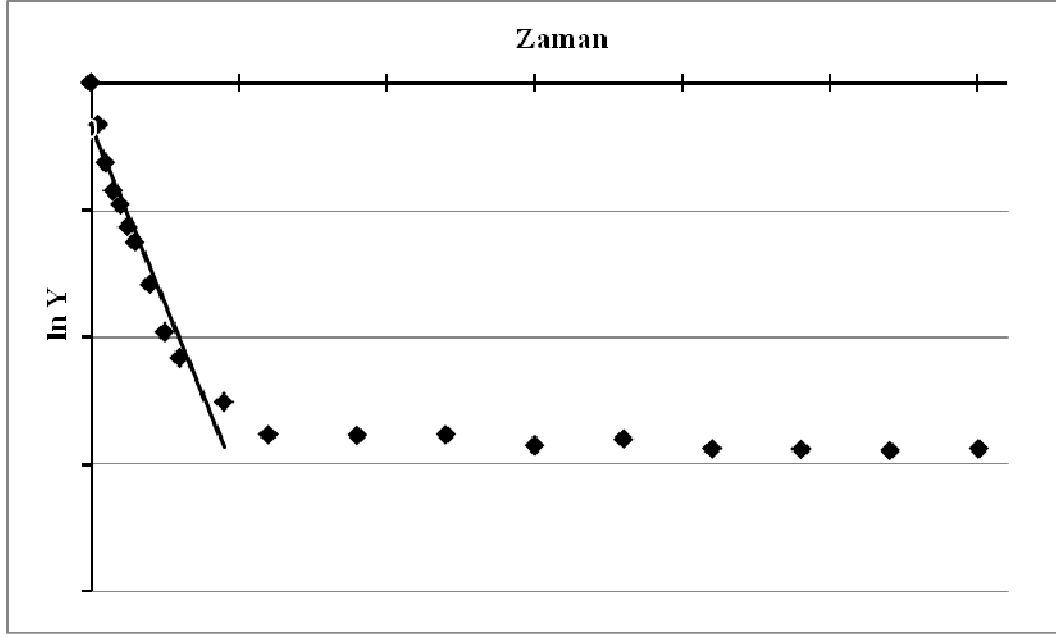
Şekil 5.3. Denge konsantrasyonlarının tespit edildiği ekstraksiyon zamanı-ekstre konsantrasyonu grafiğine bir örnek

Denge konsantrasyonları belirlendikten sonra Eşitlik 3.18'den Y değerleri hesaplanmış ve Eşitlik 3.17'nin ilk terimi için λ değerleri bulunarak B_1 değeri 0,608 olarak hesaplanmış, λ değerinden yararlanarak Ek.1'deki tablodan q_1 değeri 3,142 olarak bulunmuş ve eşitliğin logaritması alınmıştır.

$$\ln Y = -0.49 - \left(\frac{q_1}{r} \right)^2 D_e t \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4'e göre Şekil 5.4'te örneği verilen zamana (t) karşı $\ln Y$ grafiğinin hızlı ekstraksiyon süresindeki eğiminden $(q_1/r)^2 D_e$ değeri bulunmuştur. Bu eğim değerinden etkin difüzyon katsayısı (D_e) hesaplanmıştır.

$$D_e = -\text{eğim} \left(\frac{r}{q_1} \right)^2 \quad (5.5)$$



Şekil 5.4. Örnek zaman-lnY grafiği

Kütle transfer katsayısı için çözücünün özelliklerine ve deney düzeneğine bağlı olarak Reynolds sayısı hesaplanmış, N_{Re} ve N_P arasındaki Ek.2'de verilen korelasyon grafiğinden N_P değeri 4 olarak bulunmuştur. Eşitlik 3.24 kullanılarak kütle transfer katsayısı K_L hesaplanmıştır.

$$\frac{K_L \theta}{D_e} = \left(\frac{\theta^4 P / M}{v^3} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta}{\rho D_e} \right)^{1/3}$$

Hesaplamalarda kullanılan değerler aşağıda verilmiştir.

- Yoğunluk : $894,5 \text{ kg m}^{-3}$
 Viskozite : $9,82 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 Kinematik viskozite : $1,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
 Karıştırma hızı : 25 s^{-1}
 N_{Re} : $2,28 \times 10^5$

*Yoğunluk ve viskozite için çözücünün derleri kullanılmıştır

6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Üzüm Çekirdeğinin İçermiş Olduğu Toplam Fenolik Bileşen Miktarı

Üzüm çekirdeğinin Bölüm 5.3'te belirtilen koşullarda içerdiği ($t=\infty$) toplam fenolik ekstre, toplam fenolik bileşen ve toplam polimerik prosiyanidin bileşiklerinin verimi sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir. 0,220 mm parçacık boyutunun kullanıldığı bu çalışmada çekirdeğin içerdiği toplam ekstre verimi % 23,67 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.1. Üzüm çekirdeği sonsuz ekstraksiyon sonuçları

Toplam ekstre verimi (%)	TF verimi (%)	TPP verimi (%)
23,67	10,55	4,94

* Verimler yağsız kuru çekirdek üzerinden hesaplanmıştır.

6.2. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre (TEV), Toplam Fenolik Bileşen (TFB) ve Toplam Polimerik Prosiyanidin (TPP) Verimi Üzerine Etkisi

Üzüm çekirdeklerinin ekstraksiyonları Çizelge 5.2'de verilen Cevap Yüzey yöntemi (CYY) için oluşturulan şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemleri sırasında belirli zamanlarda alınan numuneler yardımıyla ekstraksiyon denge zamanları ve denge verimleri belirlenmiştir. Elde edilen verimlerin cevap olarak kullanıldığı deney tasarımında ikinci derece polinom eşitlikleri bulunmuştur.

6.2.1. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre Verimi (%), TEV) Üzerine Etkisi

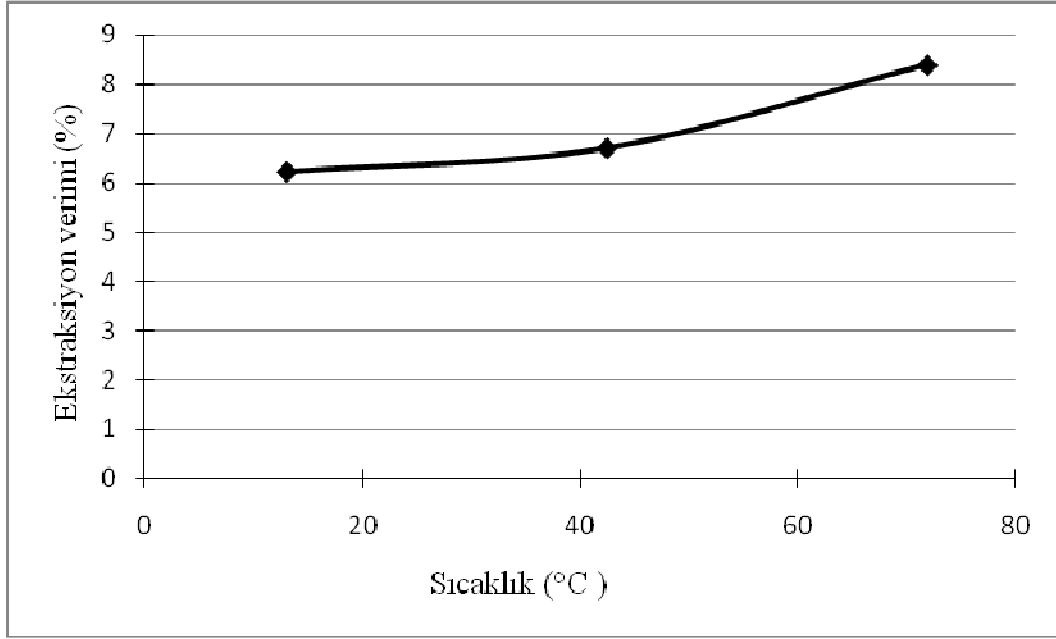
TEV için elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi 11 numaralı çalışmada (PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15) % 15,5 olarak bulunmuştur. En düşük verim 9 numaralı çalışmada (PB=0,741, T=13,1 °C, S/K=15) % 6,22 olarak bulunmuştur. Toplam ekstre veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Toplam ekstre verimi 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de % 6,22 ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de

% 15,5 olarak bulunmuştur. Toplam ekstre veriminin sabit PB ve S/K için sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Toplam ekstre veriminin parçacık boyutu ile değişimi Şekil 6.2’de verilmiştir. Toplam ekstre verimi 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de %15,5 ve en yüksek PB 1,261 mm de % 6,96 olarak bulunmuştur. Toplam ekstre veriminin sabit sıcaklık ve S/K için 0,220 mm ile 0,741 mm arasında PB artıkça azaldığı ve 0,741 mm ile 1,261 mm arasında değişmediği gözlemlenmiştir. Toplam ekstre veriminin sıvı-katı oranı ile değişimi Şekil 6.3’te verilmiştir. Toplam ekstre verimi 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da % 6,36 ve en yüksek S/K=23,4 te 7,04 olarak bulunmuştur. Toplam ekstre veriminin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı arttıkça arttığı saptanmıştır.

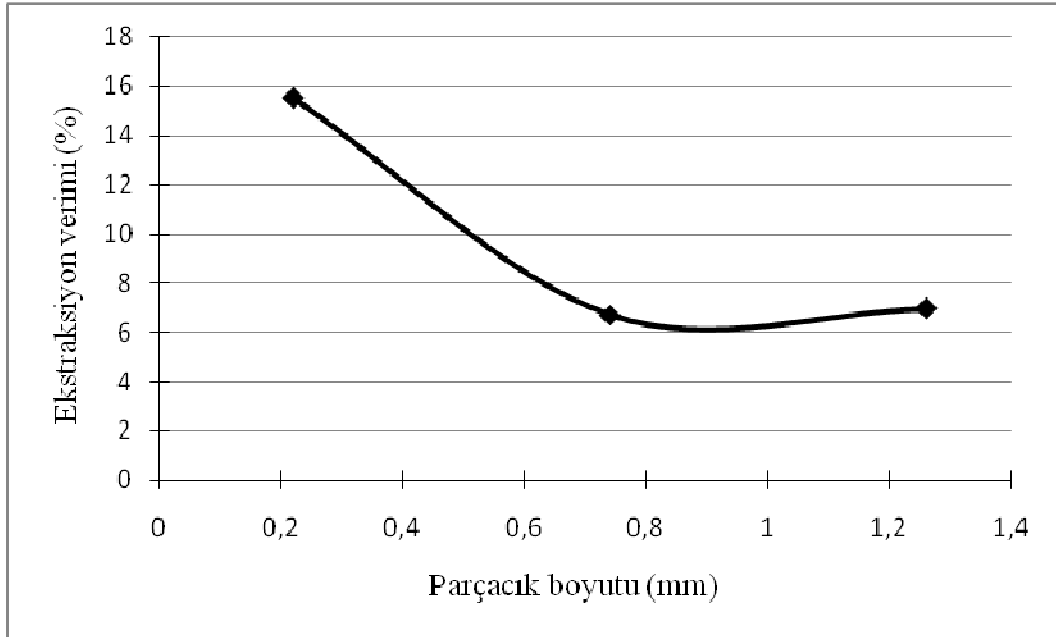
Çizelge 6.2. Toplam ekstre verimi sonuçları

Deney no	T	PB	S/K	Denge ekstre verimi (%)	Ekstraksiyon denge zamanı (dk)
1	25,0	0,431	10,0	10,96	30
2	60,0	0,431	10,0	12,87	25
3	25,0	1,050	10,0	6,72	300
4	60,0	1,050	10,0	7,49	90
5	25,0	0,431	20,0	12,73	30
6	60,0	0,431	20,0	12,86	25
7	25,0	1,050	20,0	6,52	240
8	60,0	1,050	20,0	7,76	60
9	13,1	0,741	15,0	6,22	180
10	71,9	0,741	15,0	8,39	60
11	42,5	0,220	15,0	15,50	30
12	42,5	1,261	15,0	6,96	180
13	42,5	0,741	6,6	6,36	120
14	42,5	0,741	23,4	7,04	90
15	42,5	0,741	15,0	6,70	90
16	42,5	0,741	15,0	6,90	120
17	42,5	0,741	15,0	6,80	90

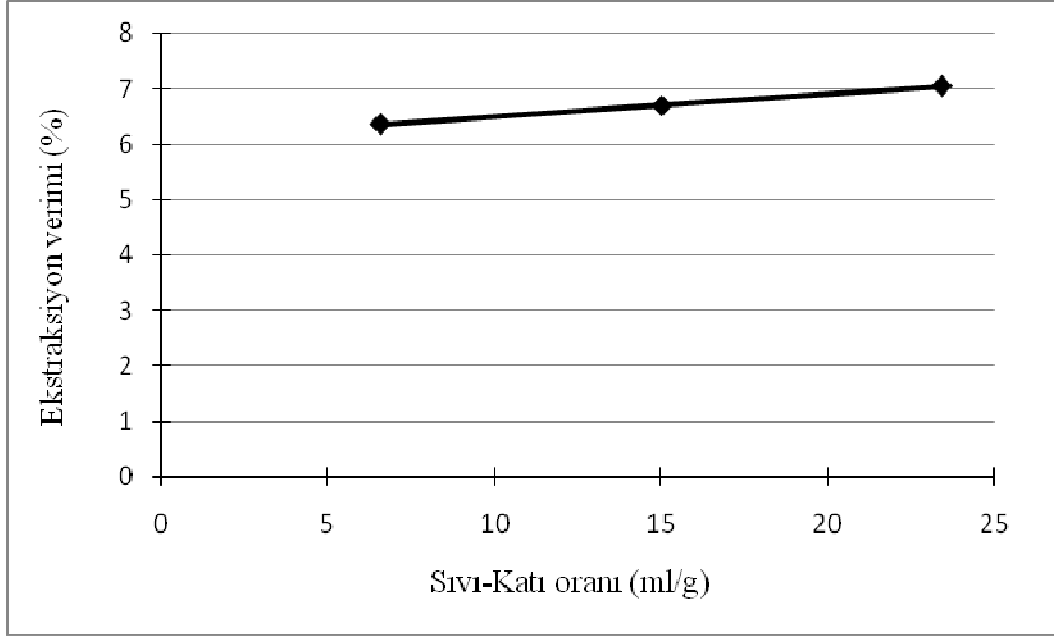
* Verimler yağsız kuru çekirdek üzerinden hesaplanmıştır.



Şekil 6.1 Ekstraksiyon veriminin sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)



Şekil 6.2. Ekstraksiyon veriminin parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



Şekil 6.3. Ekstraksiyon veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)

Yapılan ekstraksiyonlarda toplam ekstre verimi için dengeye ulaşma süresi 25 dk ile 300 dk arasında bulunmuştur. Denge süresinin sıcaklık arttıkça kısaldığı, parçacık boyutu büyüdükçe uzadığı ve sıvı-katı oranı arttıkça belirli bir noktaya kadar azaldığı ve daha sonra bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiştir.

TEV için yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık (X1), parçacık boyutu (X2) ve sıvı-katı oranının (X3) toplam ekstre verimi üzerine doğrusal etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu ($P < 0,05$), S/K kuadratik etkisi ve üç faktörün ikili etkilerinin anlamsız olduğu ($P > 0,05$) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. Toplam ekstre verimi için ikinci derece polinom eşitliği eşitlik 6.1'de verilmiştir.

$$TEV = 24,116 - 0,0902 * X1 - 36,626 * X2 + 0,044 * X3 + 0,0014 * X1^2 + 19,093 * X2^2 \quad (6.1)$$

Çizelge 6.3. Toplam ekstre verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.KO	F	P
Regresyon	5	137,51	137,51	27,50	41,63	<0,001
Lineer	3	96,19	67,80	22,60	34,21	<0,001
İkinci derece	2	41,32	41,32	20,66	31,27	<0,001
Artık hata	11	7,27	7,27	0,66		
Uyum eksikliği	9	7,16	7,16	0,80	15,16	0,063
Saf hata	2	0,11	0,11	0,05		
Toplam	16	144,78				

SD: serbestlik dercesi, KT: kareler toplamı, Düz.KT: düzeltilmiş kareler toplamı, Düz.KO: düzeltilmiş kareler ortalaması

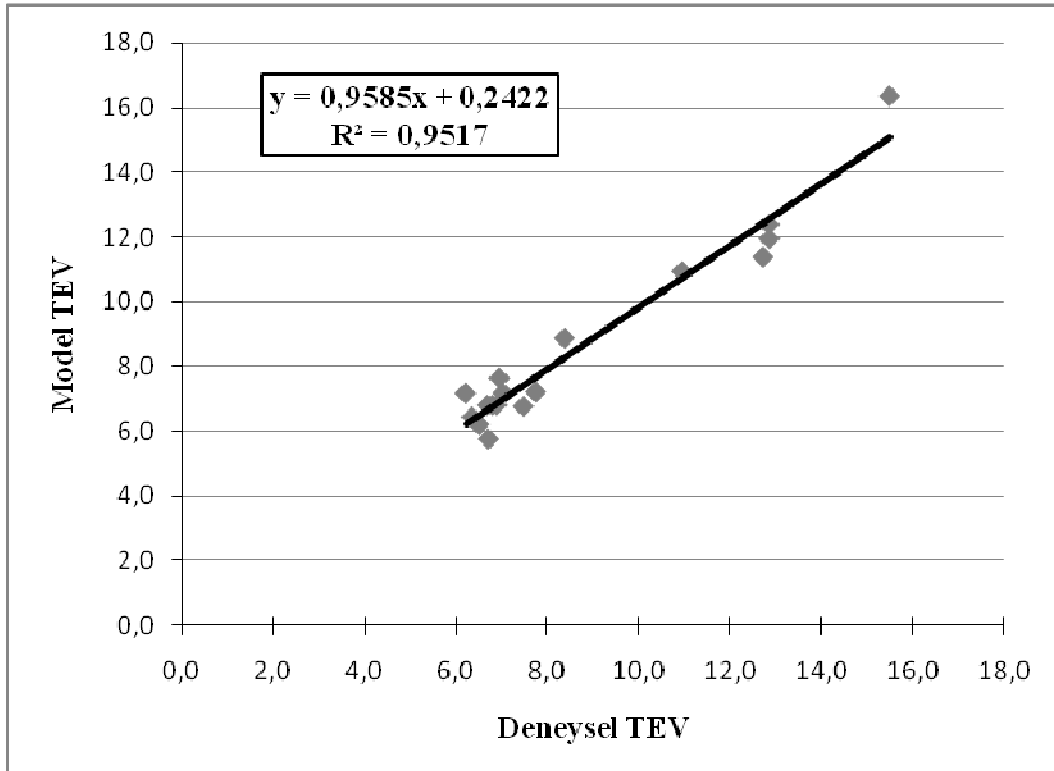
Çizelge 6.4. Toplam ekstre verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	241,159	208,132	11,587	<0,001
X1	-0,090	0,065	-1,380	0,195
X2	-366,258	364,574	-10,046	<0,001
X3	0,044	0,044	0,990	0,343
X1*X1	0,001	0,001	1,908	0,083
X2*X2	190,926	241,446	7,908	<0,001

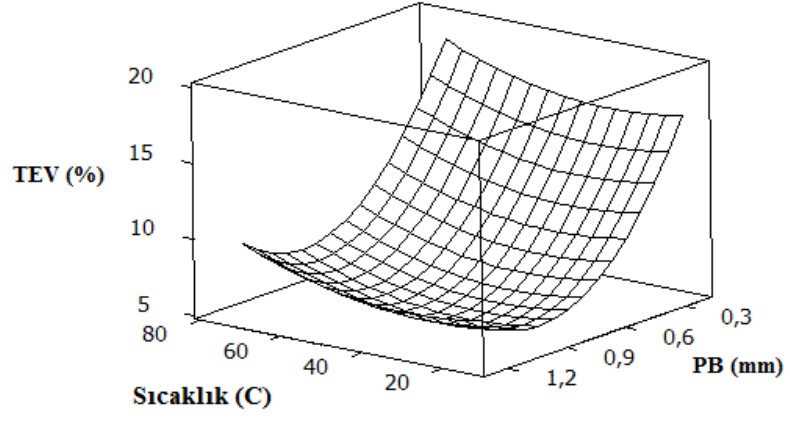
Modelden elde edilen toplam ekstre verimleri ile deneysel olarak elde edilen verimler Çizelge 6.5'te verilmiştir. Elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 6.4'te gösterilmiş ve model ve deneysel veriler arasındaki lineer ilişki katsayısı (R^2) 0,9585 olarak bulunmuştur. Bu değer; yüzey merkezli model ile deneysel verilerin %95,85 doğrulukta açıklanabileceğini ifade etmektedir. TEV için yüzey grafikleri Şekil 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Deneysel ve modelden elde edilen toplam ekstre verimleri

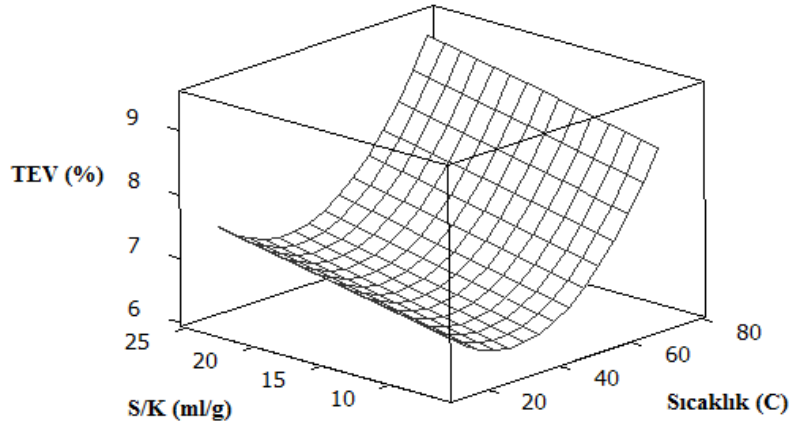
Deney No	Toplam Ekstre Verimi (%) Deneysel	Toplam Ekstre Verimi (%) Modelden	Fark
1	10,96	10,94	0,02
2	12,87	11,94	0,93
3	6,72	5,77	0,95
4	7,49	6,78	0,71
5	12,73	11,38	1,35
6	12,86	12,38	0,48
7	6,52	6,21	0,31
8	7,76	7,22	0,54
9	6,22	7,18	0,96
10	8,39	8,88	0,49
11	15,50	16,34	0,84
12	6,96	7,65	0,69
13	6,36	6,45	0,09
14	7,04	7,18	0,14
15	6,70	6,81	0,11
16	6,90	6,81	0,09
17	6,80	6,81	0,01



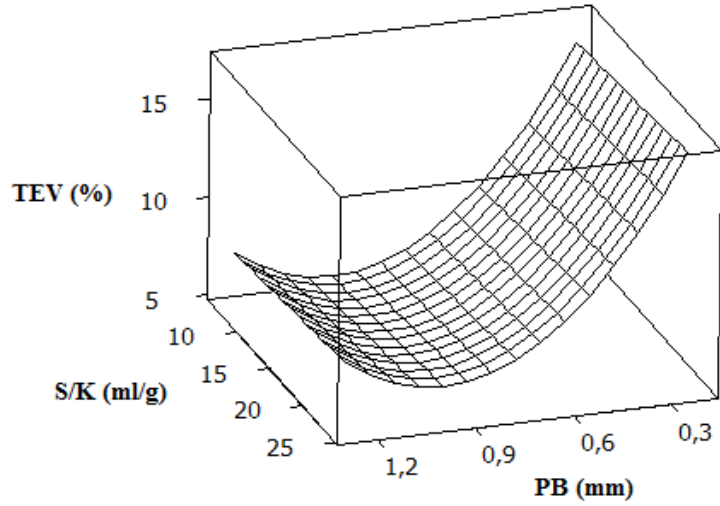
Şekil 6.4. Toplam ekstre verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler arasındaki doğrusal ilişki



(a)



(b)

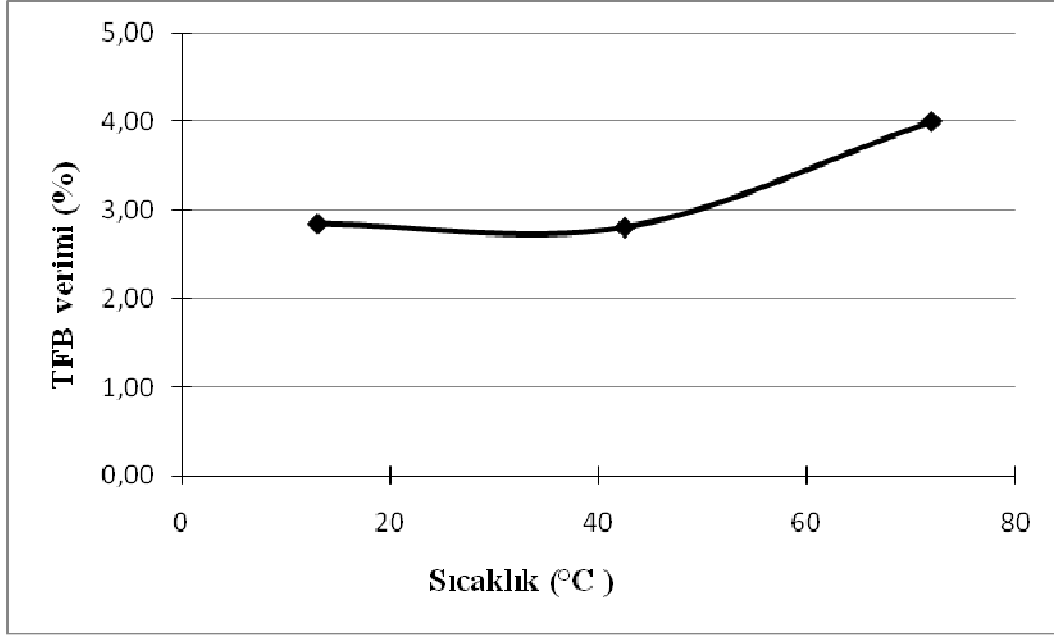


(c)

Şekil 6.5. TEV için yüzey grafikleri (sabit değerler a S/K=15, b PB=0,741, c T=42,5 °C)

6.2.2. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Fenolik Bileşen Verimi (% TFB) Üzerine Etkisi

TFB verimleri için sonuçlar Çizelge 6.6'da verilmiştir. En yüksek TFB verimi 11 numaralı çalışmada (PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15) % 4,80 olarak bulunmuştur. En düşük verim 13 numaralı çalışmada (PB=0,741, T=42,5 °C, S/K=6,6) % 2,43 olarak bulunmuştur. TFB veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir. Toplam fenolik bileşen verimi 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de % 2,84 ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de % 4 olarak bulunmuştur. TFB veriminde sabit PB ve S/K için 13,1 °C ile 42,5 °C arasında önemli bir değişikliğin olmadığı, 42,5 °C ile 71,9 °C'de ise sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Toplam fenolik bileşen veriminin parçacık boyutu ile değişimi Şekil 6.7'de verilmiştir. TFB verimi 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de % 4,80 ve en yüksek PB 1,261 mm de % 2,98 olarak bulunmuştur. TFB veriminin sabit sıcaklık ve S/K için 0,220 mm ile 0,741 mm arasında PB arttıkça azaldığı ve 0,741 mm ile 1,261 mm arasında değişmediği gözlemlenmiştir. Toplam fenolik bileşen veriminin sıvı-katı oranı ile değişimi Şekil 6.8'de verilmiştir. TFB verimi 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da % 2,43 ve en yüksek S/K=23,4 te 2,67 olarak bulunmuştur. TFB veriminin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı 6,6 ile 15 arasında S/K arttıkça arttığı 15 ile 23,4 arasında ise önemli bir değişikliğin olmadığı saptanmıştır.

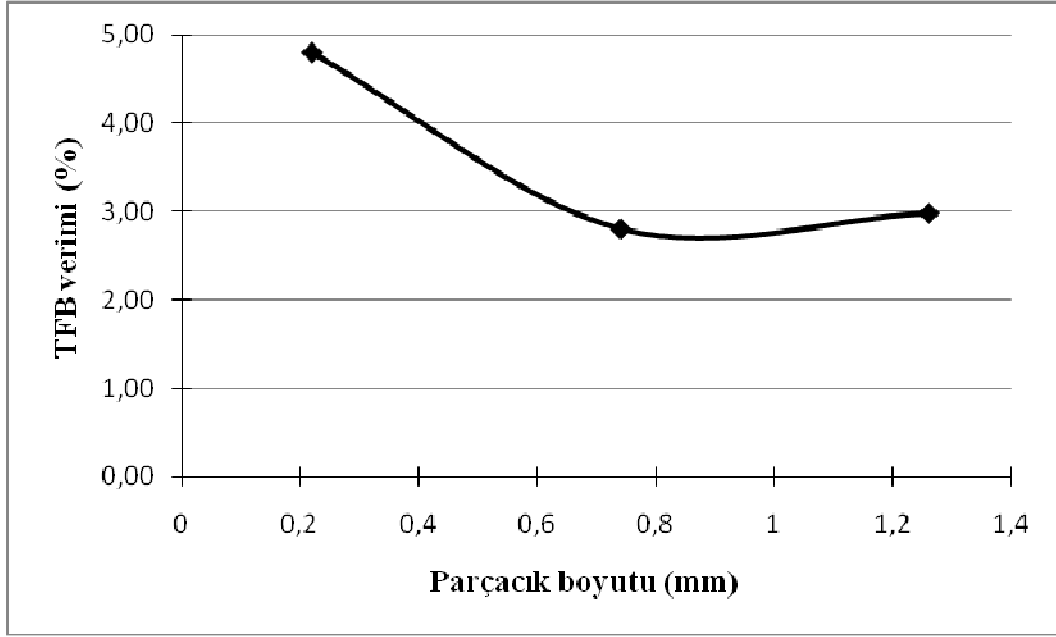


Şekil 6.6. Toplam fenolik bileşen veriminin sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)

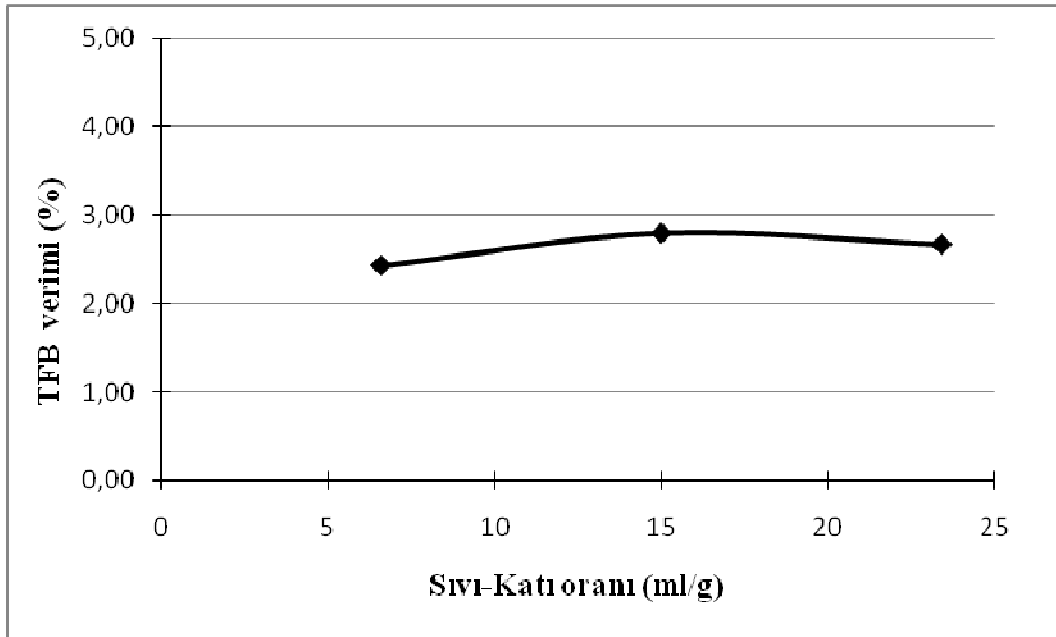
Çizelge 6.6. Toplam fenolik bileşen sonuçları

Deney no	T	PB	S/K	TFB Denge verimi (%)	TFB Denge zamanı (dk)
1	25,0	0,431	10,0	4,35	20
2	60,0	0,431	10,0	4,52	10
3	25,0	1,050	10,0	2,73	35
4	60,0	1,050	10,0	4,12	120
5	25,0	0,431	20,0	4,31	15
6	60,0	0,431	20,0	3,32	10
7	25,0	1,050	20,0	2,47	95
8	60,0	1,050	20,0	3,27	40
9	13,1	0,741	15,0	2,84	30
10	71,9	0,741	15,0	4,00	20
11	42,5	0,220	15,0	4,80	10
12	42,5	1,261	15,0	2,98	65
13	42,5	0,741	6,6	2,43	30
14	42,5	0,741	23,4	2,67	25
15	42,5	0,741	15,0	2,70	20
16	42,5	0,741	15,0	2,90	20
17	42,5	0,741	15,0	2,80	20

* Verimler yağsız kuru çekirdek üzerinden hesaplanmıştır



Şekil 6.7. Toplam fenolik bileşen veriminin parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



Şekil 6.8. Toplam fenolik bileşen veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)

Yapılan ekstraksiyonlarda TFB verimi için dengeye ulaşma süresi 10 dk ile 95 dk arasında bulunmuştur. Denge süresinin sıcaklık ve sıvı-katı oranı arttıkça kısaldığı, parçacık boyutu yükseldikçe uzadığı gözlemlenmiştir.

Toplam fenolik bileşen verimleri için yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık(X1), parçacık boyutu(X2) ve sıvı-katı oranı(X3) toplam ekstre verimi

üzerine doğrusal etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu ($P < 0,05$), S/K kuadratik etkisi ve S/K*PB ve S/K*T ikili etkilerinin anlamsız olduğu ($P > 0,05$) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.7 ve 6.8’de verilmiştir. Toplam ekstre verimi için ikinci derece polinom eşitliği eşitlik 6.2’de verilmiştir.

$$\text{TFBV} = 10,386 - 0,1195 \cdot X_1 - 11,738 \cdot X_2 - 0,028 \cdot X_3 + 0,001 \cdot X_1^2 + 4,818 \cdot X_2^2 + 0,069 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (6.2)$$

Çizelge 6.7. TFB verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.KO	F	P
Regresyon	6	88,777	887,769	147,962	11,160	0,001
Lineer	3	46,431	535,188	178,396	13,450	0,001
İkinci derece	2	31,021	310,212	155,106	11,700	0,002
Etkileşim	1	11,325	113,251	113,251	8,540	0,015
Artık hata	10	13,261	132,613	0,133		
Uyum eksikliği	8	13,061	130,613	0,163	16,330	0,059
Saf hata	2	0,020	0,020	0,010		
Toplam	16	102,038				

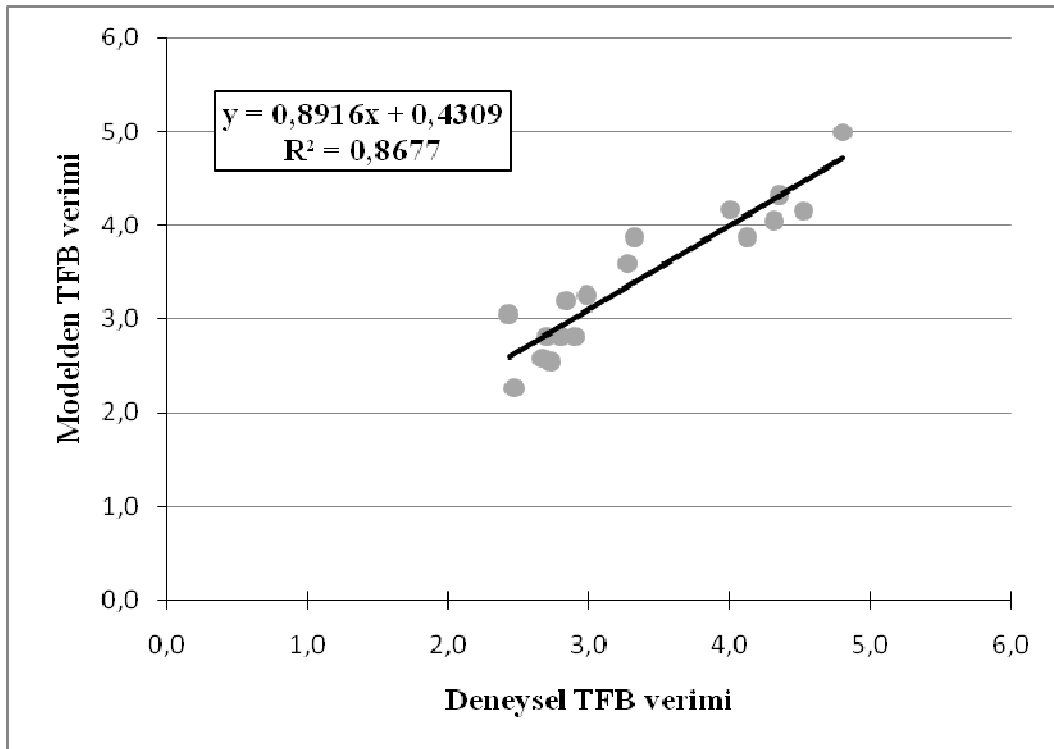
Çizelge 6.8. TFB verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	103,859	119,548	8,688	<0,001
X1	-0,120	0,0342	-3,496	0,006
X2	-117,375	192,055	-6,112	<0,001
X3	-0,0285	0,0197	-1,446	0,179
X1*X1	0,001	0,0003	2,851	0,017
X2*X2	48,183	108,172	4,454	0,001
X1*X2	0,070	0,0238	2,922	0,015

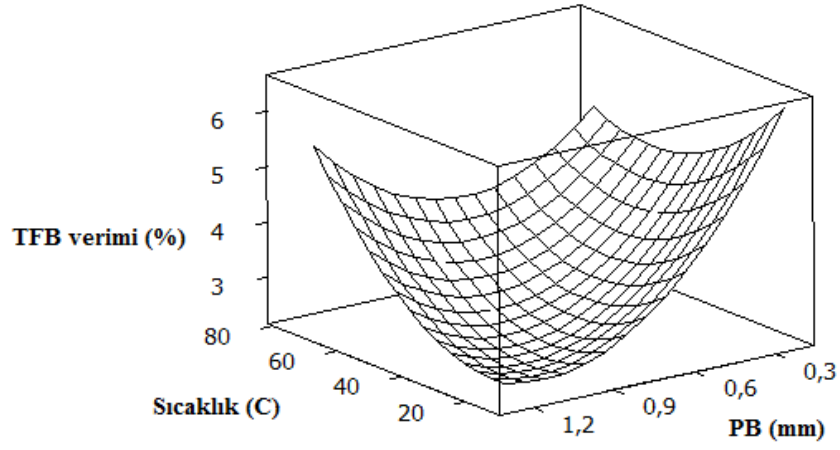
Modelden elde edilen toplam TFB verimleri ile deneysel olarak elde edilen verimler Çizelge 6.9’da verilmiştir. Elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 6.9’da gösterilmiş ve model ve deneysel veriler arasındaki lineer ilişki katsayısı (R^2) 0,8677 olarak bulunmuştur. Bu değer; yüzey merkezli model ile deneysel verilerin % 86,77 doğrulukta açıklanabileceğini ifade etmektedir. TFB verimleri için yüzey grafikleri Şekil 6.10’da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Deneysel ve modelden elde edilen TFB verimleri

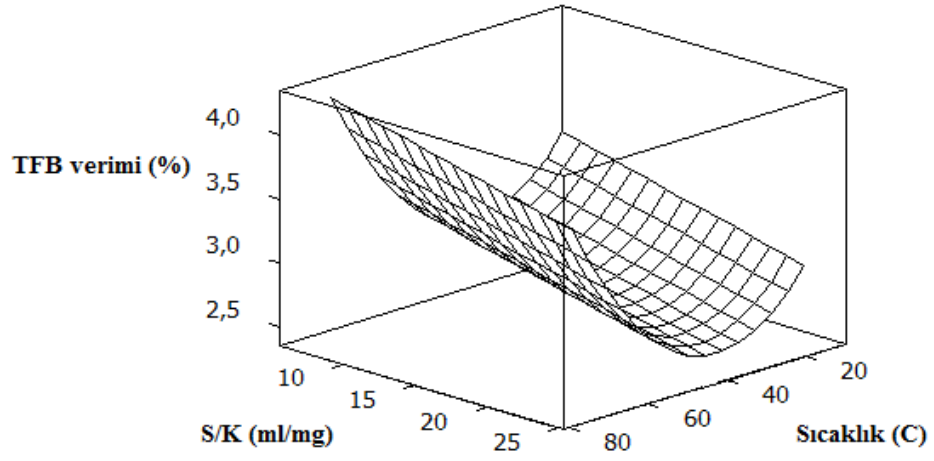
Deney No	TFB Verimi (%) Deneysel	TFB Verimi (%) Modelden	Fark
1	4,35	4,32	0,03
2	4,52	4,16	0,36
3	2,73	2,54	0,19
4	4,12	3,87	0,25
5	4,31	4,04	0,27
6	3,32	3,88	0,56
7	2,47	2,26	0,21
8	3,27	3,59	0,32
9	2,84	3,19	0,35
10	4,00	4,17	0,17
11	4,80	4,99	0,19
12	2,98	3,25	0,27
13	2,43	3,05	0,62
14	2,67	2,58	0,09
15	2,70	2,81	0,11
16	2,90	2,81	0,09
17	2,80	2,81	0,01



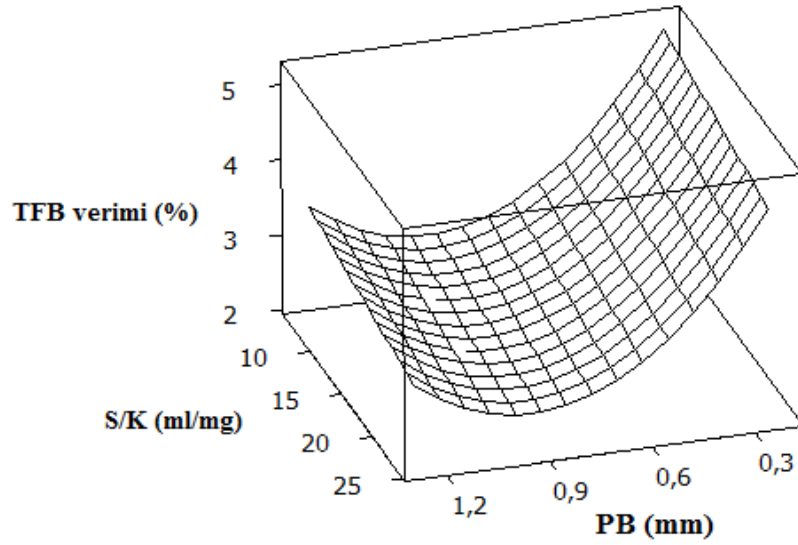
Şekil 6.9. TFB verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler arasındaki doğrusal ilişki



(a)



(b)

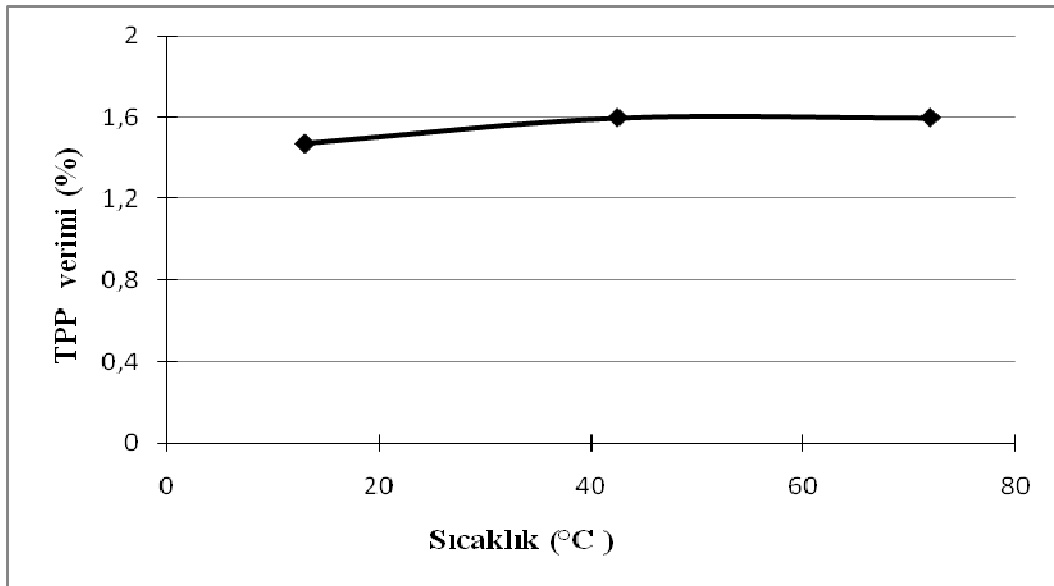


(c)

Şekil 6.10. TFB verimi için yüzey grafikleri (sabit değerler a S/K=15, b PB=0,741, c T=42,5 °C)

6.2.3. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Polimerik Prosiyanidin Verimi Üzerine Etkisi

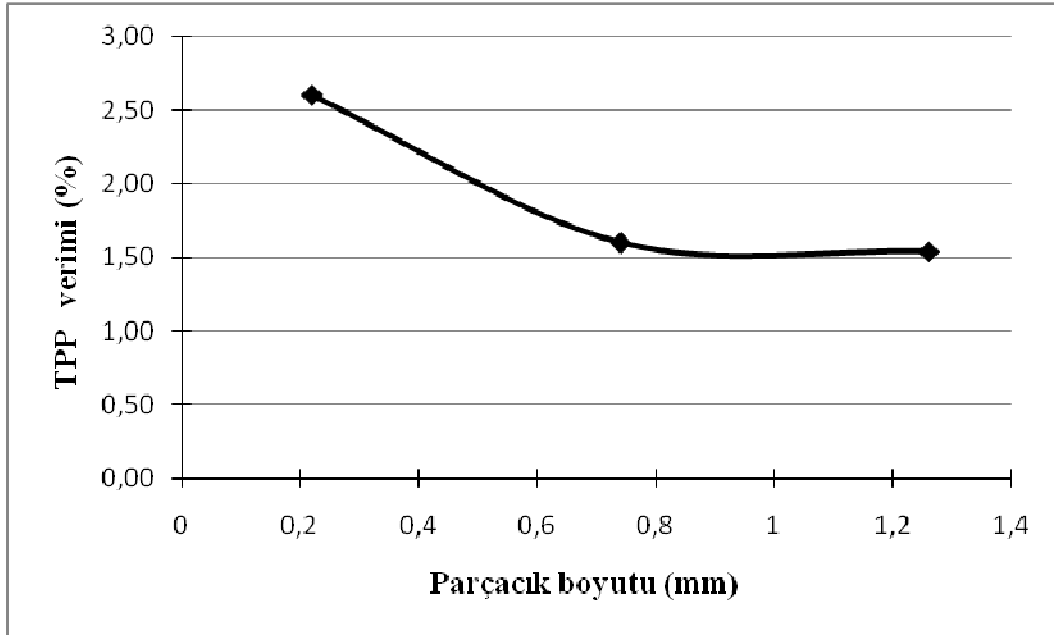
TPP verimi için sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmiştir. En yüksek TPP verimi 11 numaralı çalışmada (PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15) % 2,60 olarak bulunmuştur. En düşük TPP verimi 7 numaralı çalışmada (PB=1,050 mm, T=25 °C, S/K=20) % 1,28 olarak bulunmuştur. TPP veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.11'de verilmiştir. Toplam polimerik prosiyanidin verimi 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de % 1,47 ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de % 1,6 olarak bulunmuştur. TPP veriminin sabit PB ve S/K için 13,1 °C ile 42,5 °C arasında biraz yükselme gösterdiği, 42,5 °C ile 71,9 °C arasında değişmediği görülmüştür. TPP veriminin parçacık boyutu ile değişimi Şekil 6.12'de verilmiştir. Toplam polimerik prosiyanidin verimi 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de %2,6 ve en yüksek PB 1,261 mm de %1,54 olarak bulunmuştur. TPP veriminin sabit sıcaklık ve S/K için 0,220 mm ile 0,741 mm arasında PB arttıkça azaldığı ve 0,741 mm ile 1,261 mm arasında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiştir. Toplam fenolik bileşen veriminin sıvı-katı oranı ile değişimi Şekil 6.13'te verilmiştir. TPP verimi 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da %1,6 ve en yüksek S/K=23,4 te %1,6 olarak bulunmuştur. TPP veriminin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı ile değişmediği saptanmıştır.



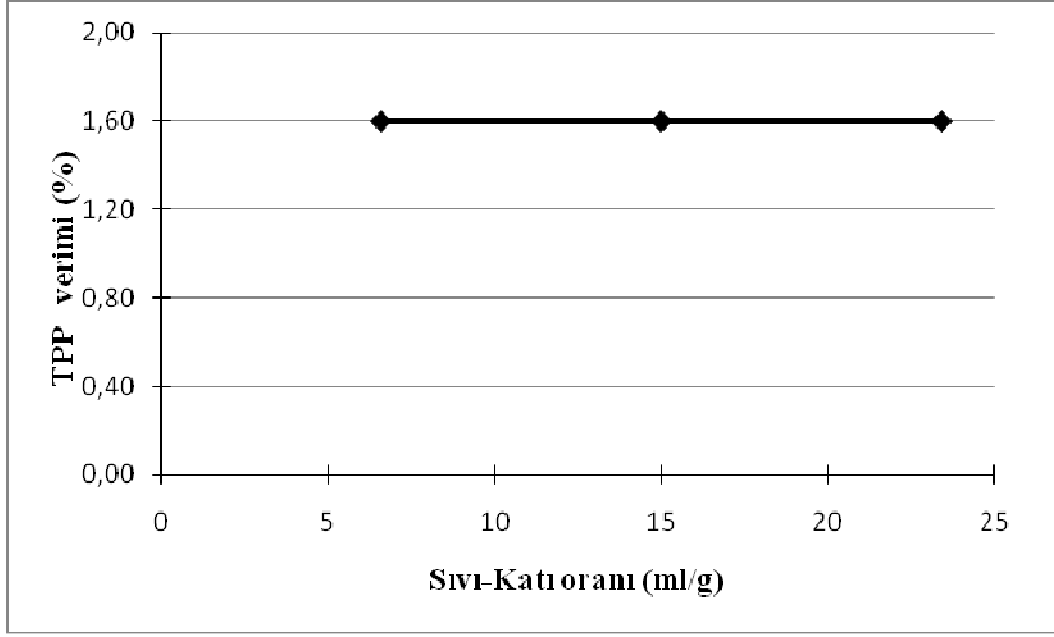
Şekil 6.11. TPP veriminin sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)

Çizelge 6.10. Toplam polimerik prosiyanidin sonuçları

Deney no	T	PB	S/K	TPP	
				Denge verimi (%)	Denge zamanı (dk)
1	25,0	0,431	10,0	2,19	25
2	60,0	0,431	10,0	2,00	10
3	25,0	1,050	10,0	1,60	55
4	60,0	1,050	10,0	1,60	55
5	25,0	0,431	20,0	1,91	10
6	60,0	0,431	20,0	1,58	10
7	25,0	1,050	20,0	1,28	50
8	60,0	1,050	20,0	2,18	30
9	13,1	0,741	15,0	1,47	35
10	71,9	0,741	15,0	1,60	10
11	42,5	0,220	15,0	2,60	10
12	42,5	1,261	15,0	1,54	85
13	42,5	0,741	6,6	1,60	25
14	42,5	0,741	23,4	1,60	25
15	42,5	0,741	15,0	1,60	25
16	42,5	0,741	15,0	1,60	25
17	42,5	0,741	15,0	1,60	25



Şekil 6.12. TPP veriminin parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



Şekil 6.13. TPP veriminin sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)

Yapılan ekstraksiyonlarda toplam ekstre verimi için dengeye ulaşma süresi 25 dk ile 85 dk arasında bulunmuştur. Denge süresinin sıcaklık arttıkça kısaldığı, parçacık boyutu yükseldikçe uzadığı ve sıvı-katı oranının bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Toplam polimerik prosiyanidin verimleri için yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık(X1), parçacık boyutu(X2) ve sıvı-katı oranı(X3) toplam ekstre verimi üzerine doğrusal etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu (P<0,05), sıcaklık ve S/K kuadratik etkileri ve S/K*T ikili etkisinin anlamsız olduğu (P>0,05) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.11 ve 6.12’de verilmiştir. Toplam ekstre verimi için ikinci derece polinom eşitliği eşitlik 6.3’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{TPPV} = & 4,961 - 0,02176 \cdot X1 - 5,866 \cdot X2 - 0,064 \cdot X3 + 1,787 \cdot X2^2 \\
 & + 0,0328 \cdot X1 \cdot X2 + 0,0775 \cdot X2 \cdot X3
 \end{aligned}
 \tag{6.3}$$

Çizelge 6.11. TPP verimi için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.KO	F	P
Regresyon	6	1,365	1,365	0,227	6,390	0,005
Lineer	3	0,616	0,919	0,306	8,600	0,004
İkinci derece	1	0,382	0,382	0,382	10,720	0,008
Etkileşim	2	0,367	0,367	0,184	5,160	0,029
Artık hata	10	0,356	0,356	0,036		
Uyum eksikliği	8	0,349	0,349	0,044	13,100	0,073
Saf hata	2	0,007	0,007	0,003		
Toplam	16	1,721				

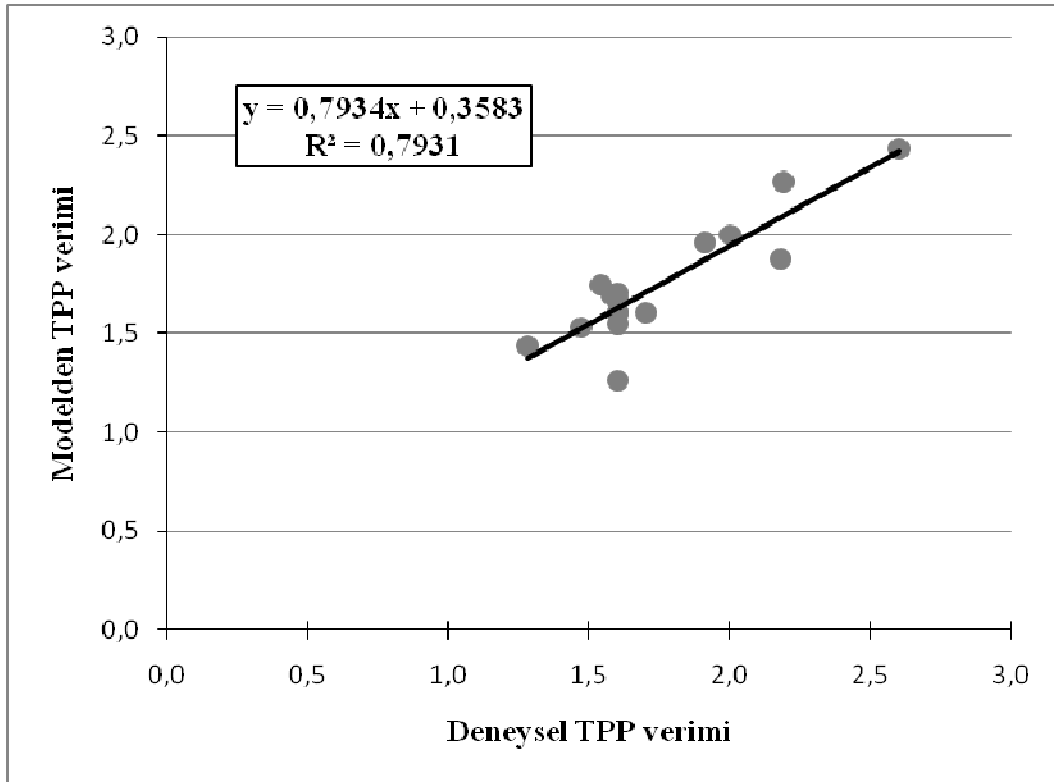
Çizelge 6.12. TPP verimi için tahmin edilen regresyon katsayıları

Terim	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	4,961	0,708	7,004	<0,001
X1	-0,022	0,010	-2,272	0,046
X2	-5,866	1,172	-5,006	0,001
X3	-0,064	0,034	-1,905	0,086
X2*X2	1,787	0,546	3,275	0,008
X1*X2	0,033	0,012	2,660	0,024
X2*X3	0,078	0,043	1,799	0,102

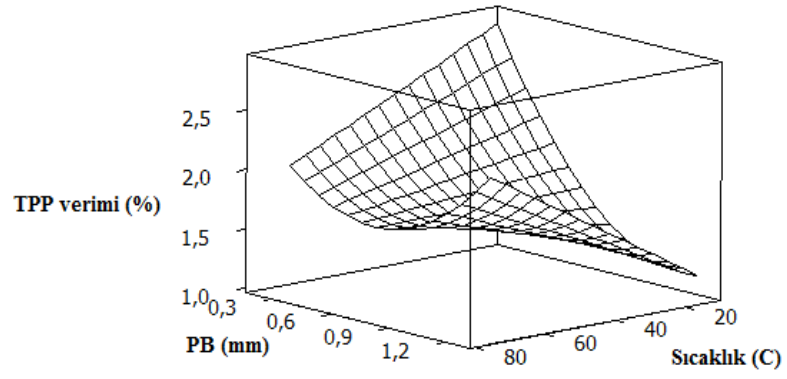
Modelden elde edilen toplam TPP verimleri ile deneysel olarak elde edilen verimler Çizelge 6.13'te verilmiştir. Elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 6.14'te gösterilmiş ve model ve deneysel veriler arasındaki lineer ilişki katsayısı (R^2) 0,7931 olarak bulunmuştur. Bu değer; yüzey merkezli model ile deneysel verilerin %79,31 doğrulukta açıklanabileceğini ifade etmektedir. TPP verimleri için yüzey grafikleri Şekil 6.15'te verilmiştir.

Çizelge 6.13. Deneysel ve modelden elde edilen TPP verimleri

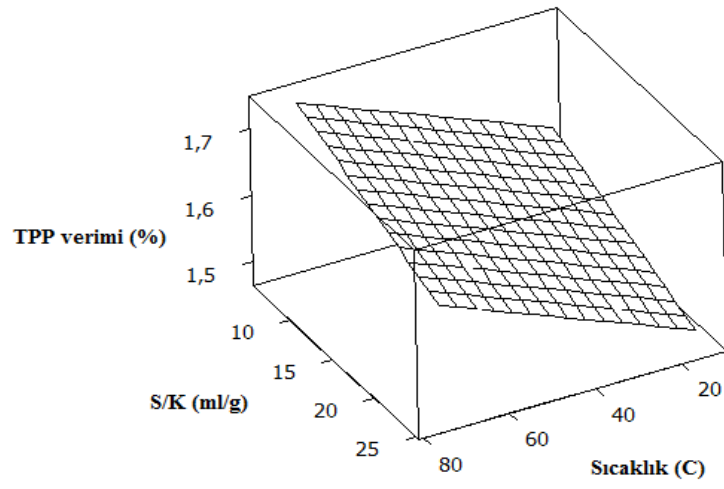
Deneysel No	TPP Verimi (%) Deneysel	TPP Verimi (%) Modelden	Fark
1	2,19	2,27	0,08
2	2,00	2,00	0,00
3	1,60	1,26	0,34
4	1,60	1,71	0,11
5	1,91	1,96	0,05
6	1,58	1,69	0,11
7	1,28	1,44	0,16
8	2,18	1,88	0,30
9	1,47	1,53	0,06
10	1,60	1,68	0,08
11	2,60	2,43	0,17
12	1,54	1,74	0,20
13	1,60	1,66	0,06
14	1,60	1,55	0,05
15	1,60	1,60	0,00
16	1,70	1,60	0,10
17	1,60	1,60	0,00



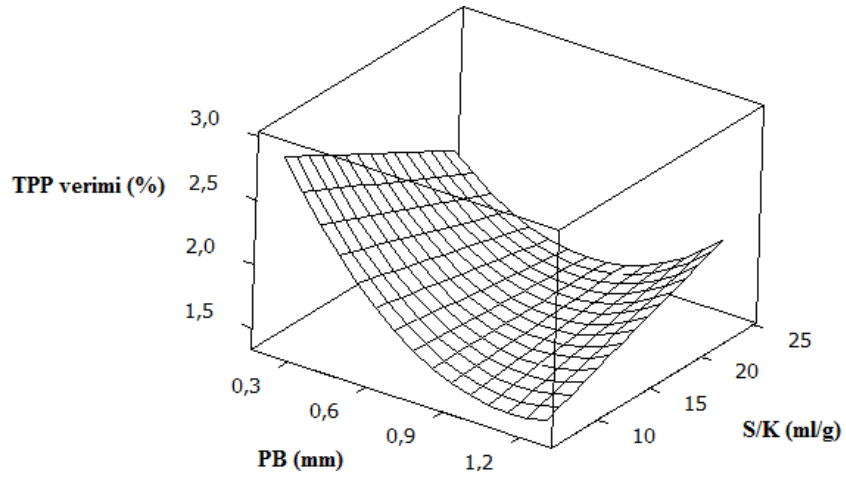
Şekil 6.14. TPP verimi için deneysel ve modelden elde edilen verimler arasındaki doğrusal ilişki



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.15. TFB verimi için yüzey grafikleri (sabit değerler a S/K=15, b PB=0,741, c T=42,5 °C)

6.3. Ekstraksiyon Şartlarının Toplam Ekstre, TFB ve TPP Kütle Transfer Parametreleri Üzerine Etkisi

Üzüm çekirdeklerinin Çizelge 5.2’de verilen CYY için oluşturulan şartlarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonucu elde edilen verimler yardımıyla Etkin difüzyon ve kütle transfer katsayıları bulunmuş ve bu katsayılar yardımıyla Sherwood ve Biot boyutsuz sayıları bulunmuştur.

6.3.1. Toplam Ekstre için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları

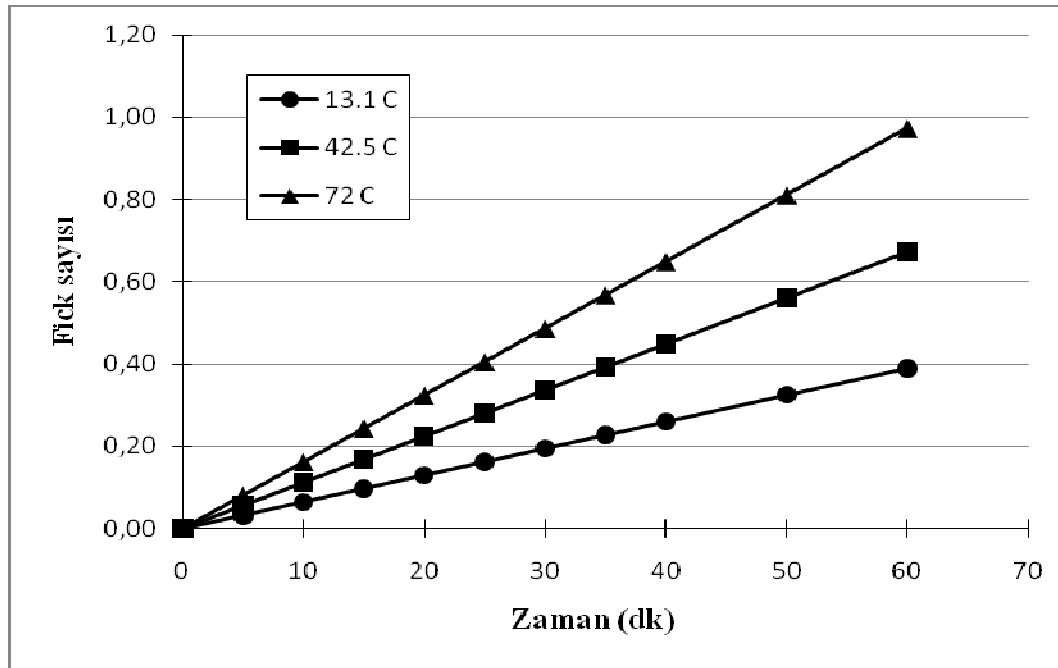
Toplam ekstre verimi için etkin difüzyon katsayısı (D_e) ve kütle transfer katsayısı (K_L) sonuçları Çizelge 6.14’te verilmiştir.

Çizelge 6.14. TEV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları

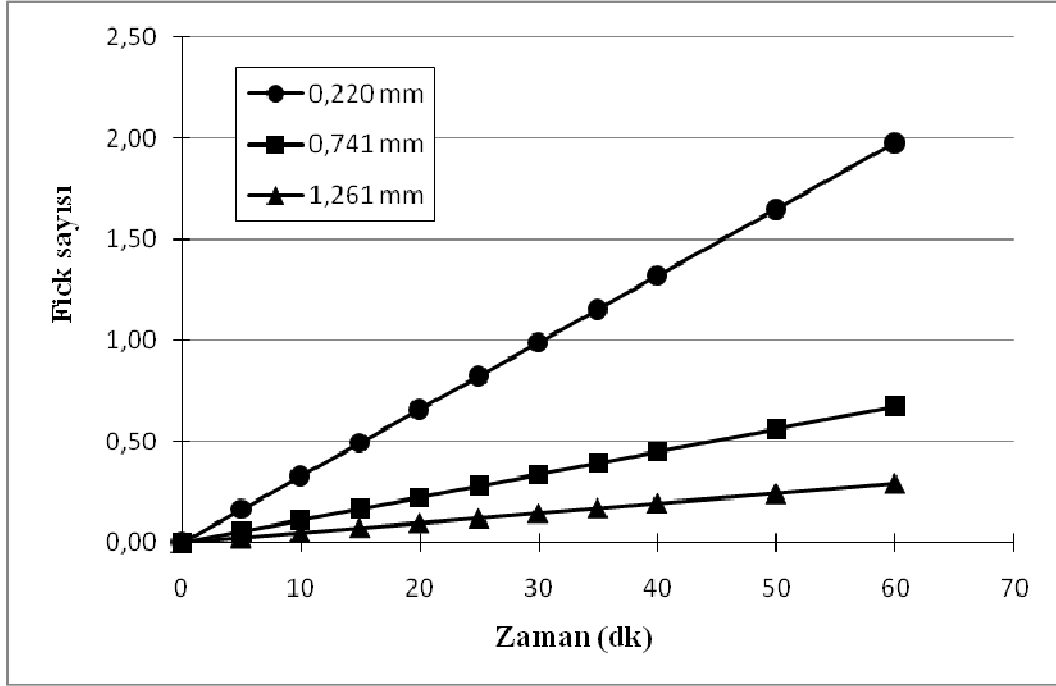
Deney no	T	PB	S/K	Etkin Difüzyon katsayısı $D \times 10^{11} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	Kütle transfer katsayısı $K_L \times 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
1	25,0	0,431	10,0	1,95	1,66
2	60,0	0,431	10,0	3,03	2,23
3	25,0	1,050	10,0	1,19	0,89
4	60,0	1,050	10,0	4,10	2,02
5	25,0	0,431	20,0	2,66	2,06
6	60,0	0,431	20,0	3,17	2,31
7	25,0	1,050	20,0	1,73	1,15
8	60,0	1,050	20,0	5,84	2,58
9	13,1	0,741	15,0	1,49	1,16
10	71,9	0,741	15,0	3,71	2,14
11	42,5	0,220	15,0	0,67	1,02
12	42,5	1,261	15,0	3,24	1,63
13	42,5	0,741	6,6	2,18	1,48
14	42,5	0,741	23,4	3,32	1,99
15	42,5	0,741	15,0	2,57	1,67
16	42,5	0,741	15,0	2,57	1,67
17	42,5	0,741	15,0	2,57	1,67

Toplam ekstre için etkin difüzyon katsayısı $0,67 \times 10^{-11}$ (PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15) ile $4,10 \times 10^{-11}$ (PB=1,050 mm, T=60 °C, S/K=10) arasında bulunmuştur. Etkin difüzyon katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $1,49 \times 10^{-11}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $3,71 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. D_e nin sabit PB ve S/K için sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $0,67 \times 10^{-11}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de $3,24 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. D_e nin sabit sıcaklık ve S/K için parçacık boyutu yükseldikçe yükseldiği gözlemlenmiştir. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $2,18 \times 10^{-11}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $3,32 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. D_e nin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı arttıkça arttığı saptanmıştır.

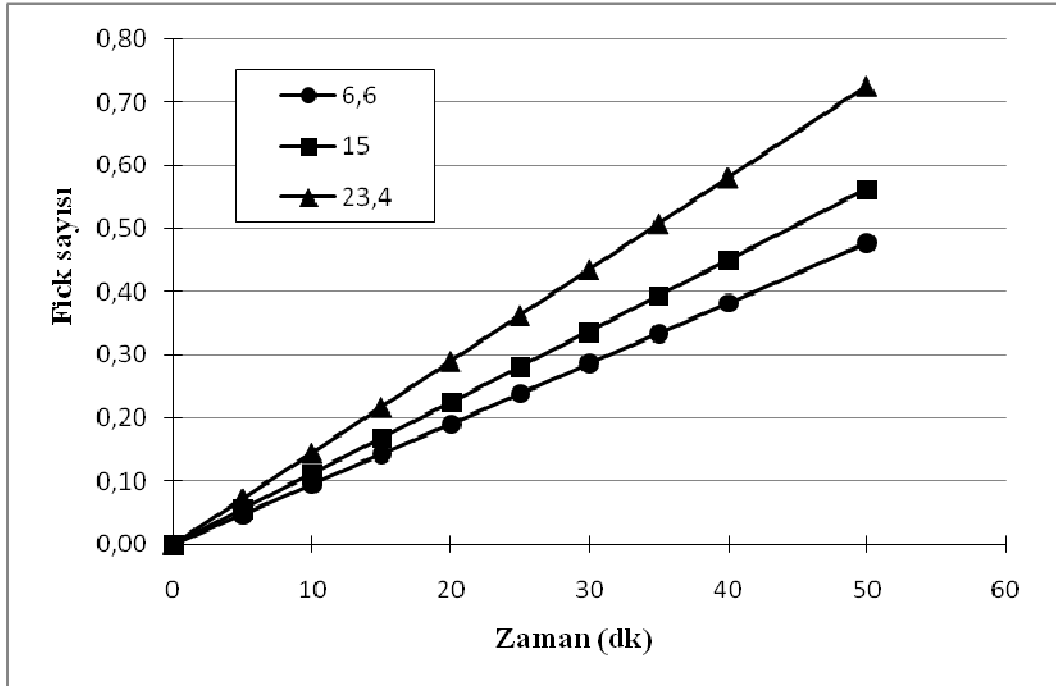
Etkin difüzyon katsayısının diğer bir karşılaştırması için Fick sayısının ($\tau = D_e t / r^2$) sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı-katı oranıyla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18’de verilmiştir. Fick sayısının sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı katı oranı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.16. Fick sayısının sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)



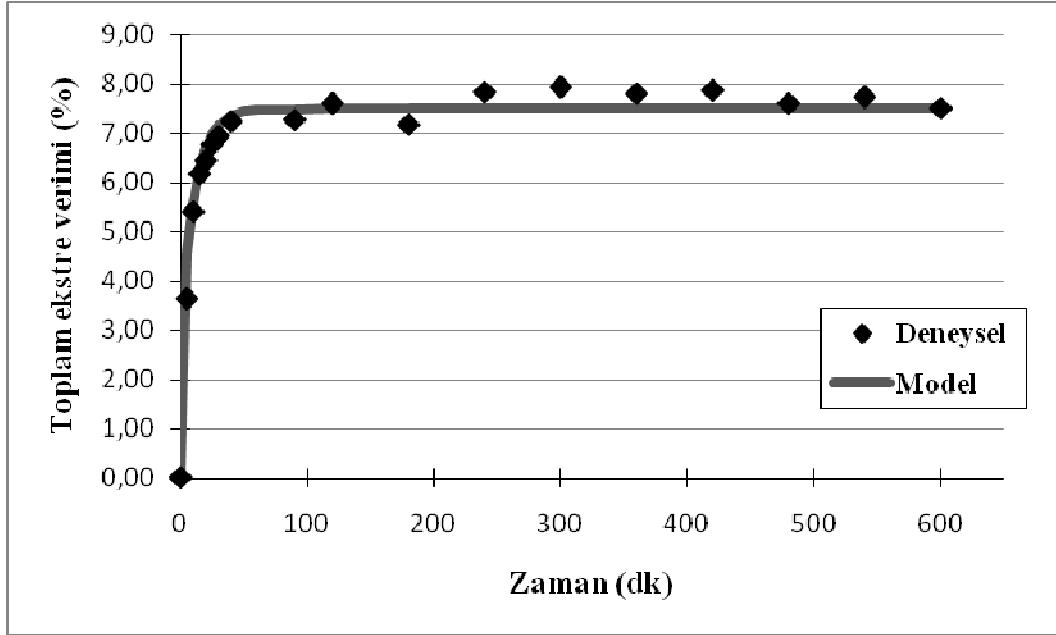
Şekil 6.17. Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



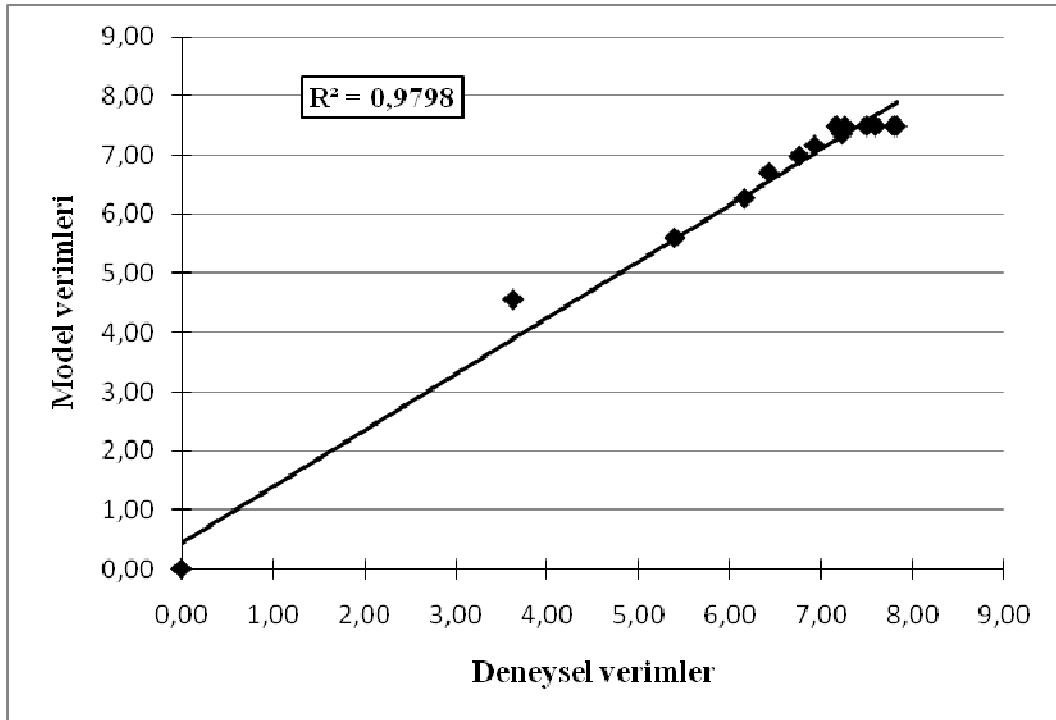
Şekil 6.18. Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)

Etkin kütle katsayısı bulunduktan sonra eşitlik 3.17 ve 5.4'te verilen Fick'in ikinci yasasının çözümünden hesaplanan toplam ekstre verimleri ile deneysel verimler karşılaştırılmış ve veriler arasındaki uyumu gösteren ilişki katsayısı (R^2) değerleri bulunmuştur. Şekil 6.19'da deneysel ve model verileri,

Şekil 6.20’de deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafikler, Çizelge 6.15’te ekstraksiyonların iki farklı zamanı için toplam ekstre veriminin deneysel ve model verimleri ile R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değerleri 0,930 ile 0,998 arasında bulunmuştur.



Şekil 6.19. Deneysel ve model verileri için örnek grafik (deney no:4)



Şekil 6.20. Deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik (deney no:4)

Çizelge 6.15. Toplam ekstre verimi için deneysel ve D_e kullanılarak hesaplanan verimlerin karşılaştırılması

Deney No	Zaman (dk)	Toplam Ekstre Verimi (%) Deneysel	Toplam Ekstre Verimi (%) Model	R^2
1	10	10,40	10,40	0,994
	50	11,07	10,96	
2	10	12,77	12,71	0,998
	20	12,93	12,87	
3	15	4,57	3,93	0,957
	60	6,02	5,84	
4	10	5,40	5,60	0,980
	90	7,27	7,49	
5	10	12,30	12,47	0,991
	25	12,33	12,73	
6	5	11,97	11,82	0,968
	20	12,77	12,86	
7	5	2,90	2,56	0,953
	90	6,03	6,10	
8	10	6,10	6,42	0,984
	90	7,83	7,76	
9	10	6,70	4,23	0,930
	60	7,33	6,14	
10	5	5,93	6,10	0,984
	90	8,30	8,39	
11	5	14,83	13,65	0,989
	10	14,90	15,14	
12	5	3,60	3,64	0,984
	90	7,18	6,91	
13	10	4,91	4,85	0,985
	60	6,63	6,35	
14	10	5,74	6,02	0,978
	50	6,80	7,04	
15	10	5,85	5,36	0,961
	50	6,44	6,68	
16	10	5,85	5,36	0,961
	50	6,44	6,68	
17	10	5,85	5,36	0,961
	50	6,44	6,68	

Toplam ekstre için kütle transfer katsayısı 0.89×10^{-5} (PB=1,050 mm, T=25 °C, S/K=10) ile $2,58 \times 10^{-5}$ (PB=1,050 mm, T=60 °C, S/K=20) arasında bulunmuştur. Kütle transfer katsayısı katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $1,16 \times 10^{-5}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $2,14 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. K_L nin sabit PB ve S/K için sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $1,02 \times 10^{-5}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de 1.63×10^{-5} olarak bulunmuştur. K_L nin sabit sıcaklık ve S/K için PB=0,220 mm ile 0,741 mm arasında parçacık boyutu yükseldikçe yükseldiği, 0,741 ile 1,261 mm arasında değişmediği gözlemlenmiştir. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $1,48 \times 10^{-5}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $1,99 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. K_L nin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı arttıkça arttığı saptanmıştır.

6.3.2. TFB için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları

Toplam ekstre verimi için etkin difüzyon katsayısı (D_e) ve kütle transfer katsayısı (K_L) sonuçları Çizelge 6.16'da verilmiştir.

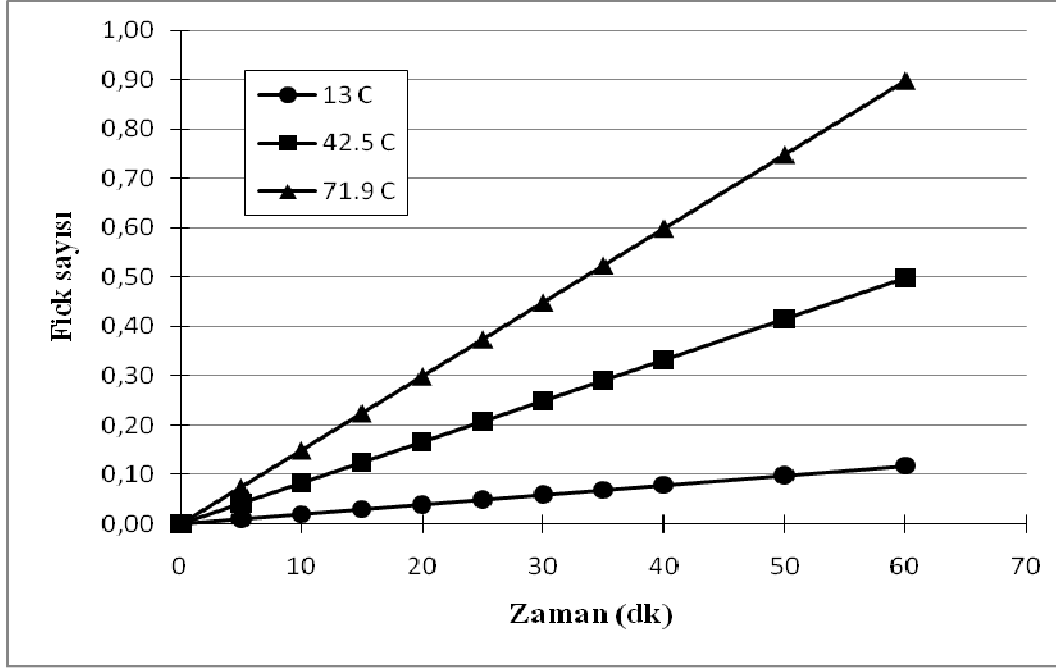
Toplam fenolik bileşenler için etkin difüzyon katsayısı 0.45×10^{-11} (PB=0,741 mm, T=13,1 °C, S/K=15) ile $5,95 \times 10^{-11}$ (PB=0,431 mm, T=60 °C, S/K=20) arasında bulunmuştur. Etkin difüzyon katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $0,45 \times 10^{-11}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $3,42 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TFB için D_e nin sabit PB ve S/K için sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $0,99 \times 10^{-11}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de $4,19 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TFB için D_e nin sabit sıcaklık ve S/K için parçacık boyutu yükseldikçe yükseldiği gözlemlenmiştir. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $1,56 \times 10^{-11}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $5,46 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TFB için D_e nin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı arttıkça arttığı saptanmıştır.

Çizelge 6.16. TFBV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları

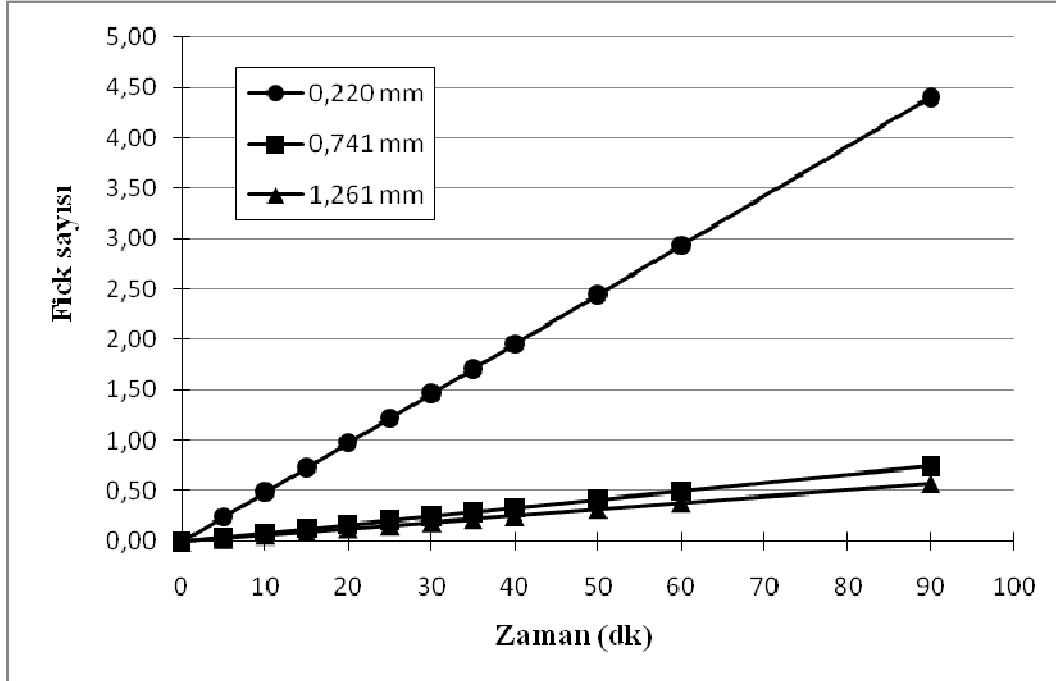
Deney no	T	PB	S/K	Etkin Difüzyon katsayısı $D \times 10^{11} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	Kütle transfer katsayısı $K_L \times 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
1	25,0	0,431	10,0	0,93	1,01
2	60,0	0,431	10,0	5,18	3,18
3	25,0	1,050	10,0	0,95	0,76
4	60,0	1,050	10,0	1,10	0,84
5	25,0	0,431	20,0	3,47	2,46
6	60,0	0,431	20,0	5,95	3,52
7	25,0	1,050	20,0	3,95	1,99
8	60,0	1,050	20,0	3,33	1,77
9	13,1	0,741	15,0	0,45	0,52
10	71,9	0,741	15,0	3,42	2,03
11	42,5	0,220	15,0	0,99	1,32
12	42,5	1,261	15,0	4,19	1,94
13	42,5	0,741	6,6	1,56	1,18
14	42,5	0,741	23,4	5,46	2,78
15	42,5	0,741	15,0	1,90	1,37
16	42,5	0,741	15,0	1,90	1,37
17	42,5	0,741	15,0	1,90	1,37

Toplam fenolik bileşenler için etkin difüzyon katsayısının diğer bir karşılaştırması için Fick sayısının ($\tau = D_e t / r^2$) sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı-katı oranıyla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.20, 6.21 ve 6.22’de verilmiştir. Fick sayısının sıcaklık ve sıvı-katı oranı arttıkça arttığı, parçacık boyutu arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir.

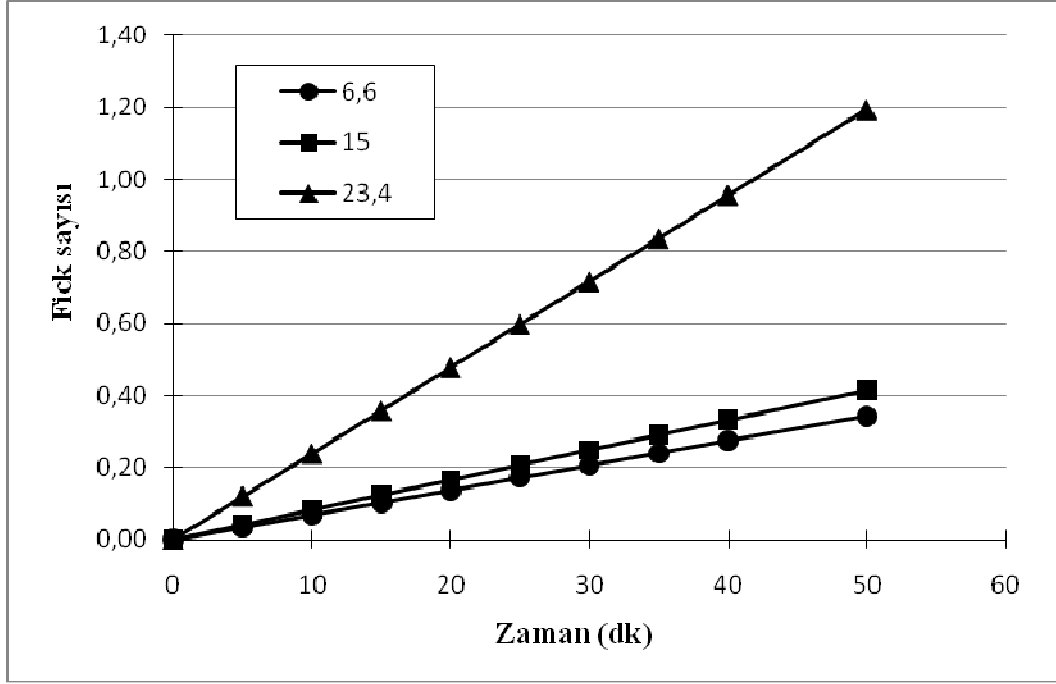
TFB için etkin difüzyon katsayısı bulunduktan sonra Eşitlik 3.17 ve 5.4’te verilen Fick’in ikinci yasasının çözümünden hesaplanan TFB verimleri ile deneysel verimler karşılaştırılmış ve veriler arasındaki uyumu gösteren ilişki katsayısı (R^2) değerleri bulunmuştur. Şekil 6.23’te deneysel ve model verileri, Şekil 6.24’te deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafikler, Çizelge 6.17’de ekstraksiyonların iki farklı zamanı için TFB veriminin deneysel ve model verimleri ile R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değerleri 0,895 ile 0,999 arasında bulunmuştur



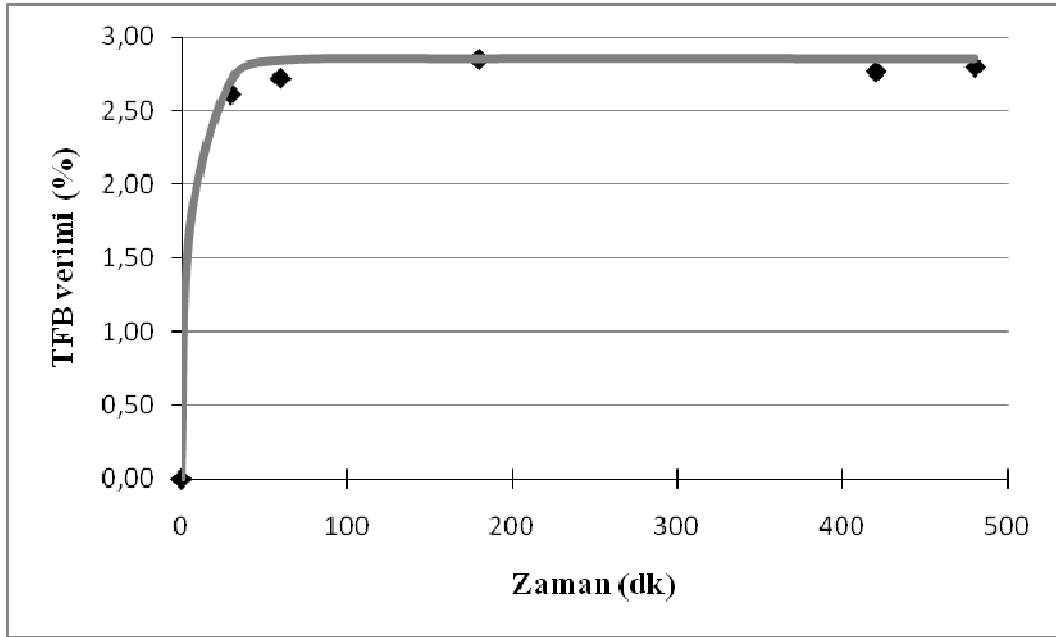
Şekil 6.20. TFB için Fick sayısının sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)



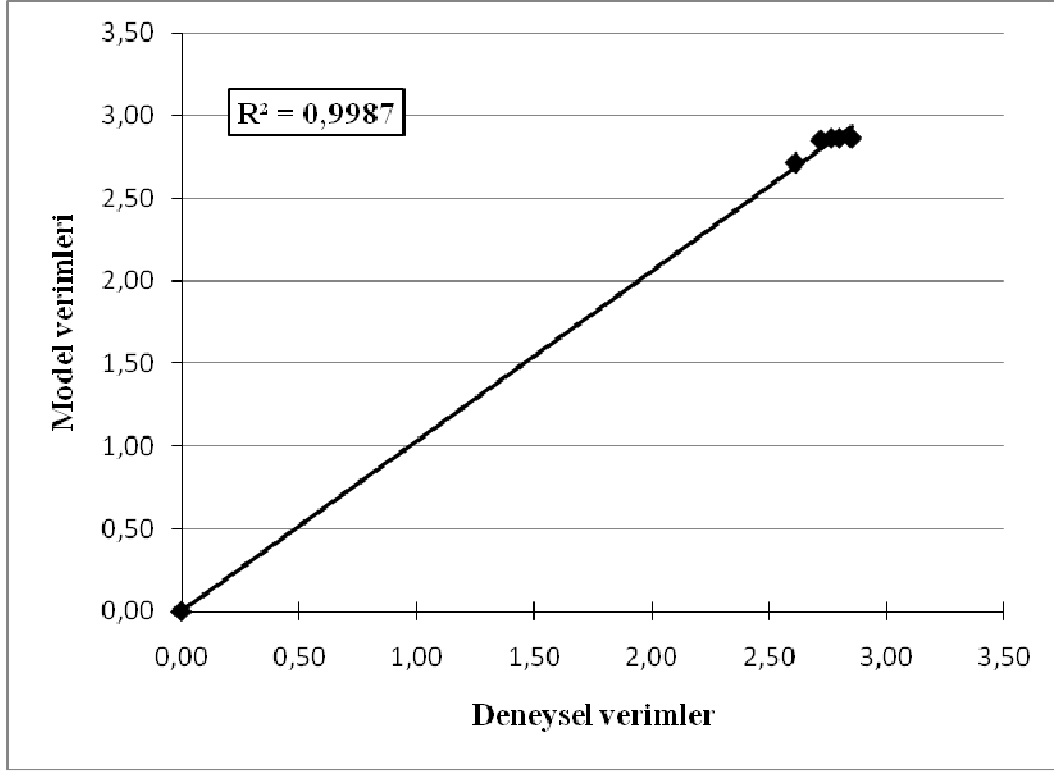
Şekil 6.21. TFB için Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



Şekil 6.22. TFB için Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)



Şekil 6.23. Deneysel ve model TFB verimleri karşılaştırması için örnek grafik (deney no: 15)



Şekil 6.24. TFB deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik
(deney no: 15)

Toplam fenolik bileşenler için kütle transfer katsayısı $0,52 \times 10^{-5}$ (PB=0,741 mm, T=13,1 °C, S/K=15) ile $3,52 \times 10^{-5}$ (PB=0,431 mm, T=60 °C, S/K=20) arasında bulunmuştur. Kütle transfer katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $0,52 \times 10^{-5}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $2,03 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TFB için K_L nin sabit PB ve S/K için sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $1,32 \times 10^{-5}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de $1,94 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TFB için K_L nin sabit sıcaklık ve S/K için PB=0,220 mm ile 0,741 mm arasında parçacık boyutu ile önemli bir değişiklik göstermediği 0,741 ile 1,261 mm arasında parçacık boyutu yükseldikçe yükseldiği gözlemlenmiştir. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $1,18 \times 10^{-5}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $2,78 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TFB için K_L nin sabit sıcaklık ve PB için sıvı-katı oranı arttıkça arttığı saptanmıştır.

Çizelge 6.17. TFBV için deneysel ve D_e kullanılarak hesaplanan verimlerin karşılaştırılması

Deney No	Zaman (dk)	TFB Verimi (%)		R ²
		Deneysel	Model	
1	25	4,12	4,21	0,907
	60	4,80	4,35	
2	5	4,35	4,42	0,999
	30	4,48	4,52	
3	5	1,63	1,23	0,986
	60	2,38	2,24	
4	5	1,60	1,97	0,955
	60	3,95	3,65	
5	5	3,84	4,02	0,994
	30	3,75	4,31	
6	5	3,25	3,27	0,999
	30	3,39	3,32	
7	5	1,16	0,97	0,984
	90	2,59	2,35	
8	5	2,06	1,88	0,994
	30	2,97	3,04	
9	5	2,31	1,27	0,895
	90	2,79	2,54	
10	5	2,58	2,90	0,974
	30	3,48	4,06	
11	5	5,23	4,54	0,988
	30	4,99	4,80	
12	5	1,18	1,65	0,978
	30	2,63	2,70	
13	5	1,57	1,42	0,980
	30	2,28	2,32	
14	5	1,89	2,18	0,942
	30	2,19	2,68	
15	30	2,61	2,71	0,999
	60	2,72	2,85	
16	30	2,61	2,71	0,999
	60	2,72	2,85	
17	30	2,61	2,71	0,999
	60	2,72	2,85	

6.3.3. TPP için Etkin Difüzyon ve Kütle Transfer Katsayıları

Toplam ekstre verimi için etkin difüzyon katsayısı (D_e) ve kütle transfer katsayısı (K_L) sonuçları Çizelge 6.18’de verilmiştir.

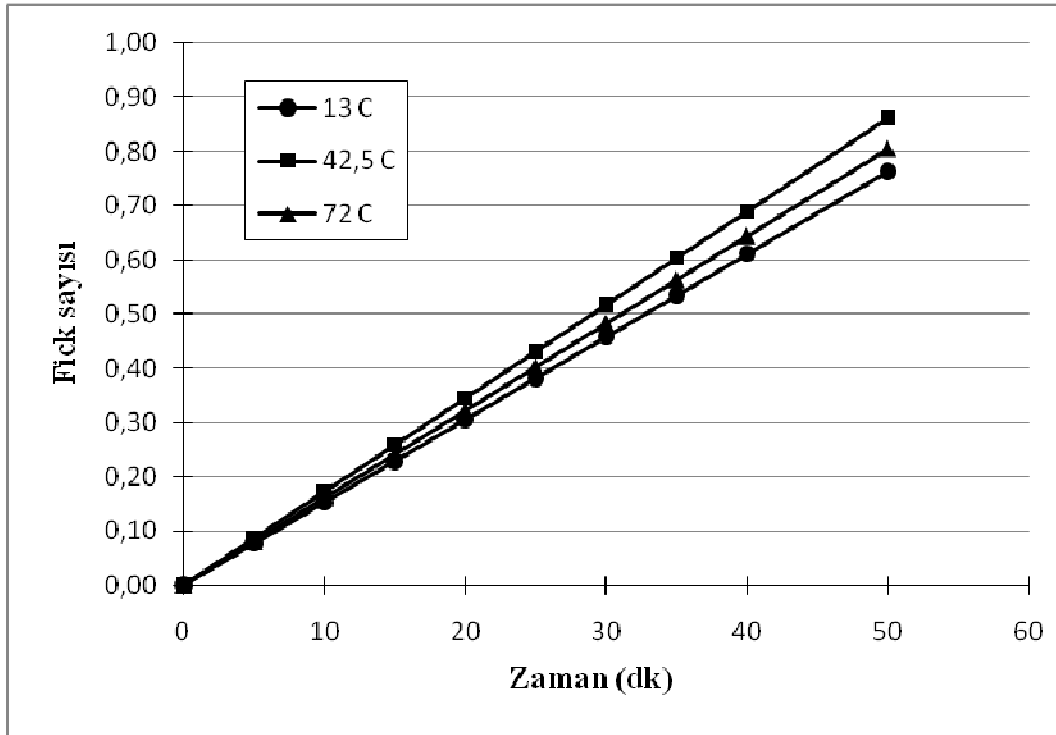
Çizelge 6.18. TPPV için etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı sonuçları

Deney no	T	PB	S/K	Etkin Difüzyon katsayısı $D \times 10^{11} (m^2 s^{-1})$	Kütle transfer katsayısı $K_L \times 10^5 (m s^{-1})$
1	25,0	0,431	10,0	1,07	1,11
2	60,0	0,431	10,0	1,94	1,65
3	25,0	1,050	10,0	2,25	1,36
4	60,0	1,050	10,0	1,48	1,02
5	25,0	0,431	20,0	4,32	2,84
6	60,0	0,431	20,0	6,22	3,62
7	25,0	1,050	20,0	3,30	1,76
8	60,0	1,050	20,0	4,78	2,26
9	13,1	0,741	15,0	3,49	2,05
10	71,9	0,741	15,0	3,69	2,13
11	42,5	0,220	15,0	2,02	2,13
12	42,5	1,261	15,0	4,57	2,06
13	42,5	0,741	6,6	2,39	1,57
14	42,5	0,741	23,4	3,06	1,89
15	42,5	0,741	15,0	3,94	2,22
16	42,5	0,741	15,0	3,94	2,22
17	42,5	0,741	15,0	3,94	2,22

Toplam polimerik prosiyanidin için etkin difüzyon katsayısı $1,07 \times 10^{-11}$ (PB=0,431 mm, T=25 °C, S/K=10) ile $6,22 \times 10^{-11}$ (PB=0,431 mm, T=60 °C, S/K=20) arasında bulunmuştur. Etkin difüzyon katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $3,49 \times 10^{-11}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $3,69 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TPP için D_e nin sabit PB ve S/K için 13,1 °C ile 42,5 °C arasında sıcaklık arttıkça arttığı 42,5 °C den sonra azaldığı görülmüştür. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $2,02 \times 10^{-11}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de $4,57 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TPP için

D_e nin sabit sıcaklık ve S/K için parçacık boyutu yükseldikçe yükseldiği gözlemlenmiştir. Etkin difüzyon katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $2,39 \times 10^{-11}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $3,06 \times 10^{-11}$ olarak bulunmuştur. TPP için D_e nin sabit sıcaklık ve PB için S/K 6,6 ile 15 arasında sıvı-katı oranı arttıkça arttığı S/K 15 ile 23,4 arasında sıvı-katı oranı arttıkça azaldığı saptanmıştır.

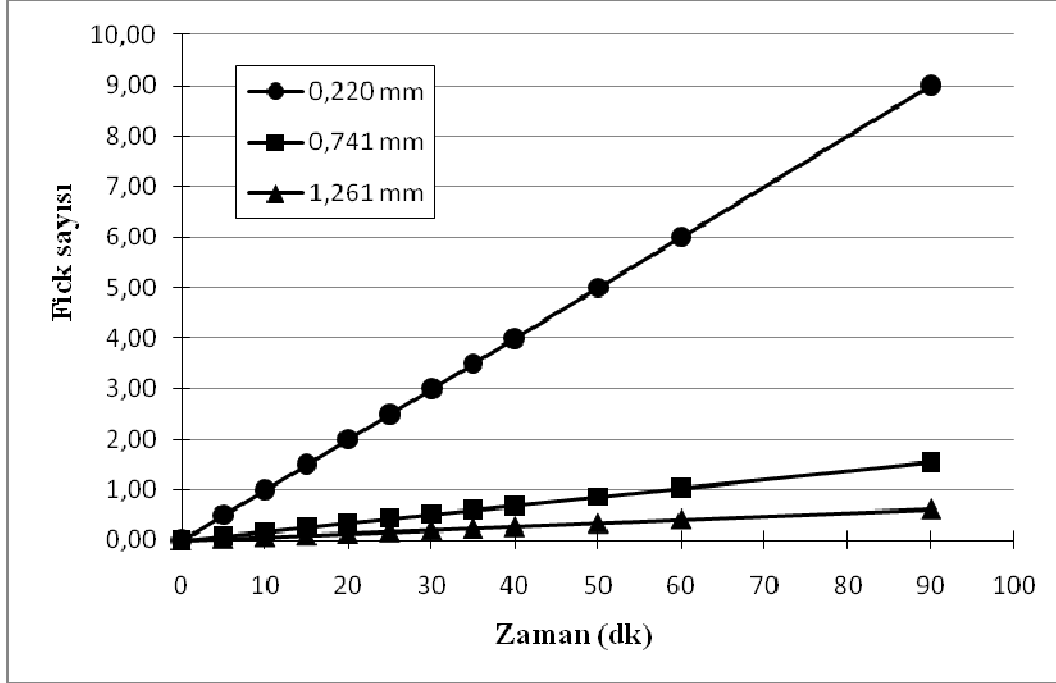
Toplam polimerik prosiyanidin için etkin difüzyon katsayısının diğer bir karşılaştırması için Fick sayısının ($\tau = D_e t / r^2$) sıcaklık, parçacık boyutu ve sıvı-katı oranıyla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.25, 6.26 ve 6.27'de verilmiştir. Fick sayısının sıcaklık ve sıvı-katı oranı arttıkça belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra azaldığı, parçacık boyutu arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir.



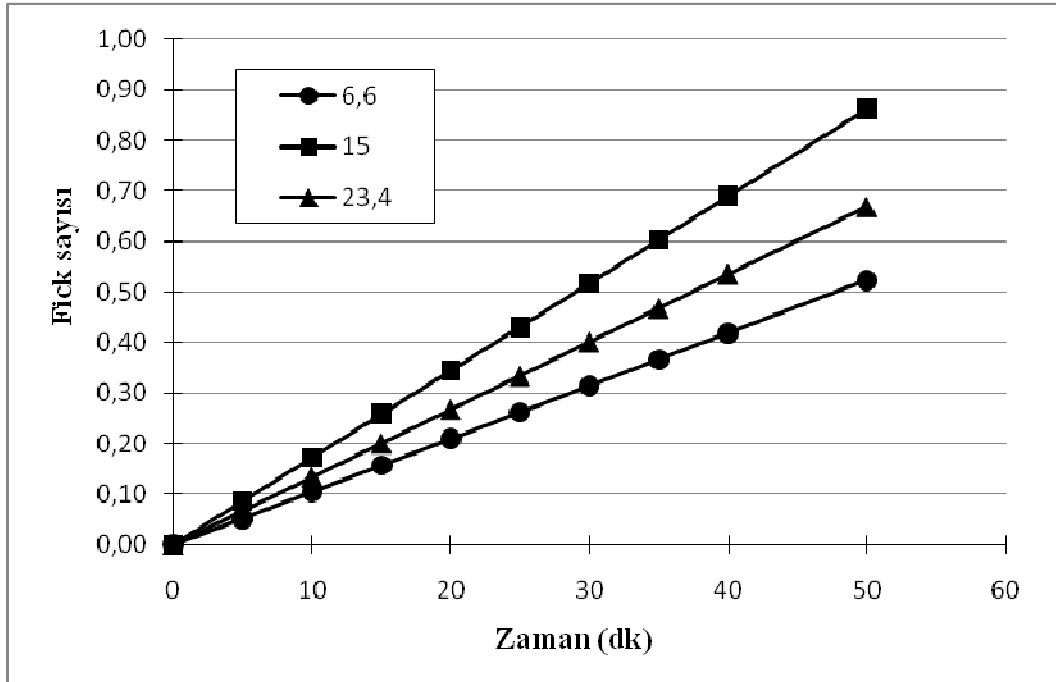
Şekil 6.25. TPP için Fick sayısının sıcaklıkla değişimi (PB=0,741 mm, S/K=15)

TPP için etkin difüzyon katsayısı bulunduktan sonra Eşitlik 3.17 ve 5.4'te verilen Fick'in ikinci yasasının çözümünden hesaplanan TPP verimleri ile deneysel verimler karşılaştırılmış ve veriler arasındaki uyumu gösteren ilişki katsayısı (R^2) değerleri bulunmuştur. Şekil 6.28'de deneysel ve model verileri, Şekil 7.29'de deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek

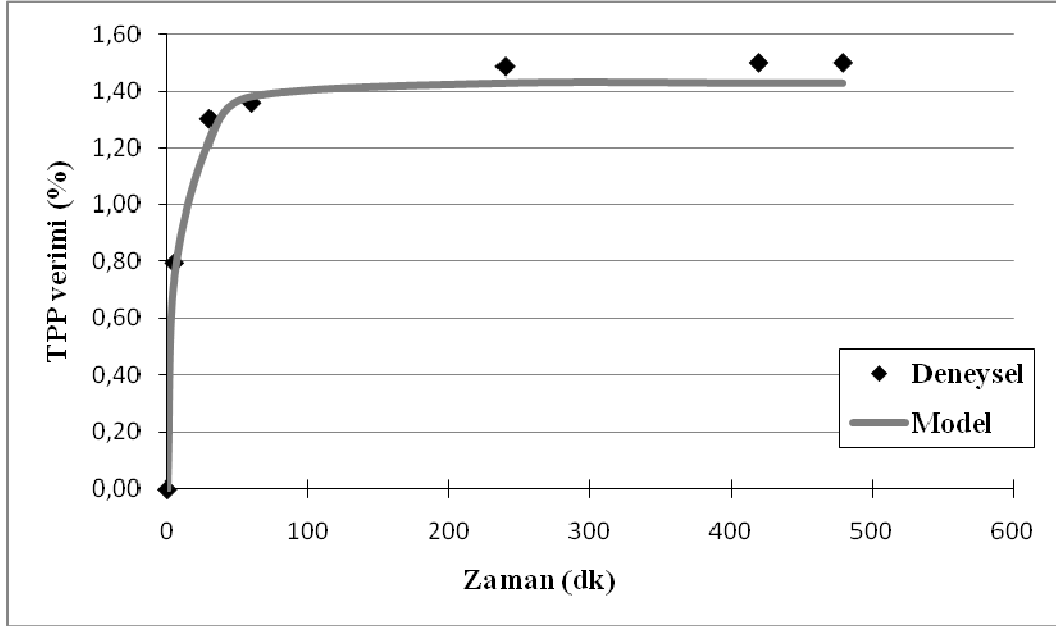
grafikler, Çizelge 6.19’da ekstraksiyonların iki farklı zamanı için TPP veriminin deneysel ve model verimleri ile R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değerleri 0,888 ile 0,996 arasında bulunmuştur.



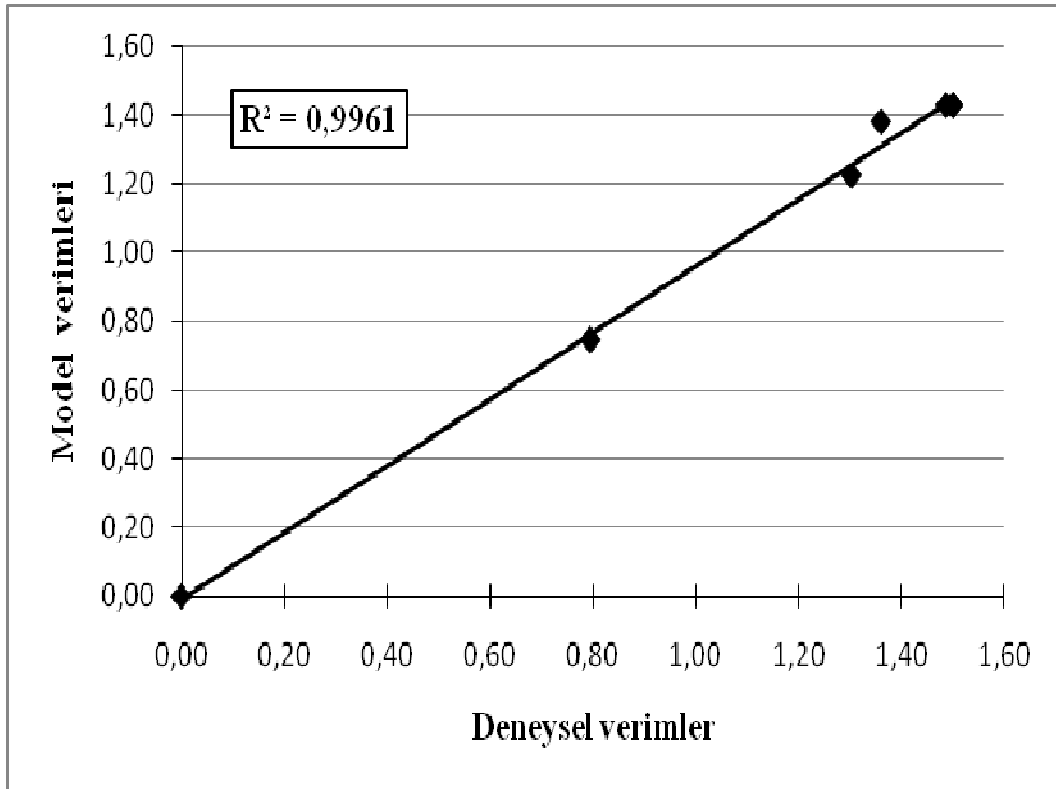
Şekil 6.26. TPP için Fick sayısının parçacık boyutuyla değişimi (T=42,5 °C, S/K=15)



Şekil 6.27. TPP için Fick sayısının sıvı-katı oranıyla değişimi (T=42,5 °C, PB=0,741)



Şekil 6.28. Deneysel ve model TPP verimleri karşılaştırması için örnek grafik (deney no: 3)



Şekil 6.29. TPP deneysel ve model verileri arasındaki ilişki katsayısı için örnek grafik (deney no:3)

Çizelge 6.19. Toplam polimerik prosiyanidin verimi için deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması

Deney No	Zaman (dk)	TPP Verimi (%) Deneysel	TPP Verimi (%) Model	R ²
1	5	2,09	1,52	0,918
	30	2,17	2,17	
2	5	1,22	1,53	0,923
	30	1,47	2,00	
3	5	0,80	0,75	0,996
	30	1,30	1,23	
4	5	0,78	0,93	0,937
	60	1,72	1,59	
5	5	1,79	1,84	0,986
	30	1,78	1,91	
6	5	1,55	1,56	0,983
	30	1,65	1,58	
7	5	0,52	0,50	0,888
	30	1,14	0,73	
8	5	1,41	1,39	0,993
	30	2,10	2,12	
9	5	1,23	1,05	0,983
	30	1,46	1,46	
10	5	1,37	1,23	0,930
	30	1,59	1,69	
11	5	2,58	2,59	0,930
	30	2,27	2,60	
12	5	0,64	0,87	0,936
	30	1,50	1,42	
13	5	1,01	1,10	0,984
	30	1,53	1,58	
14	5	1,06	1,21	0,984
	30	1,34	1,60	
15	5	1,15	1,18	0,994
	30	1,59	1,59	
16	5	1,15	1,18	0,994
	30	1,59	1,59	
17	5	1,15	1,18	0,994
	30	1,59	1,59	

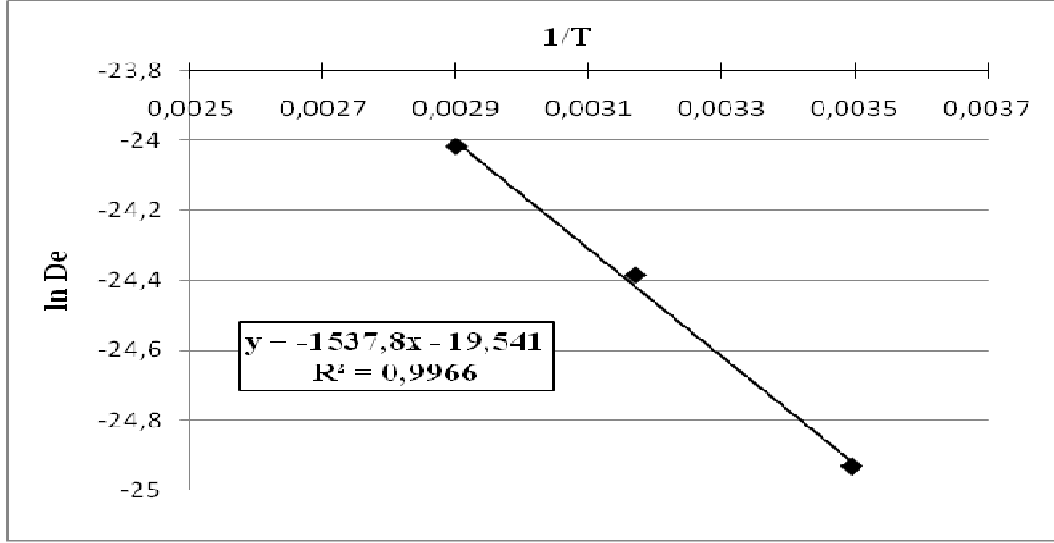
Toplam polimerik prosiyanidin için kütle transfer katsayısı $1,02 \times 10^{-5}$ (PB=1,050 mm, T=60 °C, S/K=10) ile $3,62 \times 10^{-5}$ (PB=0,431 mm, T=60 °C, S/K=20) arasında bulunmuştur. Kütle transfer katsayısı 0,741 mm ve S/K=15 için en düşük sıcaklık 13,1 °C de $2,05 \times 10^{-5}$ ve en yüksek sıcaklık 71,9 °C de $2,13 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TPP için K_L nin sabit PB ve S/K için 13,1 °C ile 42,5 °C arasında sıcaklık arttıkça arttığı 42,5 °C den sonra azaldığı görülmüştür.. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve S/K=15 için en düşük PB 0,220 mm de $2,13 \times 10^{-5}$ ve en yüksek PB 1,261 mm de $2,06 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TPP için K_L nin sabit sıcaklık ve S/K için PB 0,220 ile 0,741 mm arasında parçacık boyutu arttıkça arttığı 0,741 ile 1,261 mm arasında parçacık boyutu yükseldikçe azaldığı gözlemlenmiştir. Kütle transfer katsayısı 42,5 °C ve 0,741 mm için en düşük S/K=6,6 da $1,57 \times 10^{-5}$ ve en yüksek S/K=23,4 te $1,89 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. TPP için K_L nin sabit sıcaklık ve PB için S/K 6,6 ile 15 arasında sıvı-katı oranı arttıkça arttığı, S/K 15 ile 23,4 arasında sıvı-katı oranı arttıkça azaldığı saptanmıştır.

6.4. Toplam Ekstre, TFB ve TPP için Aktivasyon Enerjisi Sonuçları

Toplam ekstre, TFB ve TPP için aktivasyon enerjileri (E) Eşitlik 3.26'nın logaritması alınarak çizilen $1/T$ ye karşı $\ln D_e$ grafiğinin eğiminden (eğim= $-E/R$) yararlanılarak bulunmuştur. Toplam ekstrenin aktivasyon enerjileri hesabı için çizilen grafik Şekil 6.30'da örnek olarak verilmiştir. Aktivasyon enerji sonuçları Çizelge 6.20'de verilmektedir.

Çizelge 6.20. TE, TFB ve TPP aktivasyon enerjileri (kJ/mol)

TE	TFB	TPP
12,79	28,58	3,07



Şekil 6.30. Aktivasyon enerji hesabı için örnek grafik (TEV için)

6.5. Ekstraksiyon Parametrelerinin Toplam Ekstre, TFB ve TPP Boyutsuz Grupları Üzerine Etkisi

Üzüm çekirdeklerinin Çizelge 5.2’de verilen CYY için oluşturulan şartlarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonucu elde edilen verimler ve bu verimlerden hesaplanan etkin difüzyon ve kütle transfer katsayıları ile toplam ekstre, TFB ve TPP için dağılım katsayıları (m), Sherwood sayıları, Biot sayıları ve kütle transfer katsayısı ile etkin difüzyon katsayısı arasındaki üssel ilişki sayısı(n) ($K_L=D_e^n$) bulunmuştur. Bulunan değerler Çizelge 6.21’de verilmiştir.

Dağılım katsayısı, toplam ekstre için 0,36 ile 1,90 arasında, TFB için 0,30 ile 0,83 arasında ve TPP için 0,35 ile 1,11 arasında bulunmuştur.

Sherwood sayısı, toplam ekstre için 314 ile 783 arasında, TFB için 255 ile 862 arasında ve TPP için 233 ile 728 arasında bulunmuştur. Bulunan Sherwood sayıları 200 den büyük olduğu için dış direncin ihmal edilebileceği söylenebilir.

Biot sayısı, toplam ekstre için 185 ile 639, TFB için 117 ile 515 ve TPP için 118 ile 392 arasında bulunmuştur. Bulunan Bi sayıları 10 dan büyük olduğu için Biot sayısı karşılaştırması ile de dış direncin ihmal edilebileceği söylenebilir.

Kütle transfer katsayısı ile Etkin difüzyon katsayısı arasındaki üssel ilişki toplam ekstre ve TPP için 0,44 ile 0,46 arasında, TFB için 0,44 ile 0,47 arasında bulunmuştur

Çizelge 6.21. Toplam ekstre, TFB ve TPP için dağılım katsayısı, Sherwood ve Biot sayıları ve üssel ilişki sonuçları

Deney No	Ekstraksiyon Parametreleri			Toplam Ekstre				TFB				TPP			
	T	PB	S/K	m	Sh	Bi	n	m	Sh	Bi	n	m	Sh	Bi	n
1	25,0	0,431	10,0	0,86	367	316	0,45	0,70	469	329	0,45	0,80	447	356	0,45
2	60,0	0,431	10,0	1,19	316	377	0,44	0,75	265	198	0,44	0,68	367	250	0,45
3	25,0	1,050	10,0	0,40	783	310	0,46	0,35	843	294	0,46	0,48	632	303	0,46
4	60,0	1,050	10,0	0,46	518	240	0,45	0,64	803	515	0,46	0,48	728	349	0,46
5	25,0	0,431	20,0	1,16	333	388	0,44	0,69	305	211	0,44	0,63	284	179	0,44
6	60,0	0,431	20,0	1,19	314	374	0,44	0,46	255	117	0,44	0,47	251	118	0,44
7	25,0	1,050	20,0	0,38	696	265	0,46	0,31	529	162	0,45	0,35	562	196	0,45
8	60,0	1,050	20,0	0,49	464	226	0,45	0,45	560	252	0,45	0,79	496	392	0,45
9	13,1	0,741	15,0	0,36	579	206	0,46	0,37	862	318	0,47	0,42	435	184	0,45
10	71,9	0,741	15,0	0,55	427	234	0,45	0,61	438	268	0,45	0,48	428	205	0,45
11	42,5	0,220	15,0	1,90	337	639	0,45	0,83	295	247	0,44	1,11	233	259	0,44
12	42,5	1,261	15,0	0,42	637	265	0,46	0,39	584	230	0,45	0,45	568	257	0,45
13	42,5	0,741	6,6	0,37	502	185	0,45	0,30	561	168	0,46	0,48	487	233	0,45
14	42,5	0,741	23,4	0,42	445	188	0,45	0,34	377	128	0,44	0,48	457	219	0,45
15	42,5	0,741	15,0	0,39	482	190	0,45	0,36	534	193	0,45	0,48	418	200	0,45
16	42,5	0,741	15,0	0,41	482	198	0,45	0,36	534	193	0,45	0,48	418	200	0,45
17	42,5	0,741	15,0	0,40	482	194	0,45	0,36	534	193	0,45	0,48	418	200	0,45

7. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Son yıllarda doğal ürünlerin sağlık üzerine etkilerinin görülmesi ile bu ürünlere talep artmış ve bu ürünlerin elde edilmesi ve aktif bileşenleri etkilerinin araştırılması ilgi odağı olmuştur. Bu ürünlerin başında fenolik bileşenler gelmektedir. Fenolik bileşenler bitkisel gıdalarda ve içeceklerde bulunan biyoaktif maddelerdir. Üzüm çekirdeği fenolik bileşiklerin önemli bir grubu olan monomerik (kateşin, epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin, epikateşin-3-O-gallat) ve polimerik (prosiyanidin dimer, oligomer ve polimer) flavan-3-ol bileşiklerince zengindir.

Fenolik bileşiklerin gıdalardan eldesi için kullanılan süreçlerden biri ekstraksiyondur. Ekstraksiyon gıda endüstrisinde en çok kullanım alanına sahip işlemlerden biridir. Bitkilerin katı-sıvı ekstraksiyonu bir çözücü yardımı ile bitki matrisinden istenilen aktif bileşiklerin alınmasıdır. Bitkilerin katı-sıvı ekstraksiyonuna etki eden temel faktörler; çözücü seçimi, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve parçacık boyutudur. Bu faktörlerin yanında ekstraksiyon hızına kullanılan ekipman ve bu faktörlere bağlı olarak difüzyon (D) katsayısı ve kütle transfer katsayısı (K_L) etkilemektedir. Daha önce yapılan çalışmalar bitkilerin katı-sıvı ekstraksiyonunda hız belirleyen basamağın katı matris içindeki difüzyon (D_e) olduğunu söylemektedir.

Yapılan çalışmada sıcaklık (T), katı-sıvı oranı (S/K) ve parçacık boyutu (PB) faktörlerinin toplam ekstraksiyon, toplam fenolik bileşen ve toplam polimerik prosiyanidin verimine etkilerini incelemek amacıyla çözücü sabit tutulup cevap yüzey yöntemi kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen deney tasarımı gerçekleştirilmiş ve ekstraksiyonlar Şekil 5.2'de boyutları verilen karıştırmalı kaptan, 1500 rpm karıştırma hızıyla yapılmıştır. Yapılan ekstraksiyonlar için TEV, TFBV ve TPPV ile Fick'in ikinci yasasının çözümünden etkin difüzyon katsayıları (D_e), kütle transfer katsayıları (K_L), dengeye ulaşma süreleri, oluşturulan CYY den verimler için ikinci dereceden polinom eşitlikleri ve boyutsuz Sherwood ve Biot sayıları bulunmuştur.

Üzüm çekirdeğinin başlangıç koşullarını belirlemek için yapılan sonsuz ekstraksiyonda yağsız ve kuru temelde TEV % 23,67, TFBV % 10,55 ve TPPV % 4,94 olarak bulunmuştur.

Toplam ekstre verimi yağsız kuru temelde PB=0,741 mm, T=13,1 °C ve S/K=15 deney şartlarında ekstre edilebilecek maddenin % 27,15 ini ekstre ederek % 6,22 ile PB=0,220 mm, T=42,5 °C ve S/K=15 deney şartlarında ekstre edilebilecek maddenin % 65,48 ini ekstre ederek % 15,5 arasında bulunmuştur. TEV için CYY'den polinom eşitliği 7.1'deki gibi bulunmuş ve her seferinde tek parametre değiştirerek oluşturulan grafikler ve yüzey grafikleri incelendiğinde TEV'ini en çok etkileyen parametrenin parçacık boyutu olduğu görülmektedir. PB'unu sıcaklık ve sıvı-katı oranı izlemektedir. Elde edilen polinom eşitliğinden elde edilen cevaplar ile deneysel verimler arasındaki lineer ilişki katsayısı $R^2=0,9585$ olarak bulunmuştur.

$$\begin{aligned} \text{TEV} = & 24,116 - 0,0902 * X_1 - 36,626 * X_2 + 0,044 * X_3 + 0,0014 * X_1^2 \\ & + 19,093 * X_2^2 \end{aligned} \quad (7.1)$$

Toplam fenolik bileşen verimi yağsız kuru temelde PB=0,741, T=42,5 °C, S/K=6,6 deney şartlarında üzüm çekirdeğinde bulunan TFB'nin % 23,03 ü ekstre edilerek % 2,43 ile PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15 deney şartlarında üzüm çekirdeğinde bulunan TFB'nin % 45,5 i ekstre edilerek % 4,80 arasında bulunmuştur. TFBV için CYY'den polinom eşitliği 7.2'deki gibi bulunmuş ve her seferinde tek parametre değiştirerek oluşturulan grafikler ve yüzey grafikleri incelendiğinde TFBV'ini en çok etkileyen parametrenin parçacık boyutu olduğu görülmektedir. PB'unu sıcaklık ve sıvı-katı oranı izlemektedir. Elde edilen polinom eşitliğinden elde edilen cevaplar ile deneysel verimler arasındaki lineer ilişki katsayısı $R^2=0,8916$ olarak bulunmuştur.

$$\begin{aligned} \text{TFBV} = & 10,386 - 0,1195 * X_1 - 11,738 * X_2 - 0,028 * X_3 + 0,001 * X_1^2 + 4,818 * X_2^2 \\ & + 0,069 * X_1 * X_2 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Toplam polimerik prosiyanidin verimi yağsız kuru temelde PB=1,050 mm, T=25 °C, S/K=20 deney şartlarında üzüm çekirdeğinde bulunan TPP'nin % 25.91 i ekstre edilerek %1,28 ile PB=0,220 mm, T=42,5 °C, S/K=15 deney şartlarında üzüm çekirdeğinde bulunan TPP'nin %52,63 ü ekstre edilerek % 2,60 arasında bulunmuştur. TPPV için CYY'den polinom eşitliği 7.3'teki gibi bulunmuş ve her seferinde tek parametre değiştirerek oluşturulan grafikler ve yüzey grafikleri incelendiğinde TPPV'ini en çok etkileyen parametrenin parçacık boyutu olduğu görülmektedir. PB'ünü sıcaklık ve sıvı-katı oranı izlemektedir. Elde edilen polinom eşitliğinden elde edilen cevaplar ile deneysel verimler arasındaki lineer ilişki katsayısı $R^2=0.7934$ olarak bulunmuştur.

$$\begin{aligned} \text{TPPV} = & 4,961 - 0,02176 \cdot X_1 - 5,866 \cdot X_2 - 0,064 \cdot X_3 + 1,787 \cdot X_2^2 \\ & + 0,0328 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0775 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (7.3)$$

Etkin difüzyon katsayısı (D_e), toplam ekstre için $0,67 \times 10^{-11}$ ile $4,10 \times 10^{-11}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ arasında, TFB için $0,45 \times 10^{-11}$ ile $5,95 \times 10^{-11}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ arasında ve TPP için $1,07 \times 10^{-11}$ ile $6,22 \times 10^{-11}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Karacabey ve Mazza'nın(2008) üzüm atıklarıyla yaptıkları çalışmada toplam fenolik bileşenlerin etkin difüzyon katsayısını etanol-su karışımı için $1,2 \times 10^{-11}$ ile 25×10^{-11} arasında Cacace ve Mazza (2003) kuş üzümü ile yaptıkları çalışmada yine etanol-su karışımı toplam fenolik bileşenlerin etkin difüzyon katsayısını 1×10^{-11} ile 34×10^{-11} arasında bulmuşlardır. Bulunan etkin difüzyon katsayıları literatür ile uyum sağlamaktadır. D_e değişimi sıcaklık ile toplam ekstre ve TFB için sıcaklık arttıkça artmış ve TPP için sıcaklıkla belirli bir noktaya kadar artmış ve daha sonra azalmıştır. Karacabey ve Mazza (2008) yaptıkları çalışmada Mentel ve arkadaşlarının (2002) yaptıkları çalışmasıyla aynı şekilde etkin difüzyonun sıcaklıkla arttığını söylemişlerdir. D_e nin parçacık boyutu ile toplam ekstre, TFB ve TPP için PB arttıkça arttığı görülmüştür. Bulunan bu artış Franko ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada buldukları sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. D_e sıvı-katı oranı ile toplam ekstre ve TFB için S/K arttıkça arttığı ve TPP için S/K ile belirli bir noktaya kadar arttığı ve daha sonra azaldığı şeklinde bulunmuştur.

D_e değerleri bulunduktan sonra tüm ekstraksiyonlar için Fick'in ikinci yasasının çözümünde kullanılarak toplam ekstre, TFB ve TPP verimleri bulunmuş ve deneysel verilerle lineer ilişkileri bulunmuştur. Toplam ekstre için R^2 değeri 0,930 ile 0,998 arasında, TFB için R^2 değeri 0,895 ile 0,999 arasında ve TPP için R^2 değeri 0,888 ile 0,996 arasında bulunmuştur. Bulunan değerler 1 den çok uzak olmadığı için kullanılabilir değerlerdir.

Kütle transfer katsayısı(K_L), toplam ekstre için $0,89 \times 10^{-5}$ ile $2,58 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ arasında, TFB için $0,52 \times 10^{-5}$ ile $3,52 \times 10^{-5}$ arasında ve TPP için $1,02 \times 10^{-5}$ ile $3,62 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Cacace ve Mazza (2003) kuş üzümü ile etanol-su karışımı kullanarak yaptıkları çalışmada toplam fenolik bileşenlerin kütle transfer katsayısını $2,09 \times 10^{-5}$ bulmuşlardır. Bulunan kütle transfer katsayılarının literatür ile uyum sağladığı görülmektedir. Toplam ekstre ve TFB için K_L nin sıcaklık ve sıvı-katı oranı arttıkça arttığı, toplam ekstre için PB arttıkça belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra sabit kaldığı, TFB için PB arttıkça belirli bir noktaya kadar sabit kaldığı ve daha sonra arttığı, TPP için K_L sıcaklık, PB ve S/K oranı arttıkça belirli bir noktaya kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmüştür.

Toplam ekstre, TFB ve TPP verimi için kütle transfer katsayısının etkin difüzyon katsayı ile üssel oranı 0,44 ile 0,47 arasında bulunmuştur ($K_L = D^{0,44-0,47}$). Uysal (2003) penetrasyon teorisinin çözümünde K_L nin $D^{0,5}$ ile orantılı olduğunu bulmuş ve bu sonucun literatür ortalaması ile uyum sağladığını söylemiştir. Bulunan değerler Uysal'ın çözümü ile benzerlik göstermektedir.

Aktivasyon enerjisi, TE için 12,79, TFB için 28,58 ve TPP için 3,07 kJ/mol bulunmuştur.

Sherwood sayısı, toplam ekstre için 314 ile 783 arasında, TFB için 255 ile 862 arasında ve TPP için 233 ile 728 arasında bulunmuştur. Biot sayısı, toplam ekstre için 185 ile 639, TFB için 117 ile 515 ve TPP için 118 ile 392 arasında bulunmuştur. Pinelo ve arkadaşları (2005) Sherwood sayısının 200'den büyük olduğu durumlarda, Mentel ve arkadaşları (2002) ise Biot sayısının 10'dan büyük olduğu durumlarda dış direncin ihmal edilebileceğini söylemişlerdir.

Sonuç olarak, elde edilen sonuçlar literatür ile uyum sağlamak ve bulunan ikinci derece polinom eşitlikleri, etkin difüzyon katsayıları ve kütle

transfer katsayıları endüstriyel süreçlerin tasarımında kullanılabilir ya da benzer tasarımların geliştirilmesindeki başlangıç tahminleri için bir ışık olabilir.

Bu çalışmalara ek olarak ileride yapılacak olan benzer çalışmalarda, çözücü olarak kullanılan etanol:su karışımının farklı oranları ve endüstride gıdaların ekstraksiyonunda kullanılan ve toksik etkisi olmayan farklı çözücüler incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Anderson M.J. ve Whitcomb P.J., Optimize Your Process-Optimization Efforts, Chem. Eng Progress, 1996
- Benitez, J., Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations, John Willey & Sons Inc., 66-118, 2002
- Cacace, J.E., Extraction and Purification of Anthocyanin-rich Fruit Extracts, M.Sc. Thesis, The University of Manitoba, 2002
- Cacace, J.E., ve Mazza, G., Mass Transfer Praces During Extraction Of Phenolic Compounds From Milled Berries, Journal of Food Engineering, **59**, 379-389, 2003
- Carman, P.C., ve Haul, R.A.W., Measurement of Diffusion Coefficients. Proceedings of the Royal Society of London, **222-A**, 109–118, 1954.
- Demirekler P., Optimization of Microwave-halogen Lamp Baking of Bread, Ortadoęu Teknik Üniveristesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Ankara, 2004
- Doshi P., Adsule P. ve Banerjee K., Phenolic Composition and Antioxidant Activity in Grapewine Parts and Berries (*Vitis vinifera L.*) cv. kishmish chorny (Shared Seedless) During Maturation, Internal Journal of Food Science and Technology, **41**, 1-9, 2006
- Duan, L., Extraction of Silymarins from Milk Thistle (*Silybum Marianum*) Using Hot Water as Solvent, D.Ph. Thesis, University of Arknasas, 2005
- Franco, D., Pinelo, M., Sineiro, J. ve Nunez, M.J., Processing of *Rosa rubiginosa*: Extraction of Oil and Antioxidant Substances, Bioresource Technology, 2007

- Geankoplis, C.J., Transport Processes and Separation Process, Perison Education Inc., Fourth Edition, 410-490, 2003
- Harborne, J.B., Methods in Plant Biochemistry London: Academic Press, 1989
- Hou, K. ve Zheng, Q., Modeling and Optimization of Herb Leaching Processes, Computer and Chemical Engineering, **24**, 1343-1348, 2000
- Hurst, W.J., Method Of Analysis for Functional Food, CRC, 219-363, 2002
- Karacabey, E. ve Mazza, G., Optimization of Solid-Liquid Extraction of Resveratrol and Other Phenolic Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*), J. Agric. Food Chem., **56**, 6318-6325, 2008
- Kojic, A.B., Planinic, M., Tomas, S., Bilic, M. ve Velic, D., Study of Solid-Liquid Extractions Kinetics of Total Polyphenols from Grape Seeds, Jurnal of Food Engineering, **81**, 236-242, 2007
- List, P.H. ve Schmidt, P.C., Phytopharmaceutical Technology, Heyden & Son, London, 100-105, 1989
- Majors R.E., Modern Techniques for the Extraction of Solid Materials, LG-GC Europe, **76**, 2007
- McCabe, W. L., Smith, J. C., ve Harriott, P. Unit Operations of Chemical Engineering. New York, McGraw-Hill Book, 1993
- Mentell, C. ve Rodriguez, M., Semi-Batch Extraction of Anthocyanins from Red Grape Pomace in Packed Beds, Chemical Engineering Science, **57**, 3831-3838, 2002
- Montgomery D.C., Design and Analysis of Experiments, Wiley Publisher, A.B.D, 2000
- Nawaz, H., Shi, J., Mittal, G.S. ve Kakuda, Y., Extraction of Polyphenols from Grape Seeds and Concentration by Ultrafiltration, Separation and Purification Technology, 2005

- Nehirel, S., Karakaya, S., Taş, A.A., Bazı Gıdalardaki Fenolik Bileşiklerin Antioksidan Etkilerinin in vitro Koşullarda Saptanması, Tarım Orman Ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubu, İzmir, 1999
- Perry, R. H. ve Greene, D. W., Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, 1997
- Pinelo, M. ve Sineiro, J., Mass Transfer Continuous Solid-Liquid Extraction of Antioxidants from Grape Byproducts, Journal of Food Engineering, 2005
- Poirot R., Prat L., Gourdon C., Diard C. ve Autret J., Fast Batch to Continuous Solid-Liquid Extraction from Plants in Continuous Industrial Extractor, Chem. Eng. Technol., **29**, 46-51, 2006
- Seader, J.D., Henley, E.J., Separation Process Principles, John Wiley & Sons Inc., Second Edition, 66-115, 2005
- Shaididi F., Naczki M., Phenolics in Food and Nutraceuticals, Boca Raton: CRC, 483, 2003
- Shi, J., Mazza, G., Maguer, M.L., Functional Foods Biochemical and Processing Aspects, CRC Press, 331-367, 2002
- Söylemezoğlu, G., Üzümdeki Fenolik Bileşikler, Gıda **23**(3), 277-285, 2003
- Treybal, R.E., Mass Transfer Operation, McGraw-Hill, 3. Baskı, 1981
- Tzia, C. ve Liadakis, G., Extraction Optimization in Food Engineering, Marcel Dekker, 20-41, 2003
- Uysal, B.Z., Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 31-109, 2003
- Weinsetel, N., Antimicrobial Action of Selected Plant Derived Compounds Against *Listeria Monocytogenes*, Doctor of Philosophy, Iowa State University, Ames, Iowa, 2006

Yavuz O. ve Aksoy A., Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, **20** (3), 259–269, 2006

Youssef, D., ve El-Adawi, H., Study on Grape Seeds Extraction and Optimization: An Approach, Journal of Applied Sciences, **6**, 2944-2947, 2006

EK 1. Eşitlik 3.16 için q_1 ve q_2 Değerleri

λ	DÜZ PLAKA		SİLİNDİR		KÜRE	
	q_1	q_2	q_1	q_2	q_1	q_2
∞	1.571	4.712	2.405	5.520	3.142	6.283
10	1.632	4.736	2.485	5.555	3.232	6.330
6	1.671	4.748	2.533	5.579	3.286	6.361
4	1.716	4.765	2.589	5.608	3.349	6.388
3	1.759	4.782	2.641	5.635	3.406	6.434
2	1.837	4.816	2.734	5.689	3.519	6.502
1.5	1.907	4.849	2.816	5.743	3.591	6.566
1	2.029	4.913	2.950	5.841	3.726	6.681
0.8	2.107	4.959	3.031	5.908	3.807	6.758
0.6	2.216	5.032	3.139	6.012	3.908	6.865
0.4	2.381	5.163	3.290	6.168	4.056	7.030
0.2	2.654	5.454	3.511	6.463	4.235	7.295
0.1	2.863	5.761	3.655	6.700	4.354	7.487
0	3.142	6.283	3.832	7.016	4.713	7.854

EK 2. Reynolds Sayısı ve Güç Sayısı Arasındaki Korelasyon

