

**ASPIR (*Carthamus tinctorius* L.) TOHUMUNUN
SÜPERKRİTİK CO₂ EKSTRAKSİYONU**

Özlem YILMAZ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem Yılmaz'ın “Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Tohumunun Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 09.01.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard.Doç.Dr. NEZİHE AZCAN	
Üye	: Prof. Dr. MUSTAFA KARA	
Üye	: Prof. Dr. CAN ERKEY	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASPIR (*Carthamus tinctorius* L.) TOHUMUNUN SÜPERKRİTİK CO₂ EKSTRAKSİYONU

Özlem YILMAZ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Nezihe AZCAN

2009, 139 sayfa

Bu çalışmada Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu ile yağlı tohum bitkilerinden olan aspirden yağ elde etmek için uygun çalışma koşulları araştırılmıştır. Ekstraksiyonda farklı çözücü akış hızları (1, 2, 3 mL/dk) kullanılmış olup 3 mL/dk sabit akış hızında 30 ila 60 MPa basınçlarda, 323, 333, 337 K sıcaklıklarda ve değişen ekstraksiyon sürelerinde (20, 40, 60, 70 dk) deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Genel faktöriyel dizayn ve yanıt yüzey metodu uygulanarak yapılan deneysel tasarıma göre elde edilen optimum koşullar 337 K sıcaklık, 50 MPa basınç, 3 mL/dk çözücü akış hızı ve 70 dk ekstraksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen yağın kuru madde bazında verimi %36,90 olarak bulunmuştur.

Empirik ve büzülen çekirdek modeli olmak üzere kütle transferinin modellenmesinde iki farklı yöntem uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aspir, Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Deney Tasarımı, Modelleme, Kütle Transferi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SUPERCritical FLUID EXTRACTION OF SAFFLOWER (*Carthamus tinctorius* L.) SEED

Özlem YILMAZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Nezihe AZCAN

2009, 139 pages

In this study, suitable extraction conditions were investigated in order to obtain safflower seed oil by supercritical extraction. Different solvent flow rates (1, 2, 3 mL/min) were applied. Using 3 mL/min constant solvent flow rate, general full factorial design and response surface methods were used to optimize the extraction conditions. Pressure (30, 40, 50, 55, 60 MPa), temperature (323, 333, 337 K) and time (20, 40, 60, 70 min) were selected as extraction parameters and the optimum conditions were found as 333 K, 70 min, 50 MPa. At these conditions extraction yield was found as 36.90% on dry material base.

Empirical and shrinking core models were chosen in order to model of mass transfer.

Keywords: Safflower, Supercritical Fluid Extraction, Experimental design, Modeling, Mass Transfer

TEŞEKKÜR

Tez süresi boyunca her konuda desteğini yanımda hissettiğim tez danışmanım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a,

Tez araştırmalarım boyunca laboratuvarlarını bana açan BİBAM Müdürü Prof. Dr. Rıdvan SAY, Müdür Yardımcısı Yrd. Doç. Dr. Lütfi GENÇ ve tüm çalışanlarına,

Deney tasarımı konusunda yardımcı olan Yard. Doç. Dr. Nihal ERGİNEL'e;

Desteklerinden dolayı Dr. Ender DEMİREL, Araş. Gör. Elif DEMİREL, Araş. Gör. Elif Mine ÖNCÜ ve Kimya Mühendisi Ayşe AYGÜN'e

Tez süresi boyunca her an yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Özlem Yılmaz

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv

1. GİRİŞ.....	1
2. ASİR BİTKİSİNİN TARİHİ VE ÖNEMİ.....	3
2.1. Asir Bitkisi (<i>Carthamus tinctorius</i> L.) ve Özellikleri	3
2.1.1. Asir bitkisinin tarihçesi	3
2.1.2. Botanik özellikleri	4
2.1.3. Yetiştirildiği bölgeler	6
2.1.4. Asir yağı	7
2.1.5. Asir yağının kullanım alanları	8
2.1.6. Asir yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
3. EKSTRAKSİYON.....	11
3.1. Ekstraksiyon Etki Eden Parametreler	11
3.1.1. Çözücü seçimi	11
3.1.2. Katının özellikleri	12
3.1.3. Sıcaklığın etkisi	13
3.1.4. Çözücü/katı oranının etkisi	13
3.1.5. Ekstraktör tipi	14
4. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU	15
4.1. Süperkritik Akışkanların Tanımı	15
4.2. Süperkritik Akışkan Seçimi	18

4.3. Süperkritik Akışkanların Çözme Gücü.....	20
4.3.1. Bitkisel yağların CO ₂ 'de çözünürlüğü.....	21
4.4. Süperkritik Akışkanların Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametreler.....	24
4.4.1. Numune morfolojisi.....	25
4.4.2. Numune hacmi	25
4.4.3. Süperkritik akışkan seçimi	25
4.4.4. Basınç.....	25
4.4.5. Sıcaklık	26
4.4.6. Akış hızı ve ekstraksiyon süresi	26
4.5. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Avantajları	26
4.6. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Dezavantajları	27
4.7. Süperkritik CO ₂ 'in Uygulama Alanları	28
4.8. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu ile Yapılan Çalışmalar	29
4.9. Süperkritik Akışkan Ekstraktörü	30
4.9.1. Pompa	32
4.9.2. Isıtıcı	32
4.9.3. Ekstraktör	32
4.9.4. Çıkış vanası	33
4.10. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Temel Taşınım Özellikleri.....	34
4.10.1. Viskozite	34
4.10.2. Difüzyon	36
4.10.3. Arayüzey gerilimi	38
4.11. Kütle Transfer Davranışı.....	38
4.11.1. Akışkanların akış tipinin kütle aktarımına etkisi.....	41
4.12. Katı Beslemede Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	43
4.12.1. Katı beslemede taşınım mekanizması.....	44
4.13. Kütle Transfer Modellemesi	46
4.13.1. Empirik model.....	47
4.13.2. Diferansiyel kütle denkliği.....	47
4.13.2.1 Isı transfer denkliğine dayanan model.....	47
4.13.2.2 Kütle transfer denkliğine dayanan model	48
4.13.2.3 Büzülen çekirdek modeli	48

4.13.3. Büzülen çekirdek modelinin süperkritik CO ₂ ekstraksiyonunda uygulanması	50
4.13.3.1 Başlangıç koşullarının tanımlanması.....	52
4.13.3.2 Kolonda Danckwerts' sınır koşulları.....	52
4.13.3.3 Kritik çapın tanımlanması.....	53
4.13.3.4 Büzülen bölgede difüzyon ($r_c < r < R$)	54
4.13.3.5 Dış filmdeki kütle aktarımı	54
4.13.3.6 Doygunluk derişimi	55
4.13.3.7 Akışkanın boş kolon ve yataktaki hızı.....	55
4.13.3.8 Denklemlerin boyutsuz gruplarla ifade edilmesi	56
4.14. Deney Tasarımı	62
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
5.1. Deneyisel çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	67
5.1.1. Materyal	67
5.1.2. Kimyasal maddeler	67
5.1.3. Kullanılan cihazlar.....	68
5.2. Deneyisel Çalışma	68
5.2.1. Kullanılan hammaddelerin özellikleri	69
5.2.1.1 Nem tayini	69
5.2.1.2 Sıvı yer değiştirme metodu ile tohum yoğunluğunun tayini	69
5.2.1.3 Hammaddenin boşluk kesri	70
5.2.1.4 Yatak boşluk kesri.....	70
5.2.1.5 Elek analizi	70
5.2.2. Soxhlet ekstraksiyonu	71
5.2.3. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu.....	71
5.2.4. Deneyisel modelleme.....	72
5.2.5. Aspir yağının fiziksel özellikleri	75
5.2.5.1 Bağlı yoğunluk tayini	75
5.2.5.2 Kırılma indisi	75
5.2.5.3 Asitlik indisi.....	75

5.2.5.4 İyot indisi	76
5.2.6. Aspir yağının yağ asidi kompozisyonu.....	76
5.2.6.1 Metilleme	77
5.2.6.2 Gaz kromatografi analizi	77
5.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Kütle Transfer Modelleri.....	78
5.3.1. Empirik model için parametrelerin belirlenmesi.....	78
5.3.2. Büzülen çekirdek modeli için parametrelerin belirlenmesi	78
5.3.2.1 Moleküler difüzivite	78
5.3.2.2 Etkin difüzivite.....	78
5.3.2.3 Akışkanın boş kolon ve yatak hızı	78
5.3.2.4 Kütle aktarım katsayısı	79
5.3.2.5 Eksensel dağılım katsayısı.....	79
5.3.2.6 Doygunluk derişimi.....	79
5.4. Aspir Tohumunun Morfolojisi	79
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR	80
6.1. Hammaddeye Uygulanan İşlemler	80
6.1.1. Nem tayini.....	80
6.1.2. Hammaddenin yoğunluğu	80
6.1.3. Hammaddenin boşluk kesri.....	80
6.1.4. Yatak boşluk kesri	80
6.1.5. Elek analizi.....	80
6.1.6. Yağ miktar tayini	81
6.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	81
6.2.1. Akış hızının tayini	81
6.2.2. CO ₂ yoğunluğunun etkisi.....	82
6.2.3. Basıncın etkisi	82
6.2.4. Sıcaklığın etkisi	83
6.3. Deney Tasarım Sonuçları.....	84
6.4. Aspir Yağının Fiziksel Özellikleri.....	102
6.4.1. Bağlı yoğunluk tayini	102
6.4.2. Kırılma indisi.....	102

6.4.3. Asitlik indisi	102
6.4.4. İyot indisi	102
6.5. Aspir Yağına Uygulanan İşlemler	102
6.5.1. Yağ asidi kompozisyonu	102
6.6. Matematiksel Modelleme	104
6.6.1. Empirik modelin uygulanması	104
6.6.2. Büzülen çekirdek modelinin uygulanması	106
6.6.2.1 Akışkanın boş kolon ve yatak akış hızlarının değişimleri	106
6.6.2.2 Kütle transfer katsayısı ve boyutsuz gruplar	107
6.6.2.3 Eksensel dağılım katsayısı	110
6.6.2.4 Doygunluk derişimi	113
6.7. Aspir Tohumunun Morfolojisi	115
7. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR.....	127
EKLER.....	138
EK 1 SKCO ₂ 'in basınç ve sıcaklığa karşı yoğunluğu.....	138
EK 2 SKCO ₂ 'in basınç ve sıcaklığa karşı viskozitesi.....	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. <i>Carthamus tinctorius</i> L. (a) başçıklı dal, (b) disk çiçekçik, (c) başçık tüpü, (d) dişicik başı, (e) aken.....	4
2.2. Aspir tohumunun iç ve kabuk görünümü.....	5
2.3. Aspir tohumunun bileşimi	6
3.1. Partikülde kütle aktarım mekanizması.....	12
4.1. CO ₂ için basınç-sıcaklık diyagramı.....	16
4.2. İki faz bölgesindeki CO ₂ 'in artan basınç ve sıcaklıkla süperkritik hale geçişi.....	17
4.3. SK-CO ₂ 'de soya yağının çözünürlüğü.....	22
4.4. Farklı koşullarda CO ₂ yoğunluğu.....	24
4.5. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi: (1) kontrol ünitesi, (2) ekstraksiyon ünitesi, (3) ekstraksiyon hücreleri, (4) şırınga pompa, (5) çözücü tüpüne bağlantı elemanı, (6) Çıkış vanası, (7) ekstre toplama tüpü	31
4.6. CO ₂ viskozitesinin basınçla değişimi	35
4.7. Farklı basınçlarda CO ₂ difüzivitesinin sıcaklıkla değişimi	37
4.8. Moleküler difüzyon ile kütle aktarımı	39
4.9. Ekstraksiyonun zamanla değişimi	40
4.10. Bir düz levha üzerinde hız sınır tabakasının gelişimi.....	41
4.11. Bir düz levha üzerinde hız sınır tabakasının gelişimi A: Türbülanslı bölge, B: Tampon tabaka, C: Laminer alt tabak	42
4.12. Tipik derişim profili.....	42
4.13. Katı partikülün ve yatağın şematik gösterimi	45
4.14. Büzülen çekirdek modelinde akışkan faz ile katı faz arasındaki denge bağlantısı.....	49
4.15. Gözenekli ortamda akışkan hız profili.....	56
5.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi.....	71
5.2. Ekstraktör hücresi.....	72
5.3. Geometrik olarak üç faktörlü faktöriyel dizayn faktör ve seviyeleri	75
6.1. Tam faktöriyel dizaynda hata dağılımının normal olasılık grafiği.....	88

6.2. Tam faktöriyel dizaynda ana faktörlerin etkileri, A (Basınç), B (Sıcaklık), C (zaman)	89
6.3. Tam faktöriyel dizaynda faktör etkileşimlerinin verime etkisi	90
6.4. Sıcaklık ve zamana bağlı hata dağılımının normal olasılık grafiği	94
6.5. Sıcaklık ve zamana bağlı faktör etkileşimlerinin verime etkisi	94
6.6. Sıcaklık ve zamana bağlı yanıt yüzey alanı	95
6.7. Yanıt yüzey modeli.....	96
6.8. Artan basamakların verimle değişimi	98
6.9. Üç merkez noktalı 2^2 dizayn	100
6.10. Sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak dış hatlar grafiği.....	101
6.11. Aspir yağı yağ asidi kompozisyonunun GC kromatogramı.....	103
6.12. Farklı işlem koşullarında elde edilen ekstraksiyon eğrileri	115
6.13. Ekstre edilmemiş tohumun SEM görüntüsü	116
6.14. Süperkritik CO ₂ ekstraksiyonu sonucu yağı alınmış tohumun SEM görüntüsü.....	116
7.1. Akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi.....	118
7.2. Farklı ekstraksiyon sürelerinde CO ₂ yoğunluğunun yağ verimine etkisi.....	118
7.3. Basıncın ekstraksiyon verimine etkisi.....	119
7.4. Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi.....	120
7.5. 323 K sıcaklık ve 40 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	121
7.6. 323 K sıcaklık ve 50 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	122
7.7. 323 K sıcaklık ve 55 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	122
7.8. 323K sıcaklık ve 60 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	123
7.9. 333K sıcaklık ve 40 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	123
7.10. 333K sıcaklık ve 50 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması	124

7.11. 333 K sıcaklık ve 55 MPa basınç için deneysel ve empirik model	
verilerinin karşılaştırılması	124
7.12. 333 K sıcaklık ve 60 MPa basınç için deneysel ve empirik model	
verilerinin karşılaştırılması	125
EK 1 Süperkritik CO ₂ 'in değişik sıcaklıklarda basınca (MPa) karşı	
yoğunluğunun (kg/m ³) değişimi.....	138
EK 2 Süperkritik CO ₂ 'in değişik sıcaklıklarda basınca (MPa) karşı	
viskozitesinin (Pas) değişimi.....	139

ÇİZELGE DİZİNİ

2.1. Aspirin farklı yetiştirme yerlerine göre özellikleri.....	5
2.2. Dünya çapında aspir isimleri	6
2.3. Dünyada yıllara göre aspir ekim alanı, üretim ve verim değerleri.....	7
2.4. Aspir yağının fiziksel özellikleri	10
2.5. Aspir yağının kompozisyon özellikleri.....	10
4.1. Akışkanların fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması	17
4.2. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	19
4.3. Süperkritik CO ₂ 'nin çeşitli sıcaklık ve basınçtaki fiziksel özellikleri.....	21
4.4. Süperkritik CO ₂ ile yapılan çalışmalar	30
4.5. Bazı süperkritik akışkanların sıcaklığa bağlı viskozite değerleri.....	35
4.6. 310 K'de bazı maddelerin CO ₂ 'deki difüzyon hızları.....	36
4.7. Boyutsuz madde derişimi.....	56
4.8. Büzülen çekirdek modeli sabitleri.....	57
4.9. Varyans çözümleme tablosu	64
5.1. Süperkritik akışkan ekstraktörünün özellikleri	68
5.2. 2X3X2 tam faktöriyel dizayn için seçilen parametreler ve seviyeleri.....	73
5.3. 5X2X3 tam faktöriyel dizayn için seçilen parametreler ve seviyeleri.....	73
5.4. Aspir yağı metil esterlerinin belirlenmesi için kullanılan GC koşulları.....	77
6.1. Sabit basınç ve sıcaklıkta süperkritik CO ₂ 'in akış hızının verime etkisi.....	81
6.2. Sabit sıcaklık ve akış hızında CO ₂ yoğunluğunun ekstraksiyon verime etkisi	82
6.3. Sabit sıcaklık ve akış hızında değişen basıncın ekstraksiyon verimine etkisi	83
6.4. Sabit basınç ve akış hızında değişen sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi	83
6.5. Bağımsız değişkenlerin (A=basınç, B=sıcaklık, C=zaman) istatistiksel kombinasyonu ve yanıtları.....	84
6.6. Tam faktöriyel dizayna bağlı varyans analizi sonuçları	87

6.7. Model katsayıları	91
6.8. Çalışmada seçilen parametreler ve seviyeleri	91
6.9. Deney sayısı ve elde edilen veriler	92
6.10. Sıcaklık, zaman ve etkileşime bağlı varyans analizi	92
6.11. Sıcaklık ve zamana bağlı varyans analizi	93
6.12. Artan basamak yöntemi için deney koşulları	97
6.13. Artan basamak yöntemi ile elde edilen ekstraksiyon verileri	97
6.14. 2^2 dizayn için elde edilen veriler	99
6.15. Üç merkez noktalı 2^2 dizayn için varyans analizi	100
6.16. Aspir yağının GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonu	103
6.17. Farklı ekstraksiyon koşullarında elde edilen denklemlerin lineer kısımının eğimi	104
6.18. Farklı ekstraksiyon koşullarında matematiksel model ile elde edilen deney sabiti (e) değerleri	105
6.19. 323 K sıcaklıkta deneysel model ile elde edilen verim değerleri	105
6.20. 333 K sıcaklıkta deneysel model ile elde edilen verim değerleri	106
6.21. Aspir yağının yağ asidi kompozisyonu ve yağın ortalama molekül ağırlığı	107
6.22. T=323 K sıcaklıkta farklı basınç değerleri için hesaplanan difüzyon katsayısı ve boyutsuz gruplar	112
6.23. T=323 K sıcaklıkta farklı basınç değerleri için hesaplanan difüzyon katsayısı ve boyutsuz gruplar	112
6.24. Değişen ekstraksiyon koşullarına bağlı ekstraktörden birim zamanda geçen CO ₂ miktarı	113
6.25. Çözücü miktarının (g) zamanla değişimi	114
EK 1 SK-CO ₂ 'in yoğunluğu	138
EK 2 SK-CO ₂ 'in viskozitesi	139

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a	: Model sabiti ($\nu R^2/D_e L$)
A	: Ekstraktör kesit alanı (m)
b	: Model sabiti (C_{doy}/q_o)
c	: Düzey sayısı
C	: Yatak boşluk kesrinde madde derişimi (kg/m^3)
C_{doy}	: Yağın süperkritik CO_2 'de doyunluk derişimi (kg/m^3)
C_i	: Gözeneklerdeki madde derişimi (kg/m^3)
D_{AB}	: Moleküler difüzivite (m^2/s)
D_e	: Etkin difüzivite (m^2/s)
D_L	: Eksensel dağılım katsayısı (m^2/s)
$\bar{D}_s$	: Ortalama partikül boyutu
$\bar{D}_{pi}$	: En büyük ve en küçük partikül çaplarının aritmetik ortalaması
e	: Empirik deney sabiti
J_A	: Kütle aktarım akısı ($\text{kmol/m}^2\text{s}$)
$\bar{J}_A$	: Kütle aktarım hızı (kmol/s)
k_f	: Dış kütle aktarım katsayısı (m/s)
L	: Ekstraktör uzunluğu, m
N	: Toplam birim sayısı
n	: Her gruptaki gözlem sayısı
N_A	: Akışkan faz için kütle aktarımı akısı ($\text{mol/m}^2\text{s}$)
P	: Basınç (MPa)
P_k	: Kritik basınç (MPa)
Q	: Akışkanın hacimsel hızı (m^3/s)
q	: Katı faz derişimi (kg/m^3)
q_o	: Başlangıç katı faz derişimi (kg/m^3)
q_{ort}	: Ortalama katı faz derişimi (kg/m^3)
R	: Katı partikülün yarıçapı (m)
r_k	: Kritik çap (m)

r	: Katı fazın radyal koordinatı (m)
x	: Yığın fazdaki boyutsuz madde derişimi
x_i	: Gözeneklerdeki boyutsuz madde değışimi
T	: Sıcaklık (K)
T_k	: Kritik sıcaklık (K)
t	: Zaman (s)
U	: Akışkanın boş kolon hızı (m/s)
v	: Akışkanın yataktaki akış hızı (m/s)
V_A	: Çözünenin molar hacmi (cm ³ /mol)
V_k	: Tohum hacmi (m ³)
V_{yatak}	: Ekstraktör hacmi (m ³)
y	: Boyutsuz katı faz derişimi
$\bar{y}_i$	: i. düzeyin altındaki gözlemlerin ortalaması
$\bar{y}_{..}$	: Tüm gözlemlerin genel ortalamasını
y_{ij}	: i. düzeyin j. tekrarındaki gözlem değeri
Y	: Herhangi bir t anında elde edilen ekstraksiyon verimi
y_{∞}	: Ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen maksimum ekstraksiyon verimi
z	: Dolgu yüksekliği (m)
Z	: Boyutsuz dolgu yüksekliği
ε	: Yatak boşluk kesri
ε_p	: Partikül boşluk kesri
η	: Viskozite (kg/ms)
ρ	: Yoğunluk (kg/m ³)
ρ_k	: Tohumun yoğunluğu (kg/m ³)
τ	: Yüzey gerilimi
μ	: Deneysel ortalama
θ	: Boyutsuz zaman ($D_e t/R^2$)
ξ	: Boyutsuz radyal koordinat (r/R)
ξ_k	: Boyutsuz çekirdek yarıçapı (r_k/R)
Ω	: Tohumun gerçek yoğunluğu

ω_i	: Kütle kesri
ϕ	: Çözücünün birleşme parametresi (CO_2 için 1)

Kısaltmalar

MS	: Kareler ortalaması
Sc	: Schmidt sayısı ($\eta/\rho D_{AB}$)
SD	: Serbestlik derecesi
Sh	: Sherwood sayısı ($2Rk_f/D_{AB}$)
SS	: Kareler toplamı
Re	: Reynolds sayısı ($2RU\rho/\eta$)
Bi	: Biot sayısı ($k_f R/D_e$)
Pe	: Peclet sayısı (Lv/D_L)
GC	: Gaz Kromatografi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SK	: Süperkritik
SKA	: Süperkritik Akışkan
SK- CO_2	: Süperkritik Karbondioksit
T.Ü.İ.K.	: Türkiye İstatistik Kurumu
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu



ASPIR (*Carthamus tinctorius* L.)

1. GİRİŞ

İdeal ekstraksiyon metodunun hızlı, basit ve uygulamasının ucuz olması gerekmektedir. İstenen analit; kayıp veya bozunma olmadan elde edilmeli, fraksiyonlama veya ek işlem basamağına ihtiyaç duyulmadan analize hazır olmalı, ek laboratuvar atıkları oluşturmamalıdır. Ne yazık ki çözücü ekstraksiyonu sıklıkla bu amaçlardan sapar. Seyretilik ekstrenin konsantre olması birkaç saat hatta günler alabilir ve istenen analitin geri kazanımıyla sonuçlanmayabilir. Kullanılan çözücülerin doğal tehlikeleri, çevreye zararlı atık çözücülerin imhası, maliyeti ve atmosfere emisyonu gibi kaygılar son zamanlarda alternatif ekstraksiyon metodlarının geliştirilmesine neden olmuştur. Bu nedenle süperkritik akışkanların kullanımına dayanan süperkritik akışkan ekstraksiyonu 1980'lerin ortalarında ekstraksiyon zorluklarının üstesinden gelebilecek umut verici bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Luque de Castro 2000). Böylece “Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon” teknolojisi bilim adamlarına geleneksel ekstraksiyonun kısıtlamalarının üstesinden gelen etkin özellikler sunmuştur (Al-Jabari 2002). Geleneksel tekniklere oranla birçok avantajının bulunması süperkritik akışkanların benzersiz fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Viskozite ve difüzivite gaz-benzeri ve sıvı-benzeri değerler arasında kalırken yoğunluğu sıvı-benzeri özellik gösterir (Laitinen 1999). Bu metotta çözücü tüketimi ve basamak sayısı azalmakta, analiz süresi kısalmaktadır. Çözücü tüketimi hacminin azaltılması sadece yüksek fiyatlardan kaçınmak açısından değil, çevreye verdiği zarar bakımından da önemlidir. Süperkritik akışkanların en önemli özelliği çözme gücünün, yoğunluktaki değişimler ile kontrol edilebilmesidir (Hiçsönmez 2003).

Katı ve sıvıların süperkritik akışkanlardaki çözünürlüğü yaygın şekilde ölçülmüştür. Bu tür bilgiler herhangi bir süperkritik akışkanın teknik ve ekonomik uygulanabilirliğinin saptanmasını biçimlendirmiştir. Çözünürlükle ilgili araştırmaların birçoğu tek akışkan içinde tek çözünenin olduğu ikili sistemler ile ilgilenildiğinden çok bileşenli sistemlerden elde edilen çözünürlük verileri az bulunmaktadır (Lucien 2000).

Bugünlerde ekonomik açıdan öneme sahip doğal ürünlerin ekstraksiyonunda uygulama alanları bulmuştur (Al-Jabari 2002). Kahveden kafeinin

uzaklaştırılması, aroma derişiminde ve doğal antioksidanların izolasyonunu içeren pek çok teknolojik uygulama alanına sahiptir (King 2002). Yağ elde edilmesi en çok dikkat çeken uygulamalardandır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda üzüm çekirdeği, kanola, yerbıstığı, badem, susam, jojoba ve fındık yağı kullanılmıştır (Salgın 2006).

İnsan beslenmesinde yapı taşlarından biri olan yağlar yeterli ve dengeli beslenmede önemli kaynaklardan biridir. Bitkisel yağların tüketiminin giderek artması yağlı tohum bitkilerinin önemini gün geçtikçe arttırmıştır.

Ülkemizde yağ bitkileri üretiminde kendine yeterli olmayıp üretimde ilk sırayı ayçiçeği almaktadır. Mevcut yağlı tohum bitkileri ile kısa vadede yağ açığının kapatılması söz konusu değildir. Bu nedenle diğeri yağlı tohum bitkilerinin üretime girmesi zorunludur (Balcı 2007). Bu bağlamda ülkemizde tarımı eskiden beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan aspir yetiştiriciliğinin yağ bitkileri üretimimiz içerisinde yer alması desteklenmektedir (Bayramın 2007).

Aspir, ülkemizin yağ açığını kapatması açısından büyük potansiyele sahip ve çok yönlü kullanımı olan kışlık bir yağ bitkisidir. Aspir tohumları yağ üretiminde, çiçek taç yaprakları ise gıda, tekstil ve yöresel yemeklerde renk verici olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, özellikle hazır gıdalarda kullanılan sentetik boyaların insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin saptanması, bu maddelerin gelişmiş ülkelerde kullanımlarının kısıtlanması veya yasaklanması doğal gıda boyalarına olan ilginin artmasına neden olmuştur (Özel 2004).

Bu çalışmanın amacı aspir tohumundan süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yağ elde etmek için optimum çalışma koşullarının deney tasarımı ile belirlemektir. Ayrıca kütle transfer modellemesinde empirik ve büzülen çekirdek modellerini uygulamaktır.

2. ASPIR BİTKİSİNİN TARİHİ VE ÖNEMİ

Bu bölümde aspir bitkisinin tarihçesi, botanik özellikleri, yetiştirildiği bölgeler ve kullanım alanları, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

2.1. Aspir Bitkisi (*Carthamus tinctorius* L.) ve Özellikleri

Aspirin taksonomik seviyeleri aşağıdaki gibidir (TÜBİTAK 2007).

Alem	: Plantae
Alt Alem	: Tracheobionta
Şube	: Magnoliophyta
Sınıf	: Magnoliopsida
Alt Sınıf	: Asteridae
Takım	: Asterales
Familya	: Asteraceae
Tür	: <i>CarthamusLinnaeus</i>
Botanik İsmi	: <i>Carthamus tinctorius</i> L.

2.1.1. Aspir bitkisinin tarihçesi

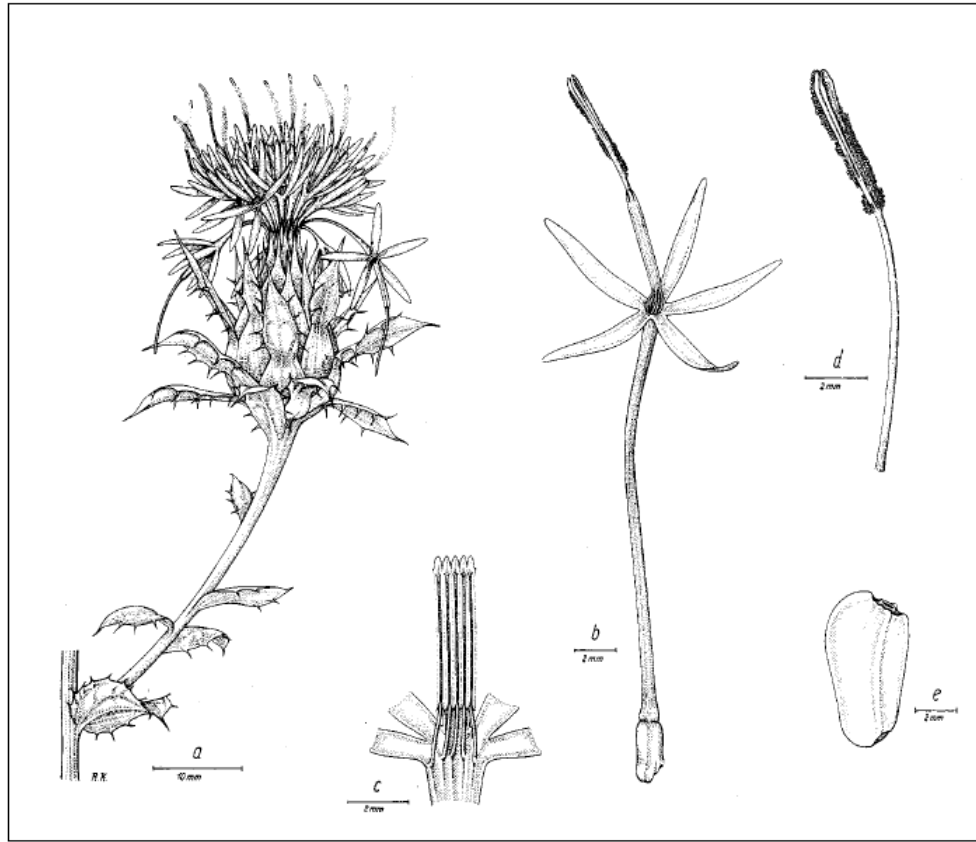
Aspir yalancı safran, Amerikan safranı ve boyacı safranı gibi isimlerle de bilinen tek yıllık, geniş yapraklı, sarı, kırmızı, turuncu, beyaz ve krem renklerinde çiçeklere sahip, dikenli ve dikensiz türleri olan ve ortalama yağ oranı %30–50 arasında değişebilen yağ bitkisidir (Anonim 2006). Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) özellikle kurak bölgelerde, toprak derinliği ve toprak verimliliği az olan kısımlarda, birim alan verimi en yüksek olan yağ bitkisidir. Ayrıca iklim ve toprak istekleri bakımından seçici olmaması değişik koşullarda yetiştirilebilmesine olanak sağlamaktadır (Çelikoğlu 2004). Bütün bu özellikleriyle ülkemizde üretim açısından büyük potansiyele sahip olmasına rağmen satış garantisinin ve hükümet

desteğinin olmamasından ötürü büyük ölçekte aspir üretilmez. 1976'larda toplam üretimi 1600 ton iken 1990'larda 124 tona gerilemiştir (Oğuz 2006, Uslu 1998).

2.1.2. Botanik özellikleri

Aspir çok dallı, otsu, yapraklarında uzun ve keskin dikenleri olan yıllık bir bitkidir. Güçlü, kalınlaşmış kazık köklere sahiptir. Bitki sert, dairesel kesitli, temelde kalın olan fakat uzadıkça incelen tüysüz gövdelidir. Yaprakları belirli dönemlerde dökülen genellikle koyu yeşil, sapsız, tüysüz ve orta damarı belirgindir (Smith 1996).

Şekil 2.1'de aspir tohumunun bitkisel yapısı verilmektedir.



Şekil 2.1. *Carthamus tinctorius* L. (a) başçıklı dal, (b) disk çiçekçik, (c) başçık tüpü, (d) dişicik başı, (e) aken

Aspir tohumunun yetiştirildiği bölgelere göre özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir (Dajue 1996).

Çizelge 2.1. Aspirin farklı yetiştirme yerlerine göre özellikleri

Yetiştigi yer	Uzunluk	Dallanma	Diken	Çiçek rengi
Uzak Doğu	uzun	orta	dl [*] , ds ^{**}	kırmızı
Hindistan	kısa	çok	di	kavuniçi, beyaz, kırmızı
Orta Doğu	uzun	az	d	kavuniçi, beyaz, kırmızı, sarı
Mısır	orta	az	dl, ds	kavuniçi, beyaz, kırmızı, sarı
Sudan	kısa, orta	orta	dl	sarı, kavuniçi
Etiyopya	uzun	çok	dl	kırmızı
Avrupa	orta	orta	dl, ds	kavuniçi, beyaz, kırmızı, sarı

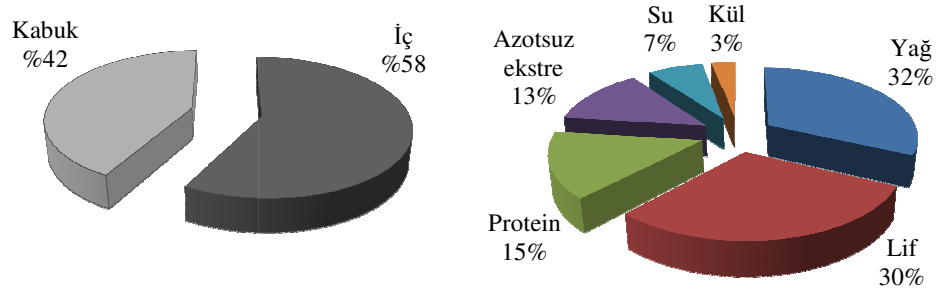
Kısaltmalar: ^{*} dikenli, ^{**} dikensiz

Aspir kökleri 2–3 m derine kadar uzanır, mevsim koşullarına bağlı olarak yüksekliği 50–200 cm uzunluğunda değişir. Tohum boyu 6–10 mm uzunluğundadır, ayçiçeği tanesine benzer ama daha küçük ve serttir (Bockisch 1998, Oğuz 2006). Şekil 2.2’de tohumun iç ve kabuk yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Aspir tohumunun iç ve kabuk görünümü

Tohumun yaklaşık %50’si kabuktur ve içeriği Şekil 2.3’de verilmektedir (Bockisch 1998).



Şekil 2.3. Aspir tohumunun bileşimi

2.1.3. Yetiştirildiği bölgeler

İlk olarak Asya kıtasının güneyinde, Ortadoğu bölgesinde ve Akdeniz ülkelerinde ekildiği bilinen ve tüm dünyaya buradan yayılmış olabileceği kabul edilen aspir bitkisi Hindistan, Meksika, A.B.D., Etiyopya ve Avustralya'nın kurak ve yarı kurak bölgelerinde özellikle yağ bitkisi olarak yetiştirilmektedir (Demirci 2003).

Çizelge 2.2. Dünya çapında aspir isimleri

Ülke	Ortak İsim	Kaynak
Arabistan	Gurtum, Osfur, Asper, Qurtum	Knowles 1959
Bangladeş	Kusum, Kusumppuli	Chavan 1961
Çin	Compositae safflower, Huai safflower, Chuan safflower	Yuan Guobi ve ark. 1989
Almanya	Saflor, Färberdistel	
Hindistan	Jafran	Chavan 1961
Japonya	Benibana, Benihana	Smith 1996
Latin Amerika	Cartamó, Azafrancillo	Smith 1996
İspanya	Alazor, Azafram romi	Knowles 1959
Türkiye	Aspir, Dikken	Knowles 1959

Çizelge 2.2’de ülkelere göre aspirin aldığı farklı isimler verilmiştir (Dajue 1996).

Birçok ülkede uzun süredir yetiştirilip kullanılmasına rağmen ülkemizde yetiştirilmesi kısa bir geçmişe sahiptir. 1980’li yıllarda yemeklik yağ üretiminde kullanılmak istenmiş ancak ayçiçeği ve mısır göre çok daha zor işlendiği için üretimi durdurulmuştur. Buna karşın aspir tohumunun en önemli avantajları, iklimsel ve jeolojik koşullar açısından seçici olmaması, kurak arazilerde yetiştirilebilmesi, çiftçiye ekstra bir maliyet getirmeyen en ucuz yağlı bitkilerden biri olmasıdır (Angın 2006).

Aspirin yıllara göre dünyadaki ekim alanı, üretim ve verim değişimi Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Dünyada yıllara göre aspir ekim alanı, üretim ve verim değerleri

Yıl	Ekim Alanı (ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)
1995	1247695	877064	702,9
1996	1160708	903870	778,7
1997	1108839	930091	838,8
1998	696813	653036	937,2
1999	1017050	869181	854,6
2000	914134	689556	754,3
2001	896461	607620	677,8
2002	790125	601332	761,1
2003	776590	671485	864,7
2004	767121	604157	787,6

2.1.4. Aspir yağı

Aspir yağı temel olarak trigliseritler ya da doğal lipitlerden meydana gelmiştir. Ayrıca az miktarda fosfatidler (%0,5) ve sabunlaşmayan lipitler de (%0,3 ile %1,3) bu yapıda yer almaktadır. Pres veya çözücü ekstraksiyonu

sonucunda elde edilen ham yağın renginde istenmeyen bir koyuluğun oluşması muhtemelen yağa karışmış fosfatidlerden kaynaklanmaktadır.

Yağın sabunlaşmayan kısmını çoğunlukla steroller ve terpenler oluşturmaktadır. Ham aspir yağı yaklaşık %0,626 oranında toplam sterol içerirken, rafine edilmiş aspir yağında bu oran yaklaşık %0,563 civarındadır (Geçgel 2003).

Aspir yağının yağ asidi bileşiminde, toplam doymuş yağ asit oranı düşük (< %10), toplam doymamış yağ asit oranı yüksek (> %90) olup, başlıca doymamış yağ asitleri linoleik asit ve oleik asit, doymuş yağ asitleri ise palmitik asit ve stearik asittir (Demirci 2003).

Aspir yağı yüksek oranda linoleik (C18:2) yağ asidi içerir. Bitkinin doğal mutasyonu California Üniversitesi araştırmacıları tarafından bulunmuş ve linoleik asitle oleik asit seviyeleri değiştirilmiştir. Sonuç olarak çoklu doymamış bağlar ile tekli doymamış bağların değiştirilmesinden dolayı oksidatif stabilitesi normal yağa göre büyük ölçüde arttırılmıştır. Yüksek-oleik asit içerikli aspir yağı açık renklidir ve normal yağın tat karakteristiğine sahiptir (O'Brien 2004).

2.1.5. Aspir yağının kullanım alanları

Aspir, ülkemiz yağ açığını kapatma açısından büyük potansiyele sahip ve çok yönlü kullanımı olan kışkık bir yağ bitkisidir (Özel 2004). Çeşitlerine bağlı olarak tohumun içerdiği yağ kompozisyonunun değişiklik göstermesi çok amaçlı olarak (margarin, sıvı yağ, cila, vernik, sabun sanayi vs.) değerlendirilmesini sağlamıştır (Çelikoğlu 2004). Ekstre edilen tohumdan geriye kalan küspe, içerdiği %25'e varan ham protein oranıyla iyi bir yem kaynağıdır.

İnsan sağlığı açısından önemli olan toplam doymamış yağ asidi oranı çok yüksektir. Ayçiçeğinde bu oran %86'iken asperde %90–93 arasında değişmektedir. Son yıllarda oleik asit (Omega-9) oranı yüksek türler üzerinde de çalışmalar hızlanmıştır ve günümüzde oleik yağ asidi oranı %85 civarında olan çeşitler geliştirilmiştir. Zeytinyağındaki oleik yağ asit oranının %56–83 arasında olduğunu düşünürsek, oleik türdeki aspir yağının beslenme açısından en az zeytinyağına eşdeğer olduğu açıkça ortadadır. Diğer yağ bitkilerinde de olduğu

gibi, aspir bitkisinden elde edilen yağ biyodizel yapımında kullanılabilir (Anonim 2006).

Aspir tohumları yağ üretiminde, çiçek taç yaprakları ise gıda, tekstil ve yöresel yemeklerde renk verici olarak kullanılmaktadır. Taç yapraklarından sarı-kırmızı renkli boyar madde içeren kartamin (%0,3–0,6) elde edilir. Kartaminin tıbbi olarak menopoz problemlerinde, kalp-damar hastalıkları ve travmaya bağlı şişliklerde kullanıldığı, ayrıca hipertansiyonu ve kolesterolü düşürüp, kan akışını hızlandırdığı bildirilmektedir. Son zamanlarda özellikle hazır gıdalarda kullanılan sentetik boyaların insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin saptanması, bu maddelerin gelişmiş ülkelerde kullanımlarının kısıtlanması veya yasaklanması doğal gıda boyalarına olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu açıdan aspir çiçeklerinin taç yaprakları doğal gıda boyası olarak büyük önem taşımaktadır (Özel 2004).

Ayrıca aspir tanesi magnezyum, lizin, vitamin E, piridoksin, biotin, pantotenik asit ve kolin kaynağıdır (Oğuz 2006).

Aspir yağı yemeklik yağ olarak kullanımının yanında vernik, boya, baskı mürekkebi, koruyucu, alkit reçinelerin üretiminde ve sabun sanayinde de kullanılmaktadır (Anonim 2007).

2.1.6. Aspir yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Aspir tohumunun olgunlaşması sırasındaki sıcaklık artışları, linoleik asit içeriğini azaltırken, oleik, palmitik ve stearik asit içeriğini arttırmaktadır. Farklı aspir çeşitlerinin tohumlarındaki linoleik asit oranının soğuk iklim koşullarında daha yüksek; oleik asit oranını ise sıcak iklim koşullarında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Aspir bitkisinin yağ asidi kompozisyonunun oleik veya linoleik tür olmasına bağlı olarak farklılık gösterdiği değişik araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir (Karaca 2007). Çizelge 2.4’de yüksek-linoleik ve yüksek-oleik asit içerikli aspir yağlarının fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Aspir yağının fiziksel özellikleri

Fiziksel özellikler	Yüksek-linoleik	Yüksek-oleik
	Aralık	Aralık
Özgül ağırlık, 298/298 K	0,919–0,924	0,910–0,920
Kırılma indisi, 298 K	1,473–1,476	1,467–1,469
İyot indisi	141–147	85–95
Sabunlaşma sayısı	186–194	186–197
Sabunlaşmayan madde	0,3–0,6	Maksimum 1,5

Çizelge 2.5’de yüksek-linoleik ve yüksek-oleik asit içerikli aspir yağlarının kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Aspir yağının kompozisyon özellikleri

Kompozisyon	Yüksek-linoleik	Yüksek-oleik
	Aralık %	Aralık %
Laurik (C12:0)	-	<0,1
Miristik (C14:0)	0,1	-
Palmitik (C16:0)	4,0–7,0	5,0–6,0
Palmitoleik (C16:1)	0,1	<0,2
Stearik (C18:0)	1,0–2,5	1,5–2,0
Oleik (C18:1)	12–16	74–80
Linoleik (C18:2)	75–79	13–18
Linolenik (C18:3)	<0,1	<0,2
Araşidik (C20:0)	0,3	<0,3
Gadoleik (C20:1)	0,1	<0,2
Behenik (C22:0)	-	<0,2
Lignoserik (C24:1)	-	0,3

3. EKSTRAKSİYON

Bir çözücü yardımıyla katı veya sıvı karışım içerisinde etken bileşenin ayrılması işlemine ekstraksiyon denir. Kullanılan teknik iki çeşittir:

- i. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu
- ii. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Hidrometalik proseslerde, ilaç endüstrisinde (aktif ajanın üretiminde), petrol endüstrisinde (monomer ve aromatiklerin üretiminde) ve atık suların temizlenmesinde ekstraksiyonun gerçek amacı çözünmüş bileşiklerin ayrılmasıdır (Gamse 2002).

3.1. Ekstraksiyon Etki Eden Parametreler

3.1.1. Çözücü seçimi

Hedeflenen bileşenin ekstraksiyonu için uygun çözücünün seçilmesi gereklidir. Farklı çözeltiler farklı kompozisyonda farklı verim sağlayacaktır (Wang 2006). “Benzer benzeri çözer” kuralı nedeniyle ekstre edilecek materyalin kimyasal yapısı çözücü seçimini etkileyen ilk parametredir (Kirk-Othmer 1980).

Çözücü seçiciliği elde edilen ekstrenin saflığı ile yakından ilgilidir ve ne kadar saf ekstre elde edilirse birbirini takip eden ayırma ve saflaştırma basamaklarının sayısını ve maliyetini düşürür. Bunun yanında çözücünün zehirli ve tehlike özelliklerine sahip olmaması ayrıca parlama ve patlama özelliklerinin de olmaması istenir (Kirk-Othmer 1987).

Bitkisel kaynaktan yenilebilir yağ ekstraksiyonunda büyük ölçekte hekzan kullanılır. Yağ çözünürlüğü açısından mükemmel bir çözücüdür ve uzaklaştırılması kolaydır. Buna karşılık n-hekzan ticari hekzanın esas bileşenidir ve Amerika Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency) tarafından yayımlanan 189 hava kirletici listesinde ilk sıradadır.

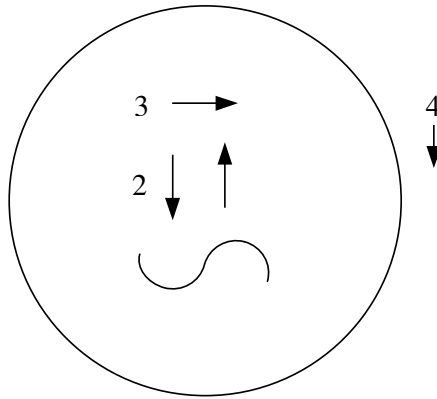
3.1.2. Katının özellikleri

Katının fiziksel karakteristiğinin bilinmesi çözücünün çözünene erişebilirliğini sağlamak için kırma, öğütme, küçük parçalara bölme veya pullaştırma işlemlerinin yapılıp yapılmaması bakımından çok önemlidir çünkü difüzyon ekstraksiyonda matrisin özelliklerine ve partikül büyüklüğüne bağlıdır (Schweitzer 1997; Wang 2006).

Partikül boyutu ekstraksiyon hızını iki şekilde etkiler. Partikül boyutu ne kadar küçük olursa katı ile sıvı arasındaki arayüzey alanı o kadar büyük olur ve böylece kütle transfer hızı artar. Diğer taraftan çözücü dolaşımını engellemesi, sıvıdan partiküllerin ayrımı ve katı artıkların boşaltılmasını güçleştireceği için çok küçük partikül boyutlarında yüzey alanı etkin olmaz. Bu nedenle partikül boyutu aralığının çözücü akış hızını engellemeyen, kanallaşmaya neden olmayacak kadar büyük aynı zamanda ekstraksiyon hızını arttıracak kadar küçük olmalıdır (Backhurst 2001).

Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi modelleme dört basamaklı düşünülebilir:

1. Çözücünün katı partiküle nüfuz etmesi
2. Katıdan desorpsiyon veya biyolojik membran penetrasyonu gibi tersinir bırakılma süreci
3. Çözünenin partikül yüzeyinden difüzyonla taşınımı
4. Çözelti tarafından akışkan içinde yer değiştirmesi (Clifford 1999).



Şekil 3.1. Partikülde kütle aktarım mekanizması

3.1.3. Sıcaklığın etkisi

Ekstraksiyon işleminin kullanılan çözücünün kaynama noktasına yakın sıcaklıkta yapılması, ekstraksiyon hızını artırır. Ekstraksiyon sıcaklığının yükselmesi ile çözücü ve çözünenin viskozitesi düşmekte çözücü partikül içine kolayca nüfuz ederek çözünen bileşikler daha kısa sürede çözebilmektedir (Gümüşkesen 1999).

Dikkat edilmesi gereken hususlar sıcaklığın istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engelleyen ayrıca istenmeyen çözücü kayıpları ve güvenlik parametrelerini sağlayacak aralıkta olmasıdır (Schweitzer 1997, Kirk-Othmer 1987). Şeker pancarı gibi bazı doğal ürünlerde çok yüksek sıcaklıklar fazla miktarda istenmeyen ürünün ekstraksiyonuna veya katının kimyasal yönden bozulmasına neden olur.

Genellikle mümkün olan en yüksek sıcaklık ekstraksiyonda tercih edilir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa çözünenin çözücüdeki çözünürlüğü o kadar yüksek olduğu için yüksek derişimlerin elde edilmesi mümkündür. Yüksek sıcaklıklarda çözücünün viskozitesi azalırken difüzivitesi artar. Bu da ekstraksiyon hızının artmasını sağlar (Treybal 1981).

3.1.4. Çözücü/katı oranının etkisi

Çözücü/katı oranı belirli bir düzeye kadar etkili olmakla beraber optimize edilmesi gereken bir değerdir.

Çözücü miktarının artması “t” anında katı karışımında bulunan etken madde miktarı ile misella derişimi arasındaki fark olarak tanımlanan ekstraksiyon işleminin itici gücünü artırarak ekstraksiyon hızını artırır. Çözücü miktarının artması miselladaki çözünen derişiminin azalmasına buna bağlı olarak uzaklaştırma işleminde uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalmasına neden olmaktadır (Gümüşkesen 1999).

3.1.5. Ekstraktör tipi

Farklı ekstraksiyon metotları kullanılarak ham materyalden istenen bileşikler ayrılabilir. Bunlardan biri püskürtme, ikincisi ise dağılma tipidir. Katının dağıldığı ekstraksiyon tipinde yeteri kadar çözücü kullanılarak katının sıvı içinde askıda kalması sağlanır. Karıştırmalı tanklar en basit dağılma tipi ekstraktördür. Püskürtme tipi ekstraktörlerde katı materyalin sabit kaldığı ekstraktör yatağından çözünün sürekli geçmesi prensibine dayanır (Shi 2002).

4. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

Baron Charles Cagniard de la Tour 170 yıl önce kritik sıcaklığın üzerinde bir maddenin akışkan olarak bulunduğunu deneylerle göstermiştir (Clifford 1999). Son 20 yıl içinde süperkritik akışkan teknolojisinin uygulamaları ekstraksiyon ve kromatografi alanlarında olmuştur (Sun 2002). Ayrıca birçok bilimsel araştırmada doğal kaynaklardan bileşiklerin izolasyonunda süperkritik koşullardan yararlanılmıştır.

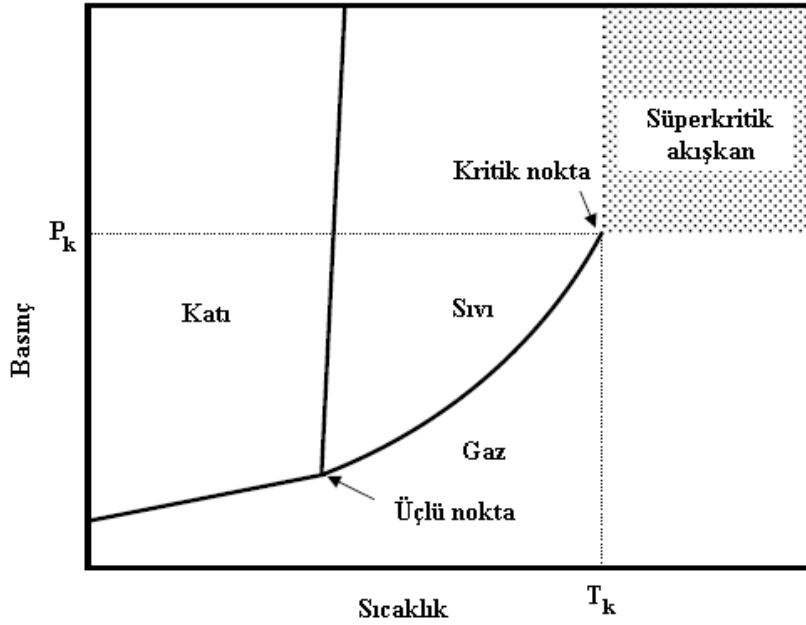
Geleneksel ekstraksiyon tekniklerine göre daha fazla avantajı olan süperkritik akışkan ekstraksiyonu akışkan çözücü gücünün ayarlanabilmesi nedeniyle esnek bir süreçtir. Ekstreden çözücünün uzaklaştırılması işlemlerinin pahalı olması ve organik çözücülerin yarattığı kirlilik gibi problemleri ortadan kaldırmaktadır (Reverchon 2006).

4.1. Süperkritik Akışkanların Tanımı

Bir maddenin, basınç-sıcaklık faz diyagramında gaz-sıvı denge eğrisi üzerinde ileriye doğru hareket edilecek olursa, sıcaklık ve basıncı artar. Isıl genleşmeler nedeniyle, sıvının yoğunluğu azalırken; basıncın artmasından dolayı gazın yoğunluğu artmaya başlar. Giderek iki fazın yoğunlukları birbirine yaklaşır, gaz ve sıvı arasındaki fark kaybolur ve eğri bir kritik noktaya gelir. Bu noktada madde artık “akışkan” olarak adlandırılır. Kritik sıcaklık artan basınçla gazın sıvıya dönüştüğü en yüksek sıcaklık, kritik basınç ise sıvının sıcaklığının arttırılmasıyla sıvının gaza dönüştüğü en yüksek basınçtır. Maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığının (T_k), basıncı ise kritik basıncının (P_k) üzerine çıkıldığında katı, sıvı ve gaz fazlarından daha farklı, yeni bir bölge ortaya çıkar ve bu bölgedeki akışkan “süperkritik akışkan” olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanların kullanılmasıyla değerli bileşenlerin ekstraksiyonu veya maddelerin uzaklaştırılmasına süperkritik akışkan ekstraksiyonu denir (Çalimli 2003, Taylor 1996, Arai 2002).

CO₂ için faz diyagramı Şekil 4.1’de verilmektedir. Sıvı ve gazın bir arada bulunduğu eğri kaynama eğrisi olarak bilinir. Kaynama eğrisi üzerinde yukarı

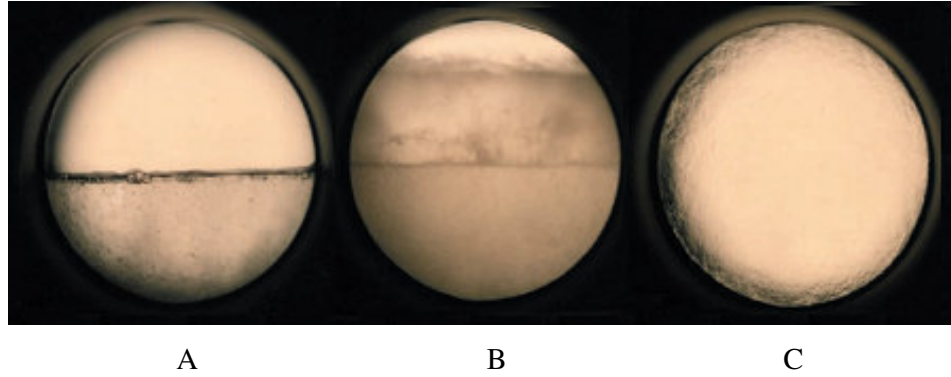
yönde hareket edildiğinde sıcaklık ve basınç artar. Termal genişlemeye bağlı olarak sıvının yoğunluğu azalırken basınçtaki artışla gazın yoğunluğu artar. Sonunda iki fazın yoğunlukları ortak bir noktaya yaklaşır ve özdeş hale gelir (Oakes 2001).



Şekil 4.1. CO₂ için basınç-sıcaklık diyagramı

Süperkritik fazı benzersiz yapan durum sıvı ve gaz fazları arasındaki ayrımın ortadan kalkmasıdır. Basıncın artırılmasıyla sıvının, sıcaklığın artırılması ile de gazın oluşması mümkün değildir. Akışkanın yoğunluk, difüzyon, dielektrik sabiti ve viskozite gibi fizikokimyasal özellikleri faz sınırlarını geçmeden sıcaklık ve basınçtaki değişimlerle rahatlıkla kontrol edilebilir (Noon 2007, Sihvonen 1999). Kritik nokta yakınlarında sıcaklık veya basınçtaki küçük değişiklikler yoğunluğu buna bağlı olarak da akışkanın çözme gücünün büyük oranda değiştirilebilmesi ile daha etkin çözünürlük sağlamaktadır. Böylece süperkritik akışkanların fizikokimyasal özellikleri maddenin moleküler yapısı değişmeden önemli şekilde değiştirilebilir (Ghaderi 2000). Süperkritik akışkan gaz fazın üstün kütle transfer özelliklerine, sıvı fazın ise karşılaştırılabilir çözücü gücüne sahiptir (Noon 2007).

Sıvı ve gaz fazları arasındaki ayrımın kritik noktaya ulaşıldığında ortadan kalkması Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2 A’da sıvı-gaz sisteminde ayrım açıkça ayırt edilebilirken sistemin sıcaklık ve basıncının artırılmasıyla Şekil 4.2 B’de olduğu gibi ayrım daha az fark edilir. Bu durum iki fazın yoğunlukları arasındaki farkın azalmasından kaynaklanır. En sonunda Şekil 4.2 C’de olduğu gibi ayrım tamamen ortadan kalkar ve sistem homojen hal alır (Oakes 2001).



Şekil 4.2. İki faz bölgesindeki CO₂’in artan basınç ve sıcaklıkla süperkritik hale geçişi

Çizelge 4.1’de gaz ve sıvı fazlar için 288-303 K sıcaklık ve 1 atm basınç, süperkritik akışkan fazı için ise 304,1 K sıcaklık ve 7,4 MPa (~73 atm) basınç koşullarında çeşitli fizikokimyasal özellikleri verilmiştir (Brunner 2005).

Çizelge 4.1. Akışkanların fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Sıvı	Süperkritik Akışkan	Gaz
Yoğunluk (g/cm ³)	0,6–1,6	0,2–0,5	(0,6–2,0)x10 ⁻³
Viskozite (g/cms)	(0,2–3,0)x10 ⁻²	(1,0–3,0)x10 ⁻⁴	(0,6–2,0)x10 ⁻⁴
Difüzivite (cm ² /s)	(0,2–2,0)x10 ⁻⁵	0,7x10 ⁻³	0,1–0,4

Süperkritik akışkanın yoğunluğu sıvının, viskozitesi ve difüzivitesi ise gazların özelliğine yakındır (Mukhopadhyay 2000).

Yoğunluğun artması ile süperkritik akışkanların çözme gücü artmakta ve gazlara göre daha fazla madde çözebilmektedir. Süperkritik akışkanların difüzyonunun artması ve viskozitenin azalması gibi özellikleri sayesinde katı yapıdaki gözeneklerde gazlar gibi kolayca difüze olmakta ve çözme güçleri artmaktadır (Şanal 2004). Bu durum hızlı kütle transferini kolaylaştırır ve ekstraksiyonun geleneksel çözeltilere göre daha hızlı tamamlanmasını sağlar. Ayrıca akışkanın sahip olduğu düşük viskozite pompalama sırasında daha az enerji gerektirmektedir. Süperkritik akışkanların gaz benzeri özellikleri sayesinde kısa süre içinde gerçekleşen ekstraksiyonda çözünen geri kazanımının fazla olması ideal ortamı sağlar. Bunun yanında sıvı çözücülerin de üstün çözünme özelliklerine sahiptirler (Mukhopadhyay 2000).

Süperkritik akışkanların gaz benzeri diğer bir özelliği de yüzey geriliminin olmamasıdır. Sistem hacmini hızlı bir şekilde doldururlar. Aynı zamanda sistemde diğer gazların varlığında SKA da hacmi doldurmaya başlayacağı ve iki bileşenin mükemmel şekilde karışacağı anlamına gelmektedir. Gazlar süperkritik akışkanlarla karışabilir ve mükemmel çözünürlüğe sahip olacakları söylenebilir. Bu durum gazların sıvılarla çözünürlüğü ile karşılaştırıldığında çözünürlük düşüktür ve sıcaklığın artırılmasıyla azalır (Oakes 2001).

4.2. Süperkritik Akışkan Seçimi

Gıda ve ilaç endüstrisinde, değerli ve ortam koşullarına duyarlı hammaddelerin süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon işleminde kullanılacak akışkanın seçimi son derece önemlidir. Bu seçimde hammaddenin akışkan içinde çözünürlüğü, kimyasal kararlılığı, ekonomik ve kolay bulunabilen bir akışkan olması ve akışkanın zehirli, patlayıcı ve yanıcı olmaması gibi güvenlik sorunları göz önünde tutulmalıdır.

Çizelge 4.2’de sıklıkla kullanılan çözücülerin kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik yoğunluk değerleri verilmiştir (Çalimli 2003).

Çizelge 4.2. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Çözücü	T_k K	P_k MPa	ρ_k kg/m³
Etilen	282,5	5,0	220
Karbondiyoksit	304,1	7,4	470
Etan	305,4	4,9	200
Propan	369,9	4,3	220
Amonyak	405,4	11,3	240
n-pentan	469,6	3,4	240
Metanol	512,7	8,1	270
Toluen	591,8	4,1	290
Su	647,7	22,1	320

1990’larda N₂O kalıcı dipol bağı nedeniyle polar bileşikler için en uygun akışkan olduğu düşünülmüştür. Bunun yanında bu akışkan yüksek organik içeriğe sahip örneklerle kullanıldığında şiddetli tutuşmaya neden olmaktadır. Bu yüzden kesinlikle gerekli olduğunda kullanılmalıdır.

Amonyak, n-pentan, metanol ve tolueenin kritik sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle, sıcaklığa duyarlı olan doğal maddelerin ekstraksiyonu için uygun çözücü olmadıkları görülmektedir (Çalimli 2003). Bunun yanı sıra amonyak zehirli bir çözücüdür (Özkal 2004).

Etan, eten ve propan gibi apolar çözücüler büyük kütleli hidrokarbonlar ve hidrokarbon polimerler için alternatif çözücülerdir. Fakat parlayıcı ve zehirli olmalarından dolayı kullanımları dezavantaj yaratmaktadır (Williams 2002).

Suyun süperkritik akışkan olarak kullanım alanı, sahip olduğu yüksek kritik sıcaklık (T_k=647,7 K) değeri nedeniyle sınırlıdır (Çalimli 2003). Bunun yanında suyun doğal korozyon etkisi kullanımını kısıtlamıştır (Pourmortazavi 2007). Süperkritik koşullarda su oksijen gibi gazları çözebildiği için hidrotermal sentezlerde ve zehirli atık suların oksidasyonunda tercih edilir (Tomasko 2006).

Karbondiyoksitin kritik sıcaklığının (T_k=304,1 K) ve kritik basıncının (P_k=7,4 MPa) düşük olması, yanıcı ve zehirli olmaması, diğer organik çözücülere

göre çevreye zarar vermemesi özelliklerinden dolayı bu tür çalışmalarda tercih edilen bir çözücüdür. Ayrıca karbondioksitin ekstraksiyon sonunda sistemden kolaylıkla ayrılması ve geride atık bırakmaması ekstraksiyon işlemi sonunda ikinci bir ayırma işlemini gerektirmemektedir (Çalımlı 2003).

Karbondioksit geleneksel organik çözücülerle kıyaslandığında yüzey gerilimi oldukça düşük, yayınlılığı büyük ve viskozitesi düşüktür. Sonuç olarak kompleks geometrilere kolayca nüfuz ederek ıslatır (Beckman 2004).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu için gerekli ticari CO₂ gübre endüstrisi ve fermantasyon proseslerinden yan ürün olarak temin edilir. Bu yüzden çözücü olarak kullanımı atmosferde bulunan CO₂ miktarında hiçbir artışa neden olmadığından süperkritik çözücü olarak kullanımı ek “sera gaz etkisi” yaratmaz (Mukhopadhyay 2000).

4.3. Süperkritik Akışkanların Çözme Gücü

Süperkritik akışkanın çözme gücü o akışkanın yoğunluğuna bağlıdır. Süperkritik CO₂'in yoğunluğu kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerine yakın bölgede basınç ve sıcaklıkla belirgin bir şekilde değişmektedir. CO₂'in oda koşullarında çözme gücü oldukça düşükken ($\rho=2,0 \text{ kg/m}^3$), kritik noktada yüksektir ($\rho=470 \text{ kg/m}^3$). Süperkritik akışkanların sıcaklık ve basıncındaki küçük değişiklikler akışkanın yoğunluğunun değişmesine neden olur. Bu özellik süperkritik akışkanların çözme gücünü etkiler (Şanal 2004).

SK-CO₂'in çeşitli sıcaklık ve basınçtaki fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk ve viskozite) Çizelge 4.3'de verilmiştir. Sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla SK-CO₂'in yoğunluğu ve viskozitesi artmaktadır; ancak sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla yoğunluk ve viskozite değerlerinin düştüğü; buna bağlı olarak sıcaklık ve basınçtaki küçük değişikliklerin SK-CO₂'in fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler yaptığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Süperkritik CO₂'nin çeşitli sıcaklık ve basınçtaki fiziksel özellikleri

Basınç MPa	Sıcaklık K	Yoğunluk kg/m ³	Viskozite kg/(ms)
24,5	282,5	879,5	8,2X10 ⁻⁵
	304,3	806,2	6,9X10 ⁻⁵
	305,4	730,0	5,7X10 ⁻⁵
17,6	369,9	814,6	7,0X10 ⁻⁵
	405,4	712,5	5,4X10 ⁻⁵
	469,6	599,1	4,1X10 ⁻⁵
10,8	512,7	676,1	4,7X10 ⁻⁵
	591,8	379,4	2,7X10 ⁻⁵
	647,7	283,6	2,4X10 ⁻⁵

CO₂'in çözme gücünü etkileyen diğer bir parametre de polaritesidir. CO₂'in polaritesi zayıf polaritedeki çözücülere benzemektedir ve bu nedenle apolar çözücüler grubunda yer alır; ancak karbonun dört kutuplu moleküler yapısı nedeniyle alkol, ester, aldehit gibi organik polar maddeleri sınırlı oranda çözebilmektedir. CO₂'in düşük dielektrik sabiti nedeniyle oluşan zayıf polaritesini arttırmak için polaritesi yüksek maddeler eklenebilir. Bu tür maddeler yardımcı çözücü olarak adlandırılır (Şanal 2004).

Genellikle bileşenlerin CO₂ ile ekstre edilebilirliği bileşikte bulunan fonksiyonel grupların varlığına, molekül ağırlıklarına ve polaritelerine bağlıdır (Mukhopadhyay 2000). Çözünen buhar basıncı (uçuculuğu) ne kadar yüksek olursa o kadar kolay uzaklaşır ve çözünenin molekül ağırlığı arttıkça çözünürlük azalır (Özkal 2004).

Süperkritik CO₂'in çözme gücü aşağıda ifade edilmektedir.

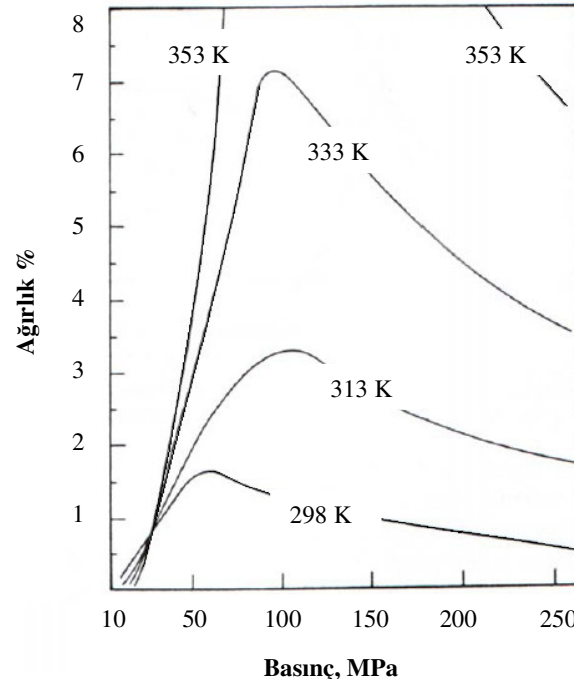
- Apolar ve birkaç polar bileşiği çözebilir.
- Molekül ağırlığı düşük bileşenleri büyük oranda çözerken molekül ağırlığı arttıkça çözücü gücü azalır.
- Orta molekül ağırlıklı oksijenlenmiş organik bileşikler ile yüksek

afiniteye sahiptir.

- iv. Serbest yağ asitleri ve bunların gliseritleri CO₂ içinde düşük çözünürlük gösterirler.
- v. Pigmentler düşük çözünürlüğe sahiptir.
- vi. 373 K'in altındaki sıcaklıklarda su düşük çözünürlüğe (%0,5 a/a) sahiptir.
- vii. Protein, polisakkarit, şeker ve mineral tuzları çözmez.
- viii. Uçuculuğu az olan bileşikler molekül ağırlığının büyüklüğüne ve/veya daha polar olmasına göre basıncın artmasıyla ayrılabilir (Brunner 2005).

4.3.1. Bitkisel yağların CO₂'de çözünürlüğü

Bitkisel yağların süperkritik CO₂'de çözünürlüğünü etkileyen önemli faktörlerden biri proses koşullarıdır. Proses sıcaklığı ve basıncı çözücünün yoğunluğunu ve yağın fiziksel özelliklerini etkiler.

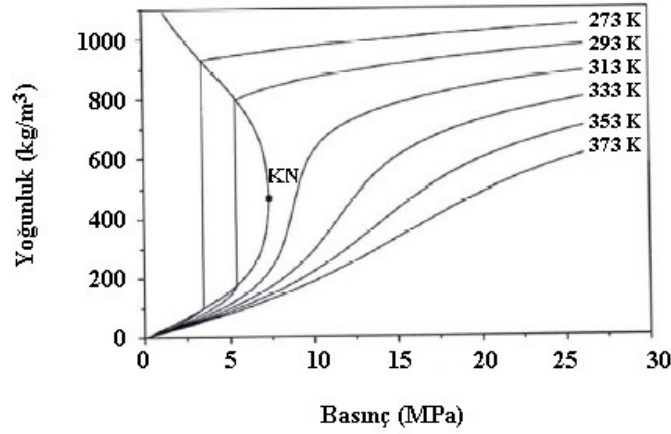


Şekil 4.3. SK-CO₂'de soya yağının çözünürlüğü

Soya yağının SK-CO₂'deki çözünürlüğünün sıcaklığa ve basınca karşı değişimi Şekil 4.3'de görüldüğü gibidir. Sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla yağın çözünürlüğü artar. Bunun yanında çok yüksek basınçlarda çözünürlük daha fazla artmaz ve düşmeye (313 K'de 100 MPa civarlarında soya yağının çözünürlüğü maksimumdur) başlar. Bu tür yüksek basınçlarda çözücünün çok fazla sıkışmasından ötürü karışmama etkisinin oluşması çözünürlüğü etkiler.

Sabit basınçta sıcaklığın etkisi aynı eğilimi göstermez. Düşük basınçlarda yağın çözünürlüğü sıcaklıkla azalırken daha yüksek basınçlarda sıcaklıkla artar. Bu davranışın nedeni sıcaklık artışının beraberinde çözücü yoğunluğundaki azalma ve çözünenin uçuculuğundaki artma arasındaki rekabettten kaynaklanır. Sabit basınçta sıcaklıktaki artış CO₂'in yoğunluğunun azalmasına neden olur. Halbuki sıcaklıktaki artış yağın buhar basıncında üstel artışa neden olur. CO₂'in kritik bölge yakınlarında yoğunluğu sıcaklıkla aniden değişir. Bu bölgede sıcaklıktaki küçük değişiklikler (14 MPa'da sıcaklığın 305 K'den 323 K'e artması) CO₂'in yoğunluğunda büyük değişimlere (0,81'den 0,62 g/cm³'e geriler) neden olur ve sonuç olarak yağ çözünürlüğü (2,8'den 1,8 mg yağ/g CO₂) değişir. 36 MPa gibi yüksek basınçlarda aynı sıcaklık değişimi CO₂'in yoğunluğunu (0,96'dan 0,92 g/cm³) daha az etkiler. Çözücünün yoğunluğunda oluşacak azalma nedeniyle akışkanın çözücü kapasitesinin azalmasına neden olur. Çözünürlükteki toplam artış (9,7'den 11,1 mg yağ/g CO₂) net etkidir. Bu basıncın (25–35 MPa) üzerinde SK-CO₂'de yağın çözünürlüğü genellikle sıcaklık ve basınç ile artar. Yurfıstığı yağı, kanola yağı, şamfıstığı yağında gözlenmiştir (Özkal 2004).

CO₂ yoğunluğunun sıcaklık ve basınca bağlı fonksiyonu Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Kritik nokta yakınlarında basınç ve sıcaklıktaki küçük değişimler yoğunlukta etkili değişikliklere neden olabilir. Sonuç olarak süperkritik fazda çözünürlüğü etkiler (Danielski 2007a).



Şekil 4.4. Farklı koşullarda CO₂ yoğunluğu

Proses koşullarının yanı sıra yağın molekül ağırlığı ve polaritesi gibi özellikleri de çözünürlüğü etkiler. Polar lipidler SK-CO₂'de daha az çözünürler. Serbest yağ asitleri, monogliserit ve digliseritler trigliseritlere göre CO₂'de daha fazla çözünürler. Çözünenler %97 oranında 18 karbonlu (%59 oranında oleik asit) yağ asitleri içeren mono, di ve trigliseritlerin karışımından oluşmaktadır.

Aynı sıcaklık ve basınçta SK-CO₂'e polar çözücülerin eklenmesiyle polarite değişir ve böylece daha polar bileşenler ekstre edilir. Etanol gibi yardımcı çözücülerin eklenmesi sadece yağın çözünürlüğünü arttırmaz aynı zamanda seçiciliğini de artırır (Özkal 2004).

4.4. Süperkritik Akışkanların Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametreler

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunu etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri sıcaklık, basınç, yardımcı çözücü ve derişim olmak üzere aynı zamanda matris özellikleri, partikül boyutu, gözenek yapısı, nem içeriği gibi çözünen parametreleri de bulunmaktadır. Ekstraksiyonu etkileyen birçok parametrenin olması ve bu parametrelerin ekstraksiyonu nasıl etkilendiği ile ilgili bilgi eksikliği nedeniyle deneme-yanılma yöntemiyle süperkritik akışkan ekstraksiyonu geliştirilebilir (Handley 1999).

4.4.1. Numune morfolojisi

Ekstraksiyon davranışı çözünenin matris özelliklerine bağlıdır. Herhangi bir ekstraksiyon metodunda ideal durum numunenin kuru olması, numune hacmi, partiküllerin ve kimyasal kompozisyonun homojen dağılımıdır (Handley 1999).

4.4.2. Numune hacmi

Ekstraksiyona tabi tutulacak numune homojenliğin sağlandığı maksimum boyutta olmalıdır (Handley 1999). Partikül boyutu çok küçük olduğunda ekstraktörde kekleşme problemlerine büyük olduğunda ise kanallaşmaya neden olur. Akışkanın bir kısmı kanallardan geçer ve materyalle temas edemediğinden ekstraksiyon etkinliğinin azalmasına buna bağlı olarak da verimin azalmasına neden olur. Kural olarak ortalama çapın yaklaşık olarak 0,25-2,00 mm arasında olması gerekmektedir (Reverchon 2006).

Fazla miktarda numune ile çalışılması cihazda problemlerin çıkmasına neden olabilir. Fazla miktardaki numune süperkritik akışkan miktarının artmasına neden olup çıkış vanasını kolaylıkla bloke edebilir ve ekstrenin özellikle de uçucu bileşenlerin toplama kabında birikmesini engeller. Homojenliğin sağlanması ve bu tür problemlerle karşılaşılması için küçük numune hacimlerinde çalışılması gerekir (Handley 1999).

4.4.3. Süperkritik akışkan seçimi

Çevre dostu olan CO₂ apolar ve bazı polar bileşikler için uygun ortam sağlar. CO₂ daha polar bileşikler için uygun olmamasından ötürü genellikle yardımcı çözücüler kullanılır (Handley 1999).

4.4.4. Basınç

Basınç ekstraksiyon verimini ve seçiciliği etkileyen ana parametrelerden biridir. Sabit sıcaklıkta basıncın artması daha iyi çözünürlük anlamına gelen

çözücü gücünün artmasını sağlar. Buna ek olarak ekstraksiyon basıncı ne kadar fazla olursa ekstraksiyon için gerekli akışkan hacmi o kadar az olur (Handley 1999).

4.4.5. Sıcaklık

Sabit basınçta sıcaklık arttığında süperkritik akışkanın yoğunluğu azalır ve bu durum çözünürlüğü doğrudan etkilemektedir. Bu faktör ekstraksiyon işleminin başından itibaren etkilidir. Öte yandan sıcaklık uçuculuğu, çözünenin difüzyonunu, matrisin esnekliğini de etkiler. Bu yüzden sıcaklığın süperkritik akışkan ekstraksiyonuna etkisini tahmin etmek mümkün değildir. Diğer taraftan uçucu bileşenler için çözünürlük ve uçuculuk arasında çekişme olur ve en yüksek verim yüksek sıcaklıklarda elde edilir (Handley 1999, Şensoy 2007).

Isıyla bozunabilen bileşikler için ekstraksiyon sıcaklığı 308-333 K arasında değişmelidir (Mongkholkhajornsilp 2005).

4.4.6. Akış hızı ve ekstraksiyon süresi

Ekstraksiyon verimi artan akış hızıyla artar. Katı partikül çevresindeki film tabakasının kalınlığı azalmasına böylece partikül çevresindeki kütle transfer direncinin azalmasına neden olur (Döker 2004).

4.5. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Avantajları

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu sahip olduğu avantajlar nedeniyle klasik çözücü ekstraksiyon yöntemlerinin yerini almaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun avantajları aşağıda belirtilmiştir (Schlieper 1995, Çalımlı 2003).

- i. Süperkritik akışkanların difüzyon ve viskozite davranışları nedeniyle matrise ve gözeneklerin içine rahatlıkla nüfuz ederek diğer sıvı çözücülere oranla daha etkin ekstraksiyon sağlar.
- ii. Ekstraksiyonun düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi ısıya duyarlı

bileşenlerin yapısında herhangi bir değişiklik olmadan elde edilebilmesini sağlamaktadır.

- iii. SKA'nın çözme gücü sıcaklık ya da basınç değerlerindeki küçük değişimler ile büyük ölçüde değişmektedir. Bu özellik ürün seçiciliğini ve ekstraksiyon verimini etkiler. Ayarlanabilir çözme gücü süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan kromatografi uygulamaları için önemli bir avantajdır.
- iv. SKA ile ekstraksiyon işlemi sona erdiğinde, basıncın düşürülmesi ile akışkan çözünen maddeden kolaylıkla ayrılabilir. Bu yöntemde ekstrede çözücü kalıntısı kalmamakta ve yeni bir saflaştırma işlemine gereksinim duyulmamaktadır.
- v. Organik çözücü ekstraksiyonu uygulamalarına göre daha az çözücü harcanması ve özellikle SKA ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde CO₂ kullanılması, çevreye daha duyarlı işlemler ortaya koymuştur.
- vi. SKA ekstraksiyonunda kullanılan akışkanlar inert çözücülerdir. Bu özellik, SK koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde herhangi bir hidroliz, oksidasyon ya da bozunma tepkimesinin gözlenmemesini sağlamaktadır.
- vii. Doğal ürünler bileşimlerinde düşük miktarlarda bulunan değerli endüstriyel ürünlerin ayırma işlemlerinde SKA ekstraksiyonu etkin bir süreçtir.
- viii. Sistem doğrudan bir kromatografik analiz cihazına bağlanabilir ve elde edilen ekstrenin analizi çevrimiçi (on-line) olarak yapılabilir.

4.6. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Dezavantajları

Süperkritik akışkanlarla ayırma işlemlerinin yüksek basınçta (>8 MPa) gerçekleşmesinden dolayı yüksek yatırım maliyeti ve yüksek enerji gereksinimi gibi birkaç dezavantajı vardır. Son derece önemli olduğu halde ihmal edilen diğer bir dezavantajı ise, en saf CO₂ tüplerinin içeriğinde bile var olan %1-2'lik

oksijenin, antioksidanlar gibi oksijene hassas bileşikler ile tepkimeye girip az miktarda da olsa bozunmalarına neden olmasıdır (Çalıklı 2003).

4.7. Süperkritik CO₂'in Uygulama Alanları

Süperkritik CO₂'in en yaygın kullanımı “Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonudur”. Bilinen bazı örnekleri kahve ve çaydan kafeinin uzaklaştırılması, tütün ekstraksiyonu ve yağ ekstraksiyonudur.

Süperkritik akışkan kromatografisinin karbondioksit ile kullanımı son zamanlarda popülerlik kazanmıştır. Geleneksel sıvı kromatografik ayırma benzeyen SKA kromatografisinde sıvı çözücü yerini süperkritik karbondioksit kullanılmaktadır.

Önemli bir diğer uygulaması ise süperkritik ortamda partikül oluşumudur. Son zamanlardaki araştırmalarda süperkritik CO₂'in mikro ve nano büyüklükteki homojen partiküllerin oluşturulmasında kullanıldığı belirtilmiştir.

Kaplamada uzmanlaşan birçok firma süperkritik karbondioksit uygulama teknikleri ile çalışmaya başlamıştır. Metale uygulanan astar boyasından biyomedikal araçlara kadar değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Önem kazanan diğer uygulama alanı da polimer işlemleridir. Karbondioksitin polimer matrisi üzerine benzersiz bazı etkileri bulunmaktadır. Süperkritik karbondioksitin ilaç endüstrisi için uygun bir kullanımı olan polimer matrisine büyük moleküllerin kütle taşınımını arttıran özelliği olduğu kanıtlanmıştır. Polimerin fiziksel dayanıklılığının korunmasıyla polimerin moleküler hareketliliğini arttırması nedeniyle kloroflorokarbon gibi geleneksel köpürme ajanlarının yerine kullanılmaktadır (Noon 2007).

Yeni gelişmeler ürünlerin fraksiyonlanmasını, ipliklerin (fiber) boyanması, mikron ve mikron-altı aralığında tozların üretiminde uygulamaları içermektedir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu endüstriyel ölçeğe uygulanmıştır fakat gereken yüksek basınç donanımı sınırlamalar getirmiştir (Al-Jabari 2002).

4.8. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu ile Yapılan Çalışmalar

Yin ve ark. 2005 yılında doğal bileşiklerden çözünenlerin uzaklaştırılmasında süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemini kullanarak basınç, sıcaklık, bitkisel materyalin partikül büyüklüğü, çözücü akış hızı gibi parametreleri incelenmişlerdir. Basınç 25 MPa, sıcaklık 313 K, akış hızı 0,4 m³/sa, zaman ise 4,5 saat seçildiğinde optimum koşullar elde edilmiş ve yağ geleneksel ekstraksiyon metodu ile karşılaştırıldığında iyi kalitede, daha berrak ekstre elde edilmiş olup verimin %90 arttığı kanıtlanmıştır.

Özkal ve ark. 2005 yılında fındık yağı ekstraksiyonunda 60 MPa, 333 K ve 180 dk koşullarında çalışıldığında maksimum verime ulaşmışlar. Hem katı hem sıvı faz kütle transfer katsayılarının sıcaklık ve basınçla arttığını bulmuşlardır.

Norulaini ve ark. 2004 yılında sabit sıcaklık, değişen akış hızında basınç ve süre değişiminin yağ verimi ve çözünürlüğüne etkisini incelemişlerdir. 353 K'de artan basınçla çözünürlüğün ve verimin arttığını belirleyerek 48,3 MPa'da fraksiyonlarda kısa-zincirli ve uzun-zincirli yağ asitlerinin dağılımında farklılaşmalar gözlemişlerdir. Birinci ve ikinci fraksiyonda uzun-zincirli ve kısa-zincirli yağ asitlerinin yüzdeleri birbirine yakınken üçüncü fraksiyonda kısa-zincirli yağ asitleri azalmaya başlarken uzun-zincirli yağ asitlerinin arttığı beşinci fraksiyona kadar yüzdesinin değişmediği belirlenmiştir. Oleik (C18:1) asit yüzdesi ikinci fraksiyondan sonra linoleik (C18:2) asit yüzdesi ise beşinci fraksiyondan sonra yükselmeye başlamıştır.

Menaker ve ark. 2004 yılında adaçayı, reyhan, mercanköşk ve aşk otunu kullanarak ekstreler elde etmişlerdir. Basıncın ve yardımcı çözücünün verime ve ekstrenin içeriğine etkisi incelenmiştir. 318 K'de ekstraksiyon basıncı 17,2 ile 25,5 MPa arasında değişirken yardımcı çözücü olarak etanol seçilmiştir. Ekstraksiyon basıncı önemli bir parametreyken yardımcı çözücü varlığında basıncın artırılması ekstre veriminde her zaman pozitif etkiye sahip değildir.

Sonsuzer ve ark. 2004 yılında yanıt yüzey metodunu kullanarak ekstraksiyon parametrelerini optimize etmişlerdir. Bağımlı değişken olarak sıcaklık (313, 323, 333 K), basınç (8, 10, 12 MPa) ve zaman (30, 60, 90 dk) seçilmiştir. Verimi etkileyen en önemli parametrenin basınç olduğu ve artan

basınçla verimin attığı gözlenmiştir. Yağ bileşenlerinin çözünürlüğünde sıcaklığın azalan yönde etkisi olduğu belirlenmiştir.

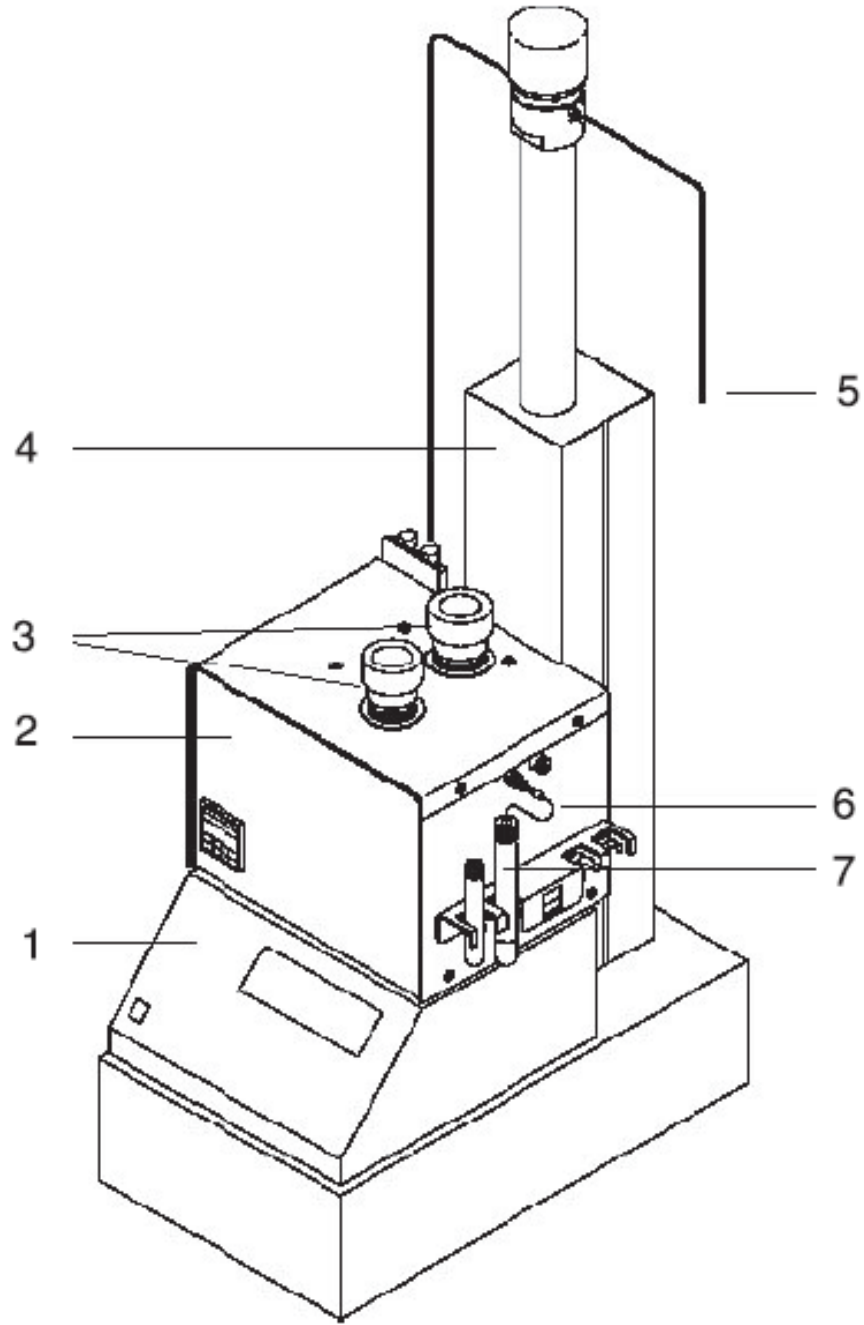
Çizelge 4.4. Süperkritik CO₂ ile yapılan çalışmalar

Basınç MPa	Sıcaklık K	Akış hızı mL/dk	Zaman dk	Materyal	Kaynak
20–30	308–313	2500-5000	240–300	Yabani iğde	Yin 2005
30–60	313–333	2	70–120	Fındık	Özkal 2005
27,6–48,3	353	Değişken	30–60	Hurma	Norulaini 2004
17,2–25,5	318	1	60	Farklı bitkiler	Menaker 2004
0,8–1,2	313-333	2	30–90	Karabaş kekik	Sonsuzer 2004

4.9. Süperkritik Akışkan Ekstraktörü

Temel proses karbondioksitin sıkıştırılmasını ve ısıtılmasını içerir. CO₂ istenilen ekstraksiyon koşullarına ulaştığında vana açılır ve CO₂ akışı başlar. Akışkan ekstraktörün içinden akarken ekstre edilebilir bileşenler SK-CO₂ akımında çözünür. Ekstraktörden ayrılan CO₂ fazı “basınç düşürme vanasında” genişler. Basınç düştüğünde katı çökelir. Çöken katı ayırıcıda toplanır (Solórzano 2004).

Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi Şekil 4.5’de gösterilmektedir. Sistemin temel bileşenleri CO₂ tüpü, yüksek-basınç pompası, ekstraksiyon hücresi, ısıtıcı, çıkış vanası ve ekstre toplama kabıdır. Yüksek saflıktaki CO₂ dip tüp ile sağlanır. Dikey duran silindirin alt kısmında CO₂ sıvı üst kısmında ise gaz fazında bulunur ve dip tüp pompaya sadece sıvı CO₂’in girişine izin verir (Özkal 2005, Mitra 2003).



Şekil 4.5. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi: (1) kontrol ünitesi, (2) ekstraksiyon ünitesi, (3) ekstraksiyon hücreleri, (4) şırınga pompa, (5) çözücü tüpüne bağlantı elemanı, (6) Çıkış vanası, (7) ekstre toplama tüpü

4.9.1. Pompa

Sistemde genellikle piston veya şırınga pompalar kullanılır. Şırınga pompalar titreşimlerin gözlenmediği daha düzgün basınç kontrolünün yanı sıra yüksek akış hızı ve daha doğru hacimsel taşınım sağlar.

Reciprotating pompalar şırınga pompalara göre daha küçük ve daha ucuzdur fakat yüksek akış hızlarında sınırlıdır. Değişen doldurma etkinliğine bağlı olarak hacimsel taşınımında doğruluk tam değildir. Yardımcı çözücü eklendiğinde taşınan hacim önemli bir konudur (Doane-Weideman 2004). CO₂'e çeşitli yollarla yardımcı çözücü eklenir. İlki ekstraksiyon hücreesine doğrudan eklemektir fakat yardımcı çözücü akışkanla birlikte dışarı atılır. Diğer bir yöntem yardımcı çözücüğü ikinci pompa ile sisteme vermektir. Süperkritik CO₂ ve yardımcı çözücü pompadan hemen sonra ekstraksiyon hücrelerinden de hemen önce karıştırılır. Bu şekilde derişim rahatlıkla kontrol edilebilir (Mitra 2003).

4.9.2. Isıtıcı

Çözücülerin kritik sıcaklığı ortam koşullarının üstünde olması nedeniyle ekstraksiyonun gerçekleştiği kısım ısıtılmalıdır. Ekstraktörü çevreleyen ısıtma bloğuna yerleştirilen elektrikli ısıtma elemanlarıyla istenen sıcaklığa çıkılabilir. Sıcaklık ısılıçift ile ölçülür (Doane-Weideman 2004).

4.9.3. Ekstraktör

Ekstraksiyon hücresi genellikle paslanmaz çelik, polietereeterketon (PEEK) veya 68,95 MPa gibi yüksek basınçlara dayanıklı diğer materyallerden yapılır. Araştırmacılar hücre şeklinin ekstraksiyon etkinliğine olan etkisinin az olduğunu belirtmektedir. Kısa hücreler uzun olanlara göre rahatlıkla doldurulması nedeniyle sıklıkla tercih edilir (Mitra 2003).

4.9.4. Çıkış vanası

Süperkritik akışkan basıncı çıkış vanası tarafından kontrol edilir. Çıkış vanası silikadan yapılmış kılcal borudur. Ucuz ve değiştirilmesi kolay olsa da tıkanma problemleriyle karşılaşılır. Bu problemin oluşmasındaki temel neden vananın ucunda serbest kalan süperkritik akışkanın aniden genleşmesi sonucunda donmasıdır (Mitra 2003). Buna ek olarak genleşme süresince süperkritik akışkan hızlı bir şekilde çözücü gücünü kaybeder ve bu durumda basit tıkanmalara neden olabilir. Paslanmaz çelik silikaya oranla daha az kırılğan olup metanol veya su gibi yardımcı çözücülerden kolaylıkla zarar görmez. Vana bir uçtan diğerine ısıtılır. Kapiler uzunluğu boyunca elektrik akımı uygulanır. Kapilerin elektrik direnci sıcaklığa bağlı olduğu için ohm direncinin ölçülmesiyle sıcaklık belirlenir. Paslanmaz çelik kapiler borular akışkan hızını kontrol eder, akışkanı ısıtır ve vana sıcaklığını ölçmeye yarar. Genleşmeden ötürü soğuma etkisini azaltmak için vana gövdesi de ısıtılır (Doane-Weideman 2004).

Genel kural olarak süperkritik akışkan ekstraksiyonunda birbirini takip eden çalışma şu şekildedir:

- i. Numune yüksek basınç ve sıcaklık gibi çalışma koşullarına dayanabilecek kapalı bir kaba yerleştirilir.
- ii. Akışkan sıkıştırılır ve termostatl ektraksiyon kabına pompa ile taşınır.
- iii. Dinamik ve/veya statik ektraksiyon gerçekleştirilir.
- iv. Ekstraktörden ayrılan misella toplama kabına doğru hareket eder (Martin 1996).

Ekstraksiyon prosesini etkileyen faktörler aşağıda belirtildiği gibidir:

- i. Sıcaklık ve basınç
- ii. Çözücü akış hızı
- iii. Yoğunluk, viskozite ve difüzyon gibi çözücü ve çözünen özellikleri
- iv. Sistemin faz dengesini ve difüzyon katsayılarını etkileyen çözünen molekülleri ve çözücü arasındaki etkileşim

v. Partikül ve yatağın özellikleri.

Bu özellikler partikül büyüklüğü, partikülün dağılımı, gözeneklilik ve yatağın boşluk kesrini içerir (Schlieper 1995).

4.10. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Temel Taşınım Özellikleri

Ekstraksiyonun oluşması için çözücünün örneğe difüzyonu, ilgilenilen bileşiği çözebilmesi ve ters yönde difüzlenmesi gerekmektedir. Bu süreç difüzyon hızına, numuneyi ıslatmasına, istenilen bileşiğin çözücüye olan ilgisine, çözücü ile katı numune arasında ekstre edilecek maddenin adsorpsiyonu yanı sıra aynı zamanda partikül büyüklüğü ve gözenekliliği gibi kendine has özelliklerine de bağlıdır. Numune yüzeyinden taşınımın olabilmesi için bileşenin partikül yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisinin üstesinden gelerek ekstre edilecek bileşenin çözücü akımına geçmesini sağlamaktadır (Martin 1996).

Süperkritik akışkanlarda üç taşınım özelliği önem sırasına göre viskozite, difüzyon ve termal iletkenlik olarak sıralanır (Clifford 1999).

4.10.1. Viskozite

Bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirence viskozite denir. Genel olarak akışkanların ortak özelliğidir ve aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir.

$$\tau = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (4.1)$$

τ = Hız değişiminden ($\partial u / \partial z$) kaynaklanan kayma kuvveti (N/m²)

η = Orantı katsayısı basitçe viskozite olarak adlandırılır.

Sıvı yoğunluğunun gazın yoğunluğundan büyük olması ayrıca moleküller arası çekim kuvvetinin de daha fazla olması nedeniyle sıvılar daha büyük

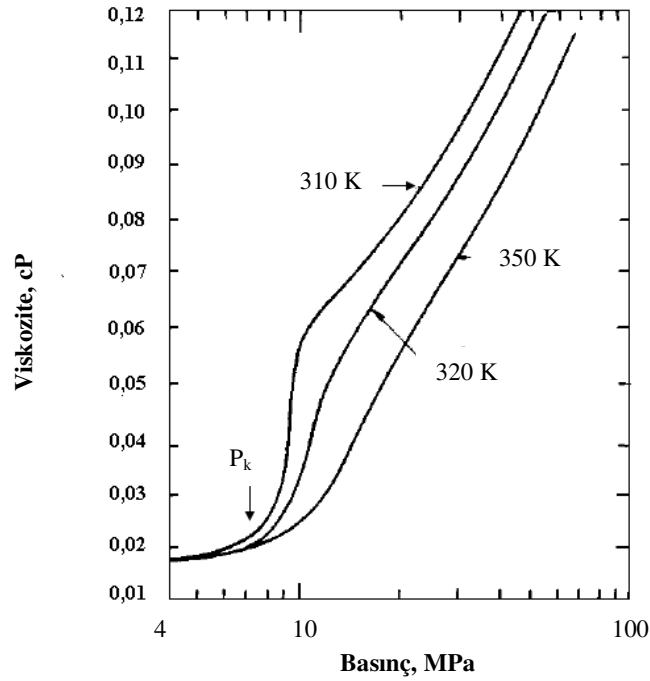
viskoziteye sahiptir. Gazlarla sıvıların viskoziteleri farklı olduğu gibi çeşitli sıvıların viskoziteleri de birbirlerinden farklıdır (Pamuk 1988).

Viskozite sıcaklık ve basınç gibi özelliklere bağlıdır. Çizelge 4.5’de kritik sıcaklığın üzerinde seçilen iki farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde (0,1 MPa, 10 MPa) süperkritik akışkanların viskozite değerleri verilmektedir (Mukhopadhyay 2000).

Çizelge 4.5. Bazı süperkritik akışkanların sıcaklığa bağlı viskozite değerleri

Süperkritik akışkan	T _k K	T=T _k +20 K		T=T _k +100 K	
		η [*] , Pas	η ^{**} , Pas	η [*] , Pas	η ^{**} , Pas
CO ₂	304,1	16,2	27,5	19,9	22,3
C ₃ H ₈	369,7	10,6	46,6	12,7	20,8
H ₂ O	647,1	24,2	24,2	27,5	27,8
NH ₃	505,4	15	16,4	18	18,7

Kısaltmalar: * 0,1 MPa, ** 10 MPa basınçta verilen viskozite değerleri



Şekil 4.6. CO₂ viskozitesinin basınçla değişimi

Viskozitenin sıcaklık ve basınca göre değişimi gösteren Şekil 4.6’da kritik bölgede (304,1 K, 7,4 MPa) viskozitenin hızlı artmasına rağmen 30–40 MPa gibi çok yüksek basınçlarda viskozite değeri organik çözücülerin viskozite değerinden küçük olur (Mukhopadhyay 2000).

4.10.2. Difüzyon

Difüzivite, D , çözücü içinde çözünenin hareketliliğinin bir ölçüsüdür. Isı transferindeki termal difüziviteye ($\alpha_H = k_H / C_p \rho$) ve momentum taşınımındaki momentum difüzivitesine (kinematik viskozite, η / ρ) eşdeğerdir (Chisti 2007).

Sabit sıcaklık ve basınçta ikili karışımlar için bir bileşenin derişim değişimi ile ilgili olarak moleküler difüzyon akısı Fick kuralı olarak verilmiştir (Mukhopadhyay 2000).

Difüzyon süresi difüzyon katsayısına, matrise veya partiküllerinin boyut ve şekline bağlıdır (Clifford 1999).

Genellikle süperkritik CO₂’de difüzivite sıcaklıkla artarken basınçla azalır. Düşük basınçlarda difüzyon hemen hemen kompozisyondan bağımsız olup yüksek yoğunluklarda kompozisyona bağlıdır (Mukhopadhyay 2000).

Çizelge 4.6’da 310 K’de süperkritik CO₂ içinde eser miktarda var olan çözünenlerin difüziviteleri verilmiştir ve düşük basınçlarda gaz ve sıvı fazlardaki bireysel difüziviteleri ile karşılaştırılmıştır.

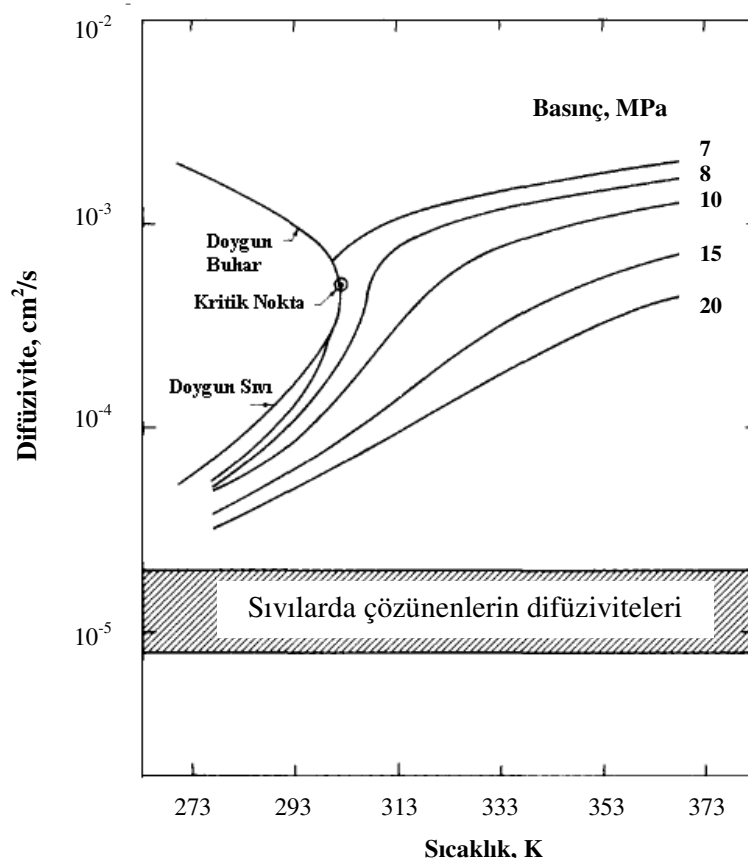
Çizelge 4.6. 310 K’de bazı maddelerin CO₂’deki difüziviteleri

Bileşen	P MPa	D _{AB} X 10 ⁴ cm ² /s
Benzen	10	1,67
Propil benzen	10	1,39
Naftalin	10	1,52
Seyreltik gazlar	0,1	1000–4000
Sıvılar		0,1–0,4

Sıvı moleküllerin sık sık çarpışmasından ötürü difüzyon hızı şu faktörlere bağlıdır (Pamuk 1988).

- i. Sıvı moleküllerinin şekli ve büyüklüğü
- ii. Sıvının viskozitesi
- iii. Moleküller arası çekim kuvvetleri
- iv. Difüze olan molekülün şekli ve büyüklüğü

CO₂'in geniş sıcaklık-basınç aralığında difüzivitesi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Paulaitis ve ark. 1983'de çözünenin organik çözücülerdeki difüzyon aralığının ortalama 10⁻⁵ cm²/s olduğu koşulunu ortaya koymuşlardır. Çözünenin CO₂ içindeki difüzyonu sıvıdaki difüzyonundan 10 veya 100 katı daha fazladır (McHugh 1984).



Şekil 4.7. Farklı basınçlarda CO₂ difüzivitesinin sıcaklıkla değişimi

4.10.3. Arayüzey gerilimi

Moleküller arası kısa mesafelerde ortaya çıkan van der Waals çekim kuvvetleri, sıvı fazın kararlı ve sürekli olmasında en büyük parametredir. Bu tür kuvvetler “yüzey gerilimi” ve “yüzey serbest enerjisi” büyüklüklerinin irdelenmesiyle açıklanabilir. Yüzey gerilimi ve yüzey serbest enerjisi; izotermal ve tersinir olarak yüzeyi birim miktarda arttırmak için gerekli iş şeklinde tanımlanabilir. Çoğu sıvı sistemlerin yüzey gerilimi (γ) sıcaklıkla hemen hemen doğrusal olarak azalma gösterir. Yüzey gerilim büyüklüğü, kritik sıcaklık civarında, moleküller arası kohezyon kuvvetleri sıfıra yaklaştığı için oldukça küçük bir değere ulaşır (Tekin 2004).

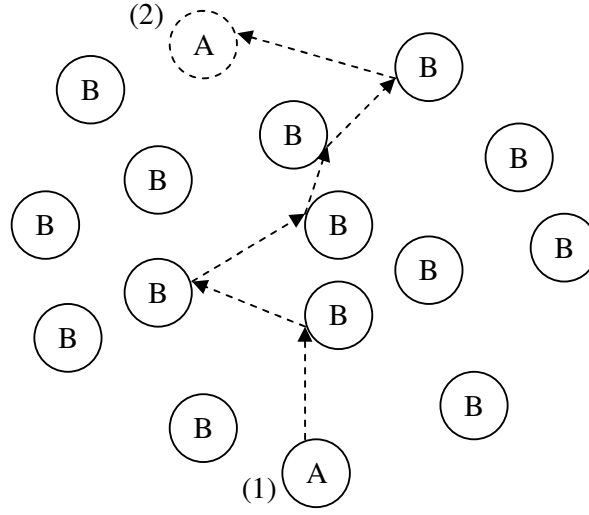
Yüzeyde herhangi bir moleküle etkiyen kuvvetlerin bileşkesi sıvının içine doğrudur. Yüzeydeki moleküllerin bu şekilde içeriye doğru uygulanan bir kuvvete maruz kalmasıyla sıvının yüzeyi mümkün olduğunca küçülür. Diğer bir deyişle sıvılar yüzey alanını küçültme eğilimi gösterirler (Gerilakan 2005).

Ara yüzey gerilimi kütle transferi için ara yüzey alanının ve damla büyüklüğünün kolayca oluşturulmasında etkindir. Safsızlıklar ve minör bileşenler ara yüzey gerilimini önemli derecede etkiler (Couper 2005).

4.11. Kütle Transfer Davranışı

Kütle transferi iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan ilki katı, sıvı ve gaz içinde mikroskobik ölçekte moleküllerin gelişigüzel hareketleri ile olan moleküler difüzyon ile diğeri ise akışkanın makroskobik ölçekte eddy difüzyonu ile gerçekleşir (Seader 1998).

Moleküler difüzyon veya taşınma, moleküllerin durgun ve laminar rejimde akan bir akışkan içinde tek başlarına yaptıkları ötelenme hareketi olarak tanımlanabilir. Moleküler hareket esnasında önlerine çıkan diğerk moleküllerle çarpışınca yön değiştirip hareketlerine devam ederler. Şekil 4.8’de A ve B’den oluşan iki bileşenli bir akışkanda A moleküllerinin net difüzyonu şematik olarak gösterilmiştir (Alpay 1984).



Şekil 4.8. Moleküler difüzyon ile kütle aktarımı

Başlangıçta (1) civarında A moleküllerini sayısı (2) noktasındaki sayıdan fazla ise, A molekülleri, difüzyon ile (1)'den (2)'ye taşınır (Alpay, 1984).

Moleküler difüzyon akısı (birim alandan birim zamanda geçen madde miktarı) o molekülün derişim değışimi ile orantılıdır ve Fick yasası olarak bilinir (Alpay, 1984).

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (4.2)$$

Akı bilindiğı üzere aktarım yönüne dik bir yüzeyin birim alanından birim zamanda geçen miktar ($\text{kmol/m}^2\text{s}$) olarak tanımlanır. Denklemdaki (dC_A/dz) terimi kütle aktarımına sebep olan derişim gradyanı, (-) işareti kütle aktarımının azalan derişim yönünde gerçekleşeceğini gösterir. D_{AB} (m^2/s) A'nın B içindeki moleküler difüzivitesi olarak adlandırılır. Bu değ er A ve B'ye bağı l olduğu gibi basınç, sıcaklık ve derişim gibi koşullara bağı l olan fiziksel bir değ erdir (Alpay 2005).

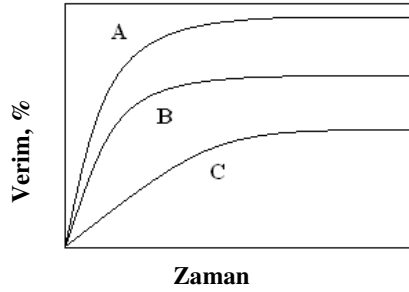
Kütle aktarım akısı J_A ile kütle aktarım hızı $\bar{J}_A$ (kmol/s) arasındaki ilişki;

$$J_A = \frac{\bar{J}_A}{S} \quad (4.3)$$

$S (m^2)=K\ddot{u}t\ddot{u}le\ ak\ddot{u}tar\ddot{u}m\ doğrultusuna\ dik\ alan\ i$ fade etmektedir.

Doğal bileşenlerin süperkritik akışkan ekstraksiyonunda prosesin dizayn edilmesi için hem kalitatif hem de kantitatif kütle transfer kinetiğinin anlaşılması gerekmektedir. Basınçlı kap içinde katı sabit yatak konumunda olup akışkanın ise sürekli geçişı ile ekstraksiyon gerçekteşir (Mukhopadhyay 2000).

SKA deneylerinden elde edilen tipik ekstraksiyon eğim örneği (zamana karşı ekstarksiyon verimi) Şekil 4.9’da verilmiştir.

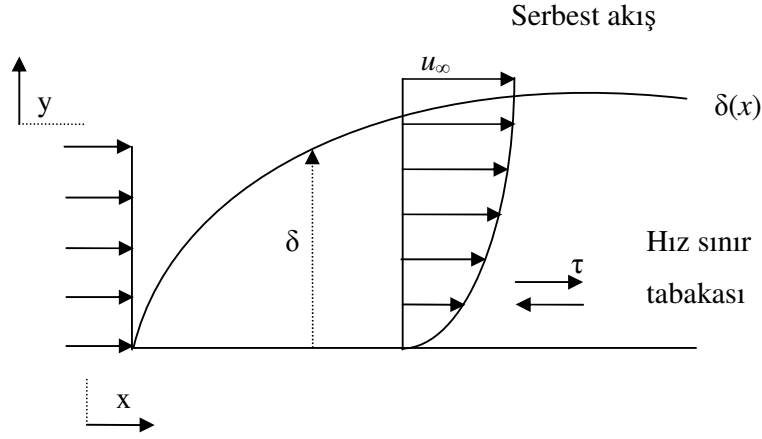


Şekil 4.9. Ekstraksiyonun zamanla değişimi

Şekil 4.9’daki A eğrisi ekstraksiyon hızının difüzyon hızı kontrolünde olduğu deneysel olarak elde edilmektedir. Şekil 4.9’daki B eğrisi matris etkisi önemli olduğuunda elde edilirken amaçlanan bileşiğin çözünürlüğu düşük olduğuunda Şekil 4.9’daki C eğriye benzer görünüm sergiler. Yağlı tohum ekstraksiyonundan elde edilen eğri Şekil 4.9’da A eğrisine benzer. Ekstraksiyon hızı (birim zamanda alınan ekstre miktarı) ekstraksiyon başlangıç anında çok büyüktür ve sabit olduğu ikinci periyotta ise artış hızı azalır. Kahve çekirdeğinden kafeinin ekstraksiyonunda olduğu gibi katı maddedeki ekstraktın başlangıç derişimi az olduğu durumlarda başlangıç periyodunda bile ekstraksiyon hızı çok büyük değildir ve tüm akış boyunca sürekli azalır. Bu nedenle ekstraksiyon davranışı Şekil 4.9’daki C eğrisindeki gibidir. Ekstraksiyon hızının zamanla arttığı ilk bölge sıklıkla ekstraksiyon eğrilerinde bulunur. Saf çözücü kullanılması durumunda bu durum oluşur. İlk bölgenin boyutu çözücünün ekstraktörde bekleme zamanına bağlı olarak değişir (Arai 2002).

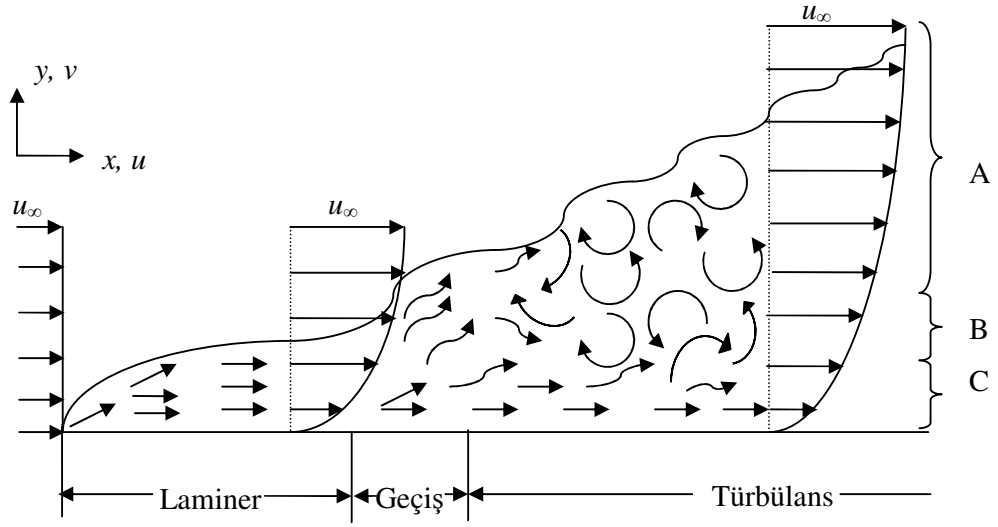
4.11.1. Akışkanların akış tipinin kütle aktarımına etkisi

Akışkan parçacıkları yüzeyle temas ettiklerinde hızları sıfır olur. Bu parçacıklar bitişik akışkan tabakaları içindeki parçacıkların hareketini yavaşlatır ve bu etki azalarak $y = \delta$ uzaklığında göz ardı edilebilir değere gelir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi akışkan hareketinin yavaşlaması akışkan hızına paralel düzlemlerde etkili olan kayma gerilmesi τ ile ilgilidir. Yüzeyden uzaklığının artışıyla akışkan hızının x hız bileşeni u serbest akış değeri u_∞ 'a ulaşmaya kadar artar. ∞ alt indisi sınır tabaka dışında serbest akış içindeki koşulları göstermek için kullanılır. δ ise sınır tabaka kalınlığını ifade eder.



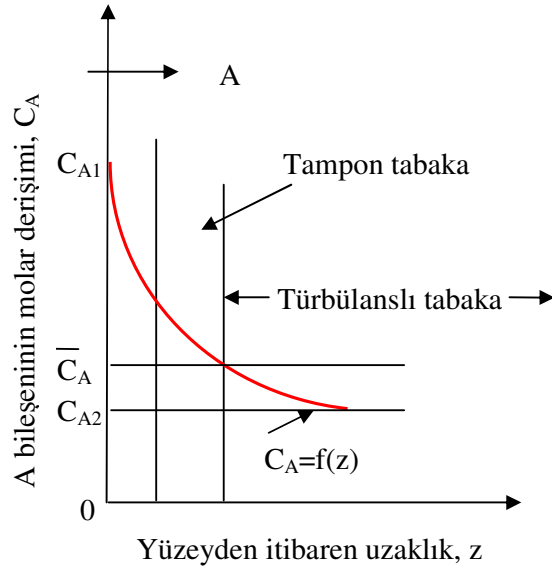
Şekil 4.10. Bir düz levha üzerinde hız sınır tabakasının gelişimi

Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi laminar ve türbülanslı akış arasında keskin farklılıklar vardır. Laminer sınır tabaka içinde akışkan hareketi çok düzenlidir ve parçacıkların akış çizgileri boyunca hareket ettikleri gözlenir. Buna karşılık türbülanslı sınır tabaka içinde akışkan hareketi çok düzensizdir ve akış içinde ani hız değişimleri gözlenir.



Şekil 4.11. Bir düz levha üzerinde hız sınır tabakasının gelişimi A: Türbülanslı bölge, B: Tampon tabaka, C: Laminer alt tabaka

Laminerden türbülansa geçiş sırasında derişim profili Şekil 4.12’de verilmektedir (Incropera 2001).



Şekil 4.12. Tipik derişim profili

Ordinat ekseninde çözünen A bileşeninin molar derişimi, apsis de ise yüzeyden dikey uzaklık, z ile gösterilir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi çözünen A’nın yüzeye yakın akışkan içindeki derişimi, arayüzey derişimi olan C_{Ai} ’den itibaren hızla düşer, daha sonra derişimdeki bu azalma yavaşlar ve azalma pratikte yok olur. En şiddetli türbülanslı akış şartlarında bile yüzeye yapışık laminar akış karakteristiğine sahip bir alt tabaka daima bulunur (Alpay 2005).

Laminer alt tabaka da sadece bireysel molekül hareketleri var olduğundan kütle aktarımı sadece moleküler difüzyon ile gerçekleşir. Bu mekanizma ile kütle aktarımı yavaştır. Diğer bir ifadeyle kütle aktarımına karşı olan direnç bu tabakada büyüktür. Bu alt tabakanın hemen sağında hem moleküler difüzyon hem de eddy (molekül grupları) difüzyonunun birlikte gerçekleştiği ve adına tampon tabaka denilen ikinci bir tabakanın varlığı kabul edilir. Eddy difüzyonunun varlığı kütle aktarım hızını arttıracığından kütle aktarımına karşı olan direnç nispeten azalmış ve bunun sonucunda da derişimde azalış yavaşlamıştır. Bu tabakanın sağında türbülansın bütün özelliklerini gösteren türbülans tabaka yer alır. Bu tabakada hızla hareket eden eddyler çözücü molekülleri yanında çözünmüş maddenin moleküllerini de alıp hızla taşırlar. Bu tabaka kütle aktarımına karşı olan direnç çok çok küçük olduğundan A’nın derişimi z ile pratikte değişmez. Türbülanslı tabakada eddy difüzyonu yanında moleküler difüzyonda her zaman vardır ama etkisi azdır. Moleküler difüzyon ile kütle aktarımı mekanizmasından eddy difüzyonu ile kütle aktarımı mekanizmasına birden bire geçilemeyeceğinden bu iki difüzyonun da hemen hemen aynı oranda gerçekleştiği bir tampon tabakanın varlığı bulunmaktadır. Laminer alt ve tampon tabakalarının toplam kalınlıklarının türbülanslı tabakanın kalınlığı yanında çok çok küçüktür. Laminer alt tabakanın kalınlığı akışkanın hızına bağlı olup, artan hızla bu tabaka inceler, fakat hiçbir zaman sıfır olmaz (Alpay 2005).

4.12. Katı Beslemede Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Ekstre edilecek materyal ekstraktöre yerleştirilir ve süperkritik akışkan ekstraktörün içinden aşağı ya da yukarı doğru sabit akış hızında hareket eder. Ekstraktörün sıcaklık ve basıncı sabit tutulur ve bu parametrelerin süperkritik

akışkanın ekstre edilecek bileşenler için uygun çözücü kapasitesini sağladığı düşünülür. Çözünen bileşikler yığın çözeltiye hızlı bir şekilde transfer olmalı veya difüzyonla ekstraksiyonun tamamlanması için yeterince büyük olmalıdır. Bu nedenle katının partikül büyüklüğü geniş yüzey alanını sağlayacak kadar küçük olmalıdır. Yatağın çıkışında akışkandaki çözünmüş derişimi zamanla artar ve belli bir süre sabit kaldıktan sonra derişim azalmaya başlar.

Kütle transfer mekanizmasına bağı olarak üç farklı ekstraksiyon bölgesi olabilir:

- i. Sabit hız bölgesi (çözünürlük kontrollü)
- ii. I. azalan hız bölgesi (difüzyon kontrollü)
- iii. II. azalan hız bölgesi (desorpsiyon kontrollü)

Ekstraktın sürekli ayrıldığı dinamik ekstraksiyon işleminde selülozun varlığı kütle transfer özelliklerini belirler. Süperkritik akışkanda ekstre edilebilen çözünenlerin çözünürlüğünü sıcaklık, basınç ve yardımcı çözücü derişimine ek olarak çözücü akış hızı, akış tipi, partikül büyüklüğü, gözeneklilik, boşluk kesri, ekstraktörün yüksekliği ve çap gibi özellikler süreci etkiler (Mukhopadhyay 2000).

Yardımcı çözücü (su veya alkol) bazen ekstraksiyon öncesi ön işlem olarak gözeneklerin açılması veya ekstraksiyon verimini arttırmak için kullanılır.

4.12.1. Katı beslemede taşınım mekanizması

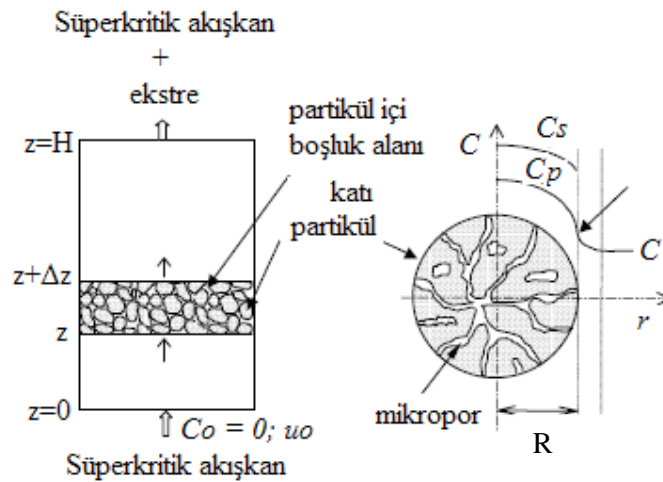
Seçilen ekstraksiyon koşullarında sabit yataklı ekstraktörde katının CO₂ ile temas ettirilmesiyle kütle transfer mekanizmaları; difüzyon, süperkritik akışkanın desorpsiyonu ve bunu takiben çözünen desorpsiyonu gözeneklerin içinden difüzyon ve yatak boyunca iletimle taşınım olaylarını içerir. Fakat en önemli faktör ekstre edilecek bileşenin katı içindeki dağılımıdır. Adsorplanma durumda ya dış yüzeyde ya da gözenek yüzeyinde, çözünme durumunda sitoplazmada veya hücre içi boşluklarda bulunabilir. Ekstre edilecek materyalin boyutu

küçültüldüğünde ve hücre yapısı kırıldığında bitkisel hücre zarı boyunca kütle transfer direnci ihmal edilebilir (Mukhopadhyay 2000).

Şekilde de açıklandığı gibi kararlı halde ekstraksiyon prosesi ardışık ve paralel bazı basamakları gerektirir.

- i. CO_2 'in gözeneklere difüzyonu ve katı yüzeyinden CO_2 'in adsorpsiyonu
- ii. Yağın dış tabakaya taşınımı ve partikül çevresinde ince film tabakası oluşturması
- iii. Yağın süperkritik CO_2 'de çözünmesi
- iv. Çözünenin yağın akışkana iletimle taşınımı

Süperkritik CO_2 kullanarak katı bileşiklerin ekstraksiyonu ile ilgili olarak iki tür kütle transfer kinetiği vardır. Yağlı tohumlarda olduğu gibi yüksek başlangıç içeriğine sahip ekstre edilebilir bileşikler için ekstraksiyonunun ilk basamağında sabit yatakta ekstraksiyon hızı sabit proses koşullarında değişmez. Bunun yanında ekstraksiyon başladıktan belli bir süre geçtikten sonra azalan ekstraksiyon hızına bağlı olarak akışkana yüklenen ekstre azalır. Diğer taraftan kahve çekirdeğinde olduğu gibi, kısmen daha az miktarda ekstre edilebilir bileşene sahip doğal materyaller için süperkritik akışkana yüklenen ekstre miktarı ekstraksiyon işleminin başlangıcından itibaren düşmeye başlar.



Şekil 4.13. Katı partikülün ve yatağın şematik gösterimi

Şekil 4.13’de yatağın ve katı partikülün görünümü tanımlanırken beklenen derişim profili gösterilmektedir. C_p partikül mikroporlarını dolduran süperkritik akışkandaki çözünen derişimini, C_s katı fazda çözünen derişimini, R partikül boyutunu ifade etmektedir.

Ekstraktörün çıkışında süperkritik akışkanın ekstre edilecek madde açısından doygunluğu ekstraktördeki katının yatak uzunluğunun yeterli olup olmamasına da bağlıdır. Ekstraktörün çıkışında sabit ekstraksiyon süresince süperkritik akışkan çözücüsü bünyesine geçen çözünenin miktarı sabit kalır. Bu durum ne çözünenin çözünürlüğüne ne de yüklenen maksimum madde miktarına bağlı değildir (Ruetsch 2003).

4.13. Kütle Transfer Modellemesi

Ekstraksiyon işlemi CO_2 ’in gözeneklere difüzyonu, katı yüzeyde CO_2 ’in adsorpsiyonu, katı partikül çevresinde dış sıvı filmin oluşumu, çözünenin çözünmesi ve yığın akışkan faza iletimle taşınımı, çözünenin gözenek içindeki akışkan faza desorpsiyonu, gözeneklerin arasından difüzyon ve sonunda yığın CO_2 içine taşınımı gibi basamakları içerir (Mongkholkhajornsilp 2005).

Bileşenlerin katı içinde dağılımı kullanılacak modelin seçimini etkiler. Ekstre edilecek materyal katı matrisin yüzeyinde serbest halde bulunabileceği gibi gözeneklerin içinde veya bitkisel hücrenin içinde dağılmış olarak da bulunabilir. Literatürde iki ana grup ve alt gruplardan oluşan ekstraksiyon modellerinden bahsedilmiştir (Döker 2004)

- i. Empirik model
- ii. Diferansiyel kütle denkliği
 - a. Isı transfer denkliğine dayanan model
 - b. Kütle transfer denkliğine dayanan model
 - c. Büzülen çekirdek modeli

4.13.1. Empirik model

Deneysel sonuçlara dayanan matematiksel denklemlerin tanımlanmasında sıcaklık, basınç, partikül büyüklüğü, çözücü hızı gibi ayırım parametreleri belirlenir. Kütle transfer mekanizması ve denge ilişkileri ile ilgili bilgi eksikliğinde ekstraksiyon sürecinin tanımlanmasında kullanılır (Döker 2004).

Süperkritik akışkan ekstraksiyon deneylerinde elde edilen ekstrenin derişiminden yararlanarak matematiksel modelde ekstrenin derişimi, zaman ve deneysel sabitten oluşan denklemle tanımlanır (Şanal 2004).

$$Y = y_{\infty} \left(\frac{t}{e + t} \right) \quad (4.4)$$

Y = Herhangi bir t anında elde edilen ekstraksiyon verimi

y_{∞} = Ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen maksimum ekstraksiyon verimi

e = Deney sabiti

t = Zaman (s)

4.13.2. Diferansiyel kütle denklği

4.13.2.1 Isı transfer denklğine dayanan model

Isı transfer denklğine dayanan modelde, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ısı transfer olayına bağılı olarak gerçekleşir. Ekstre edilecek partikülün küresel olduğı kabul edilir. Soğutulan sıcak küreye uygulanan denklem, partikülün içindeki derişim profilini zamanın fonksiyonu olarak ifade eder.

Modelde yapılan esas varsayım bütün partiküllerin aynı ekstraksiyon koşullarında olduğudur. Bu nedenle, bu modelde her bir partikül için ideal ekstraksiyon davranışı göz önünde bulundurulur. Çünkü partiküller arasındaki etkileşim ihmal edilebilir.

4.13.2.2 Kütle transfer denkleğine dayanan model

Sabit yataklı ekstraktörlerde süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecini olduğu gibi tanımladığı için genellikle diferansiyel kütle denkleğine dayanan model önerilmektedir. Model yığın faz direnci, dış kütle transfer direnci ve iç kütle transfer direncini içerir. Bununla birlikte modelde denge denklemleri partikül ve yığın faz derişimleri arasında olduğu önerilmektedir. Birçok SKA ekstraksiyonunda deneysel denge verilerinin eksikliğinden lineer ilişki kullanılır (Döker 2004).

4.13.2.3 Büzülen çekirdek modeli

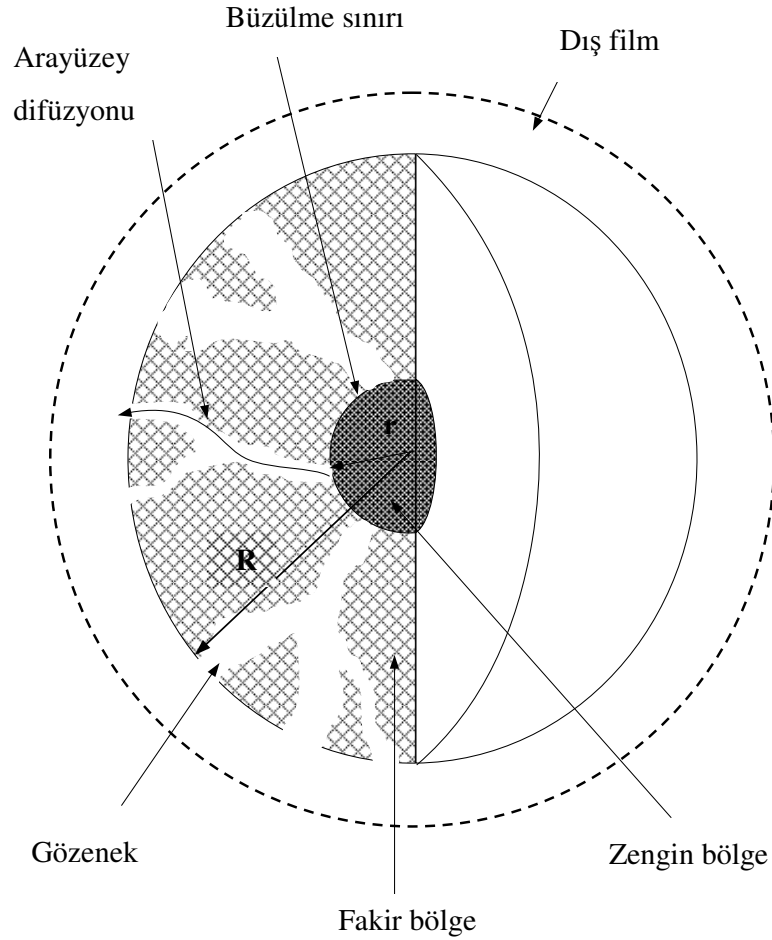
Doğal materyallerden süperkritik akışkan kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon mekanizması:

- i. Çözünenin akışkan içinde çözünürlüğü
- ii. Gözenekli materyalden difüzyonu
- iii. Film tabakasından yığın akışkana geçmesi

olarak varsayılır. Katı partikülün küre şeklinde olduğu; merkezde çekirdek ve çekirdeğin etrafında yüzeysel bir alan olduğu varsayılır. Kürenin dış yüzeyinde bulunan durgun film tabakası yığın akışkan ve partikülü birbirinden ayırır (Margono 2003). Ekstre edilmemiş iç kısımdaki çözünen kütle transfer hızı çözünenin ekstre edildiği dış yüzeyden çok yavaşsa iç ve dış bölgeler arasında keskin bir sınır olur. Ekstraksiyonun devam ettiği süre içinde iç bölgede bulunan çekirdek büzülür. Bu durum Şekil 4.14’de gösterildiği gibidir (Roy 1996).

Büzülen çekirdek modelini diğer modellerden ayıran en önemli fark ekstraksiyon süresince katıdan ekstre edilen ürünün ayrılmasıyla bu maddenin bulunduğu etkin hacmin zamanla azaldığı varsayılmakta ve bu azalmanın tanecik merkezine kadar ulaşmadığı dikkate alınmaktadır. Bu modelde akışkan fazla katı faz arasında bir denge bağlantısının kurulması gerekmektedir. Bunun yerine önerilen modelin başlangıç ve sınır koşullarından yararlanılmaktadır. Bir tanecikte

ekstre edilen kısım ile edilmeyen kısım arasında keskin bir sınır varsa büzülen çekirdek modeli kullanılabilir. Başka bir deyişle ekstre edilmeyen iç kısımdaki çözünenin derişimi, akışkan fazdaki çözünenin çözünabilirlik gücünden yüksekse bu durumda iç ve dış bölge arasında keskin bir sınır olabileceği ve iç bölgedeki kısmın çözünen madde içeriğinin azaldığı varsayılmaktadır.



Şekil 4.14. Büzülen çekirdek modelinde akışkan faz ile katı faz arasındaki denge bağlantısı

Bu modelde ekstraktör içinde bir hacim elemanı seçilir. Bu hacim elemanında iki faz olduğundan hem akışkan hem de katı faz için ayrı ayrı kütle korunum denklemleri yazılır (Şanal 2004).

4.13.3. Büzülen çekirdek modelinin süperkritik CO₂ ekstraksiyonunda uygulanması

Büzülen çekirdek modelinde diferansiyel denklemlerin çözümünde yapılan bazı varsayımlar sıralanırsa;

- i. Ekstraksiyon dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir.
- ii. Kütle transferinde ekstre edilecek bütün bileşenler benzer davranır ve “çözünen” olarak adlandırılır.
- iii. CO₂ ekstraktörün her yerine düzgün dağılır.
- iv. Çözünen yağ başlangıç koşullarında katı faza homojen olarak dağılmıştır.
- v. Gözeneklerin içinde yağ derişimi yatak uzunluğu kadar partikül yarıçapı ve dinamik ekstraksiyon süresinin de bir fonksiyonudur.
- vi. Hareketli fazdaki yağ derişimi zaman ve ekstraktör uzunluğunun fonksiyonudur.
- vii. Ekstraksiyon boyunca çözücü akış hızı, yoğunluğu ve viskozitesi sabittir.
- viii. Çözücünün akış hızı ekstraktörün her yerine eşittir
- ix. Kolon içindeki sıcaklık değişimi ve basınç düşüşleri ihmal edilmiştir
- x. Akışkan fazda derişim değişimi artmaktadır.
- xi. Ekstraktör silindirik geometride küresel, izotropik mikrogözenekli partiküller ile düzenlenmiş dolgulu yatağı simgelemektedir.
- xii. Partikül gözenekliliği (ϵ_p), radyal koordinat (r), yataktaki boşluk kesri (ϵ), katı partikül içindeki çözünen yayınlılığı (D_e), eksenel dağılma katsayısı (D_L) sabit ve yatak boyunca benzerdir.

Varsayımlara dayanarak yığın faz ve katı fazda materyal dengesi şu şekilde tanımlanır (Döker 2004);

Yığın faz: Bu modelde $t=0$ değerinde ekstre edilebilir bütün bileşenlerin matrise düzgün dağıldığı varsayılır. Yüksekliği L olan silindirik ekstraktörde çözücü

dolgulu kolon boyunca (v) hızıyla eksensel olarak akar. Akışkan fazda eksensel dağılım etkisini içeren kütle denkliği (4.5)'de verilmiştir (Tezel 2000, Roy 1996).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R} (C - C_i(R)) \quad (4.5)$$

C = Yatak boşluk kesrindeki madde derişimi (kg/m^3)

C_i = Gözeneklerdeki madde derişimi (kg/m^3)

D_L = Eksensel dağılım katsayısı (m^2/s)

k_f = Dış kütle aktarım katsayısı (m/s)

t = Zaman (s)

ε = Yatak boşluk kesri

v = Akışkanın yataktaki hızı (m/s)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

Denklem (4.5)'de birinci terim yığın fazdaki birikimi, ikinci terim yığın hareketini, üçüncü terim eksensel dağılmayı ve dördüncü terim ise akışkan fazla katı faz arasındaki kütle aktarımını ifade eder (Şanal 2004).

Katı faz: Katı faz derişiminin (partiküldeki ortalama yağ derişimi) zamanla derişimi çözünenin kütle transfer hızı ile eşitlenmiştir.

$$\frac{\partial q_{ort}}{\partial t} = \frac{3k_f}{R} (C - C_i(R)) \quad (4.6)$$

C = Yatak boşluk kesrindeki madde derişimi (kg/m^3)

C_i = Gözeneklerdeki madde derişimi (kg/m^3)

k_f = Dış kütle aktarım katsayısı (m/s)

t = Zaman (s)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

q_{ort} = Ortalama katı faz derişimi (kg/m^3)

Denklem (4.6)'da yer alan birinci terim ortalama katı faz derişiminin zamanla değişimini, ikinci terim ise katı taneciğin gözeneklerindeki ürünün difüzyonla aktarımını ifade eder (Şanal 2004).

4.13.3.1 Başlangıç koşullarının tanımlanması

Başlangıçta sisteme gönderilen çözücü, çözünen madde içermemektedir. Ekstraktöre yüklenen katı taneciklerin boyutları ve her bir taneciğin ürün içeriği ise aynıdır. Buna göre;

$$t=0 \quad C=0 \quad (4.7)$$

$$t=0 \quad r_k=R \quad (4.8)$$

$$t=0 \quad q=q_o \quad (4.9)$$

C = Yatak boşluk kesrindeki madde derişimi (kg/m^3)

q = Katı faz derişimi (kg/m^3)

q_o = Başlangıç katı faz derişimi (kg/m^3)

r_k = Kritik çap (m)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

4.13.3.2 Kolonda Danckwerts' sınır koşulları

1953 yılında Danckwerts kendi adını taşıyan sabit katsayılar (eksensel dağılım katsayısı ve ortalama akış hızı) ile sınır koşullarını içeren ikinci derece diferansiyel denklem modelini yayımladı. Yatışkın halde reaksiyona giren bileşiklerin dönüşümlerinin hesaplanmasında bu koşulları kullanmıştır.

Sınır koşulları daha sonra Yagi ve Miyauchi (1953), Brenner (1962), Martin (2000) yatışkın olmayan koşullarda kısmi diferansiyel denklemlerin (kimyasal reaksiyon haricinde) çözümünde kullanılmıştır (Kudrna 2004).

Süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde Döker (2004) kayısı posasından β -karoten, Roy (2006) ise zencefil ekstraksiyonunda diferansiyel denklemlerin çözümünde kolon giriş ve çıkışında Danckwerts' sınır koşullarını kullanmıştır.

$$z=0 \quad vC - D_L \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.10)$$

$$z=L \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.11)$$

C = Yatak boşluk kesrindeki madde derişimi (kg/m^3)

D_L = Eksensel dağılım katsayısı (m^2/s)

L = Ekstraktör uzunluğu (m)

v = Akışkanın yataktaki hızı (m/s)

z = Dolgu yüksekliği (m)

4.13.3.3 Kritik çapın tanımlanması

Çözünen bileşikler çekirdek içinde bulunur ve çekirdekdeki derişimi daima sabittir. Bu modelde ekstraksiyon işlemi ile partikülden yağın ayrılması sonucunda ekstrenin bulunduğu bölgenin sınırları küçülmektedir. Belli bir değerden sonra partikülden ekstre edilecek yağ alınamamaktadır. Kritik çap olarak bilinen bu değer ile katı faz derişiminin ortalama değeri (q_{ort}) arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir (Çalımlı 2007, Çalımlı 2003, Roy 1996).

$$\frac{q_{ort}}{q_o} = \left(\frac{r_k}{R} \right)^3 \quad (4.12)$$

q = Katı faz derişimi (kg/m^3)

q_{ort} = Ortalama katı faz derişimi (kg/m^3)

r_k = Kritik çap değeri (m)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

Denklem (4.12) boyutsuzlaştırıldığında (4.13) elde edilir.

$$y = \xi_k^3 \quad (4.13)$$

y = Boyutsuz katı faz derişimi

ξ_k = Boyutsuz çekirdek yarıçapı (r_k/R)

4.13.3.4 Büzülen bölgede difüzyon ($r_c < r < R$)

Tanecik çapının büzülme bölgesinde $r_c < r < R$ aralığında değiştiği, difüzyonla aktarımın yatışkın olduğu kabul edilmiştir (Şanal 2004, Roy 1996).

Çekirdeğe bitişik dış yüzeyde çözünen difüzyonu;

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.14)$$

C_i = Gözeneklerdeki madde derişimi (kg/m^3)

D_e = Etkin difüzivite (m^2/s)

r = Katı fazın radyal koordinat (m)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

4.13.3.5 Dış filmdeki kütle aktarımı

Katı taneciklerin yüzeyindeki film tabakasına kadar aktarılan madde miktarının, film tabakasından yığın faza olan aktarıma eşit olduğu kabul edilmiştir. Dış yüzeydeki difüzyon akısı film tabakasındaki kütle transferine eşittir (Şanal 2004, Tezel 2000, Roy 1996).

$$D_e \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f (C - C_i(R)) \quad (4.15)$$

C_i = Gözeneklerdeki madde derişimi (kg/m³)

C = Yatak boşluk kesrindeki madde derişimi (kg/m³)

D_e = Etkin difüzivite (m²/s)

k_f = Dış kütle aktarım katsayısı (m/s)

r = Katı fazın radyal koordinat (m)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

4.13.3.6 Doygunluk derişimi

Ekstraksiyon eğrisinin lineer artış gösterdiği kısım ekstraktörden geçen çözücü hacminin fonksiyonu olan yağ çözünürlüğünü gösterir. Çözücü hızının (çözücü/katı oranı) ekstraksiyon hızına (çözünen/katı) karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğrinin lineer kısmının eğimi hesaplanarak çözünürlük belirlenir (Danielski 2007b).

4.13.3.7 Akışkanın boş kolon ve yataktaki hızı

Akışkanın boş kolon hızı aşağıdaki (4.16) denklemi ile bulunur.

$$U = \frac{Q}{A} \quad (4.16)$$

U = Akışkanın boş kolon hızı (m/s)

Q = Akışkanın hacimsel hızı (m³/s)

A = Ekstraktör kesit alanı (m²)

Yatakta mevcut olan partiküllerden dolayı akışkanın aktığı alan azalmaktadır. Belli bir hızla dolgulu yatağa giren akışkanın aktığı alan daralacağından akış hızı artacaktır. Bu değer boş kolon hızından büyük olacaktır ($v > U$).

Yatağın herhangi bir noktasında akışkanın boş kolon hızı ile yataktaki hızı (m/s) hızı arasındaki ilişkili aşağıda olduğu gibidir (Taylor 2000, Anonim c).

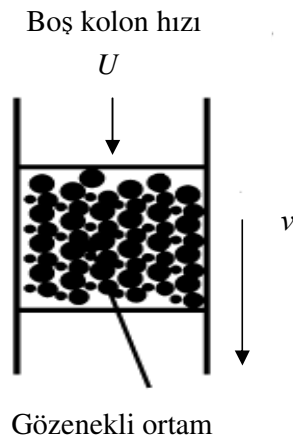
$$v = \frac{U}{\varepsilon} \quad (4.17)$$

v = Akışkanın yataktaki hızı (m/s)

U = Akışkanın boş kolon hızı (m/s)

ε = Yatak boşluk kesri

Gözenekli ortamda akışkanın hız profili Şekil 4.15’de olduğu gibidir.



Şekil 4.15. Gözenekli ortamda akışkan hız profili

4.13.3.8 Denklemlerin boyutsuz gruplarla ifade edilmesi

Sistemdeki bütün denklemler boyutsuz şekle dönüştürülmüştür.

Çizelge 4.7. Boyutsuz madde derişimi

Boyutsuz madde derişimi	Formül
x	$\frac{C}{C_{doy}}$
x_i	$\frac{C_i}{C_{doy}}$

Yığın ve gözeneklerdeki boyutsuz madde derişimi sırasıyla x ve x_i Çizelge 4.7’de model sabitleri ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Büzülen çekirdek modeli sabitleri

Model sabitleri	Formül
a	$\frac{\nu R^2}{D_e L}$
b	$\frac{C_{doy}}{q_0}$

Boyutsuz radyal koordinat;

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (4.18)$$

Boyutsuz dolgu yüksekliği;

$$Z = \frac{z}{L} \quad (4.19)$$

Boyutsuz zaman;

$$\theta = \frac{D_e t}{R^2} \quad (4.20)$$

Boyutsuz başlangıç katı faz derişimi;

$$y = \frac{q_{ort}}{q_0} \quad (4.21)$$

Kolonda başlangıç ve Danckwerts' sınır koşulları boyutsuzlaştırıldığında;

$$x = 0, \theta = 0 \quad (4.22)$$

$$\xi_k = 1, \theta = 0 \quad (4.23)$$

$$x_i = x_o, \theta = 0 \quad (4.24)$$

$$x - \frac{1}{Pe} \frac{\partial x}{\partial Z} = 0, Z = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial x}{\partial Z} = 0, Z = 1 \quad (4.26)$$

Yığın ve katı fazdaki (4.5) ve (4.6) denklemleri boyutsuzlaştırıldığında sırasıyla (4.27) ve (4.28) denklemleri elde edilmiştir.

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} + a \frac{\partial x}{\partial Z} = \frac{a}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3Bi(x-1)}{1-Bi(1-\frac{1}{\xi_k})} \quad (4.27)$$

Bi = Biot sayısı ($k_f R / D_e$)

Pe = Peclet sayısı (Lv / D_L)

Z = Boyutsuz dolgu yüksekliği

x = Yığın fazdaki boyutsuz madde derişimi

a = Model sabiti ($vR^2 / D_e L$)

θ = Boyutsuz zaman ($D_e t / R^2$)

ε = Yatak boşluk kesri

ξ_k = Boyutsuz çekirdek yarıçapı (r_k / R)

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial \theta} = \frac{bBi(x-1)}{\xi_k^2 (1-Bi(1-\frac{1}{\xi_k}))} \quad (4.28)$$

Bi = Biot sayısı ($k_f R / D_e$)

x = Yığın fazdaki boyutsuz madde derişimi

b = Model sabiti (C_{do}/q_o)

θ = Boyutsuz zaman ($D_e t / R^2$)

ζ_k = Boyutsuz çekirdek yarıçapı (r_k / R)

Sınır ve başlangıç koşulları ile birleştirilen diferansiyel denklemler sayısal olarak Crank-Nicholson metodu ile çözülmüştür (Döker 2004, Roy 1996). Ekstraksiyon eğrisi zamana karşı verim olarak tanımlanmıştır (Machmudah 2006).

Modelin içerdığı parametreler yığın fazdaki kütle transfer katsayısı, akışkan fazdaki eksensel dağılım katsayısı, partikülde etkin gözenek difüzyonu ve süperkritik CO₂'de yağın çözünürlüğüdür. Dolgulu yatak süperkritik ekstraktörde kütle transfer katsayısı deneysel korelasyonlar kullanılarak bulunmuştur (Döker 2004).

Dış kütle aktarım katsayısı: Dış kütle aktarım katsayısı k_f farklı korelasyonlar kullanılarak elde edilir. 1988'de Tan, Liang ve Liou tarafından önerilen yöntemde k_f değeri Sc ve Re sayılarının fonksiyonu olan Sh sayısına bağlı olarak hesaplanmıştır (Perakis 2005).

$$Sh = 0,38 Sc^{1/3} Re^{0,83} \quad (4.29)$$

Boyutsuz gruplardan biri olan Sherwood sayısı konveksiyonel kütle transferinde kullanılır. Arayüzeyle diğer faz arasındaki sınır tabaka boyunca akışkan fazdaki kütle transfer direnci ile bağıntılıdır ve arayüzey sınırındaki konvektif kütle akısı ile difüzyon akısı arasındaki oran olarak açıklanır (Heldman 2003).

$$Sh = \frac{K}{D/L} \quad (4.30)$$

D çözünenin difüzyon katsayısı, K konveksiyonel film kütle transfer katsayısı, L ise sistemin geometrisine bağlı olan boyutudur. Pay akışkan ile ara yüzey arasındaki kütle transfer direnci, payda ise durağan akışkanın L boyunca difüzyonel kütle transfer direnci ile ilişkilidir. Bu yüzden Sh film direncinin difüzyonel kütle transfer direnci ile nasıl karşılaştırılacağını göstermektedir (Heldman 2003).

$$Sh = \frac{2Rk_f}{D_{AB}} \quad (4.31)$$

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

k_f = Dış film kütle transfer katsayısı (m/s)

D_{AB} =Moleküler difüzyon katsayısı (m^2/s)

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{AB}} \quad (4.32)$$

η =Viskozite (Pas)

ρ = Yoğunluk (kg/m^3)

D_{AB} =Moleküler difüzyon katsayısı (m^2/s)

$$Re = \frac{2RU\rho}{\eta} \quad (4.33)$$

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

U = Akışkanın boş kolon hızı (m/s)

η = Viskozite (Pas)

ρ = Yoğunluk (kg/m^3)

Eksansel dağılım katsayısı: Dağılım katsayısı sıfır ile sonsuz arasında değişirken sıfır olduğunda karışımın olmadığı veya tıkaç akım olduğu sonsuz olduğunda ise karışımın mükemmel olduğu anlamına gelir (Schlieper 1995). Süperkritik akışkan

fazda eksensel dağılım katsayısı Tan ve Liou tarafından önerilen boyutsuz grupları içeren korelasyonla ifade edilmektedir (Ghoreishi 2001, Döker 2004) .

$$Pe = 0,187 Re^{0,265} Sc^{-0,919} \quad (4.34)$$

Re = Reynolds sayısı

Sc = Schmidt sayısı

Eksensel dağılım büyüklüğünü ifade eden Peclet sayısı ise;

$$Pe = \frac{2Rv}{D_L} \quad (4.35)$$

D_L = Eksensel dağılım katsayısı

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

v = Akışkanın yataktaki hızı (m/s)

Etkin difüzivite: Etkin difüzivite hesaplanmasında Wakao ve Smith korelasyonu kullanılmıştır (Roy 1996).

$$D_e = \varepsilon_p^2 D_{AB} \quad (4.36)$$

Süperkritik akışkanda difüzyon katsayısının kuralı sıvılardakine benzediğinden birçok yazar süperkritik akışkanlar için difüzyon katsayısını hesaplarken sıvı sistemler için geliştirilen empirik bağıntılar kullanmışlardır (Higashi 2001).

Küçük partiküllerin sıvı içindeki difüzivitesini bulabilmek için sıklıkla kullanılan korelasyon Wilke-Chang denkliğidir (McCabe 2005, Poling 2004, Silva 2004).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-12} T (\phi M_B)^{0,5}}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad (4.37)$$

D_{AB} = Moleküler difüzyon hızı (m^2/s)

η_B = Viskozite (cP)

V_A = Çözünenin molar hacmi (cm^3/mol)

M_B = Çözünün molekül ağırlığı (g/mol)

ϕ = Çözünün birleşme parametresi (CO_2 için 1)

T = Sıcaklık (K)

Biot sayısı: Biot sayısı dış film kütle transfer hızının partiküller arası difüzyon hızına oranını ifade etmektedir. Biot sayısının büyük olması durumunda ($Bi \gg 5$) kütle transfer sürecinin partiküller arası difüzyon tarafından kısıtlandığını gösterir (Roy 1996, Macmudah 2006, Perakis 2005, Škerget 2001, Zhiyi 2006).

$$Bi = \frac{k_f R}{D_e} \quad (4.38)$$

k_f = Dış film kütle transfer katsayısı (m/s)

D_e = Etkin difüzyon hızı (m^2/s)

R = Katı partikülün yarıçapı (m)

4.14. Deney Tasarımı

Deney tasarımı yöntemi ilk defa 1920'lerde istatistikçi Sir Ronald A. Fisher tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiştir (Demir 2004).

Deney tasarımı değişik koşullarda bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkeni nasıl etkilediğini araştırmak için gerekli tasarımları hazırlayan, çözümlemelerini veren ve yapılacak en uygun deneyleri belirli bir matematiksel modele uygun hale getirmeye yarayan istatistiksel bir tekniktir (Çömlekçi 2003, Erdoğan 2007). Deney tasarımı bilimsel yöntemin bir aşamasıdır. Bilimsel yöntemin temel özelliği bilineni incelemek ve buna dayanarak, deneysel olarak sınanabilecek hipotezler formüle etmektir (Çömlekçi, 2003).

Ayrıca tüm araştırma-geliştirme faaliyetlerinde kullanılabilecek, kaliteyi arttıran, maliyetleri düşüren, sonuçların güvenilirliğini sağlamlaştıran, tüm diğer kalite tekniklerini destekleyen ve tamamlayan bir metottur. Uygulamada getirdiği avantajlar performans ve kalitenin artırılması, kaynakların verimli kullanılması, araştırma-geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması ve ürünün ve/veya prosesin kalite özelliklerini belirleyen değerlerin kontrol edilemeyen veya edilmesi zor/maliyetli faktörlere karşı daha az duyarlı olması şeklinde sıralanabilir (Savaşkan 2004).

Bir deneyde, bir ya da birden çok parametre (faktör) kontrollü bir şekilde değiştirilerek, yapılan bu değişikliklerin, elde edilmesi amaçlanan sonuç üzerindeki etkileri gözlemlenir. Deney tasarımı, elde edilen sonuçların geçerli ve objektif sonuçlar olması amacıyla deneylerin planlanmasında oldukça etkin bir yoldur. Belirlenen deneyler, deneysel bir plana dayandığı için, her deney birbiriyle mantıksal ve teorik açıdan tercih edilen bir şekilde diğerleriyle bağlantılıdır. Böylece, deney tasarımı yardımıyla, tüm parametrelerin birleşik etkisi değerlendirilebildiği için, çalışılan sistem hakkında daha faydalı ve daha kesin bilgiler elde etmek mümkün olabilmektedir.

Tam faktöriyel dizayn, tasarım parametrelerinin olası tüm kombinasyonlarını, seviyelerini ve etkileşimlerini hesaba katmaktadır (Erdoğan 2007). İki faktörlü faktöriyel tasarımın sonuçları, A faktörünün a seviyeleri, B faktörünün b seviyeleri, C faktörünün c seviyelerinin ve böylece devam eden bir faktöriyel denemede düzenlemelerin olduğu genel durumlara kadar genişletilebilir. Eğer bir denemede n tekrar var ise, abc.....n toplam gözlem olacaktır. Ayrıca model bütün mümkün etkileşimleri içerecekse, hataya ilişkin kareler toplamının belirlenmesinde en az iki tekrara ihtiyaç olacaktır ($n \geq 2$) (Karakoç 2006). Bu durumda, özellikle yüksek seviyelerle yapılan dizayn çalışmalarında uygulanacak deney sayısı, parametre sayısı ile orantılı olarak çok fazla miktarlarda olabilmektedir. Fazla sayıdaki deneylerin her birinin uygulanması oldukça masraflı, zaman alıcı ve düşük etkinlikli olabilmektedir (Erdoğan 2007).

Çizelge 4.9’da tek faktörlü varyans analizi için çözümleme gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. Varyans çözümleme tablosu

Değişim Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Gruplar arası	SS_G	$c-1$	$\frac{SS_T}{c-1}$	$\frac{MS_G}{MS_E}$
Hata (Gruplar içi)	SS_H	$N-c$	$\frac{SS_H}{N-c}$	
Toplam	SS_T	$N-1$		

Varyans tablosu oluşturulduktan sonra hangi faktörün önemli etkiye sahip olduğunu görmek için F testi uygulanır. Standart F testi uygulamalarında hataların eşit sapmalarla normal dağıldığı ve bağımsız olduğu varsayılmaktadır (Şanyılmaz 2006).

$$SS_T = SS_G + SS_H \quad (4.39)$$

$$SS_G = n \sum_{i=1}^c (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 \quad (4.40)$$

$$SS_H = SS_T - SS_G \quad (4.41)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (4.42)$$

$\bar{y}_{i.}$ i . düzeyin altındaki gözlemlerin ortalaması, $\bar{y}_{..}$ tüm gözlemlerin genel ortalamasını, y_{ij} i . düzeyin j . tekrarındaki gözlem değerini, N toplam birim sayısını, c düzey sayısını, n her gruptaki gözlem sayısını ifade etmektedir (Montgomery 2001, Şentürk 2006).

Çizelge 4.9’da görülen kareler toplamı verideki toplam değişkenliği açıklar. İstatistiksel yığındaki terimlerin birbirinden çok farklı değerler alması sapmaların ve bağlı olarak bunların kareleri toplamının büyük olmasıyla sonuçlanır. Aksine, istatistiksel örneklemdaki terimlerin birbirine çok yakın değerler alması kareler toplamının buna bağlı olarak değişkenliğin az olmasını ifade eder.

Genel kareler toplamı verideki toplam değişkenliğin bir ölçüsü olarak kullanılır. İstatistiksel yığındaki terimlerin birbirinden çok farklı değerler alması sapmaların ve bağlı olarak bunların kareleri toplamının büyük olmasıyla sonuçlanır (Çömlekçi 2003).

İstatistiksel deney tasarımının genel olarak amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- i. Çıktı (y) üzerinde en çok etkiye sahip olan faktörleri belirlemek.
- ii. İstenen çıktıyı (y) elde etmek için kontrol edilebilen faktörlerin (x) alacağı değerleri belirlemek.
- iii. Çıktı (y) üzerindeki değişkenliği mümkün olduğu kadar azaltmak için kontrol edilen faktörlerin (x) alacağı değerleri belirlemek.
- iv. Kontrol edilemeyen faktörlerin (z) çıktı üzerindeki etkisini en aza indirecek şekilde kontrol edilen faktörlerin (x) alacağı değerleri belirlemek.

Deney tasarımı süreç geliştirmede ve mevcut bir sürecin performansını iyileştirmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Birçok durumda amaç dış etkenlerden en az etkilenecek şekilde sağlam (robust) bir süreç geliştirmektir (Brachet 2000). Kurulan modelin uygunluğu doğrulandıktan sonra, parametrelerin etkileri matematiksel bir model elde etmek amacıyla regrasyon analizleri yapılarak değerlendirilmektedir (Erdoğan 2007). Analizinin asıl amacı değişkenler arasındaki fonksiyonel bağıntıyı ifade eden regrasyon denklemi bularak istatistik analizlerde ve bağımlı değişkenin değerlerini tahminde kullanmaktır. Regrasyon denklemi bir bağımsız değişken içeriyorsa basit regrasyon, birden fazla bağımsız değişken içeriyorsa çoklu regrasyon modeli olarak adlandırılmaktadır (Topal 2004).

Üç faktörlü faktöriyel deneyin regresyon modeli şu şekildedir;

- i. A, B ve C ana etkiler.
- ii. AB, AC ve BC birinci derece etkileşimler.
- iii. ABC ikinci derece etkileşim.

Birinci derece etkileşime aynı zamanda “iki etmenli etkileşim”, ikinci derece etkileşime “üç etmenli etkileşim denilir”. İstatistiksel modelde tüm etkileşimlere yer verilirse, hatanın kareler ortalamasının belirlenebilmesi için en az iki tekrar gerekmektedir (Çömlekçi 2003).

Üç faktörlü dizayn denklem (4.44)’de verilmiştir (Brachet 2000).

$$y = b_o + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + b_{123}ABC \quad (4.43)$$

b_o = Sonucun ortalama değeri

A, B, C = Ana etkiler

b_i = Lineer katsayılar ($i=1, 2, 3$)

b_{ij} = Kuadratik katsayılar ($j=1, 2, 3$)

Deneyisel hata aynı işlemlerin uygulandığı deney birimleri için yapılan gözlemler arasındaki değişimin bir ölçüsüdür. Değişim iki ana nedenden kaynaklanmakta olup ilki işlemlerin uygulandığı deney materyalinde var olan doğal değişkenlikler, ikincisi ise deneyin fiziksel olarak yürütülmesindeki tekdüzeliğin sağlanamaması nedeniyle ortaya çıkan bir değişimdir (Çömlekçi 2003).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde deneysel çalışmaların yöntemleri, kullanılan kimyasallar ve cihazlar hakkında bilgi verilmektedir.

5.1. Deneysel çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

5.1.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan aspir tohumu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Eskişehir'den sağlanmıştır.

5.1.2. Kimyasal maddeler

Dietil eter	Merck
Fenolftalein	Riedel
Hekzan	Merck
Heptan	Merck
Karbondiyoksit	%99,9 saflıkta
Kloroform	Merck
Ksilen	Teknik
Potasyum hidroksit	Merck
Potasyum iyodür	Riedel
Sodyum tiyosülfat	Riedel
Susuz sodyum sülfat	Merck
Toluen	Merck
Wijs çözeltisi	Riedel
%14'lük metanollü bor triflorür	Aldrich

5.1.3. Kullanılan cihazlar

Süperkritik Akışkan Ekstraktörü (ISCO SFX 220)

Gaz Kromatografi Cihazı (Agilent 6890N)

250 mL kapasiteli Soxhlet

Volumetrik nem tayin cihazı

Döner buharlaştırıcı (Buchi)

Hassas terazi (Precisa XR 205 SM-DR)

(SEM) Zeiss Supra 50 VP

Agar Sputter Coater

Refraktometre

Piknometre

Kullanılan süperkritik akışkan ekstraktörünün özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Süperkritik akışkan ekstraktörünün özellikleri

Özellik	Aralık
Sıcaklık kontrol aralığı	Ortam sıcaklığından 423 K
Maksimum ulaşılan basınç	68,95 MPa
Akış hızı aralığı	0,01 µL/dk-50 mL/dk
Akış hızı doğruluk	±%0,3 (0,25 µL/dk conta kaçağı)
Basınç doğruluk	±%2
Kartuş	10 mL, 20 mm çap, teflon

5.2. Deneysel Çalışma

Bu bölümde kullanılan hammadde ve elde edilen ekstrenin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir.

5.2.1. Kullanılan hammaddelerin özellikleri

Aspir tohumunun nem içeriği, gerçek yoğunluğu, boşluk kesri, partikül büyüklüğü ve yağ içeriği belirlenmiştir.

5.2.1.1 Nem tayini

Yaklaşık 10 g tartılmış bitki materyali 250 mL'lik balonda 100 mL suyla doyurulmuş ksilen ilave edildikten sonra geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen ve su fazları tamamen ayrıldıktan sonra dip kısmında toplanan su miktarı okunup yüzde nem miktarı hesaplanmıştır (Helrich 1990).

5.2.1.2 Sıvı yer değiştirme metodu ile tohum yoğunluğunun tayini

Tohumunun gerçek yoğunluğu (ρ_k) sıvı yer değiştirme metodu uygulanarak bulunmuştur (Kingsly 2006). Suyu nazaran tolüen (C_7H_8) tohum tarafından daha az absorplandığından bu yöntemde tolüen kullanılmıştır. Ayrıca tolüenin yüzey geriliminin düşük ve çözme gücünün düşük olmasından dolayı boşlukları yüzeysel olarak doldurur (Çalışır 2005).

Bu metotla bitkisel materyalin hacmi piknometre ile ölçülmüştür. Tartımı yapılan piknometre yoğunluğu bilinen bir sıvı ile doldurulur. Piknometre boşaltılıp kurutulduktan sonra katı partikül ile doldurulur ve tekrar tartılır. Daha sonra sıvı ile tamamen doldurulur ve tartılır. Katı partikül hacmi aşağıdaki formüle göre hesaplanır (Şahin 2005).

$$V_k = \frac{(A_{ps} - A_p) - (A_{psk} - A_{pk})}{\rho_s} \quad (5.1)$$

V_k = Tohum hacmi (m^3)

A_{ps} = Sıvı ile dolu piknometrenin ağırlığı (kg)

A_p = Piknometrenin boş ağırlığı (kg)

A_{psk} = Katı numune ve sıvı ile dolu piknometrenin ağırlığı (kg)

A_{pk} = Katı numune ile dolu piknometrenin ağırlığı (kg)

ρ_s = Sıvının yoğunluğu (kg/m³)

$$\rho_k = \frac{m_k}{V_k} \quad (5.2)$$

5.2.1.3 Hammaddenin boşluk kesri

Partikül boşluk kesri Mohsenin tarafından türetilen ve tohumun gerçek yoğunluğu ile yığın yoğunluğu arasındaki ilişki ile hesaplanmaktadır (Baümler 2006, Çalışır 2005).

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_k - \rho_y}{\rho_k} 100 \quad (5.3)$$

5.2.1.4 Yatak boşluk kesri

Yatak boşlu kesri boşluk hacminin toplam ekstraktör hacmine oranıdır (Felder 2000).

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_k}{V_{yatak}} \quad (5.4)$$

5.2.1.5 Elek analizi

Ortalama partikül çapı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (McCabe 2001).

$$\overline{D}_s = \frac{I}{\sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{\overline{D}_{pi}}} \quad (5.5)$$

ω_i = i bileşeninin kütle kesri

$\overline{D}_s$ = Ortalama partikül çapı

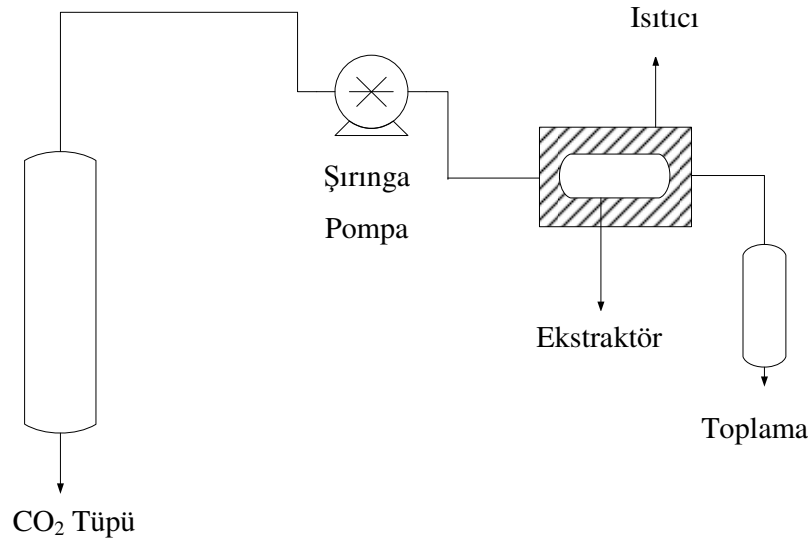
$\overline{D}_{pi}$ = En büyük ve en küçük partikül çaplarının aritmetik ortalaması

5.2.2. Soxhlet ekstraksiyonu

Geleneksel ekstraksiyon maksimum verimin elde edildiği Soxhlet tipi ekstraktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcak çözücü ile katı sürekli temas halindedir. Öğütülmüş tohumda bulunan yağ tükenene kadar ekstraksiyon işlemine devam edilmiş olup işlem tamamlandıktan sonra döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında yağ sabit tartıma gelene dek çözücü uzaklaştırılmıştır ve yağ verimi kuru madde bazında hesaplanmıştır (Furniss 1989, Kotnik 2006).

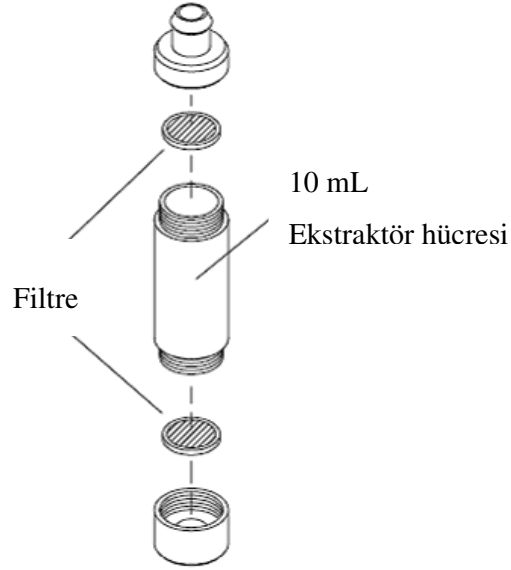
5.2.3. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

Deneysel çalışmalarda ISCO SFX 220 süperkritik akışkan ekstraktörü kullanılmıştır. Sistem 100 DX şırınga pompa, SFX 200 kontrolör ve otomatik yeniden doldurma donanımına sahiptir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi

Çizelge 5.1’de ekstraktörün çalışma aralığı ve diğer özellikleri belirtilmiştir.



Şekil 5.2. Ekstraktör hücresi

Öğütülmüş 4 g aspir tohumu 10 mL ekstraksiyon hücresine yerleştirildikten sonra partiküllerin sürüklenmemesi için Şekil 5.2’de de görüldüğü gibi 0,5 μm filtre ile her iki hücre ağzı kapatılmıştır. Optimum ekstraksiyon koşullarını belirleyebilmek için farklı akış hızlarında (1, 2, 3 mL/dk) CO_2 kullanarak basınç (30, 40, 50, 55, 60 MPa), sıcaklık (323, 328, 333 K) ve zamanın (20, 40, 60 dakika) etkileri incelenmiştir.

Her bir çalışma en az 2 kez tekrarlanmıştır.

5.2.4. Deneysel modelleme

Optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için deney tasarımı yapılmıştır. Bu çalışmada üç faktörün farklı seviyelerinin incelendiği “tam faktöriyel dizayn” uygulanarak deneysel plan oluşturulmuş ve faktörler arasındaki etkileşimin varlığı incelenmiş olup “artan basamak” yöntemiyle ekstraksiyon verimi için seçilen parametrelerin merkez noktası bulunduktan sonra bu nokta çevresinde “3 merkez noktalı 2^2 ” deney tasarımı uygulanmıştır.

Deney sayısını azaltmak için sabit partikül boyutu ve akış hızı seçilmiştir. Akış hızının uygun değerlerinin saptanması için ön çalışma yapılmış ve 3 mL/dk akış hızı seçilmiştir. Süperkritik CO₂ ekstraksiyonunu etkileyen basınç, sıcaklık ve zaman parametreleri değişken olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.2. 2X3X2 tam faktöriyel dizayn için seçilen parametreler ve seviyeleri

Faktör	Değişken	Seviyeler		
Basınç (MPa)	A	30	40	50
Sıcaklık (K)	B	323	333	
Zaman (dk)	C	20	40	60

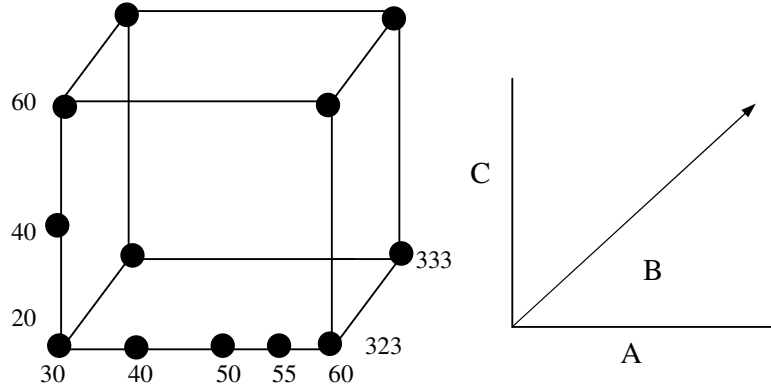
Çizelge 5.2’de belirtilen işlem parametreleri seçilmiş ve 3 değişkene bağlı deney tasarımının ikinci aşamasında uygulanacak artan basamak metodunda değişken sayısını 2’ye indirmek için basınç değerine 2 nokta eklenerek Çizelge 5.3’de de görüldüğü gibi basıncın 5, sıcaklığın 2 ve zamanın 3 seviyesi seçilmiştir. Burada basıncın seçilmesindeki en önemli faktör sistemin çıkabileceği maksimum basıncın 68,94 MPa olmasıdır. 60 MPa’da yapılan deneylerden elde edilen değerlerin düşüş eğiliminde olması nedeniyle ara noktada alınan herhangi bir basınç değerinin davranışı incelenmiştir.

Deney sonuçlarının kesinliğini sağlamak amacıyla her deney iki kez tekrarlanarak 60 farklı deney yapılmıştır.

Çizelge 5.3. 5X2X3 tam faktöriyel dizayn için seçilen parametreler ve seviyeleri

Faktör	Değişken	Seviyeler				
Basınç (MPa)	A	30	40	50	55	60
Sıcaklık (K)	B	323	333			
Zaman (dk)	C	20	40	60		

Çizelge 5.3’de deneysel plan sonucunda oluşturulan deney parametreleri ve seviyeleri belirtilmiştir.



Şekil 5.3. Geometrik olarak üç faktörlü faktöriyel dizayn faktör ve seviyeleri

Modele uygun olarak %95 güven aralığında aşağıda belirtilen hipotez test edilmiştir.

$$H_o : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a \quad (5.6)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_j \text{ (en az biri diğerinden farklı)} \quad (5.7)$$

Burada μ_1, μ_2, μ_3 basınç, sıcaklık ve süre faktörlerine ait deneysel ortalamaları ifade etmektedir. Hipoteze göre faktörlerin çıktı üzerine etkisi yoksa H_o hipotezi kabul edilirken ortalamalardan en az ikisinin farklı olması faktörlerin çıktı üzerine etkili olduğu ve H_1 hipotezinin geçerli olduğu anlamına gelir. Hipotezin geçerli olup olmadığını görmek için varyans analizi gerçekleştirilmiş olup ana faktör ve etkileşimlerinin sistem üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bulduğumuz noktadan optimum koşulların elde edilmesi için artan basamak metodu uygulanarak elde edilen maksimum noktalarda 3 merkez noktalı 2^2 dizayn uygulanarak ikinci deney tasarımı gerçekleştirilmiştir.

5.2.5. Aspir yağının fiziksel özellikleri

Aspir yağının bağıl yoğunluk, kırılma indisi, asitlik indisi, iyot indisi gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

5.2.5.1 Bağıl yoğunluk tayini

50 mL hacimli piknometre ile yağın yoğunluğu belirlenmiştir. 298 K'ye ısıtılmış saf su ile dolu piknometre tartıldıktan sonra boş piknometre tamamen kurduğunda 298 K'de bulunan yağ ile doldurulur. Yağın yoğunluğu aşağıdaki formülle hesaplanır (Helrich 1990).

$$\rho = \frac{m_{yağ} - m_{boş}}{m_{su} - m_{boş}} \rho_{su, 298K} \quad (5.8)$$

- ρ = Yağın bağıl yoğunluğu
 $m_{yağ}$ = Piknometrenin yağ ile dolu kütlesi
 m_{su} = Piknometrenin su ile dolu kütlesi
 $m_{boş}$ = Piknometrenin kütlesi
 $\rho_{su, 298K}$ = Suyun 298 K'deki yoğunluğu

5.2.5.2 Kırılma indisi

Kırılma indisi, havadan numune ortamına giren ışık demetinin düşey düzlemle yaptığı açının sinüsünün, yine bu ışık demetinin havada düşey düzlemle yaptığı açının sinüsüne oranıdır. Yağların kırılma indisinin ölçümü refraktometre ile yapılır (U.S.P.XXII 1990).

5.2.5.3 Asitlik indisi

250 mL'lik erlene 10 g yağ tartılmıştır. Üzerine 50 mL eter ve %96'lık etanolden oluşan karışım (1:1) ve 0,5 mL fenolftalein ilave edilmiştir. Daha sonra

hazırlanan çözelti 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisiyle pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Sarfiyat kaydedilerek aşağıda verilen göre yağın asitlik indisi belirlenir (U.S.P. XXII 1990).

$$\text{Asitlik indisi} = 5,61 \frac{V}{m} \quad (5.9)$$

V = Titrasyonda sarfedilen 0,1 N KOH çözelti miktarı (mL)

m = Yağın kütlesi (g)

5.2.5.4 İyot indisi

0,3 g yağ, 20 mL CCl_4 içeren 500 mL'lik erlene tartıldı. 25 mL wijs çözeltisi ilave edildikten sonra erlenmayerin kapağı kapatılarak yavaşça çalkalandı ve 30 dakika oda sıcaklığında karanlık bir ortamda bekletildi. Daha sonra 20 mL KI çözeltisi ve 150 mL saf su ilave edildikten sonra 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir (Nas 2001, Heldrich 1990).

$$\text{İyot indisi} = \frac{(V_2 - V_1)N}{m} 12,6 \quad (5.10)$$

V_2 = Şahit için harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)

V_1 = Örnek için harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)

N = Kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı (mL)

m = Örnek ağırlığı (g)

5.2.6. Aspir yağının yağ asidi kompozisyonu

Gaz kromatografi analizi ile aspir yağında mevcut olan yağ asidi kompozisyonunu belirlemek için, yağ asidi metil esteri formuna dönüştürülmüştür.

5.2.6.1 Metilleme

0,2 g numuneye 5 mL metanollü NaOH ilave edilerek sıcak su banyosunda geri soğutucu altında 10 dk kaynatıldıktan sonra 5 mL %14'lük metanollü BF_3 eklenerek 2 dk kaynatılmıştır. Daha sonra 5 mL heptan ilave edilerek 1 dk kaynatılmıştır. Oda sıcaklığında karışım 25 mL'lik balon jojeye alınarak doymuş tuz çözeltisi ile hacme tamamlanmıştır. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra heptanlı faz saklama şişesine alınır ve N_2 geçirilerek heptan uzaklaştırılır. Metil esteri hekzanla seyreltilerek gaz kromatografisi için hazır hale getirilir (Williams 1984).

5.2.6.2 Gaz kromatografi analizi

Metilleme reaksiyonundan sonra gaz kromatografi analizi ile yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir. Analiz koşulları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Aspir yağı metil esterlerinin belirlenmesi için kullanılan GC koşulları

Sistem	Agilent 6890N
Kolon	HP-Innowax (60 mX0,25 mmX 0,25µm)
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1,0 mL/dk
Enjeksiyon sıcaklığı	523 K
Dedektör sıcaklığı	553 K
Kolon sıcaklık programı	333 K-10dk 16 K/dk-493 K 493 K-10 dk 2 K/dk-513 K 513 K-50 dk
Split oranı	60:1
Enjeksiyon miktarı	2,0 µL

5.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Kütle Transfer Modelleri

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda empirik model ve büzülen çekirdek modeli kullanılarak kütle transferi incelenmiştir.

5.3.1. Empirik model için parametrelerin belirlenmesi

Süperkritik CO₂ ekstraksiyonunda matematiksel modelde belirtilen deney sabitinin Bölüm 4.13.1’de (4.4) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.2. Büzülen çekirdek modeli için parametrelerin belirlenmesi

Büzülen çekirdek modeli için gerekli parametreler Bölüm 4.13.3’de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

5.3.2.1 Moleküler difüzivite

Süperkritik CO₂’in moleküler difüzivite Bölüm 4.13.3.8’de belirtilen (4.37) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.2.2 Etkin difüzivite

Süperkritik CO₂’in etkin difüzivite Bölüm 4.13.3.8’de belirtilen (4.36) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.2.3 Akışkanın boş kolon ve yatak hızı

Süperkritik akışkanın boş kolon ve yatak hızları Bölüm 4.13.3.7’de belirtilen sırasıyla (4.16) ve (4.17) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.2.4 Kütle aktarım katsayısı

Süperkritik CO₂'in kütle aktarım katsayısı k_f Bölüm 4.13.3.8'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

5.3.2.5 Eksensel dağılım katsayısı

Süperkritik CO₂'in dolgulu kolon ekstraktörde eksensel dağılım katsayısı Bölüm 4.13.3.8'de belirtildiği gibi denklem (4.35) kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.2.6 Doygunluk derişimi

Her bir koşul için aspirin süperkritik CO₂'deki derişimi ekstraksiyon eğrisinin lineer kısmının Matematica 4.0 ile çözümlenmesiyle bulunmuştur. Elde edilen maksimum çözünürlük değeri doyunluk derişimi olarak alınmıştır.

5.4. Aspir Tohumunun Morfolojisi

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunenin mikro ölçekte yapısal analizi yapılmıştır. Yalıtkan malzemelerde elektronun yüzeyde birikmesi neticesinde mikroskop altında şarjlanma (parlama) yapıp dedektöre sinyal ulaşmamaktadır. Bu nedenden ötürü materyal altın paladyum ile kaplanmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde aspir tohumu ile yapılan çalışmaların sonuçları verilmektedir.

6.1. Hammaddeye Uygulanan İşlemler

6.1.1. Nem tayini

Aspir tohumunun nem tayini Bölüm 5.2.1.1’de belirtilen yöntemle %2,25 olarak bulunmuştur.

6.1.2. Hammaddenin yoğunluğu

Bölüm 5.2.1.2’de belirtilen yöntemle tohumun gerçek yoğunluğu 1,07 g/mL olarak belirlenmiştir.

6.1.3. Hammaddenin boşluk kesri

Bölüm 5.2.1.3’de belirtilen yöntemle partikül boşluk kesri 0,55 olarak belirlenmiştir.

6.1.4. Yatak boşluk kesri

10 mL’lik ekstraktöre 4 g tohum yerleştirildiğinde yatak boşluk kesri 0,63 olarak bulunmuştur.

6.1.5. Elek analizi

Aspir tohumunun elek analizi sonucunda ortalama partikül büyüklüğü 0,50 mm olarak belirlenmiştir.

6.1.6. Yağ miktar tayini

Soxhlet ekstraktörü ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda aspir tohumunun kuru madde bazında yağ verimi %40 olarak bulunmuştur.

6.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Bu bölümde süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile aspir yağı verimine etki eden parametreler incelenmiştir.

6.2.1. Akış hızının tayini

CO₂ akış hızının (1, 2, 3 mL/dk) sabit basınç (30 MPa) ve sıcaklıkta (323 K) değişen ekstraksiyon sürelerinde (20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 dk) verime olan etkisi belirlenmiş olup Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Sabit basınç ve sıcaklıkta süperkritik CO₂’in akış hızının verime etkisi

Zaman dk	Yağ verimi %		
	1 mL/dk	2 mL/dk	3 mL/dk
20	1,54	4,94	7,32
40	3,25	9,62	14,39
60	5,39	14,99	20,84
80	7,59	18,10	24,09
100	10,41	19,00	25,29
120	11,63	19,60	25,87
140	12,00	19,72	25,90

Çizelge 6.1’de de görüldüğü gibi her bir ekstraksiyon süresi için akış hızı arttırıldığında verim de artmaktadır. 100 dakikada 1 mL/dk akış hızında Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen toplam yağın %26,03’ü, 2 mL/dk akış hızında

%47,50'si ve 3 mL/dk akış hızında ise %63,23'ü elde edilmiştir. CO₂ akış hızı 3mL/dk'nın üzerine çıkartıldığında çıkış vanasında tıkanmalara neden olduğundan bu değer en uygun akış hızı olarak seçilmiştir.

3 mL/dk akış hızı için 80 dakikada yağın %60,00'ı, 100 dakikada %63,23'ü ve 120 dakikada ise %64,68'i elde edilmiştir. Ekstraksiyon süresinin artması verimin arttırmasını sağlamıştır.

6.2.2. CO₂ yoğunluğunun etkisi

333 K sıcaklık ve 3mL/dk akış hızında farklı yoğunluklarda elde edilen verim değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sabit sıcaklık ve akış hızında CO₂ yoğunluğun ekstraksiyon verimine etkisi

Zaman dk	Yağ verimi %				
	829,71 kg/m ³	890,14 kg/m ³	933,50 kg/m ³	951,48 kg/m ³	967,71 kg/m ³
20	8,72	21,34	31,53	28,77	27,96
40	16,69	32,79	36,32	31,50	30,59
60	23,54	35,10	37,21	32,45	31,59

Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi 323 K sabit sıcaklıkta ve 3 mL/dk akış hızında farklı yoğunluklarda (829,71–967,71 kg/m³) CO₂ kullanıldığında en yüksek verime 933,50 kg/m³ yoğunluğunda ulaşılmış olup 60 dakika sonucunda toplam yağın %93,03'ü elde edilmiştir.

6.2.3. Basıncın etkisi

Sabit sıcaklık (323 K) ve akış hızında (3 mL/dk) ekstraksiyon basıncının verime etkisini belirlemek için deney tasarımında seçilen basınç aralıklarında (30, 40, 50, 55, 60 MPa) çalışılmıştır.

Çizelge 6.3. Sabit sıcaklık ve akış hızında değişen basıncın ekstraksiyon verimine etkisi

Zaman dk	Yağ verimi %				
	30 MPa	40 MPa	50 MPa	55 MPa	60 MPa
20	7,32	16,62	24,37	23,34	22,95
40	14,39	25,45	30,81	29,99	29,39
60	20,84	26,98	31,92	30,88	30,32

Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi her bir ekstraksiyon süresi için 30 ile 50 MPa basınç aralığında verim artarken 50 MPa’dan sonra basıncın artması verimin düşmesine neden olmuştur. 60 dakikada 40 MPa’da Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen toplam yağın %67,45’i, 50 MPa’da %79,80’i ve 55 MPa’da %77,20’si elde edilmiştir.

6.2.4. Sıcaklığın etkisi

Sabit basınç (50 MPa) ve akış hızında (3 mL/dk) ekstraksiyon sıcaklığının verime etkisini belirleyebilmek için deney tasarımında seçilen sıcaklık aralığında (323, 328, 333 K) çalışılmıştır.

Çizelge 6.4. Sabit basınç ve akış hızında değişen sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi

Zaman dk	Yağ verimi %		
	323K	328K	333K
20	24,37	26,78	31,53
40	30,81	32,65	36,32
60	31,92	33,82	37,21

Çizelge 6.4’de görüldüğü gibi her bir ekstraksiyon süresi için sıcaklığın artması ile verim artmaktadır. 60 dakikada 323 K’de Soxhlet ekstraksiyonu ile

elde edilen toplam yağın %79,80'i, 328 K'de %84,55'i ve 333 K'de %93,03'ü elde edilmiştir.

6.3. Deney Tasarım Sonuçları

Süperkritik CO₂ kullanılarak yağ ekstraksiyonuna etki eden ana faktörler (basınç, sıcaklık, zaman) ve birbirleri ile olan etkileşimi incelenmiştir. Bölüm 5.2.4'de belirtilen deney tasarımına göre elde edilen gözlem değerleri Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Deney tasarımında seçilen bağımsız değişkenlere göre yapılan deneylerden elde edilen ekstraksiyon sonuçlarının Minitab 14 paket programı kullanılarak çözümlemesi yapılmıştır.

Çizelge 6.5. Bağımsız değişkenlerin (A=basınç, B=sıcaklık, C=zaman) istatistiksel kombinasyonu ve yanıtları

Deney sayısı	A	B	C	Verim (%) (a/a)
1	30	323	20	7,73
2	30	323	40	14,32
3	30	323	60	20,70
4	30	333	20	9,07
5	30	333	40	16,57
6	30	333	60	23,13
7	40	323	20	16,28
8	40	323	40	24,87
9	40	323	60	26,52
10	40	333	20	20,28
11	40	333	40	32,55
12	40	333	60	35,94
13	50	323	20	24,44
14	50	323	40	30,45

Çizelge 6.5'in Devamı

Deney sayısı	A	B	C	Verim (%) (a/a)
15	50	323	60	32,34
16	50	333	20	31,20
17	50	333	40	36,25
18	50	333	60	36,97
19	55	323	20	23,44
20	55	323	40	29,57
21	55	323	60	30,10
22	55	333	20	28,97
23	55	333	40	31,81
24	55	333	60	32,86
25	60	323	20	23,09
26	60	323	40	28,98
27	60	323	60	30,18
28	60	333	20	27,90
29	60	333	40	31,10
30	60	333	60	31,78
31	30	323	20	6,91
32	30	323	40	14,46
33	30	323	60	20,98
34	30	333	20	8,37
35	30	333	40	16,80
36	30	333	60	23,94
37	40	323	20	16,96
38	40	323	40	26,03
39	40	323	60	27,44
40	40	333	20	22,40
41	40	333	40	33,03
42	40	333	60	34,26

Çizelge 6.5'in Devamı

Deney sayısı	A	B	C	Verim (%) (a/a)
43	50	323	20	24,30
44	50	323	40	31,17
45	50	323	60	31,50
46	50	333	20	31,86
47	50	333	40	36,38
48	50	333	60	37,44
49	55	323	20	23,24
50	55	323	40	30,41
51	55	323	60	31,66
52	55	333	20	28,56
53	55	333	40	31,18
54	55	333	60	32,04
55	60	323	20	22,81
56	60	323	40	29,80
57	60	323	60	30,45
58	60	333	20	28,02
59	60	333	40	30,07
60	60	333	60	31,39

Bağımsız değişkenlerin (basınç, sıcaklık, zaman) bağımlı değişken (ekstraksiyon verimi) üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.6. Tam faktöriyel dizayna bağlı varyans analizi sonuçları

Değişimin Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F	P
A	4	2055,31	513,83	1499,81	0,000*
B	1	243,98	243,98	712,14	0,000*
C	2	831,56	415,78	1213,62	0,000*
A*B	4	55,49	13,87	40,49	0,000*
A*C	8	149,29	18,66	54,47	0,000*
B*C	2	3,90	1,95	5,69	0,008
A*B*C	8	25,02	3,13	9,13	0,000*
Hata	30	10,28	0,34		
Toplam	59	3374,82			

* <0,005

Deneylerden elde edilen verilerle basınç, sıcaklık ve zamanın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmış olup %95 güven seviyesinde ana faktör ve etkileşimlerin değişimi ekstraksiyonu önemli derecede etkilemektedir.

Modelin kareler toplamı;

$$SS_{Model} = SS_A + SS_B + SS_C + SS_{AB} + SS_{AC} + SS_{BC} + SS_{ABC} \quad (6.1)$$

$$SS_{Model} = 2055,31 + 243,98 + 831,56 + 55,49 + 149,29 + 3,90 + 25,02 = 3364,54$$

3364,54 değeri verimdeki değişimin açıklanan kısmı, 3374,82 ise verimdeki toplam değişimdir.

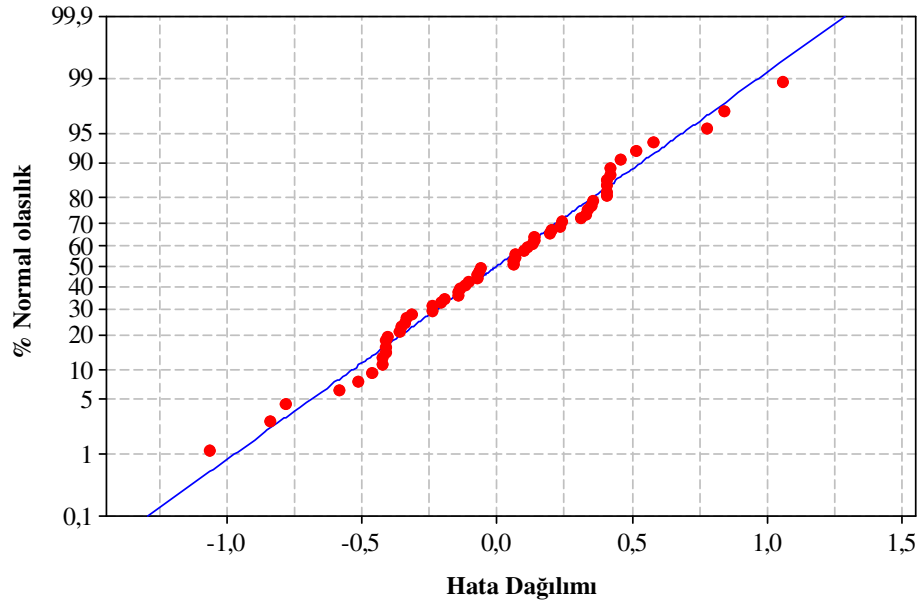
$$R_m^2 = \frac{SS_{Model}}{SS_T} = \frac{3374,82}{3374,82} = 0,9970 \quad (6.2)$$

Ekstraksiyon verim değişiminin sıcaklık, basınç, zaman ve ana faktör etkileşimlerinden kaynaklandığı %99,70 oranında tespit edilmiş olup bu oran

toplam değişimin ne kadarını modelle açıklandığını gösterir ve istatistiksel olarak anlamlıdır. Her bir verinin aritmetik ortalamaya göre ne kadar uzaklıkta olduğunu gösteren standart sapma değeri 0,58'dir.

Etkileşimin anlamlı olması demek faktörlerin birbirlerinden bağımsız olmadıklarını gösterir. Bu durumda bir faktörün ana etkisi birbirinden farklı değerler almakta ve herhangi bir ana etkinin büyüklüğü, etkileşim terimindeki diğer faktörün düzeyine bağlı olmaktadır. Sıcaklık-zaman etkileşimi anlamlı olmadığı için inceleme konusu olan bağımsız değişkenlerin birbirinden bağımsız olarak etkide bulunmaktadır. Bu sonuç literatür bilgisi ile uyumludur (Çömlekçi 2003).

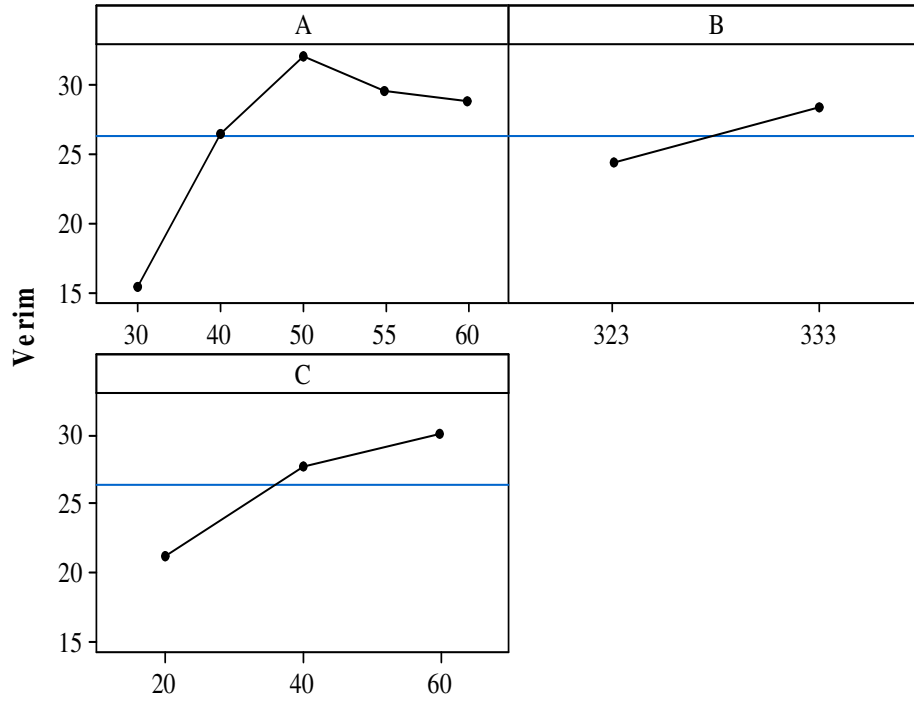
Modelin doğru olması için hata dağılımlarının normal dağılıma uygun olması gerekmektedir. Bunun için normal olasılık grafiği çizilir.



Şekil 6.1. Tam faktöriyel dizaynda hata dağılımının normal olasılık grafiği

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi hata dağılımını normal dağılıma uygundur.

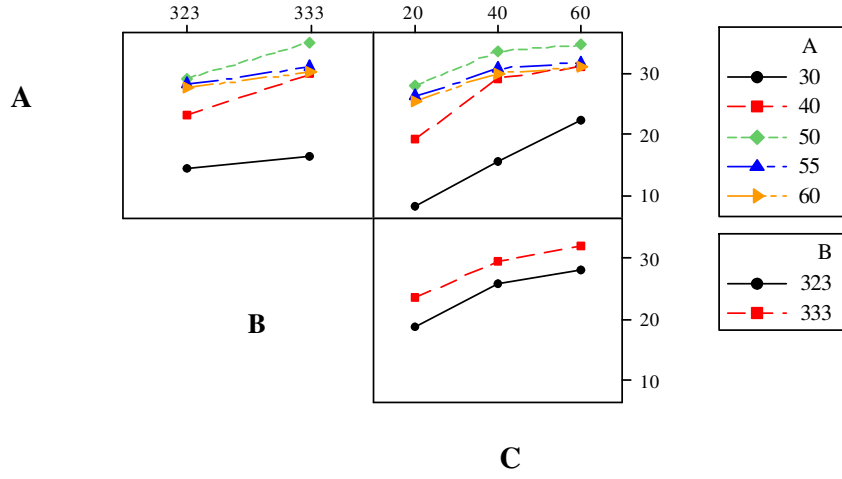
Verimin tam faktöriyel dizayn için seçilen ana faktörler (basınç, sıcaklık ve zaman) ile değişimi Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Tam faktöriyel dizaynda ana faktörlerin etkileri, A (Basınç), B (Sıcaklık), C (zaman)

Faktörlerin düşük ve yüksek düzeylerindeki gözlem değerlerine göre çizilen grafikte (Şekil 6.2) mavi olarak çizilen çizgi tüm gözlem değerlerinin ortalama değerini ifade etmektedir. Örneğin basınç faktörü (A) için üçüncü seviyenin ortalaması diğer seviyelerden daha büyüktür ve ekstraksiyon veriminin artmasına neden olur. Aynı şekilde sıcaklık (B) ve zaman (C) için her iki ana faktörün ikinci seviyeleri ekstraksiyon verimini arttırdığı belirlenmiştir.

Ana faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimini gösteren Şekil 6.3’de zaman (C) ve sıcaklık (B) faktörleri arasında paralellik olduğu için bu iki faktör arasında etkileşim yoktur. Sıcaklık-basınç ve basınç-zaman arasında ise faktör çizgilerinin kesişmesi nedeniyle güçlü bir etkileşim söz konusudur.



Şekil 6.3. Tam faktöriyel dizaynda faktör etkileşimlerinin verime etkisi

Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'den elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Basınç değeri 30 ile 50 MPa aralığında artarken 50 MPa'dan sonra azalışa geçmiştir. Sıcaklık ve zaman parametreleri ise artışlarına devam etmektedir.

Belirlenen aralıklarda yapılan ekstraksiyonla elde edilen regrasyon analizi sonuçları aşağıdaki gibidir.

$$Verim = 138 - 6,04A - 0,48B - 7,31C + 0,0208AB + 0,177AC + 0,0241BC - 0,000564ABC \quad (6.3)$$

6.3 denklemi deneysel olarak elde edilen ekstraksiyon verimine %76,50 oranında yaklaşmaktadır. (6.3) denklemi, aşağıda verilen (4.43) denklemi ile karşılaştırıldığında b_0 - b_{123} model katsayıları bulunmuş olup Çizelge 6.7'de verilmiştir.

$$y = b_o + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + b_{123}ABC \quad (4.43)$$

Çizelge 6.7. Model katsayıları

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
138	-6,04	-0,48	-7,31	0,0208	0,177	0,0241	-0,000564

Model katsayıları; bağımsız değişkenin artması durumunda bağımlı değişkenin nasıl değişeceğini gösterir. Örneğin basınçta 1 birimlik artış verimde 6,04 birimlik azalma anlamına gelmektedir.

Şekil 6.3’de AB ve AC etkileşimine bakıldığında basınç değeri 50 MPa olarak belirlendikten sonra sıcaklık ve zamanın optimum değerlerini belirlenmek için ikinci deney tasarımı uygulanmıştır.

Çizelge 6.8’de seçilen sıcaklık ve zaman aralıkları verilmiştir. Her iki değişken için 3 seviye seçilmiştir.

Çizelge 6.8. Çalışmada seçilen parametreler ve seviyeleri

Faktör	Değişken	Seviyeler		
Sıcaklık (K)	B	323	328	333
Zaman (dk)	C	20	40	60

Çizelge 6.8’de sabit basınç ve akış hızında iki tekrardan oluşan deney sonuçları verilmiş olup elde edilen verilerle gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları ise Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Deney sayısı ve elde edilen veriler

Deney sayısı	B	C	Yanıt, verim (%) (a/a)
1	323	20	24,44
2	323	20	24,30
3	323	40	30,45
4	323	40	31,17
5	323	60	32,34
6	323	60	31,50
7	328	20	26,82
8	328	20	26,73
9	328	40	32,18
10	328	40	33,11
11	328	60	33,24
12	328	60	34,40
13	333	20	31,20
14	333	20	31,86
15	333	40	36,25
16	333	40	36,38
17	333	60	36,97
18	333	60	37,44

Çizelge 6.10. Sıcaklık, zaman ve etkileşime bağlı varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F	P
B	2	110,973	55,486	241,50	0,000
C	2	158,487	79,244	344,90	0,000
B*C	4	2,227	0,557	2,42	0,124
Hata	9	2,068	0,230		
Toplam	17	273,755			

Sıcaklık-zaman etkileşiminde $P_{BC} > P_{0,05}$ olduğu için sistemi önemli derecede etkileyen bir parametre değildir ve istatistiksel analizi tekrar yapıldığında Çizelge 6.11 elde edilmiştir.

Çizelge 6.11. Sıcaklık ve zamana bağlı varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F	P
B	2	110,973	55,486	167,94	0,000
C	2	158,487	79,244	239,85	0,000
Hata	13	4,295	0,330		
Toplam	17	273,755			

Modelin kareler toplamı;

$$SS_{Model} = SS_B + SS_C \quad (6.4)$$

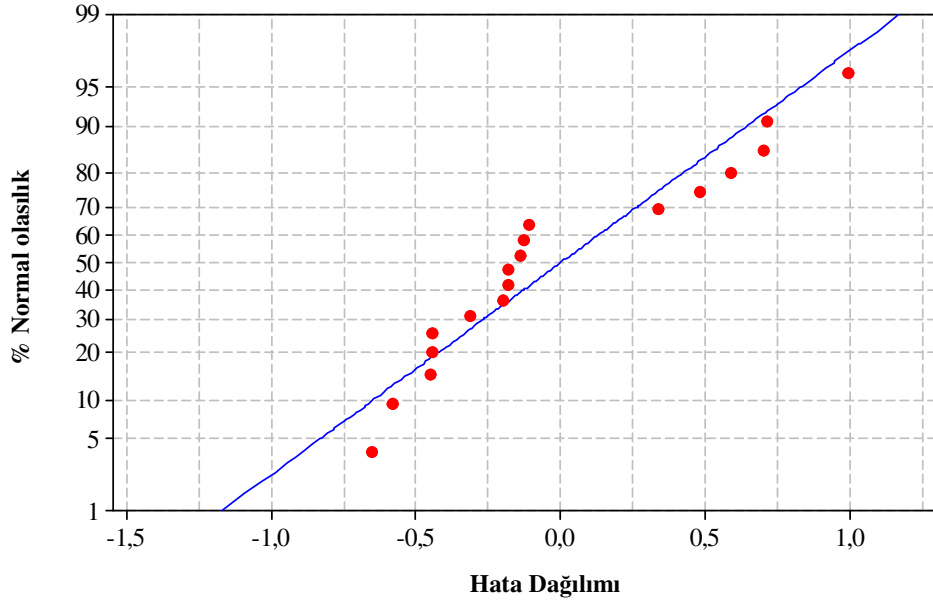
$$SS_{Model} = 110,973 + 158,487 = 269,46$$

269,46 değeri verimdeki değişimin açıklanan kısmı, 273,755 ise verimdeki toplam değişimdir.

$$R_m^2 = \frac{SS_{Model}}{SS_T} = \frac{269,46}{273,755} = 0,9843 \quad (6.5)$$

Modeldeki R_m^2 değeri verim değişiminin %98,43'ünün bağımsız değişkenlerden (sıcaklık, zaman) kaynaklandığını gösterir. Veri dağılımının değişimini gösteren standart sapma değeri 0,57'dir.

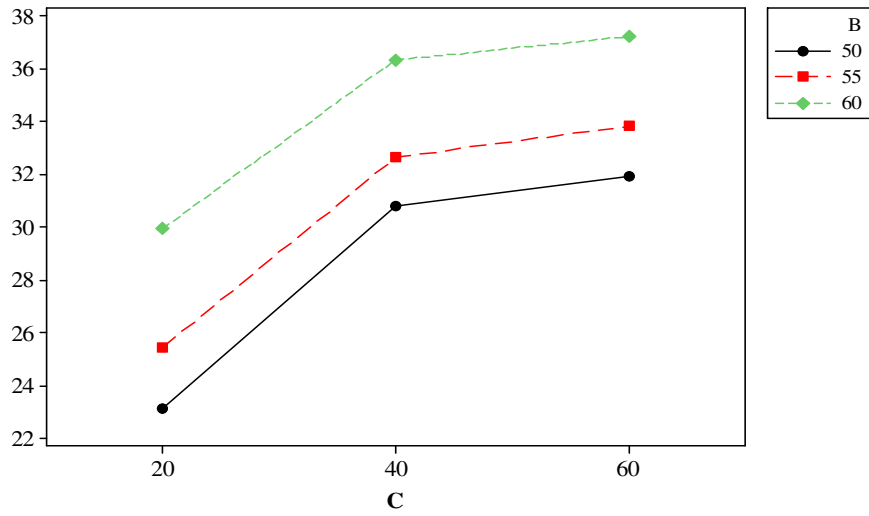
Sıcaklık ve zaman için belirlenen seviyelerde gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda elde edilen verilerin hata dağılımını gösteren normal olasılık grafiği Şekil 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Sıcaklık ve zamana bağlı hata dağılımının normal olasılık grafiği

Şekil 6.4’de hata dağılımını gösteren normal olasılık grafiğinde noktalar doğru etrafında sıralanmış olup aykırı değerler bulunmamaktadır.

Sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşturulan deney planı ile elde edilen faktör etkileşimin verime etkisi Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5. Sıcaklık ve zamana bağlı faktör etkileşimlerinin verime etkisi

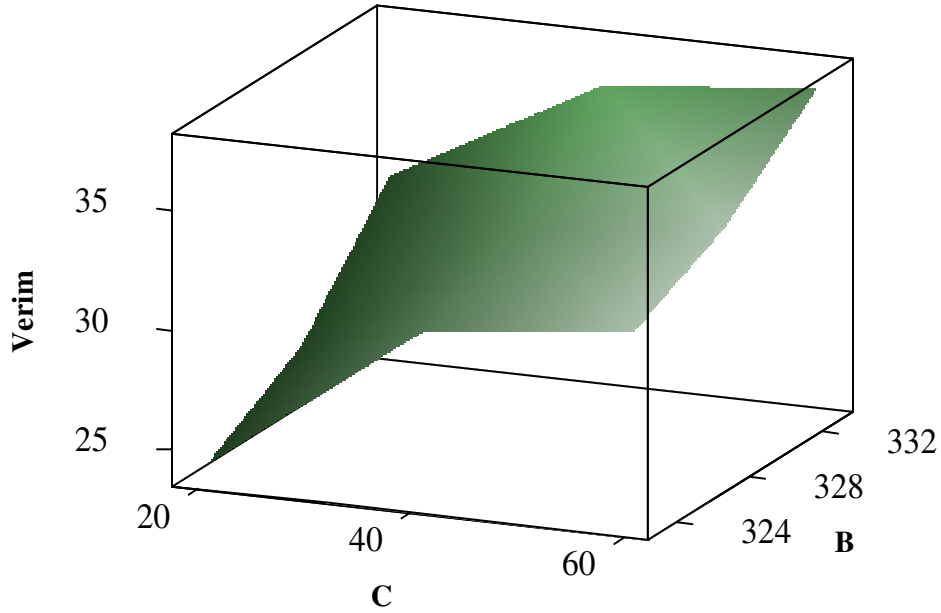
Faktör etkileşimlerini veren Şekil 6.5’de zaman ve sıcaklık faktörleri arasında paralellik olduğu için bu iki faktör arasında etkileşim yoktur.

Sıcaklık (B) ve zamana (C) bağlı olarak değişen verimin regrasyon denklemi (6.6)’da verilmiştir.

$$\text{Verim} = -171 + 0,598B + 0,169C \quad (6.6)$$

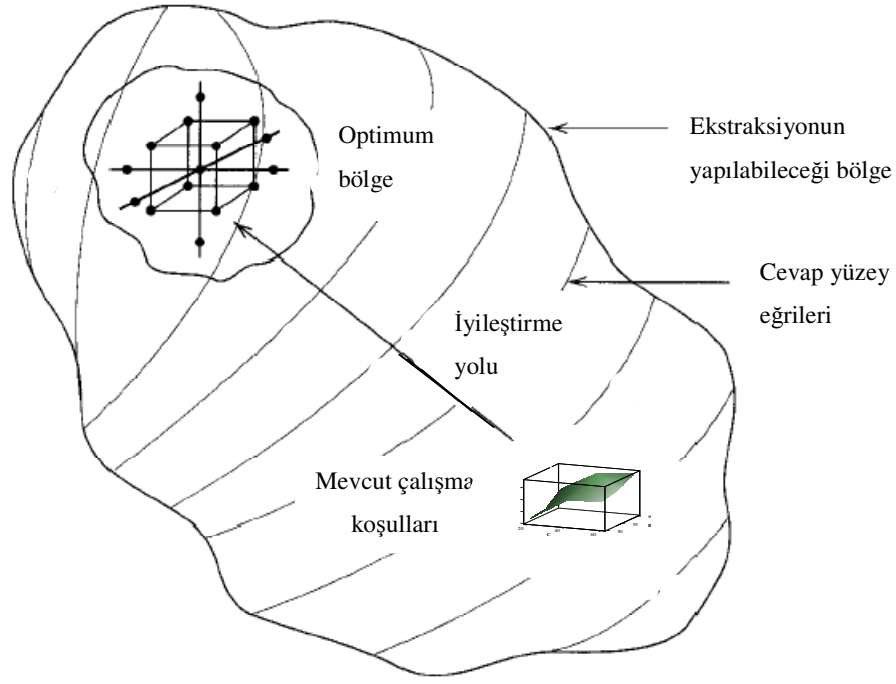
Ekstraksiyon verimini sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak gösteren regrasyon denkleminde sıcaklık (B) ve zaman (C) parametrelerindeki artış verimde artışa neden olmaktadır.

Şekil 6.6’da deneysel verilere bağlı olarak oluşturulan yanıt yüzey alanı gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Sıcaklık ve zamana bağlı yanıt yüzey alanı

Şekil 6.6’da görüldüğü gibi ekstraksiyon veriminin arttırılması için zamanın ve sıcaklığın ikinci seviyeleri seçilmelidir. Şekil 6.7’de yanıt yüzey modeli gösterilmektedir.



Şekil 6.7. Yanıt yüzey modeli

Şekil 6.7’de görüldüğü gibi seçilen ekstraksiyon koşulları ile elde edilen sonuçların optimum değerlerine yaklaşılabilmesi için artan basamak yöntemi uygulanmıştır.

Aspir tohumunun süperkritik CO₂ ekstraksiyonu için seçilen başlangıç koşullarından optimum noktaya yaklaşmak için verimin arttığı yönde hızlı şekilde hareket edebilmek için 328 K ve 40 dk merkez noktadan ($x_1 = 0$, $x_2 = 0$) hareketle x_2 yönünde her 0,169 birim için x_1 yönünde 0,598 birim ilerlenmiştir. Artan basamak metodunda izlenecek yol $x_1=0$, $x_2=0$ ve eğimi 0,169/0,598 olan noktadan geçmektedir (Montgomery 2001). Burada x_1 ve x_2 sıcaklık ve zaman için kodlanmış değerleri ψ_1 ve ψ_2 ise sıcaklık ve zaman için seçilen ekstraksiyon koşullarını göstermektedir.

$$x_1 = \frac{\psi_1 - 328}{5} \text{ ve } x_2 = \frac{\psi_2 - 40}{20}$$

$\Delta x_1=1$ (sıcaklık)

$$\Delta x_2 = \frac{0,169}{0,598} = 0,28 \text{ (zaman)}$$

Hesaplanan Δx_1 ve Δx_2 değerlerine bağlı olarak oluşturulan deney planı Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Artan basamak yöntemi için deney koşulları

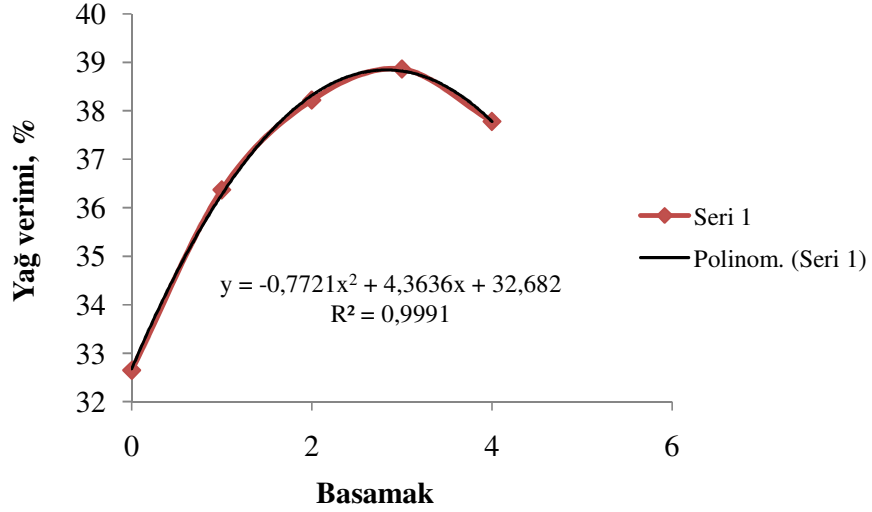
Orijin	x_1	x_2	ψ_1	ψ_2
0	0	0	328	40
Δ	1,00	0,28	5	5,6
Orijin+ Δ	1,00	0,28	333	45,6
Orijin+2 Δ	2,00	0,56	338	51,2
Orijin+3 Δ	3,00	0,84	343	56,8
Orijin+4 Δ	4,00	1,12	348	62,4

Artan basamak metodu ile belirlenen koşullarda yapılan ekstraksiyon verimleri Çizelge 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Artan basamak yöntemi ile elde edilen ekstraksiyon verileri

Basamak	Sıcaklık K	Zaman dk	Verim %
0	328	40	32,65
1	333	45,6	36,37
2	338	51,2	38,22
3	343	56,8	38,86
4	348	62,4	37,78

Üçüncü basamakta yağın %97,15'i dördüncü basamakta ise %94,45'i elde edilmiştir. Her bir basamak boyunca elde edilen verimler Şekil 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6.8. Artan basamakların verimle değişimi

Şekil 6.8'de görüldüğü gibi verimdeki artış belirli bir noktaya kadar devam etmekte bu noktadan sonra düşüşe geçmektedir. Deneysel sonuçlardan elde edilen fonksiyon denklemi (6.7)'de verilmiştir.

$$y = -0,7721 x^2 + 4,3636 x + 32,682 \quad (6.7)$$

(6.7) denkleminin türevi alınıp sıfıra eşitlenince eğrinin maksimum noktası bulunur.

$$1,5442x = 4,3636$$

$$x = 2,83$$

Elde edilen 2,83 değeri Şekil 6.8'de basamak sayısının maksimum olduğu değeri vermektedir.

$$\frac{70-65}{3-2} = \frac{343-T}{3-2,83}$$

$$T=342 \text{ K}$$

$$\frac{56,8-51,2}{3-2} = \frac{56,8-t}{3-2,83}$$

$$t=56 \text{ dk}$$

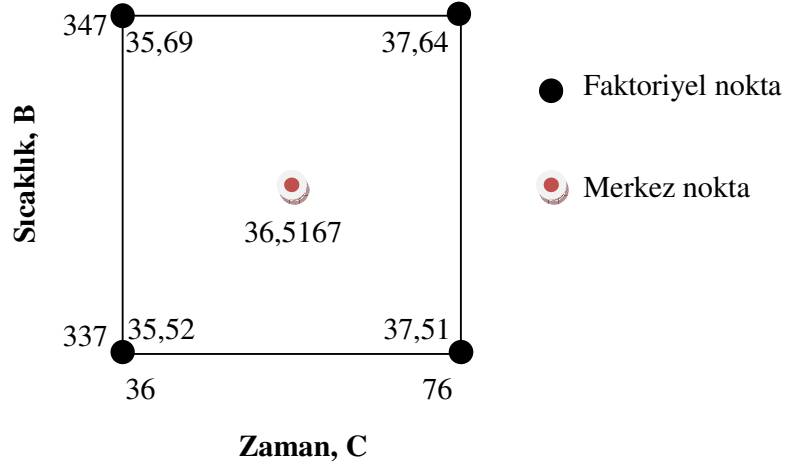
Basamak sayısının 2,83 olduğu noktaya karşılık gelen sıcaklık ve zaman değerleri sırasıyla 342 K ve 56 dakika olarak belirlendikten sonra 3 merkez noktalı 2^2 dizayn uygulanarak aspir tohumunun süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yağ eldesinde optimum işlem koşulları belirlenmiştir. Artan basamak metoduyla elde edilen 342 K sıcaklık ve 56 dakika deney tasarımının merkez noktası olup uç noktaları ise sıcaklık ve süre için sırasıyla 5 K ve 20 dk'dır.

Çizelge 6.14'de belirlenen ekstraksiyon koşullarında elde edilen verimler belirtilmiştir.

Çizelge 6.14. 2^2 dizayn için elde edilen veriler

Sıcaklık K	Zaman dk	x_1	x_2	Verim %
337	36	-1	-1	35,52
337	76	-1	1	37,51
347	36	1	-1	35,69
347	76	1	1	37,64
342	56	0	0	36,50
342	56	0	0	36,91
342	56	0	0	36,14

Şekil 6.9'da 3 merkez noktalı kübik modelde sıcaklık ve zaman değişkenlerinin ekstraksiyon verileri üzerindeki dağılımını gösterilmektedir.



Şekil 6.9. Üç merkez noktalı 2^2 dizayn

Deneysel veriler sonucunda elde edilen varyans analizi Çizelge 6.15'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Üç merkez noktalı 2^2 dizayn için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F	P
Ana etkiler	2	3,90340	1,95170	19,13	0,020
İkili etkileşim	1	0,00040	0,00040	0,00	0,954
Hata dağılımı	3	0,30609	0,10203		
Uyum eksikliği	1	0,00922	0,00922	0,06	0,826
Saf hata	2	0,29687	0,14843		
Toplam	6	4,20989			

3 merkez noktalı 2^2 deneysel model sonucunda elde edilen regresyon denklemi;

$$Verim = 28,7 + 0,015B + 0,0493C \quad (6.8)$$

Modelin kareler toplamı;

$$SS_{Model} = SS_B + SS_C + SS_{BC} \quad (6.9)$$

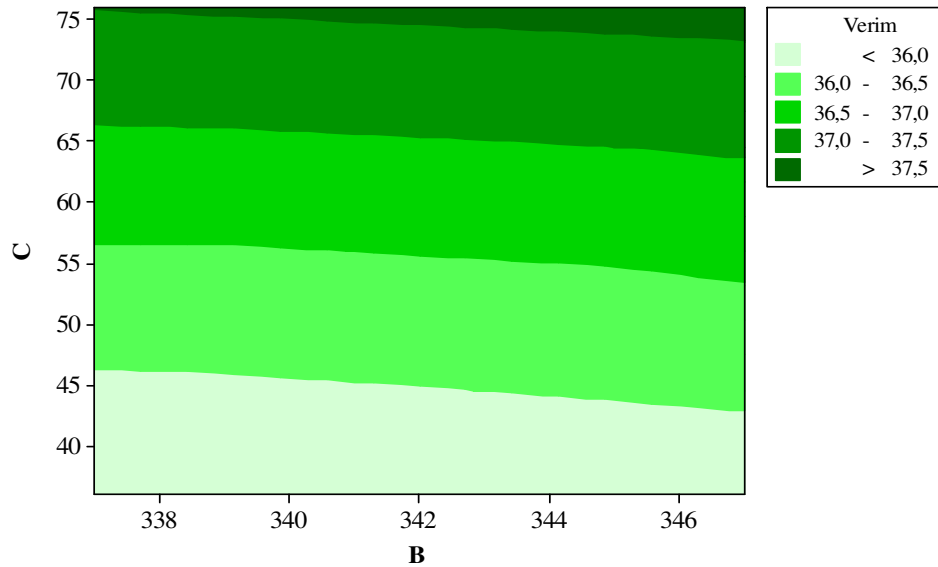
$$SS_{Model} = 3,90340 + 0,00040 = 3,90380$$

3,90340 değeri verimdeki değişimin açıklanan kısmı, 4,20989 ise verimdeki toplam değişimdir.

$$R_m^2 = \frac{SS_{Model}}{SS_T} = \frac{3,90340}{4,20989} = 0,9270 \quad (6.10)$$

Modelle değişimin %92,70'i açıklanmaktadır.

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi model ana etkileri içerdiği için birbirine paralel doğrusal çizgilerden oluşmaktadır. Optimum ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için 342 K sıcaklık ve 70 dk ekstraksiyon süresi seçilmelidir. Bu noktada yapılan ekstraksiyon ile elde edilen verim %36,90 olup yağın %92,23'si ekstre edilmiştir.



Şekil 6.10. Sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak dış hatlar grafiği

6.4. Aspir Yağının Fiziksel Özellikleri

6.4.1. Bağlı yoğunluk tayini

Aspir yağının bağlı yoğunluğu Bölüm 5.2.2.1’de belirtilen yöntem sonucunda 0,9196 g/mL olarak bulunmuştur.

6.4.2. Kırılma indisi

Aspir yağının kırılma indisi Bölüm 5.2.2.2’de belirtilen yöntem sonucunda 1,470 olarak bulunmuştur.

6.4.3. Asitlik indisi

Aspir yağının asitlik indisi Bölüm 5.2.2.2’de belirtilen yöntem sonucunda 8,77 olarak bulunmuştur.

6.4.4. İyot indisi

Bölüm 5.2.2.1’de belirtilen yöntemle aspir yağının iyot indisi 134,6 olarak bulunmuştur.

6.5. Aspir Yağına Uygulanan İşlemler

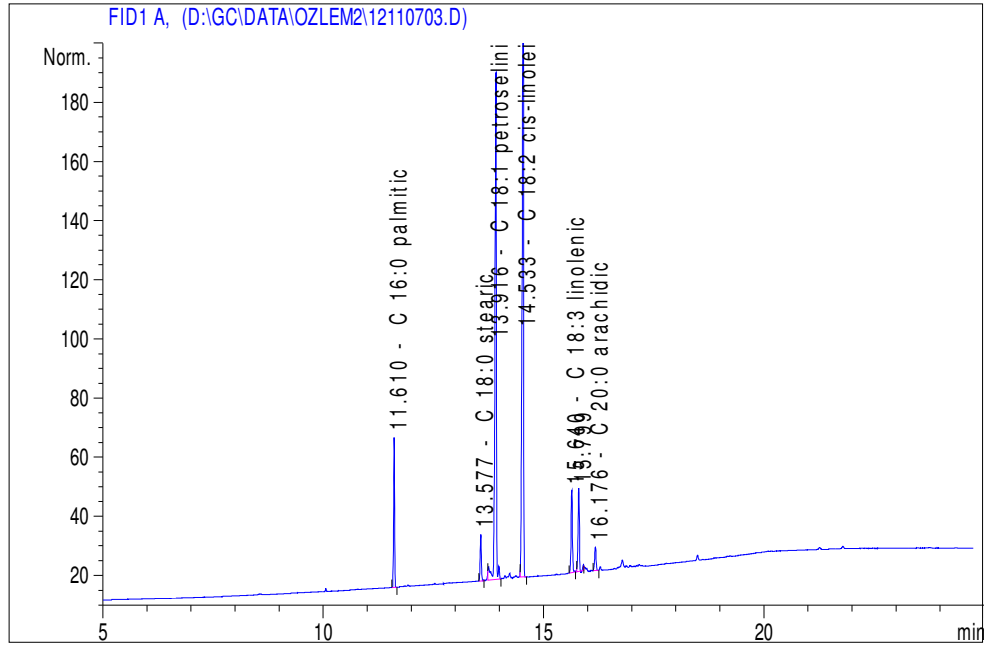
6.5.1. Yağ asidi kompozisyonu

Aspir yağı metil esterleri formuna dönüştürüldükten sonra gaz kromatografi analizi ile yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir.

Çizelge 6.16. Aspir yağının GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	%
Palmitik (C16:0)	7,41
Stearik (C18:0)	2,83
Oleik (C18:1)	37,85
Linoleik (C18:2)	44,62
Linolenik (C18:3)	5,60
Araşidik (C20:0)	1,69

Çizelge 6.16’de yağ kompozisyonu, Şekil 6.11’de ise GC kromatogramı verilmektedir.



Şekil 6.11. Aspir yağı yağ asidi kompozisyonunun GC kromatogramı

6.6. Matematiksel Modelleme

6.6.1. Empirik modelin uygulanması

Deney sonuçlarına bağlı olarak farklı koşullarda elde edilen yağ verimlerinin zamana göre değişim eğrilerinin lineer kısmının eğimi Çizelge 6.17’de verilmiştir. Eğim değerlerine bağlı olarak e (ekstraksiyon koşullarına bağlı deney sabiti) katsayısı hesaplanmıştır.

Çizelge 6.17. Farklı ekstraksiyon koşullarında elde edilen denklemlerin lineer kısmının eğimi

Sıcaklık K	Eğim				
	30 MPa	40 MPa	50 MPa	55 MPa	60 MPa
323	0,0001	0,0003	0,0005	0,0004	0,0004
333	0,0002	0,0004	0,0006	0,0005	0,0005

Çizelge 6.17’de görüldüğü gibi maksimum eğim değerine 333 K sıcaklık ve 50 MPa basınç koşullarında ulaşılmış olup eğim ifadesi kullanılarak empirik formülünden verim hesaplanmıştır. Örnek hesaplama aşağıda verilmektedir.

$$eğim = \frac{y_{\infty}}{e}$$

$$0,0006 = \frac{0,4}{e}$$

$$e = 666,67$$

$$Y = 0,4 \left(\frac{20dk \frac{60s}{1dk}}{666,67 + 20dk \frac{60s}{1dk}} \right)$$

$$Y = 0,26$$

333 K sıcaklık ve 50 MPa basınç için 20 dakika ekstraksiyon zamanında elde edilen verim %26 olarak bulunmuş olup herbir koşul için hesaplanan deney sabitleri Çizelge 6.18’de verilmiştir.

Çizelge 6.18. Farklı ekstraksiyon koşullarında matematiksel model ile elde edilen deney sabiti (e) değerleri

Sıcaklık K	Deney sabiti (e)				
	30 MPa	40 MPa	50 MPa	55 MPa	60 MPa
323	4000	1333,33	800	1000	1000
333	2000	1000	666,67	800	800

Matematiksel modelin farklı ekstraksiyon koşulları için çözümü ile elde edilen verim değerleri 323 K ve 333 K sıcaklık için sırasıyla Çizelge 6.19 ve Çizelge 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.19. 323 K sıcaklıkta deneysel model ile elde edilen verim değerleri

Zaman dk	Verim, %				
	30 MPa	40 MPa	50 MPa	55 MPa	60 MPa
20	0,09	0,19	0,24	0,22	0,22
40	0,15	0,26	0,30	0,28	0,28
60	0,19	0,29	0,33	0,31	0,31

Çizelge 6.20. 333 K sıcaklıkta deneysel model ile elde edilen verim değerleri

Zaman dk	Verim, %				
	30 MPa	40 MPa	50 MPa	55 MPa	60 MPa
20	0,15	0,22	0,26	0,24	0,24
40	0,22	0,28	0,31	0,30	0,30
60	0,26	0,31	0,34	0,33	0,33

Çizelge 6.19 ve Çizelge 6.20’de her iki sıcaklık için 50 MPa ve 60 dk için maksimum verime ulaşılırken sıcaklığın arttırılması ile 323 K sıcaklıkta yağın %82,5, 333 K sıcaklıkta ise %85,0’i ekstre edilmiştir.

6.6.2. Büzülen çekirdek modelinin uygulanması

Bu bölümde büzülen çekirdek modelinin uygulanabilmesi için gerekli olan ifadeler hesaplanmıştır.

6.6.2.1 Akışkanın boş kolon ve yatak akış hızlarının değişimleri

Bölüm 4.13.3.7’de belirtildiği şekilde akışkanın boş kolon (U) ve yatak akış (v) hız değişimleri hesaplanmıştır.

$$U = \frac{Q}{A}$$

$$U = \frac{3 \frac{mL}{dk} \left(\frac{1m^3}{10^6 mL} \right) \left(\frac{1dk}{60s} \right)}{3,14 \frac{\left(20mm \frac{1m}{1000mm} \right)^2}{4}} = 1,6 \times 10^{-4} m/s$$

$$\nu = \frac{U}{\varepsilon}$$

$$\nu = \frac{1,6 \times 10^{-4} \frac{m}{s}}{0,63} = 2,5 \times 10^{-4} m/s$$

6.6.2.2 Kütle transfer katsayısı ve boyutsuz gruplar

Matematiksel modelleme için gereken kütle aktarım katsayısı Bölüm 4.13.3.8’de belirtilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. 50 MPa basınç, 333 K sıcaklık için gerçekleştirilen ekstraksiyonda kütle aktarım katsayısının örnek hesaplaması aşağıda verilmiş olup diğer koşullar için yapılan hesaplamalar Çizelge 6.22 ve Çizelge 6.23’de verilmektedir.

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-12} T (\phi M_B)^{0,5}}{\eta_B V_A^{0,6}}$$

Aspir yağının ortalama molekül ağırlığı yağ asidi kompozisyonuna bağlı olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6.21).

Çizelge 6.21. Aspir yağının yağ asidi kompozisyonu ve yağın ortalama molekül ağırlığı

Yağ Asidi	Molekül Ağırlığı (g/mol)	%
Palmitik (C16:0)	256,43	7,41
Stearik (C18:0)	284,48	2,83
Oleik (C18:1)	282,47	37,85
Linoleik (C18:2)	280,46	44,62
Linolenik (C18:3)	278,44	5,60
Araşidik (C20:0)	312,54	1,69

3 mol yağ asidinin 1 mol gliserol ile reaksiyonu sonucunda 1 mol trigliserit ve 3 mol su molekülünün oluşmasından yararlanarak aspir yağının molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

$$M_A = 3 \left(\frac{256,43 \times 0,071 + 284,48 \times 0,0283 + 282,47 \times 0,3785}{280,46 \times 0,4462 + 278,44 \times 0,056 + 312,54 \times 0,1169} \right) + 92,05 - 3 \times 18$$

$$M_A = 878 \text{ g / mol}$$

Çözünün molar hacmi molekül ağırlığının yoğunluğuna bölünmesi ile hesaplanmıştır.

$$V_A = \frac{878 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,9196 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mL}} = 954,76 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-12} (60 + 273) (44)^{0,5}}{(0,10002 \text{ cP}) \left(954,76 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^{0,6}}$$

$$D_{AB} = 2,66 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Etkin difüzivite (4.36) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_e = \varepsilon_p^2 D_{AB}$$

$$D_e = 0,55^2 \left(2,66 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$$

$$D_e = 8,06 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

Belirlenen parametrelerle kütle aktarım katsayısı hesaplanmıştır.

$$Sh = 0,38 Sc^{1/3} Re^{0,83}$$

Sh sayısının hesaplanabilmesi için Sc ve Re sayıları (4.32) ve (4.33) denklemleri kullanılarak bulunmuştur.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

$$Sc = \frac{0,00010002 \frac{kg}{ms}}{933,5 \frac{kg}{m^3} 2,66 \times 10^{-9} \frac{m^2}{s}}$$

$$Sc = 40,28$$

$$Re = \frac{2RU\rho}{\eta}$$

$$Re = \frac{2 \times 0,00025 \, m \times 1,6 \times 10^{-4} \frac{m}{s} 933,5 \frac{kg}{m^3}}{0,00010002 \frac{kg}{ms}}$$

$$Re = 0,75$$

$$Sh = 0,38 (40,28)^{1/3} (0,75)^{0,83}$$

$$Sh = 1,02$$

Sh sayısının bulunmasıyla kütle aktarım katsayısı (4.31) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$Sh = \frac{2Rk_f}{D_{AB}}$$

$$k_f = \frac{1,02 \left(2,66 \times 10^{-9} \frac{m^2}{s} \right)}{2 \times 0,00025 \text{ m}}$$

$$k_f = 5,43 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$$

6.6.2.3 Eksensel dağılım katsayısı

Eksensel dağılım katsayısı Bölüm 4.13.3.8'de belirtilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. 50 MPa basınç, 333 K sıcaklık için gerçekleştirilen ekstraksiyonun kütle aktarım katsayısının örnek hesaplaması yapılmıştır.

$$Pe = 0,187 Re^{0,265} Sc^{-0,919}$$

$$Pe = 0,187 (0,75)^{0,265} (40,28)^{-0,919}$$

$$Pe = 0,0058$$

Peclet sayısı (4.34) denklemi kullanılarak hesaplandıktan sonra eksensel dağılım katsayısı (4.35) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$Pe = \frac{2Rv}{D_L}$$

$$D_L = \frac{2 \times 0,00025 \text{ m } (2,5 \times 10^{-4}) \frac{m}{s}}{0,0058}$$

$$D_L = 2,15 \times 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

Biot sayısı (4.38) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Bi = \frac{k_f R}{D_e}$$

$$Bi = \frac{5,44 \times 10^{-6} \frac{m}{s} 0,00025 \text{ m}}{8,06 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}}$$

$$Bi = 1,69$$

333 K ve 50 MPa için yapılan örnek hesaplamalara ek olarak bütün ekstraksiyon koşulları için yapılan hesaplamalar Çizelge 6.22 ve 6.23'de verilmektedir.

Çizelge 6.22. T=323 K sıcaklıkta farklı basınç değerleri için hesaplanan difüzyon katsayısı ve boyutsuz gruplar

Basınç MPa	D_{AB} m^2/s	D_e m^2/s	k_f m/s	D_L m^2/s	Sh	Sc	Re	Bi	Pe
30	$3,05 \times 10^{-9}$	$9,22 \times 10^{-10}$	$6,24 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-5}$	1,02	31,94	0,82	1,69	0,0074
40	$2,66 \times 10^{-9}$	$8,03 \times 10^{-10}$	$5,48 \times 10^{-6}$	$2,12 \times 10^{-5}$	1,03	39,67	0,76	1,70	0,0059
50	$2,39 \times 10^{-9}$	$7,22 \times 10^{-10}$	$4,94 \times 10^{-6}$	$2,53 \times 10^{-5}$	1,03	47,15	0,71	1,71	0,0049
55	$2,28 \times 10^{-9}$	$6,89 \times 10^{-10}$	$4,72 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-5}$	1,04	50,88	0,69	1,71	0,0046
60	$2,18 \times 10^{-9}$	$6,60 \times 10^{-10}$	$4,52 \times 10^{-6}$	$2,93 \times 10^{-5}$	1,04	54,62	0,67	1,71	0,0043

Çizelge 6.23. T=323 K sıcaklıkta farklı basınç değerleri için hesaplanan difüzyon katsayısı ve boyutsuz gruplar

Basınç MPa	D_{AB} m^2/s	D_e m^2/s	k_f m/s	D_L m^2/s	Sh	Sc	Re	Bi	Pe
30	$3,47 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-9}$	$6,98 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-5}$	1,01	26,70	0,86	1,66	0,0088
40	$2,98 \times 10^{-9}$	$9,03 \times 10^{-10}$	$6,07 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{-5}$	1,02	33,62	0,80	1,68	0,0069
50	$2,66 \times 10^{-9}$	$8,06 \times 10^{-10}$	$5,43 \times 10^{-6}$	$2,15 \times 10^{-5}$	1,02	40,28	0,75	1,69	0,0058
55	$2,54 \times 10^{-9}$	$7,67 \times 10^{-10}$	$5,19 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-5}$	1,02	43,53	0,72	1,69	0,0054
60	$2,42 \times 10^{-9}$	$7,33 \times 10^{-10}$	$4,97 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-5}$	1,02	46,82	0,70	1,69	0,0049

6.6.2.4 Doygunluk derişimi

Bölüm 4.13.3.6’da belirtildiği gibi doygunluk derişimini hesaplayabilmek için çözücü hızının (çözücü/katı) ve ekstraksiyon hızının (çözünen/katı) belirlenmesi gerekmektedir. Ekstraksiyon hızı deneysel olarak elde edilen verim değleridir. Çözücü hızını bulabilmek için ekstraktörden dakikada geçen çözücünün kütleli miktarının hesaplanması gerekmektedir. 3 mL/dk akış hızında gerçekleştirilen ekstraksiyonda sıcaklık 323 K, basınç 50 MPa’iken sistemden geçen akışkanın g/dk cinsinden değeri EK 1’de belirtilen yoğunluk değleri ile bulunmuştur.

$$3 \frac{mL}{dk} 962,45 \frac{kg}{m^3} \frac{0,000001 m^3}{1mL} \frac{1000g}{1kg} = 2,89 \frac{g}{dk}$$

Her bir sıcaklık ve basınç için g/dk cinsinden ekstraktörden geçen CO₂ miktarı Çizelge 6.24’de verilmiştir.

Çizelge 6.24. Değişen ekstraksiyon koşullarına bağlı ekstraktörden birim zamanda geçen CO₂ miktarı

Ekstraksiyon koşulları	Çalışma no	g CO ₂ /dk
30 MPa-323 K	1	2,61
30 MPa-333 K	2	2,49
40 MPa-323 K	3	2,77
40 MPa-333 K	4	2,67
50 MPa-323 K	5	2,89
50 MPa-333 K	6	2,8
55 MPa-323 K	7	2,94
55 MPa-333 K	8	2,85
60 MPa-323 K	9	2,98
60 MPa-333 K	10	2,9

20 dakikada ekstraktörden geçen akışkan miktarı;

$$2,89 \frac{g}{dk} 20dk = 57,8 g$$

Materyal başına harcanan akışkan miktarı;

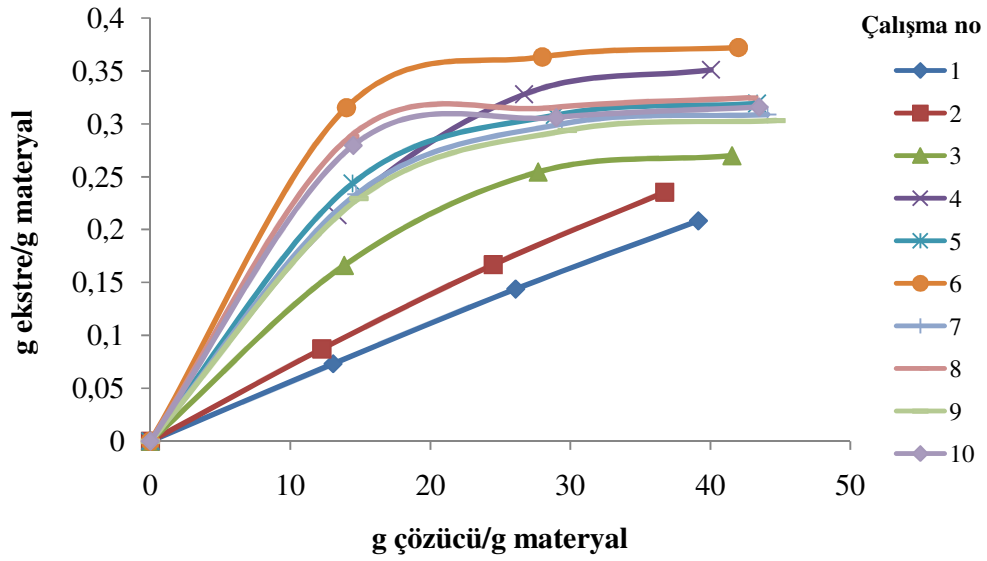
$$\frac{57,8 g \text{ çözücü}}{4 g \text{ materyal}} = 14,45 \frac{g \text{ çözücü}}{g \text{ materyal}}$$

Her bir sıcaklık ve basınç için ekstraktörden geçen CO₂ miktarının zamanla değişimi Çizelge 6.25’de verilmiştir.

Çizelge 6.25. Çözücü miktarının (g) zamanla değişimi

Çalışma no	Süre dk		
	20	40	60
1	13,05	26,10	39,15
2	12,45	24,90	37,35
3	13,85	27,70	41,55
4	13,35	26,70	40,05
5	14,45	28,90	43,35
6	14,00	28,00	42,00
7	14,70	29,40	44,10
8	14,25	28,50	42,75
9	14,90	29,80	44,70
10	14,50	29,00	43,50

Farklı sıcaklık ve basınç koşullarında ekstraksiyon hızının çözücü hızı ile değişimi Şekil 6.12’de verilmiştir.



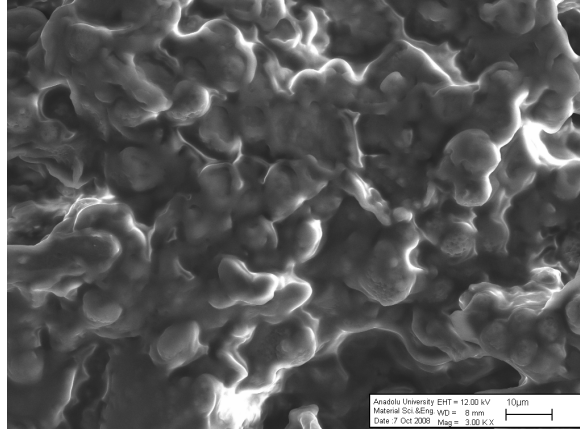
Şekil 6.12. Farklı işlem koşullarında elde edilen ekstraksiyon eğrileri

Çözücü hızının ekstraksiyon hızına karşı çizilmesiyle elde edilen her bir eğrinin lineer kısmının eğimi Matematica 4.0 ile çözülmüş olup Şekil 6.12’de görülen 6 numaralı eğride (333 K sıcaklık ve 50 MPa basınç) doygunluk derişimine ulaşıldığı ve lineer kısmın eğiminin 0,017 g yağ/g CO₂ olduğu bulunmuştur.

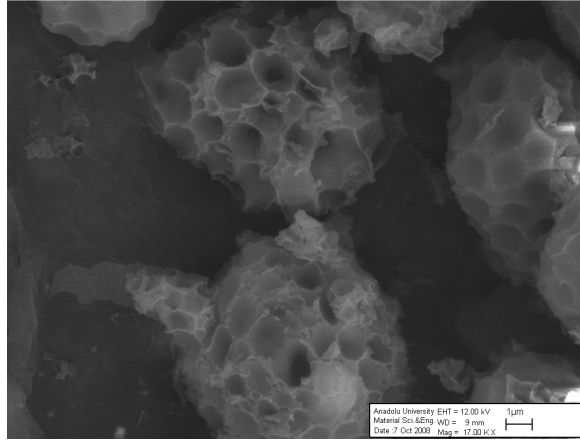
6.7. Aspir Tohumunun Morfolojisi

Şekil 6.13’de ekstraksiyon için hazırlanan ham materyalin, Şekil 6.14’de ise süperkritik akışkan ekstraksiyonu sonucu elde edilen küşpenin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir.

Ekstre edilmemiş tohum ile yağı alınmış tohumun SEM görüntüleri karşılaştırıldığında Şekil 6.13’de yağ hücrelerinin dolu Şekil 6.14’de ise bu hücrelerdeki yağın ekstre edildiği görülmektedir.



Şekil 6.13. Ekstre edilmemiş tohumun SEM görüntüsü



Şekil 6.14. Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu sonucu yağı alınmış tohumun SEM görüntüsü

7. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

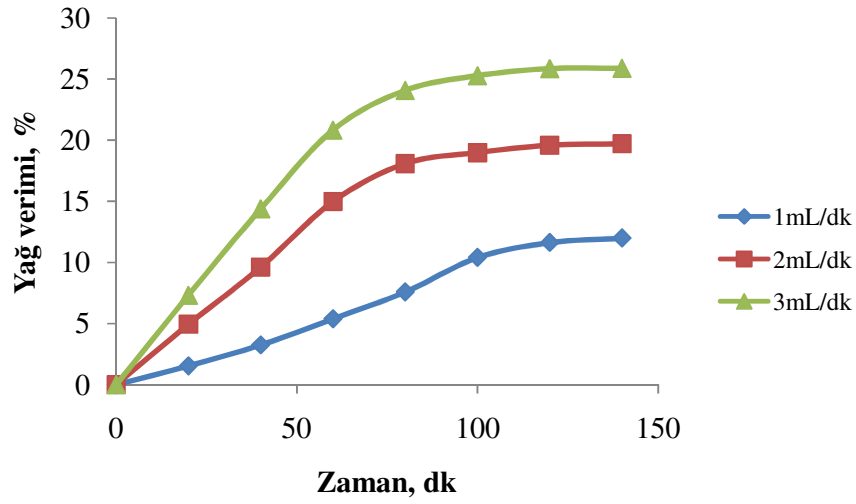
Bu çalışma kapsamında Eskişehir Bölgesinde yetiştirilen endüstriyel yağlı bitkilerden aspir tohumunun hibrit türü kullanılmıştır. 8 saatlik Soxhlet ekstraksiyonu ile %40 yağ verime ulaşılmış olup 333 K sıcaklık, 50 MPa basınç ve 60 dakikalık süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile %37,21 verim elde edilmiş olup materyalin içermiş olduğu toplam yağın %93,03 ekstre edilmiştir.

Elde edilen yağın GC analizi sonucu ile belirlenen yağ asidi ana bileşikleri %44,62 linoleik asit ve %37,85 oleik asit olduğu belirlenmiştir. Yağın iyot indisi 134,60 olduğu tespit edilmiştir. Literatür bilgilerine göre yüksek linoleik asit içerikli (%95–97) yağın iyot indisi 141–147 aralığında değişirken yüksek oleik asit içerikli (%74–80) yağın iyot indisi 85–95 aralığında değişmektedir. Linoleik asit oranı düşüp oleik asit oranı arttığında iyot indisinin azaldığından elde edilen aspir yağının iyot indisi yağ asidi kompozisyonu ile örtüştüğü gözlenmiştir.

Aspir tohumundan süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yağ eldesinde optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenebilmesi için deney tasarımı yapılmış ve deneysel sonuçlara dayanan matematiksel denklemler tanımlamıştır.

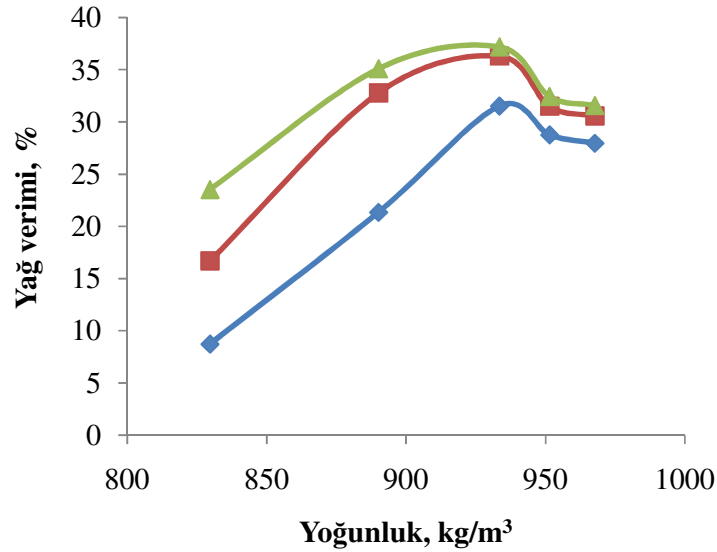
Ekstraksiyon parametrelerinin verime etkisi: Akış hızı, yoğunluk, basınç ve sıcaklık değişiminin verime etkisi incelenmiştir.

- *Akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi:* 1, 2, 3 mL/dk akış hızlarında gerçekleştirilen süperkritik akışkan ekstraksiyonu sonucunda elde edilen verim değişimi Şekil 7.1’de verilmiştir. Sabit sıcaklık (323 K) ve basınçta (30 MPa) akış hızının artması ekstraksiyon verimini arttırmıştır. Ekstraktörden dakikada geçen CO₂ miktarının artması çözünen-CO₂ etkileşimini artırır, buna bağlı olarak da çözünürlük artar. 3 mL/dk akış hızının üzerine çıkıldığında çıkış vanasında tıkanmalara neden olup akış hızının stabilitesini değiştirdiği için deneme yapılamamıştır.



Şekil 7.1. Akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi

- *Yoğunluğunun ekstraksiyon verimine etkisi:* Sabit sıcaklıkta (333 K) değişen basınçlarda CO₂'in farklı yoğunluk değerlerine göre elde edilen yağ verimleri Şekil 7.2'de verilmektedir.

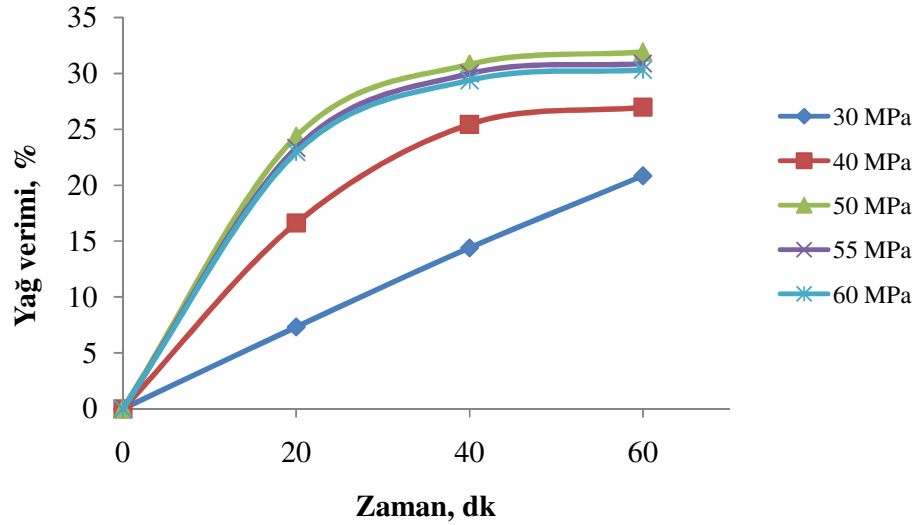


Şekil 7.2. Farklı ekstraksiyon sürelerinde CO₂ yoğunluğunun yağ verimine etkisi

Şekil 7.2'den de görüldüğü gibi CO₂'in yoğunluğunun artışıyla yağ verimi artmakta olup 933,50 kg/m³ yoğunluk değerinden sonra düşüş gözlenmektedir.

Yoğunluğun $951,48 \text{ kg/m}^3$ değerlerinde sonra yağ veriminin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

- *Basıncının ekstraksiyon verimine etkisi:* Şekil 7.3’de sabit sıcaklıkta (323 K) basıncın ekstraksiyon verimine etkisi şematik olarak gösterilmiştir. Basıncın 30 MPa’dan 50 MPa’a artması süperkritik CO_2 ’in yoğunluğunun $870,43 \text{ kg/m}^3$ ’den $962,45 \text{ kg/m}^3$ ’e artması dolayısıyla sıvı yoğunluğuna yaklaşılarak çözme gücünün artması anlamına gelir. Bu da 30-50 MPa aralığında verimin artmasına neden olur. Bu aralıkta ekstraksiyon çözünürlük kontrolündedir. 50 MPa’dan sonra çözücü yoğunluğu basınçla artmasına rağmen çözünenin buhar basıncı artan basınçla azaldığı için verim de azalmaktadır. Basıncın artması sonucunda çözünenin buhar basıncının azalması çözücü yoğunluğundan daha etkin olduğu için verim 50 MPa’dan sonra azalmıştır (Zhiyi 2006).

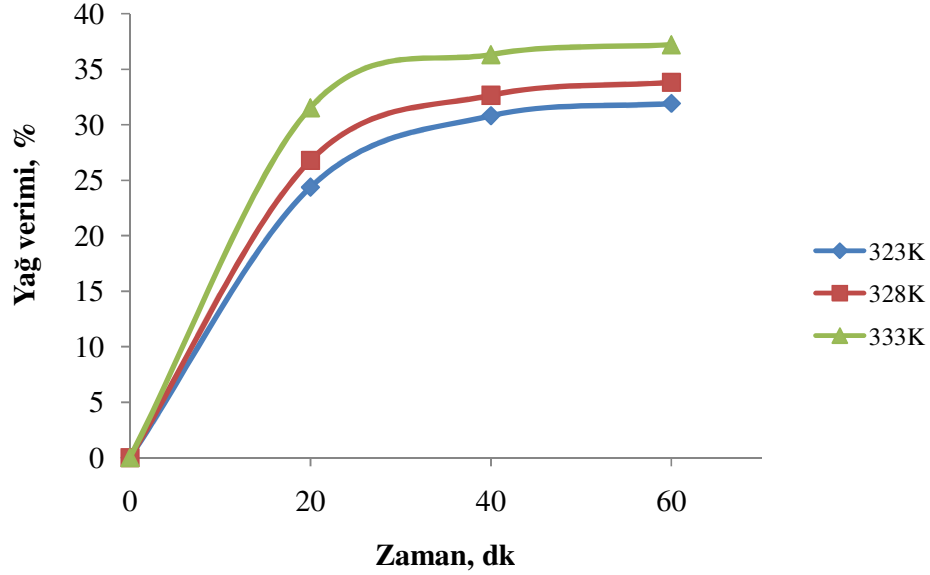


Şekil 7.3. Basıncın ekstraksiyon verimine etkisi

Sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısı azalırken çözünürlük ve eksensel dağılım katsayısı artmaktadır (Çizelge 6.22 ve Çizelge 6.23). Aynı zamanda iç ve dış kütle transfer dirençleri etkin difüzyon ve kütle transfer katsayısının artmasıyla azalır. Bu yüzden süperkritik

CO₂ belli bir basınçtan sonra katı partikül içine kolayca difüzenemez. Bu durum Döker ve ark. (2004) bulduğu sonuçlarla uyumludur.

- *Sıcaklığının ekstraksiyon verimine etkisi:* Şekil 7.4’de sıcaklığın verime etkisi gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi

Sabit basınçta sıcaklık arttığında süperkritik akışkanın yoğunluğu azalır çözme gücü buna bağlı olarak azalırken bileşenlerin buhar basıncı baskın geldiğinden sıcaklıkla verim artmaktadır.

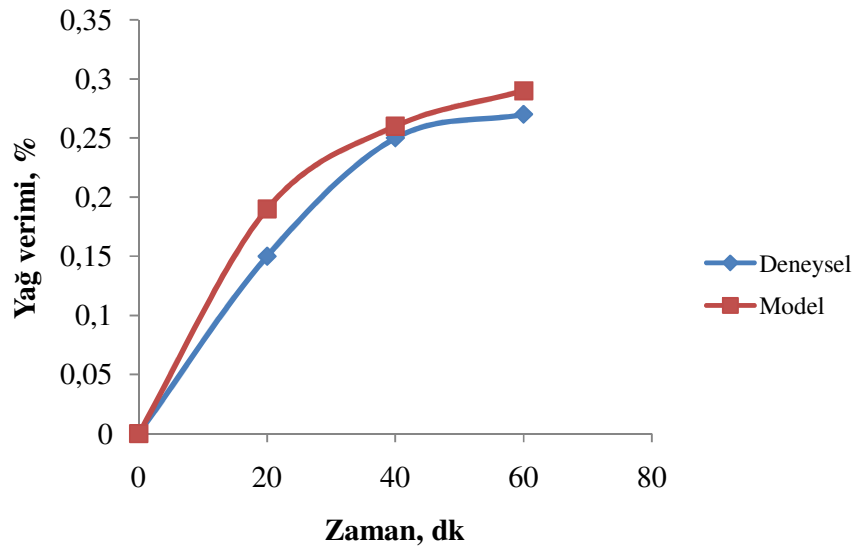
Buhar basıncını arttırmak ve karbondioksitin materyal içerisine tamamen nüfuz etmesini sağlamak için, sıcaklık artırılabilir (Şensoy 2007).

Deney tasarımı: Her bir faktörün bütün seviyeleri ile diğer faktörlerin seviyeleri arasında bağıntı kuran tam faktöriyel dizayn metodu ile yapılan deney tasarımı sonucunda %95 güven seviyesinde basınç, sıcaklık, zaman ve etkileşimlerinin ekstraksiyon verimini etkilediği; seçilen koşulların cevapla bire bir bağlantılı olduğu görülmüş olup 3 mL/dk akış hızında 50 MPa basıncın optimum değer olduğu gözlenmiştir. Artan basamak metodu ile üç merkez noktalı 2² dizayn için

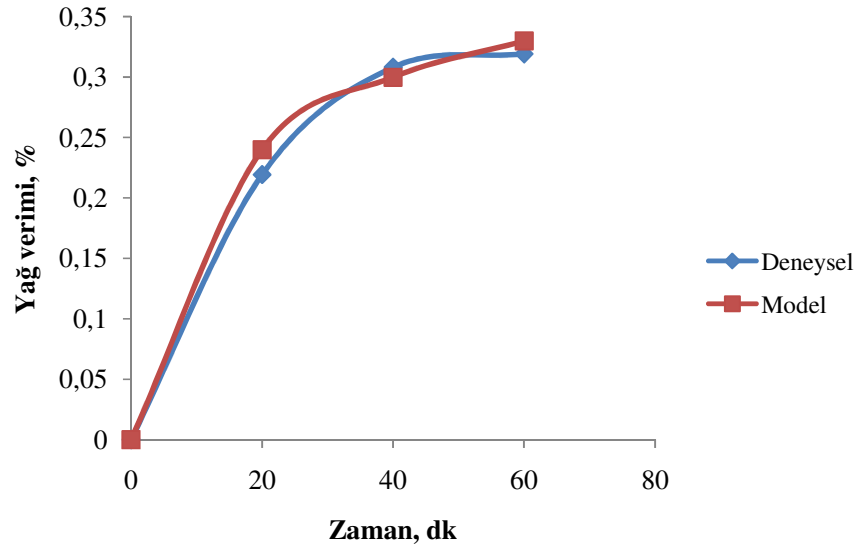
gerekli merkez nokta bulunduktan sonra, 337K sıcaklık ve 70 dk ekstraksiyon zamanının optimum ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için gerekli sıcaklık ve ekstraksiyon süresi olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan çalışma sonucunda %36,9 ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

Matematiksel model;

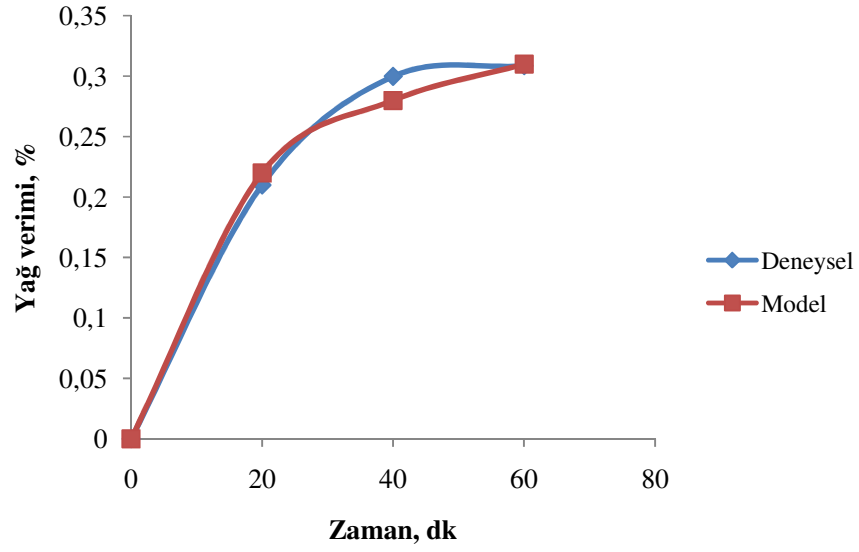
- *Deneysel verilerle empirik model verilerinin karşılaştırılması:* Farklı ekstraksiyon koşullarında zamana karşı ekstraksiyon verimleri ve empirik model ile elde edilen verim değerleri grafiğe geçirilmiş olup Şekil 7.5–7.12’de verilmiştir.



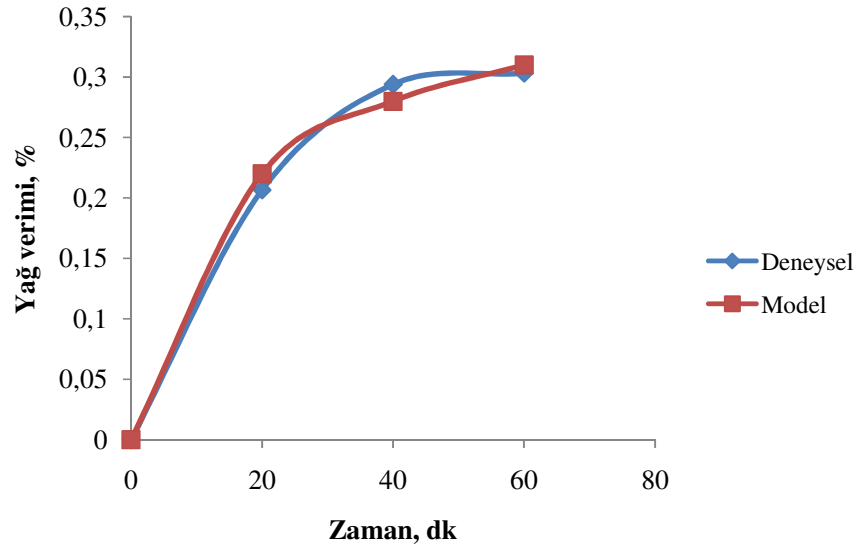
Şekil 7.5. 323 K sıcaklık ve 40 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



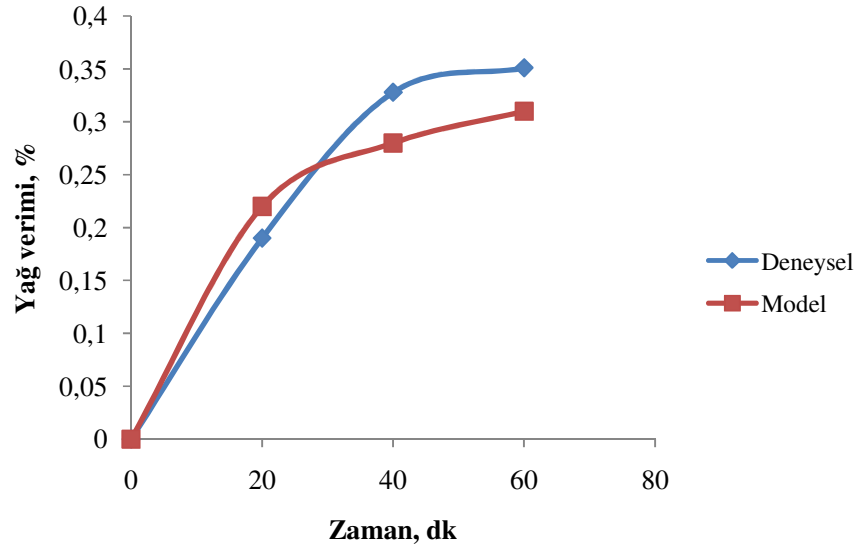
Şekil 7.6. 323 K sıcaklık ve 50 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



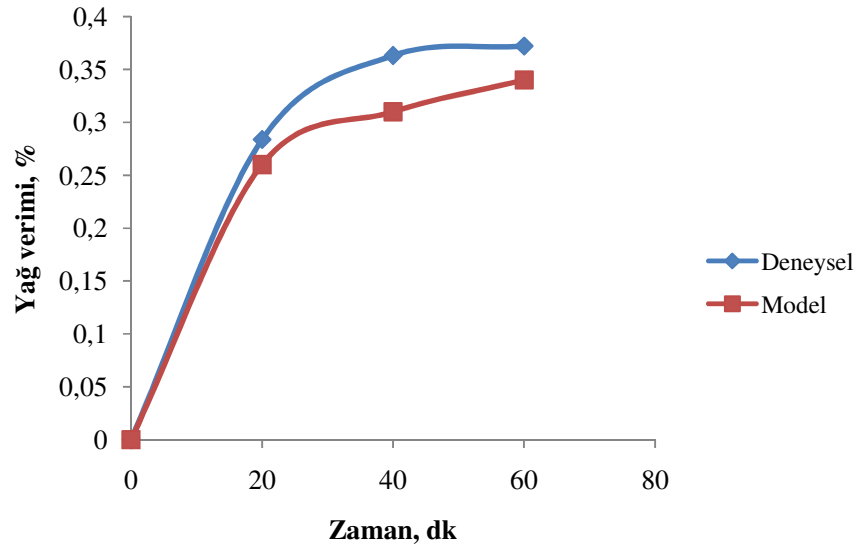
Şekil 7.7. 323 K sıcaklık ve 55 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



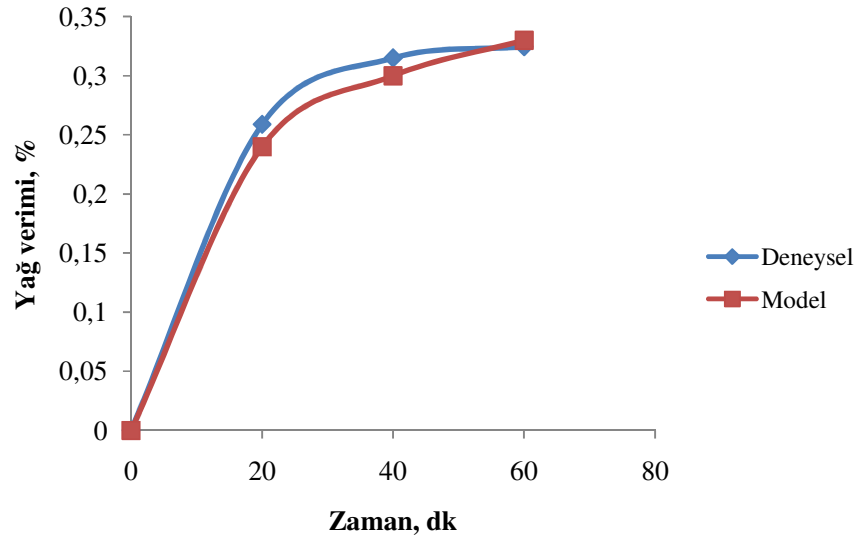
Şekil 7.8. 323K sıcaklık ve 60 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



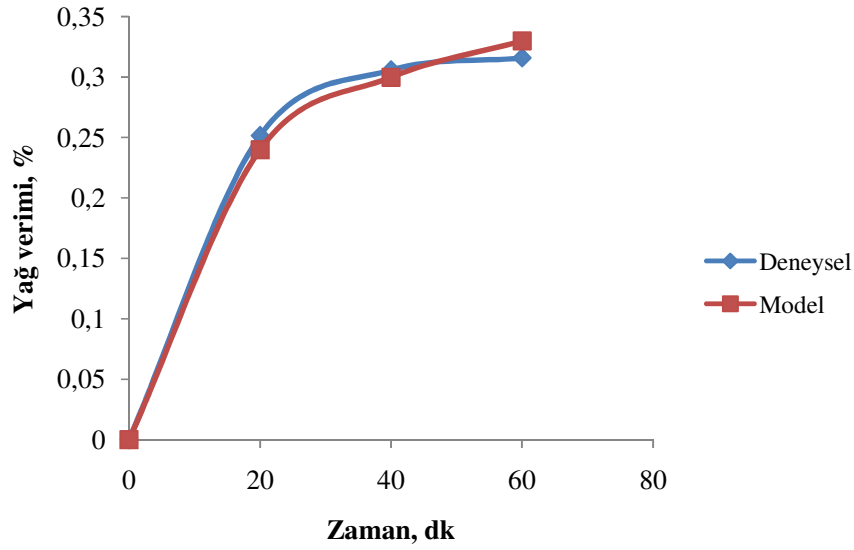
Şekil 7.9. 333K sıcaklık ve 40 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



Şekil 7.10. 333K sıcaklık ve 50 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



Şekil 7.11. 333 K sıcaklık ve 55 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması



Şekil 7.12. 333 K sıcaklık ve 60 MPa basınç için deneysel ve empirik model verilerinin karşılaştırılması

Şekil 7.5–7.12’de verilen grafiklerde görüldüğü gibi deneysel verilerin empirik modelle uyumlu olduğu belirlenmiş olup Şekil 4.9’da gösterilen ekstraksiyonunun zamanla değişimi ile kıyaslanacak olursa bulunan eğrilerin Şekil 4.9’da A eğrisi ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Literatürde A eğrisinin yağlı tohumların ekstraksiyonu sonucunda elde edilen eğri olduğu ve ekstraksiyon hızının difüzyon hızı kontrolünde gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu durumda yapılan çalışma sonucunda elde edilen eğriler ekstraksiyon hızının difüzyon hızı kontrolünde olduğunu göstermektedir.

- *Büzülen çekirdek modeli ile deneysel verilerin karşılaştırılması:* Büzülen çekirdek modelinde çalışma koşullarına bağlı olarak hesaplanan ifadelerin (D_{AB} : $2,18\text{--}3,45 \times 10^{-9}$ m²/s, D_e : $1,05\text{--}9,22 \times 10^{-10}$ m²/s, k_f : $6,98\text{--}4,25 \times 10^{-6}$ m/s, D_L : $2,93\text{--}1,42 \times 10^{-5}$ m²/s, Sh : 1,01–1,04, Sc : 26,70–54,62, Re : 1,69–0,67, Bi : 1,71–1,68, Pe : 0,0043–0,0088) literatür bilgileri (D_{AB} : $2,60\text{--}9,96 \times 10^{-9}$ m²/s, D_e : $1,83\text{--}2,50 \times 10^{-10}$ m²/s, Sc : 32,30, Re : 1,33, Bi : 0,70) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Del Valle 2004, Roy 1996, Uquiche 2004, Mongkholkhajornsilp 2005, Perakis 2005).

Biot sayısının büyük olması durumunda ($Bi \gg 5$) kütle transfer sürecinin partiküller arası difüzyon kontrolünde olduğunu gösterir (Roy 1996, Macmudah 2006, Perakis 2005, Škerget 2001, Zhiyi 2006). Bu çalışmanın sonusunda Bi sayısının 5'den küçük olması nedeniyle proses dış kütle aktarım kontrolünde yürür.

Büzülen çekirdek modeli ile hesaplanan yağ verimlerinin deneysel verilerle uyumluluğunu belirleyebilmek için modelde türetilen diferansiyel denklemler uygun bir programla çözülecektir.

KAYNAKLAR

- Al-Jabari, M. (2002), “Kinetic models of supercritical fluid extraction”, *J. Sep. Sci.*, **25**, 477–489.
- Alpay, E. (1984), *Kütle Aktarımı*, Ege üniversitesi Basımevi, İzmir
- Alpay, E., Demircioğlu, M. (2005), Kütle aktarımı ve kütle aktarım işlemleri, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, 7-51
- Angın, D., Şengöz, S. (2006), “Aspir Tohumu Pres Küspesinin Pirolizinde Sürükleyici Gaz (N_2) Akış Hızının Etkisi Ve Sıvı Ürün Karakterizasyonu”, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, **18**, 535–542.
- Arai, Y., Sako, T., Takebayashi, Y. (2002), “Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications”, Springer Series.
- Anonim (2006); M., Aspir bitkisinin tarihi ve önemi, http://www.tarimmerkezi.com/yazar_kose.php?hid=572, 2006
- Anonim (2007);
<http://www.aksehirtarim.gov.tr/Haber/Aspir/Aspir.htm>
- Anonim b;
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- Anonim c;
<http://www.midlandit.co.uk/particletechnology/fluidflow.pdf>
- Balcı, A., Camcı, H., Koşar, F.Ç., Şentürk, Ş. (2007), “Kuru ve sulu koşullarda yetiştirilen bazı aspir hat ve çeşitlerinin verim ve kalite kriterleri üzerine bir araştırma”, *1. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu Bildiri Kitabı*, Samsun, 331-332.
- Backhurst, J.R., Harker, J.H., Coulson, J.M., Richardson, J.F. (2001), *Chemical Engineering: Solutions to the Problems*, %. Baskı, volume 1, Butterworth-Heinemann, 303.
- Bäumler, E., Cuniberti, A., Nolasco, S.M., Riccobene, I.C. (2006), Moisture dependent physical and compression properties of a safflower seed, *Journal of Food Engineering*, **72** 134-140

- Bayramin, S., Bayramin, İ. (2007), “Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) tarımının önemi ve İç Anadolu Bölgesindeki potansiyel ekim alanları”, *I. Ulusal yağlı tohumlu bitkiler ve biyodizel sempozyumu*, **222**, 23-28, Samsun.
- Beckman, E.J. (2004), “Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing”, *J. of Supercritical Fluids*, **28**, 121–191.
- Brachet, A., Christen, P., Gauvrit, J-Y. ve ark. (2000), “Experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves”, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **43**, 353–366.
- Bockisch, M. (1998), *Fats and oils handbook*, AOCS Press, 238-286.
- Brunner, G. (2005), “Supercritical fluids: technology and application to food processing”, *Journal of Food Engineering*, **67**, 21–33.
- Chisti, Y. (2007), “Mass transfer”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons.
- Clifford, T. (1999), *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford Science Publications, Chapter 5, New York.
- Couper, J.R., Penney, W.R., Fair, J.R., Walas, S.M. (2005), *Chemical Process Equipment Selection and Design*, Second Edition, Elsevier Inc.
- Çalımlı, A. (2003), “Kayısı ve Vişne Suyu Üretimindeki Atıkların Değerlendirilmesi”, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara, 96.
- Çalımlı, A., (2007), “Susam Yağının Süperkritik Akışkanlar ile Ekstraksiyonu ve Matematik Modelleme”, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 11-12
- Çalışır, S., Marakoğlu, T., Öztürk, Ö., Ögüt, H. (2005), Some physical properties of safflower seed (*Carthamus tinctorius* L.), *S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, **19**, 87-92
- Çelikoğlu, F. (2004), “Eskişehir Koşullarında Geliştirilen Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Hatlarında Verim Kriterlerinin Belirlenmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Çömlekçi, N (2003), *Deney tasarımı ilke ve teknikleri*, Alfa Yayınları, I. Baskı, 9-274

- Dajue, Li., Mündel, H.H. (1996), “Safflower (*Carthamus tinctorius* L.)” *Promoting The Conservation and Use of Under Utilized and Neglected Crops*. 7. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy, 83.
- Danielski, L. (2007a), “ Extraction and Fractionation of natural organic compounds from plant materials with supercritical carbon dioxide”, Technische Universität Hamburg, Hamburg, 5
- Danielski, L., Mihielin, E.M.Z., Ferreira, S.R.S. (2007b), “Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO₂: Experimental solubility and empirical data correlation”, *Journal of Food Engineering*, **78**, 1054-1059
- Del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L. Daghero, J., Flores, A. (2004), “Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics”, *J. of supercritical Fluids*, **31**, 159-174
- Demir, L., Mutlu, Ö. (2004), “Boyahanede kumaş rengine etki eden faktörlerin istatistiksel deney tasarımı yöntemi ile belirlenmesi”, YA/EM'2004 - Yöneylem Araştırması/Endüstri Mühendisliği - XXIV Ulusal Kongresi, Gaziantep – Adana.
- Demirci, M., Esendal, E., Geçgel, Ü., Taşan, M. (2003), “Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Yağının Yağ Asiti Kompozisyonu ve Besin Değeri”, *Türkiye I. Yağlı Tohumlar, Bitkisel Yağlar ve Teknolojileri Sempozyumu*, İstanbul
- Doane-Weideman, T., Liescheski, P.B. (2004), “Analytical Supercritical Fluid Extraction for Food Applications”, Chapter 5, kitabın adı “Oil Extraction and Analysis, Critical Issues and Comparative Studies” editörü Luthria, D.L., AOCS Pres, Illinois.
- Döker, O., Salgın, U., Şanal, İ., Mehmetoğlu, Ü., Çalıklı, A. (2004), “Modeling of extraction of β -carotene from apricot bagasse using supercritical CO₂ in packed bed extractor”, *J. of Supercritical Fluids*, **28**, 11-19.

- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R. (1989), *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 164-165.
- Erdoğan, F. (2007), “Yükseltilmiş D-Optimal Dizayn Yöntemi Kullanılarak Mühendislik Dizaynlarında Etkinliğin Geliştirilmesi: ‘Sentetik Jet’ Dizayn Optimizasyon Çalışması”, *Havacılık ve Uzak Teknolojileri Dergisi*, Cilt 3, 1, 51-61.
- Felder, R.M., Rousseau, R.W. (2000), *Elementary principles of chemical processes*, 5. Baskı, John&Wiley and sons., 214
- Gamse, T. (2002), “Liquid - Liquid Extraction and Solid - Liquid Extraction”, Institute of Thermal Process and Environmental Engineering, Graz University of Technology.
- Geçgel, Ü., Demirci, M., Esendal, E., Taşan, M. (2003), “Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Yağının Kalitesi ve Gıda Değeri”, *1.Ulusal Gıda ve Beslenme Kongresi*, İstanbul.
- Gerilakan, A. (2005), “Flekso ve Gravür Baskıda Kullanılan Likit Mürekkeplerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Gerilimini Etkileyen Faktörler”, IV. Ambalaj Kongresi
- Ghaderi, R. (2000), “A supercritical fluids extraction process for the production of drug loaded biodegradable microparticles”, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Pharmacy*, Acta Universitatis Upsaliensis, 234-246.
- Ghoreishi, S.M., Sharifi, S., (2001). “Modeling of supercritical extraction of mannitol from plane tree leaf”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **24**, 1037-1048
- Gümüşkesen, A.S. (1999), *Bitkisel yağ teknolojisi*, Asya tıp Yayıncılık, İzmir.
- Handley, A.J. (1999), *Extraction Methods in Organic Analysis*, Chapter 5, Sheffield Press, England, 118-123
- Heldman, D.R. (2003), *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, CRC Press, 895

- Helrich, K. (1990), "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", Ass.of off. Analy. Chem. Inc., 15. Baskı, Virginia, A.B.D., 951- 957 .
- Higashi, H., Iwai, Y., Arai, Y., (2001) "Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide", Chemical Engineering Science, **56**, 10, 3027-3044
- Hiçsönmez, Ü., Eral, M. (2003), "Nükleer Teknolojide Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonunun Yeri ve Uygulamaları", VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Kayseri.
- Incropera, F.P., DeWitt, D.P. (2001), *Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri*, 4. baskı, çevirenler: Derbentli, T., Genceli, O., Güngör, A., Literatür Yayıncılık
- Karaca, E., Aytaç, S. (2007), "Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler", *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, **22**,123–131.
- Karakoç, Ö (2006), *Deneylerin Faktöriyel Tasarımı*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98, İstanbul
- King, J.W. (2002), "Supercritical Fluid Technology for Lipid Extraction, Fraction and Reaction", *Lipid Biotechnology*, Marcel Dekker, New York, A.B.D., 663-680.
- Kingsly, A.R.P., Singh, D.B., Manikantan, M.R., Jain, R.K. (2006), Moisture dependent physical properties of dried pomegranate seeds (*Anardana*), *Journal of Food Engineering*, **75**, 492-496
- Kirk-Othmer (1980), "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology", Cilt 9, 3rd Edition, 1980, Wiley-Interscience, New York, A.B.D
- Kirk-Othmer (1987), "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology", Cilt 1, Wiley-Interscience, New York, A.B.D.
- Kotnik, P., Škerget, M., Knez, Ž. (2006), "Kinetics of supercritical carbon dioxide extraction of borage and evening primrose seed oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 569–576.
- Kudrna, V., Jahoda, M., Siyakatshana, N., Čermáková, J., Machoň, V. (2004), General solution of the dispersion model for a one-dimensional stirred flow system using Danckwerts' boundary conditions, Chemical Engineering Science, **59**, 3013-3020

- Laitinen, A. (1999), *Supercritical fluid extraction of organic compounds from solids and aqueous solutions*, VTT publications 403, Espoo: Technical research centre of Finland, Finlandiya, 58.
- Lucien, F.P., Foster, N.R. (2000), "Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review", *Journal of Supercritical Fluids*, **17**, 111–134.
- Luque de Castro, M.D., Jimenez-Carmona, M.M. (2000), "Where is supercritical fluid extraction going?", *Trends in analytical chemistry*, Cilt 9.
- Machmudah, S., Sulaswatty, A., Sasaki, M., Goto, M., Hirose, T., (2006). Supercritical CO₂ extraction of nutmeg oil: Experiments and modeling, *J. of Supercritical Fluids*, **39**, 30–39
- Margono, S. (2003), Supercritical fluid extraction with pressure variations: modelling and simulation, Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia
- Martin, A.A., Aydın, S.K. (1996), "*Supercritical Fluids Extraction and Pollution Prevention*", ACS Symposium Series 670 American Chemical Society, Chapter 5.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P. (2001), Unit operations of chemical engineering, 6. baskı, 946
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P. (2005), Unit operations of chemical engineering, 7. baskı, 538
- McHugh, M., Krukonis, V.J. (1984), "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, İkinci Baskı, A.B.D., 14.
- Menaker, A., Kravets, M., Koel, M., Orav, A. (2004), "Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs", *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 629-63.
- Mitra, S. (2003), *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, A.B.D., 148-245.
- Mongkholkhajornsilp, D., Douglas, S., Douglas, P.L., Elkamel, A., et al. (2005), Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds-a modelling study, *Journal of food engineering*, **71**, 331-340
- Montgomery, D.C. (2001), Design and analysis of experiments, fifth edition, John Wiley & Sons., 70-644

- Mukhopadhyay, M. (2000), "Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide", CRC Press,
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. (2001), *Bitkisel yağ teknolojisi*, 3. Baskı, Mühendislik fakültesi matbaası, Denizli, 305-306
- Modeling of Supercritical Fluid Extraction of Fatty Acids from Trout Powder: Correlation of Mass Transfer Parameters", *Chemical Product and Process Modeling*, **2**.
- Noon, S. M. (2007), "Mass Transfer Of Near Critical Carbon Dioxide In Poly (Methyl Methacrylate)", The Ohio State University, 35.
- Norulaini, N.A.N., Md Zaidul, I.S., Anuar, O., Omar, A.K.M. (2004), "Supercritical enhancement for separation of lauric acid and oleic acid in palm kernel oil (PKO)", *Separation and Purification Technology*, **35**, 55-60.
- Oakes, R.S., Clifford, A.A., Rayner, C.M. (2001), "The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 917–941.
- O'Brien, R.D. (2004), *Fats and oils formulating and processing for applications*, CRC Pres, 2. Baskı, 28–31.
- Oğuz, F.K., Oğuz, M.N. (2006), "Aspir ve Hayvan Beslemede Kullanımı", *Yem Magazin*, **45**, 29-33.
- Özel, A., Demirbilek, T., Çopur, O., Gür, A. (2004), "Harran ovası kuru koşullarında farklı ekim zamanları ve sıra üzeri mesafelerinin aspir (*Carthamus tinctorius* L.)'in taç yaprak verimi ve bazı bitkisel özelliklerine etkisi", *HR. Ü.Z.F.Dergisi*, **8**, 1–7.
- Özkal, S.G., Salgın, U., Yener, M.E. (2005), "Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil", *Journal of Food Engineering*, **69**, 217-223.
- Özkal, S.M. (2004) "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Apricot Kernel", ODTÜ, Ankara, 162
- Pamuk, F. (1988), *Genel Kimya*, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Basın Yayın Okulu Matbaası, Ankara, 140–168.
- Perakis, C., Louli, V., Magoulas, K., (2005). Supercritical fluid extraction of black pepper oil, *Journal of Food Engineering*, **71**, 386–393

- Poling, B.E., Prausnitz, M., O'Connell, J.P. (2004), *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 5. baskı, p.11.22
- Pourmortazavi, S.M., Hajimirsadeghi, S.S. (2007), "Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis", *Journal of Chromatography A*, **1163**, 2-24.
- Reverchon, E., Marco, I.D. (2006), "Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *Journal of Supercritical Fluids*", **38**, 146–166.
- Roy, B.C., Goto, M., Hirose, T. (1996), Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimentals and modeling, *Ind. Eng. Chem. Res*, **35**, 607-612.
- Ruetsch, L., Daghero, J., Mattea, M. (2003), "Supercritical Fluid Extraction of Solid Matrices. Model Formulation and Experiments", *Latin American Applied Research*, **33**, 103-107.
- Salgın, S., Salgın, U. (2006), "Supercritical fluid extraction of walnut kernel oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 577–582.
- Savaşkan, M., Taptık, Y., Ürgen, M. (2004), "Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu", *İtÜ dergisi/d*, **3**, 117-128.
- Schlieper, L. (1995), "Measurement and Modelling of Mass Transfer Rates of Extraction of Useful Components From Selected Herbs and Algae Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent", *Almanya*, 131.
- Schweitzer, P.A. (1997), *Handbook of Separation Techniques*, McGraw Hill, 3. Baskı.
- Seader, J.D., Henley, E.J. (1998), *Separation Process Principles*, John Wiley&Sons Inc., USA
- Shi, J., Mazza, G., Le Maguer, M. (2002), *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects*, CRC Press, **2**, 339.
- Sihvonen, M., Järvenpää, E., Hietaniemi, V., Huopalahti, R. (1999), "Advances in supercritical carbon dioxide technologies", *Trends in Food Science & Technology*, **10**, 217-222.

- Silva, C.M., Filho, C.A., Quadri, M.B., Macedo, E. (2004), “Binary diffusion coefficients of α -pinene and β -pinene in supercritical carbon dioxide”, *J. of Supercritical Fluids*, **32**, 167-175
- Smith, J.R. (1996), *Safflower*, AOCS Press, Chapter1, A.B.D., 1-2.
- Solórzano, G.I.B. (2004), “Supercritical Fluid Technology: Computational and Experimental Equilibrium Studies and Design of Supercritical Extraction Processes”, Graduate Program of Chemical and Biomolecular Engineering, Indiana, 17.
- Sonsuzer, S., Sahin, S., Yilmaz, L. (2004), “Optimization of supercritical CO₂ extraction of *Thymbra spicata* oil”, *The Journal of Supercritical Fluids*, **30**, 189-199.
- Sun, Y.P. (2002), *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses, Properties, and Applications*, New York, USA.
- Škerget, M., Knez, Ž. (2001), “Modelling high pressure extraction processes”, *Computers and Chemical Engineering*, **25**, 879–886.
- Şahin, S., Sumnu, S.G. (2005), *Physical Properties of Foods*, Chapter1 Size, Shape, Volume, and Related Physical Attributes, Springer Science, Page 16–17, A.B.D.
- Şanal, İ.S. (2004), “Süperkritik CO₂ ile kayısı posasından β -karoten ekstraksiyonu”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şanyılmaz, M., (2006). Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
- Şensoy, N.D. (2007), “Adaçayı (*Salvia Officinalis*) yapraklarından süperkritik karbon dioksit ekstraksiyonu ile doğal antioksidan eldesi ve tayini”, Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35
- Şentürk, S. (2006), *Deney Planlamasında Bulanık Mantık Yaklaşımı*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 49
- Taylor, K., Smith, A.G., Ross, S., Smith, M.W. (2000), “CFD Modelling Of Pressure Drop And Flow Distribution In Packed Bed Filters”, *Eighth International PHOENICS User Conference, Luxembourg*

- Tomasko, D.L., Guo, Z. (2006), "Supercritical Fluids" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons.
- Taylor, L.T. (1996), *Supercritical Fluid Extraction*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Tekin, N., Cebe, M. (2004), "Benzoik Asitin Farklı Çözücü Ortamlarında Kırılma İndisi ve Yüzey Gerilimi Özelliklerinin Karşılaştırılması", *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **2**.
- Tezel, A. Hortaçsu, A., Hortaçsu, Ö. (2000), Multi-component models for seed and essential oil extractions, *Journal of Supercritical Fluids*, **19**, 3–17
- The United States Pharmacopoeia (U.S.P. XXII), (1990), Mark Printing Co., Easton, A.B.D.
- Topal, M., Yıldız, N., Bilgin, Ö.C. (2004), *Farklı Dağılış Gösteren Verilerde Parametrik ve Nonparametrik Regresyon Metotlarının İncelenmesi*, 4. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi, 555-559
- Treybal, R.E. (1981), *Mass-Transfer Operations*, 3. Baskı, International Student Edition, Japonya.
- TÜBİTAK, (2007), Türkiye taksonomik tür veritabanı, <http://biow.tubitak.gov.tr/present/taxonForm1.jsp?taxon=11489>, ISSN-1305-4236
- Türk Standartları, "Baharat-Rutubet Miktarı Tayini", 1. Baskı, 1987/TS 2134, 1–3.
- Türk Standartları, "Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metotları", 1975, 2. Baskı, TS 894, 9.
- Uquiche, E., Del vale, J., Ortiz, J. (2004), "Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin", *Journal of food engineerig*, **65**, 55-66
- Uslu, N., Akın, A., Halitligil, M.B. (1998), "Cultivar, Weed and Row Spacing Effects on Some Agronomic Characters of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) in Spring Planting", *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, **22**, 533-536.
- Vural, N. (1992), *Besin Analizleri*, Ankara Üniversitesi, **69**, 76.

- Wang, L., Weller, C.L. (2006), “Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants”, *Trends in Food Science & Technology*, **17**, 300–312.
- Williams, S. (2002), *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, AOAC Publications, Arlington, A.B.D.,
- Williams, S. (1984), *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, AOAC Publications, Arlington, A.B.D., 513-514.
- Yin, J.Z., Wang, A.Q., Wei, W. ve ark. (2005), “Analysis of the operation conditions for supercritical fluid extraction of seed oil”, *Separation and Purification Technology*, **43**, 163–167.
- Zhiyi, L., Xuwu, Liu, Shuhua, C., Xiaodong, Z., et al (2006), An experimental and simulating study of supercritical CO₂ extraction for pepper oil, *Chemical Engineering and Processi*

EKLER

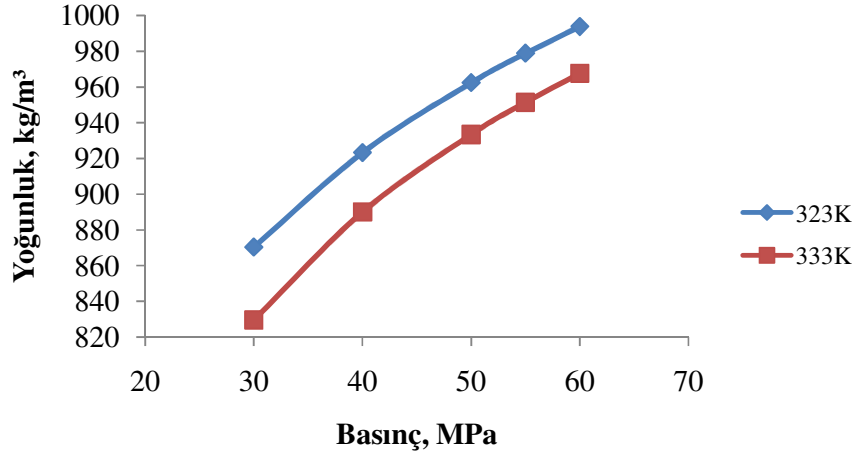
EK 1 SK-CO₂'in basınç ve sıcaklığa karşı yoğunluğu

Bütün veriler NIST (National Institute of Standards and Technology) veri bankasından alınmıştır (Anonim b).

EK 1 Çizelge 1. SK-CO₂'in yoğunluğu

Sıcaklık, K	Yoğunluk, kg/m ³				
	30, MPa	40, MPa	50, MPa	55, MPa	60, MPa
323	870,43	923,32	962,45	978,91	993,87
333	829,71	890,14	933,50	951,48	967,71

Sıcaklık ve basınca bağlı olarak SK-CO₂'in yoğunluğundaki değişim Çizelge 1'de verilmektedir.



EK 1 Şekil 1. Süperkritik CO₂'in değişik sıcaklıklarda basınca (MPa) karşı yoğunluğunun (kg/m³) değişimi

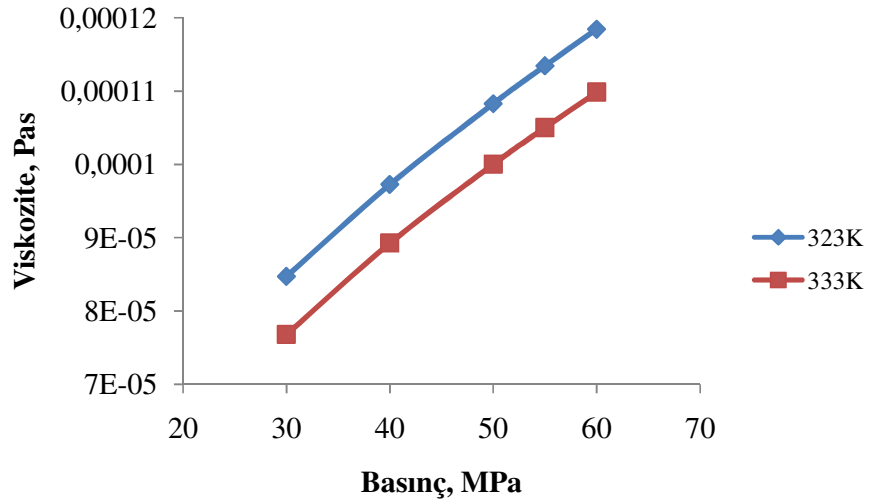
Şekil 1'de de görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta süperkritik CO₂'in yoğunluğu basınçla artarken sabit basınçta sıcaklığın artması ile azalır.

EK 2 SK-CO₂'in basınç ve sıcaklığa karşı viskozitesi

Sıcaklık ve basınca bağlı olarak SK-CO₂'in viskozitesindeki değişim Çizelge 1'de verilmektedir.

EK 2 Çizelge 1. SK-CO₂'in viskozitesi

Sıcaklık, K	Viskozite, 10 ⁻⁴ Pas				
	30, MPa	40, MPa	50, MPa	55, MPa	60, MPa
323	0,84753	0,97278	1,0828	1,1344	1,1843
333	0,76823	0,89276	1,0002	1,0503	1,0985



EK 2 Şekil 1. Süperkritik CO₂'in değişik sıcaklıklarda basınca (MPa) karşı viskozitesinin (Pas) değişimi

Şekil 1'de de görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta süperkritik CO₂'in viskozitesi basınçla artarken sabit basınçta sıcaklığın artması ile azalır.