

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**BİTKİSEL TABAKLAMA İŞLEMİNDE
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİNİN
KULLANIMI ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

Ersin ÖNEM

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gürbüz GÜLÜMSER
İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Özlem Yeşil ÇELİKTAŞ**

Deri Mühendisliği Ana Bilimdalı

Bilim Dalı Kodu: 501.11.01

Sunuş Tarihi: 27.02.2015

Bornova-İZMİR

2015

Ersin ÖNEM tarafından DOKTORA TEZİ olarak sunulan “**Bitkisel Tabaklama İşleminde Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Kullanımı Üzerine Araştırmalar**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 27.02.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

İmza

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Gürbüz GÜLÜMSER

.....

Raportör Üye: Doç.Dr. Ahmet ASLAN

.....

Üye : Prof.Dr. Merih SARIİŞİK

.....

Üye : Doç.Dr. Ali Nail YAPICI

.....

Üye : Doç.Dr. Aysun AKŞİT

.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “**Bitkisel Tabaklama İşleminde Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Kullanımı Üzerine Araştırmalar**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

27/02/2015

Ersin ÖNEM

ÖZET**BİTKİSEL TABAKLAMA İŞLEMİNDE SÜPERKRİTİK AKIŞKAN
TEKNOLOJİSİNİN KULLANIMI ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

ÖNEM, Ersin

Doktora Tezi, Deri Mühendisliği Ana Bilimdalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gürbüz GÜLÜMSER

İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Özlem Yeşil ÇELİKTAŞ

Şubat 2015, 268 sayfa

Tez çalışmalarımızın ilk aşamasında; Yüzey Yanıt Metodolojisi (RSM) ve Box-Behnken Tasarımı (BBD) ile meşe palamudundan tanen üretimi için ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu ve optimum parametrelerde üretilen tanenin tabaklayıcı özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Denemelerde solvent/hammadde oranı (20-100 ml/g), süre (2-10 saat) ve solvent karışım oranı (metanol-su) (%0-100) parametrelerinin valeks taneninin ekstraksiyon verimi (%), tanen içeriği (%) ve toplam tanen miktarı (%) üzerine olan etkilerinin değerlendirilmesi planlanmıştır. Sonuçlar yanıt yüzeyi grafikleri ile 3 boyutlu olarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında üretilen valeks taneni tabaklama prosesinde de kullanılmış ve tabaklamanın doldurucu etkisi (%) ile derilerin büzülme sıcaklıkları (T_s) ticari bir valeks taneni ile kıyaslama yapılarak değerlendirilmiştir. Optimum ekstraksiyon parametreleri; solvent/hammadde oranı için 100 ml/g, proses süresi için 6 saat ve solvent karışım oranı için %62 metanol-%38 su olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda ekstrakte edilen valeks taneni ile tabaklanan derilerin doldurucu etkisi (%57.81) ve büzülme sıcaklığı (75.5 °C) değerleri, ticari valeksin sağladığı değerlere (%52.83, 73 °C) oranla daha üstün bulunmuştur. Bu durum proses optimizasyonunun önemli etkisini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar üretilen valeks taneninin tabaklayıcı özelliklerinin bitkisel tabaklama için kabul edilir seviyelerde olduğunu göstermektedir.

Çalışmalarımızın ikinci aşamasında; basınçlı sıvı ekstraksiyon (PFE) yöntemi ile meşe ağacının meyve kabuklarından valeks taneni üretimi için, ikili ve üçlü sistemlerin solvent değişkenleri olarak H_2O/CO_2 ve $H_2O/CH_3OH/CO_2$, solvent/hammadde (S/F) (20-100 w/w), süre (2-3 saat) ve basınç (10-200 bar) parametrelerinin etkileri 80 °C'de subkritik ve süperkritik CO_2 koşullarında araştırılmıştır. PFE ekstraksiyonlarından sonra elde edilen valeks tanenleri, fenolik içerikleri (PCs) (toplam PCs, tabaklayıcı olmayan PCs, tabaklayıcı PCs) açısından incelenmiştir. Sonuçlar Varyans analizi (ANOVA) ve Duncan testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş, valeks tanenin tabaklayıcı fenolik içerikleri arasındaki farklar optimizasyonda asıl hedef olarak dikkate alınmıştır. En iyi tabaklayıcı fenolik içerik verimi ($\%_{wt}34.73\pm0.02$) süperkritik CO_2 ile 3 saat, 100 bar ve S/F=100 (w/w) koşulları altında H_2O/CO_2 ikili solvent sistemi ile elde edilmiştir. PFE çalışmaları için aynı zamanda farklı solvent oranlarındaki $H_2O/CH_3OH/CO_2$ üçlü sisteminin faz dengeleri de farklı sıcaklık ve basınç altında yüksek basınç gözlem hücresinde görüntülenmiştir. Sistem subkritik ve süperkritik CO_2 altında 60-100 °C ve 60-250 bar koşullarında tüm H_2O ve CH_3OH oranlarında sıvı-sıvı-buhar (LLV) faz davranışı göstermiştir.

Tez çalışmalarının üçüncü aşaması; süperkritik CO_2 ortamında valeks taneni ile koyun derilerinin yüksek basınç tabaklama (HPT) çalışmalarını içermekte ve poröz deri yapısı içine bu ortamdaki difüzyon prosesinin incelenmesini amaçlamaktadır. 2 saatten 8 saate kadar farklı yüksek basınç bitkisel tabaklama süreleri için tabaklama maddesinin (VTA) % tüketimleri analiz edilmiştir. Aynı zamanda tabaklanmış kollagenin termal stabilitesi olarak büzülme sıcaklığı (T_s) ve basınçlı bitkisel tabaklama (PVT) uygulamalarının deriler üzerindeki doldurucu etkisi (%) kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Sonuçlar her tabaklama süresi için basınç altında gerçekleştirilen bitkisel tabaklama uygulamalarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve 8 saatlik HPT ile $\%83.77\pm0.77$ VTA tüketimi elde edildiğini göstermiştir. 8 saat PVT uygulaması ile derilerde başarılı bir termal dönüşüm ve $\%54.97\pm0.62$ oranında doldurucu etki elde edilmiştir. Tabaklanmış derilerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri de yapılmış ve yüksek basınç uygulamasının deri lifleri yapısı ve morfolojisi üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı ortaya konmuştur. Yüksek basınçta tabaklama

uygulamasının deriler üzerindeki doldurucu etkisi dijital mikroskop görüntüleri ile de ayrıca incelenmiştir. Yüksek basınç tabaklama çalışmalarından elde edilen sonuçlar süperkritik akışkan teknolojisinin deri sanayinde bitkisel tabaklama işleminde kullanımı açısından oldukça umut vaat edici olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Deri, bitkisel tabaklama, meşe palamudu, tanen, valeks, ellagik asit, optimizasyon, Box-Behnken tasarımı, basınçlı sıvı ekstraksiyonu, yüksek basınç teknolojisi, subkritik CO₂, süperkritik CO₂.

ABSTRACT**RESEARCHES ON UTILIZATION OF SUPERCRITICAL FLUID
TECHNOLOGY IN VEGETABLE TANNING PROCESS**

ONEM, Ersin

Ph.D. Thesis, Leather Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gurbuz GULUMSER

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ozlem Yesil CELIKTAS

February 2015, 268 pages

The aim of the first part of the thesis was to optimize the extraction parameters of tannins from the acorns by Response Surface Methodology (RSM) and Box-Behnken Design (BBD), and to examine the tanning properties of the tannins produced in optimum parameters. Experiments were planned to evaluate the effect of solvent/feed ratio (20-100 ml/g), time (2-10 h) and solvent mixture ratio (methanol-water) (0-100%) on extraction yield (%), tannin content (%) and total tannin amount (g) of the valonea tannin. The results were examined via 3D response surface plots. Valonea tannin obtained under optimum conditions was also applied to tanning process, and filling coefficient (%) of the tanning and shrinkage temperature (T_s) of the leathers were evaluated by comparing the commercial valonea. Optimum extraction parameters were elicited as 100 ml/g for solvent/feed ratio, 6 hours of process duration and solvent mixture ratio of 62% methanol-38% water. The filling coefficient of the leathers tanned with extracted valonea (57.81%) in optimum conditions and the shrinkage temperature (75.5 °C) was superior to the commercial valonea (52.83%, 73 °C). This shows the significant impact of process optimization. The obtained results prove that the tanning properties of the extracted valonea were satisfactory for the vegetable tanning.

In the second part of the study, the effect of the parameters of $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ as solvent variables of binary and ternary systems, solvent/feed (S/F) ratio (20 to 100 w/w), time (2 to 3 h) and pressure (10 bar to 200 bar) in subcritical and supercritical CO_2 at 80 °C were researched for the production of valonea tannin from the acorn cups of the oak tree by pressurized fluid extraction (PFE) method. Phenolic contents (PCs) (total PCs, non-tanning PCs, tanning PCs) (wt%) of the valonea tannins were examined after PFEs. The results were statistically evaluated by the analysis of variance (ANOVA) and Duncan test, and the differences between the tanning PCs of valonea tannin were focused as the main response for optimization. The best yield of tanning PC ($34.73 \pm 0.02 \text{ wt\%}$) was obtained by $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ binary solvent system under the conditions of S/F=100 (w/w) at 100 bar for 3 hours with supercritical CO_2 . Phase equilibria of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ ternary system with different solvent fractions and at different temperatures and pressures were also imaged in the high pressure view cell for the PFE studies. The system showed liquid-liquid-vapor (LLV) phase behavior for all ratios of H_2O and CH_3OH at 60 °C to 100 °C and 60 to 250 bar with subcritical and supercritical CO_2 .

Third part of the thesis includes the high pressure tanning (HPT) of sheepskins with valonea tannin in supercritical CO_2 and aims to examine the diffusion process through the porous skin matrix. % uptake of vegetable tanning agent (VTA) was analyzed for different high pressure vegetable tanning times (2 h to 8 h). Shrinkage temperature (T_s) as thermal stability of the tanned collagen and filling coefficient (%) of pressurized vegetable tanning (PVT) applications on the leathers were also comparatively analyzed. The results showed that vegetable tanning under pressure was successfully carried out for each tanning time and $83.77 \pm 0.77\%$ of VTA uptake was obtained for 8 h HPT. PVT experiments showed a satisfactory conversion of the skins to leather and $54.97 \pm 0.62\%$ filling coefficient was obtained by 8 h PVT. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the tanned skins has been performed which shows that fiber structure and morphology are not negatively affected by the use of high pressure. Digital microscope views also show the filling coefficient of high pressure tanning application on the skins. The results obtained from high pressure tanning studies

were found as highly promising in terms of the use of supercritical fluid technology in vegetable tanning process for leather industry.

Keywords: Leather, vegetable tanning, acorn, tannin, valonea, ellagic acid, optimization, Box-Behnken design, pressurized fluid extraction, high pressure technology, subcritical CO₂, supercritical CO₂.

TEŞEKKÜR

Başta değerli danışmanlarım Prof. Dr. Gürbüz GÜLÜMSER ve Doç. Dr. Özlem Yeşil ÇELİKTAŞ'a, tez izleme komitemde bulunarak değerli görüşleri ile beni yönlendiren Prof. Dr. Merih SARIŞIK ve Doç. Dr. Ahmet ASLAN'a, araştırmalarımızın yürütülmesinde gerekli alet ve ekipman desteğini sağlayan başta E.Ü. Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği, Biyomühendislik ve Gıda Mühendisliği Bölümleri, E.Ü. Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü ve Almanya Fraunhofer Enstitüsü UMSICHT "Leather and High Pressure Technologies" Bölümü'ne, Almanya'daki araştırmalarım boyunca sağladığı burs için Yüksek Öğretim Kurumu'na, tez projem için sağladığı maddi destekten ötürü Ege Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı'na, çalışmalarımın bazı etaplarında birlikte işbirliği yaptığımız Sn. Manfred RENNER, Anna Luisa OELBERMANN ve Şeref AKAY'a, ayrıca çalışmalarım süresince gösterdiği sabır ve verdiği büyük destek için eşim Sn. Demet ÖNEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vii
ABSTRACT	xi
TEŞEKKÜR	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxv
KISALTMA LİSTESİ.....	xxxv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. Bitki polifenoller hakkında genel bilgi.....	6
2.2. Tanenler hakkında genel bilgi	7
2.2.1. Bitkilerin tanen içeriği bakımından incelenmesi.....	10
2.2.2. Tanenlerin sınıflandırılması	13
2.2.3. Türkiye’de ve Dünya’da tanen üretimi	21
2.2.4. Tanenlerin çeşitli kullanım alanları.....	22
2.2.5. Meşe palamudu taneni (Valeks) hakkında genel bilgi	25
2.3. Bitkisel tabaklama hakkında genel bilgi	27
2.4. Süperkritik akışkanlar hakkında genel bilgi	29
2.4.1. Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları	34
2.4.2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve avantajları	37
2.4.3. Süperkritik koşullarda su.....	45
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	51
4. MATERYAL VE METOT.....	67
4.1. Materyal.....	67

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa

4.2. Metot	67
4.2.1. Meşe palamutlarının öğütme işlemi	67
4.2.2. Meşe palamutlarının rutubet tayini	68
4.2.3. Palamutlarda maksimum ekstrakte edilebilir madde (MEM) tayini... ..	68
4.2.4. Box-Behnken deneysel tasarımı	69
4.2.5. Meşe palamutlarının geleneksel yöntem ile ekstraksiyonu	73
4.2.6. Geleneksel solvent ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstrelerin tanen içeriklerinin tespiti	78
4.2.7. Geleneksel solvent ekstraksiyonu ile elde edilmiş valeks ekstraktının tabaklayıcı özelliklerinin araştırılması	80
4.2.8. SFE 100 sistemi ile süperkritik akışkan CO ₂ ekstraksiyonu	82
4.2.9. Karbondioksit-metanol ve su sistemleri ile gerçekleştirilen yüksek basınç prosesleri	85
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	100
5.1. Geleneksel solvent ekstraksiyonu sonucunda elde edilen bulgular ve tartışma	100
5.2. Solvent ekstraksiyonu için optimum BBD parametrelerinde üretilen valeks taneninin tabaklayıcı özelliklerine ait bulgular ve tartışma	115
5.3. SFE 100 sistemi ile gerçekleştirilen üretim parametrelerine ait bulgular ve tartışma	117
5.4. Farklı sıcaklık, basınç ve karışımlarda karbondioksit-su-metanol üçlü sisteminin oluşturduğu fazlara ait bulgular ve tartışma.....	121
5.5. Laboratuvar ölçekli (63 mL) hücrede gerçekleştirilen ekstraksiyon uygulamalarına ait bulgular ve tartışma	124
5.6. Orta ölçekli (1.5 L) proses kapasiteli otoklav içinde gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerine ait bulgular ve tartışma	126

İÇİNDEKİLER (Devam)**Sayfa**

5.7. Yüksek basınç teknolojisi kullanılarak yürütülen tabaklama uygulamalarına ait bulgular ve tartışma	205
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	234
KAYNAKLAR DİZİNİ	238
ÖZGEÇMİŞ.....	268

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrolize tanen yapı taşları.....	13
2.2. Pentagallolglukopiranoz (A, gallotanen) ve trigallol-HHDP-glukopiranoz (B, ellagitanen) yapıları.....	15
2.3. Tannik asit'in yapısı	16
2.4. Kondanse tanen yapı taşları.....	17
2.5. Kondanse tanenlerin kimyasal yapısı	18
2.6. Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavanoid formülleri.....	19
2.7. Palamut meşesi ağacı ve meyvelerinin kadeh ve tırnak kısımları.....	26
2.8. Valeks taneninin kimyasal yapısı	26
2.9. Farklı tabaklama maddeleri ile kollagenin bağlanma mekanizması	27
2.10. Saf bir maddenin faz diyagramı	30
2.11. Saf bir maddenin özgül hacim-sıcaklık (V-T) diyagramı	31
2.12. Karbondioksit'in basınç, sıcaklık ve yoğunluk diyagramı	32
2.13. Süperkritik faza geçerken bir akışkanın görünümü.....	34
2.14. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon şeması ve saf CO ₂ için P-T hal diyagramı.....	39
2.15. Ekstrakte edilebilir madde miktarındaki değişim.....	40
2.16. Katı dokulardan istenilen ürünün scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde karşılaşılan kütle aktarım mekanizması	41
2.17. CO ₂ 'nin indirgenmiş yoğunluk değerinin değişimi ve çözme gücü.....	44
2.18. Saf suyun faz diyagramı	45
2.19. 250 bar basınçtaki suyun özellikleri	47
2.20. Suyun kritik nokta üstündeki koşullarda dielektrik sabiti değerleri.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.21. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde dielektrik sabiti	49
3.1. Banyodaki krom içeriklerinin kıyaslanması.....	58
3.2. Banyodaki yüzdece krom tüketimi.....	59
3.3. Laboratuvar (sol), 20 L pilot (orta) ve 1700 L sanayi ölçekli (sağ) yüksek basınç cihazları.....	59
3.4. Yüksek basınçlarda büzülme sıcaklıklarındaki değişim	60
3.5. Düşük basınçlarda büzülme sıcaklıklarındaki değişim	60
3.6. Farklı basınç uygulamalarındaki büzülme sıcaklıkları.....	61
3.7. Geleneksel (a) ve süperkritik ortamdaki (b) krom tabaklama prosesleri sonrasında ortaya çıkan atık su yükleri	62
3.8. Yüksek basınç prosesi ile üretilen deriler	64
4.1. Yem öğütme makinası ve Bühler-Miag değirmeni	68
4.2. BBD için küp noktaları (a) ve 3 değişkenli 2^2 faktöriyel tasarım (b)	71
4.3. Geleneksel solvent ekstraksiyonu düzeneği	75
4.4. Ekstraksiyon çözeltilerinin süzme işlemi	76
4.5. Döner buharlaştırıcı ve liyofilizatör cihazları	77
4.6. Vakumlu süzme aparatı.....	79
4.7. Procter çan filtresi düzeneği.....	79
4.8. SFE 100 yüksek basınç cihazı ve bilgisayar kontrol sistemi	83
4.9. SFE 100 sisteminin şematik gösterimi	83
4.10. 63 mL işlem kapasitesine sahip yüksek basınç hücresi.....	86
4.11. Yüksek basınç hücresi içinde bulunan karıştırıcı sistemi.....	86
4.12. Yüksek basınç hücresinin şematize edilmiş kısımları.....	87
4.13. Yüksek basınç uygulamaları için 1.5 L proses kapasiteli otoklav	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. Yüksek basınç otoklavının şematize edilmiş hali.....	89
4.15. Bilgisayar programı yardımı ile basınç kontrol sistemi	91
4.16. Tanen analizi için alınan örnekler	93
4.17. Tabaklama prosesleri sonrasında toplanan flöttlere	97
4.18. Büzülme sıcaklığı test aparatı.....	98
5.1. Soldan sağa doğru 1., 2. ve 3. günün sonunda elde edilen ekstraksiyon çözeltileri	100
5.2. 6 saat (a), 8 saat (b) ve 10 saat (c) ekstraksiyon süreleri üzerine S/F (A) ve solvent karışımı (C) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği.....	106
5.3. 0 (a), 50 (b) ve 100 (c) solvent karışım oranları üzerine S/F (A) ve zaman (B) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği.....	107
5.4. S/F=20 (a), S/F=60 (b) ve S/F=100 (c) oranları üzerine solvent karışımı (C) ve zaman (B) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği.....	108
5.5. 2,4 ve 6 saatlik ekstraksiyon sürelerinin ekstraksiyon verimi ve tanen içeriği üzerine etkisi	111
5.6. 2, 4 ve 6 saatlik ekstraksiyon sürelerinin toplam tanen miktarı üzerine etkisi.....	111
5.7. Meşe palamudunun optimum koşullardaki içerikleri	114
5.8. Karbondioksit'in tek faz (a) ve çift faz (b) halleri.....	121
5.9. 60 °C ve %50-50 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler	122
5.10. 100 °C ve %50-50 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler	122
5.11. 60 °C ve %90-10 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler	123
5.12. 100 °C ve %90-10 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler	123

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.13. Hücre içine entegre olabilen ekstraksiyon yuvası	125
5.14. Farklı oranlarda metanol-su karışımına ait kaynama noktaları	131
5.15. Farklı oranlarda metanol-su karışımına ait parlama noktaları	132
5.16. Basınçlı su ekstraksiyonuna ait fenolik içeriklerdeki değişimler	203
5.17. Yüksek basınç teknolojisi ile üretilen valeks ekstraktı	204
5.18. Tabaklama sürelerine bağlı olarak flöttlelerdeki tanen konsantrasyonu	225
5.19. Pikle deri (a), geleneksel tabaklanmış (b) ve basınç altında tabaklanmış (c) deri örneklerinin SEM altında kesit görüntüleri	228
5.20. Pikle (a), geleneksel tabaklanmış (b) ve basınç altında tabaklanmış (c) deri örneklerinin dijital mikroskop altındaki görüntüleri	229
5.21. Geleneksel ve süperkritik CO ₂ ortamındaki banyo tüketimleri	230
5.22. Pilot ölçekli (20 L) yüksek basınç tabaklama otoklavı	231
5.23. Sanayi ölçekli (1700 L) yüksek basınç tabaklama otoklavı	231

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı bitkisel tanenlerin bitkilerde bulundukları yerler	12
2.2. Bazı hidrolize ve kondanse tanenler	21
2.3. Akışkanların fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.....	33
2.4. Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları	36
2.5. Çeşitli süperkritik çözücülerin kritik özellikleri.....	42
2.6. Standart ve süperkritik koşullardaki suyun özellikleri	46
4.1. 3 değişkenli BBD sistemi için kodlanmış faktör seviyeleri	71
4.2. Box-Behnken tasarımı için geleneksel ekstraksiyon faktörlerinin seviye değerleri.....	72
4.3. Box-Behnken tasarımı için süperkritik CO ₂ ekstraksiyonu faktörlerinin seviye değerleri.....	73
4.4. Palamutların kadeh ve tırnak kısımlarının ağırlıkları	74
4.5. Solvent ekstraksiyonları için Box-Behnken deneme deseni	76
4.6. Derilerin işlentisi için kullanılan tabaklama reçetesi	81
4.7. ScCO ₂ ekstraksiyonları için Box-Behnken deneme deseni.....	84
4.8. Ekstraksiyon işlemleri için sabit ve değişken parametreler	90
4.9. Ekstraksiyon işlemleri için başlangıç deneme deseni	90
4.10. 200 ve 100 bar'lık prosesler için zaman-basınç ilişkisi	92
4.11. Depikle reçetesi	95
5.1. Meşe palamudunun solvent ekstraksiyonu parametreleri ve elde edilen sonuçlar.....	102
5.2. Uygun polinomial model için varyans analizleri	105

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.3. Optimum parametrelerde 2, 4 ve 6 saatlik süreler sonunda elde edilen sonuçlar.....	110
5.4. Meşe palamudunun optimum ekstraksiyon parametrelerine ilişkin içerikleri	113
5.5. Tanenlerin tabaklayıcı özellikleri.....	116
5.6. SFE parametrelerine ilişkin sonuçlar	117
5.7. Optimum parametrelere ilişkin sonuçlar	119
5.8. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 100 °C'lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi	126
5.9. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 90 °C'lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi	127
5.10. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 95 °C'lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi	129
5.11. 1 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	133
5.12. 2 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	134
5.13. 3 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	135
5.14. 4 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	136
5.15. S1.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	137
5.16. S1.1 örneği için fenolik içerikler.....	138
5.17. S1.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	138

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.18. S1.2 örneği için fenolik içerikler	139
5.19. S1.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	140
5.20. S1.3 örneği için fenolik içerikler	141
5.21. S1 örneğine ait tüm fenolik içerikler	141
5.22. S2.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	142
5.23. S2.1 örneği için fenolik içerikler	143
5.24. S2.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	143
5.25. S2.2 örneği için fenolik içerikler	144
5.26. S2.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	145
5.27. S2.3 örneği için fenolik içerikler	146
5.28. S2 örneğine ait tüm fenolik içerikler	147
5.29. S3.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	149
5.30. S3.1 örneği için fenolik içerikler	149
5.31. S3.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	149
5.32. S3.2 örneği için fenolik içerikler	150
5.33. S3.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	151
5.34. S3.3 örneği için fenolik içerikler	152
5.35. S3 örneğine ait tüm fenolik içerikler	152

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.36. S4.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	153
5.37. S4.1 örneği için fenolik içerikler	154
5.38. S4.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	154
5.39. S4.2 örneği için fenolik içerikler	155
5.40. S4.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	156
5.41. S4.3 örneği için fenolik içerikler	157
5.42. S4 örneğine ait tüm fenolik içerikler	157
5.43. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S1-4)	158
5.44. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S1-4).....	158
5.45. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S1-4).....	159
5.46. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S1-4).....	159
5.47. Valeks taneninin basınçlı sıvı ekstraksiyonuna ait fenolik içerikleri (P1-4).....	160
5.48. S5.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	162
5.49. S5.1 örneği için fenolik içerikler	163
5.50. S5.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	163
5.51. S5.2 örneği için fenolik içerikler	164

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.52. S5.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	165
5.53. S5.3 örneği için fenolik içerikler	166
5.54. S5 örneğine ait tüm fenolik içerikler	166
5.55. S6.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	167
5.56. S6.1 örneği için fenolik içerikler	168
5.57. S6.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	168
5.58. S6.2 örneği için fenolik içerikler	169
5.59. S6.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	170
5.60. S6.3 örneği için fenolik içerikler	171
5.61. S6 örneğine ait tüm fenolik içerikler	171
5.62. S7.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	172
5.63. S7.1 örneği için fenolik içerikler	173
5.64. S7.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	173
5.65. S7.2 örneği için fenolik içerikler	174
5.66. S7.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	175
5.67. S7.3 örneği için fenolik içerikler	176
5.68. S7 örneğine ait tüm fenolik içerikler	176
5.69. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S5-7)	177

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.70. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S5-7).....	177
5.71. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S5-7).....	177
5.72. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S1-2, 5-7).....	178
5.73. Valeks taneninin basınçlı su ekstraksiyonuna (BSE) ait fenolik içerikleri	179
5.74. S8.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	182
5.75. S8.1 örneği için fenolik içerikler	183
5.76. S8.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	183
5.77. S8.2 örneği için fenolik içerikler	184
5.78. S8.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	185
5.79. S8.3 örneği için fenolik içerikler	186
5.80. S8 örneğine ait tüm fenolik içerikler	186
5.81. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S8)	187
5.82. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S8)	187
5.83. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S8)	187
5.84. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S5 ve S8)	188
5.85. 2 ve 3 saatlik ekstraksiyon sonunda valeks taneninin fenolik içerikleri	189

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.86. S9.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	190
5.87. S9.1 örneği için fenolik içerikler	191
5.88. S9.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	191
5.89. S9.2 örneği için fenolik içerikler	192
5.90. S9.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	193
5.91. S9.3 örneği için fenolik içerikler	194
5.92. S9 örneğine ait tüm fenolik içerikler	194
5.93. S10.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	195
5.94. S10.1 örneği için fenolik içerikler	196
5.95. S10.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	196
5.96. S10.2 örneği için fenolik içerikler	197
5.97. S10.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri.....	198
5.98. S10.3 örneği için fenolik içerikler	199
5.99. S10 örneğine ait tüm fenolik içerikler	199
5.100. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10)	200
5.101. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10)	200
5.102. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10) ..	200

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.103. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S5, S9 ve S10)	201
5.104. Valeks taneninin farklı S/F oranlarındaki basınçlı su ekstraksiyonuna ilişkin fenolik içerikleri	202
5.105. P1.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	206
5.106. P1.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	207
5.107. P1.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	207
5.108. P1.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	208
5.109. P1.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	209
5.110. P1.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	210
5.111. P1 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler.....	210
5.112. P2.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	211
5.113. P2.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	212
5.114. P2.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	212
5.115. P2.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	213
5.116. P2.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	214
5.117. P2.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	215
5.118. P2 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler.....	215
5.119. P3.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	216
5.120. P3.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	217
5.121. P3.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	217
5.122. P3.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	218
5.123. P3.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları	218
5.124. P3.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	219

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.125. P3 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler.....	220
5.126. P4.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları.....	220
5.127. P4.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	221
5.128. P4.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları.....	222
5.129. P4.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	223
5.130. P4.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları.....	223
5.131. P4.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler	224
5.132. P4 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler.....	225
5.133. Farklı basınçlı tabaklama sürelerinin tabaklayıcı özellikler üzerine etkisi.....	226

KISALTMA LİSTESİ

MEM	Maksimum ekstrakte edilebilir madde
S/F	Solvent/Hammadde (Solvent/Feed)
Da	Dalton
SCF	Süperkritik akışkan (Supercritical fluid)
T_c/T_k	Kritik sıcaklık
P_c/P_k	Kritik basınç
V_c/V_k	Kritik molar hacim
scCO ₂	Süperkritik CO ₂
SCW/scH ₂ O	Süperkritik su
SFE	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (Supercritical fluid extraction)
RSM	Yüzey yanıt metodolojisi (Response surface methodology)
BBD	Box-Behnken tasarımı (Box-Behnken design)
T_s	Büzülme sıcaklığı (Shrinkage temperature)
n	Tekerrür sayısı
X	Ortalama
SEM	Standart hata (Standard error of mean)
SD	Standart sapma (Standard deviation)
AB	Atmosferik basınç
BSE	Basınçlı su ekstraksiyonu
FM	Fenolik madde
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy)

1. GİRİŞ

Deri; sağlam ve esnek karakteri ile doğal bir güzelliğe ve dokuya sahip, eşi benzeri olmayan bir materyal olup üretimi oldukça zahmetlidir ve diğer sektörlerle nazaran daha fazla emek gerektirmektedir. Sahip olduğu bu özel durum, deri ürünleri fiyatlarının yüksek olmasına ve bu ürünlerin satın alınabilme gücünün düşmesine neden olmuştur. Buna bağlı olarak, son yıllarda deriye alternatif olarak gösterilen suni deri üretimi geliştirilmiştir. İlk etapta fiyatlarının deriye nazaran düşük oluşundan dolayı bu ürünlere yöneliş olmuştur. Ancak zaman içerisinde kullanım özelliklerinin fizyoloji ve hijyen açısından yeterli konforu sağlayamayıp insan sağlığına olumsuz etki yaptıkları, bunun yanı sıra mukavemet özelliklerinin de düşük performans değerleri göstererek tüketici beklentisini karşılayamadıkları gözlemlenmiş ve derinin yerine başka hiçbir materyalin ikame edemeyeceği görüşü sağlamlaşmıştır.

Yıllar boyunca insanoğlu deri için birçok kullanım alanı keşfetmiştir. Bu konuda Gibbs (1981), *tarihte ilk kullanılan giysi ve ayakkabı ihtiyacının deri tarafından karşılanmış olduğunu, zaman içerisinde deriyi tabaklama yollarının öğrenildikçe derinin su kapları, tekneler, üzerine yazı yazılan parşömen kâğıdı, zırh, savaşlarda kullanılan iki tekerlekli arabalar ve döşemecilik gibi pek çok amaç için kullanılır hale geldiğini ve ayrıca silahlı kuvvetlerin malzemeleri için de derinin çok önemli bir rol oynadığını belirtmiştir.* Günümüzde de bu materyal için hâla yeni kullanım alanları araştırılmaktadır.

İlk insanlar kullandıkları deri eşyaların kısa sürede bozulup çürüyerek işe yaramaz bir hale geldiğini görmüş, bu nedenle çeşitli solüsyonlarla derileri muamele ederek deriyi bozunmaz, yumuşak ve esnek bir materyal haline getirmeyi başarmış ve tabaklama konusundaki ilk adımları atmışlardır. Önceleri tabaklama amacı ile derileri çeşitli meyve kabukları içeren suyun içerisine bastırma yoluna gidilmiş ve zamanla bazı odun, kabuk, kök, yaprak ve tohumların yüksek oranda tabaklayıcı etkiye sahip tanenler içerdikleri keşfedilmiştir (Kaner, 2004). Bitkisel tabaklama binlerce yıldır uygulanmakta olup, halen günümüzde sıkı, dolgun ve sağlam karakterli deri üretiminde sıkça tercih edilmektedir. Bitkisel tabaklanmış deriler genellikle ayakkabı taban ve astarı, mobilya

döşemeliği, el çantaları, bavul, kitap cildi, kemer ve kayış yapımında kullanılmaktadır.

Günümüzde ise deri ürünleri yaklaşık %90 oranında krom ile tabaklanmaktadır (Rao et al., 1997; Covington, 2009). *Sarı (1998), kromla tabaklama yönteminin 19. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başları arasındaki dönemde ilk kez Amerika’da uygulandığını, aslında F.L. Knapp’ın 1858 yılında “Tabaklamanın Bilimi ve Tabiatı” adlı eserinde üç değerlikli krom tuzlarının tabaklama etkisinden bahsettiğini, ancak keşfin gerçek öneminin devrin bilim adamları tarafından kabul edilmeyip, bu keşften sonra 1884 yılında A. Schultz tarafından ilk defa kromla tabaklama yönteminin kullanılarak patentinin alındığını ifade etmiştir.* Krom deri sanayinde sıklıkla kullanılan bir tabaklayıcı madde olmasına rağmen, gün geçtikçe krom ile ilgili birçok endişe dile getirilmiş ve bu konuda çeşitli yaptırımlar ve sınırlamalar uygulanmaya başlanmıştır (Pansera et al., 2004; Johansen et al., 2011; Sundar et al., 2013). Cr^{+6} deri üretimi sırasında direkt olarak kullanılmamaktadır. Ancak kullanım ömürleri boyunca, deri ürünlerinin ısı, ışık ve nem gibi çeşitli çevre koşullarına maruz kalarak zamanla yaşlanması ve yapısındaki bozulma, derideki Cr^{+3} ’ün yükseltgenerek Cr^{+6} ’ya dönüşmesine sebep olmaktadır. Sıcaklık ve UV ışınlarının etkisi sonucu deri ürünlerinde meydana gelen bozulma ile yağlama maddeleri, tabaklama maddeleri ve yardımcı maddeler deri yapısına ait moleküller ile yer değiştirmekte ve serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan bu radikaller sonucu Cr^{+3} Cr^{+6} ’ya yükseltgenmektedir (Puntener, 1996; Babu et al., 2005; Owlad et al., 2009; Wang et al., 2009; Colak and Dandar 2010; Yu et al., 2010). *Araştırmacılar +6 değerlikli kromun etkili bir kanserojen madde olduğunu ve tüm canlılar ve çevre için ciddi bir tehdit olduğunu bildirmişlerdir.* Bu sebeplerle son yıllarda kroma alternatif olabilecek tabaklayıcı maddeler ve tabaklama sistemleri üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmış ve ekolojik deri üretimi modası önem kazanmıştır (Font et al., 1999; Kanth et al., 2007; Onem et al., 2011; Bayramoglu et al., 2011; Zengin et al., 2012).

Ülkemizde tanen içeriği yüksek olan birçok bitki tespit edilmesine rağmen özellikle Batı Anadolu Bölgesi’nde yetişen ve ticarete valeks olarak adlandırılan tanenin ayrı bir önemi bulunmaktadır. *Toptaş (1993), dünya çapında kullanılan*

tabaklayıcı maddeleri mimoza ve kebrako olarak gösterirken, ülkemiz açısından valeks ve sumağın önemini vurgulamıştır. Son zamanlarda gelişen ekolojik deri üretimi modası ve oluşan çevre bilinci ülkemiz açısından bu materyalin üretimini daha da önemli hale getirmiştir. Ülkemizde üretilen bu materyali yurt dışına ihraç etme yoluyla önemli ölçüde bir döviz girdisi elde edilmektedir (Britta et al., 2002; Huang et al., 2008a). Bu nedenle materyalin daha optimal bir şekilde değerlendirilmesi oldukça önem arz etmektedir.

Günümüzde tanenlerin ekstraksiyon prosesleri ilkel yöntemlerle, optimizasyon çalışmaları yapılmadan ve genellikle sıcak su ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Guerrero et al., 2008; Claudio et al., 2011). Fakat ekstraksiyon koşulları ve uygulanan ekstraksiyon metotları tanenlerin kalite özelliklerini direkt olarak etkilemektedir (Naczki and Shahidi, 2004). Bu nedenle farklı ekstraksiyon tekniklerinin araştırılması, uygun ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi ve proses parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları; aktif maddelerin daha etkili ve verimli ekstraksiyonu, ölçek büyütme ve sanayi ölçekli üretimler için büyük önem teşkil etmektedir (Sivakumar et al., 2009; Onem et al., 2014). Aynı zamanda çevreci ayırma teknolojilerinin geliştirilmesi, üzerinde durulması gereken ayrıca önemli bir konudur.

Süperkritik akışkan teknolojisi son yıllarda endüstriyel uygulamalarda ön plana çıkmış ve birçok sanayi tarafından bu alana önemli yatırımlar yapılmıştır. Süperkritik akışkan ve basınçlı sıvı ekstraksiyon teknikleri belirli sıcaklık ve basınç altında yapılan hızlandırılmış ekstraksiyon teknikleri olarak da bilinmektedir (Piñeiro et al., 2004; Pronyk and Mazza, 2009; Markom et al., 2010). Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), geleneksel yöntemlere kıyasla daha az solvent kullanımı, yüksek çözme gücü ve kısa sürede proseslerin gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. SFE; hızlı kütle transferi, düşük maliyet ve çevre dostu solvent olarak avantajlara sahiptir ve yeşil ayırma teknolojisi olarak adlandırılmaktadır. Basınçlı ekstraksiyon çalışmaları genellikle 10-400 bar ve 50-200 °C altında gerçekleştirilmektedir (Benthin et al., 1999; Piñeiro et al., 2004; Chen et al., 2007; Jaime et al., 2010).

Süperkritik akışkan teknolojisinin reaksiyon ortamı olarak kullanılması ve reaksiyonların çok kısa sürelerde gerçekleştirilmesi yönündeki gelişmelerin ardından, bu teknoloji birçok sanayi dalında olduğu gibi son yıllarda deri sanayinin de bazı alanlarına girmiş ve bu konuda çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmıştır (Marsal et al., 2000; Manganiello et al., 2001; Ahlström et al., 2005; Li et al., 2007; Wang and Chiu, 2007; Yang et al., 2009; Ong et al., 2013). Bu çalışmaların en önemlileri ise süperkritik akışkan ve yüksek basınç teknolojisinin krom tabaklama işlemindeki kullanımlarıdır (Renner et al., 2009; Cheng et al., 2011; Renner et al., 2012; Renner et al., 2013).

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında valeks taneninin geleneksel solvent ekstraksiyonu ve süperkritik CO₂ ekstraksiyonu koşullarının araştırılması, ekstraksiyon çalışmalarına farklı bir yaklaşım olarak deneme deseni ve optimizasyon çalışmalarının yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ve Box-Behnken tasarımı (BBD) ile gerçekleştirilmesi, elde edilen ekstraktların gerek tanen içeriği gerekse tabaklayıcı özellikleri açısından piyasada satılan ticari valeks ekstraktı ile kıyaslanması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşaması ise H₂O-CO₂ ve H₂O-CH₃OH-CO₂ ikili ve üçlü sistemleri ile valeks taneninin subkritik ve süperkritik CO₂ ortamlarında basınçlı sıvı ekstraksiyon (PFE) proseslerini kapsamaktadır. İkili ve üçlü solvent sistemleri ile çeşitli basınç, sıcaklık, süre ve solvent/hammadde (S/F) koşullarında valeks taneninin üretiminin yapılması ve elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde, tabaklayıcı olmayan fenolik madde ve tabaklayıcı fenolik madde içerikleri açısından istatistiksel olarak SPSS programı yardımı ile incelenmesi amaçlanmıştır. Tüm veriler aynı zamanda atmosferik basınç parametreleri ile de kıyaslanmıştır.

Tez çalışmalarımızın son aşamasında ise süperkritik CO₂ ortamında çeşitli sürelerde bitkisel tabaklama işleminin gerçekleştirilmesi, sistemin farklı sürelerdeki tabaklayıcı özelliklerinin araştırılması ve aynı zamanda tabaklanmış derilerde mikroskopik analizler ile yüksek basınç uygulamasının deriler üzerindeki çeşitli etkileri de incelenerek yenilikçi, ekonomik ve çevre dostu bir proses tasarımı oluşturulması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bitki polifenoller hakkında genel bilgi

Fenolik bileşikler, bir veya birden fazla hidroksil grupları ile yine bir veya daha fazla aromatik zincirlere sahip bileşiklerdir. Bunlar; fenolik asitler gibi basit moleküllerden, tanenler gibi yüksek derecede polimerize olmuş maddelere kadar bilinen 8000'den fazla fenolik yapı ile bitkiler âleminde geniş bir şekilde dağılmış olmakla birlikte, bitkilerde ikincil metabolitler olarak en çok bulunan bileşiklerdir (Dai and Mumper, 2010). Bitkilerin her yerinde bulunabilen bu bileşikler (Harborne, 1982, 1984), fenilalanin ve tirozinden türemiş fitokimyasalların çok çeşitli bir grubudur (Shahidi, 2000; Shahidi and Nackz, 2004). Bitki fenoller; basit fenoller, fenolik asitler (hem benzoik hem de sinamik asit türevleri), kumarinler, flavonoidler, hidrolize ve kondanse tanenler ile lignan ve ligninleri içermektedir (Shahidi and Nackz, 2004).

Bitki polifenoller; genellikle bitkilerin renklerine katkıda bulundukları gibi, ultraviyole radyasyona veya patojenler, parazitler ve yırtıcı hayvanların saldırılarına karşı savunma görevini de üstlenirler (Dai and Mumper, 2010). *Hervás et al. (2003), tanenleri; bitkilerin otçul hayvanlara karşı savunma mekanizması olarak geliştirdikleri polifenolik bileşiklerin kompleks bir grubu olarak nitelendirmişlerdir. Gutteridge and Shelton (1998) ise, tanenlerin varlığının bitkilerin büyüme döneminde sıklıkla kahverengimsi, kırmızımsı renklerle kendini belli ettiğini belirtmişlerdir.*

Fenolik bileşikler bitkilerin doku, hücre ve hücre içi kısımlarında düzenli bir şekilde dağılmazlar. Çözünbilen fenolik bileşikler bitkilerin hücre boşlukları içerisinde bölümlere ayrılırken, çözünmeyen fenolik bileşikler hücre duvarlarının bileşenleri durumundadır (Beckman, 2000; Bengoechea et al., 1997; Ibrahim and Barron, 1989; Towers, 1964; Wink, 1997). Bitkiler, dış katmanlarında iç kısımlarına göre daha fazla fenolik bileşik içermektedir (Bengoechea et al., 1997; Pérez-Llzarbe et al., 1991; Fernández de Simón et al., 1992). Lignin (monolignol birimlerinin polimerleri) ve hidroksisinnamik asitler gibi hücre duvarı fenoller,

çeşitli hücre bileşenlerine bağlıdır (Nackz and Shahidi, 2004; Baucher et al., 1998). Bu bileşikler hücre duvarının mekanik dayanımına katkıda bulunmakta, bitkilerin büyümelerinde ve morfogenezlerinde düzenleyici rol oynamakta, hücre içinde ise basınca ve patojenlere karşı durmaktadırlar (Baucher et al., 1998; Kamisaka et al., 1990; Lewis and Yamamoto, 1990; Scalbert, 1993). Başlıca fenolik asitler olan ferrulik ve p-kumarik asitler; pektinler ve arabinoksilanlara esterlenmiş olabilirler ya da dehidroferulatlar ve truksilik asit gibi dimerler formunda hücre duvarı polisakkaritlerine çapraz bağlıdırlar (Brett et al., 1999; Bunzel et al., 2000; Fry, 1983; Eraso and Hartley, 1990; Ishii, 1997; Renger and Steinhart, 2000; Waldron et al., 1997; Wende et al., 1999). Bu çapraz bağlanmalar hücrelerin birbirine yapışmasında önemli rol oynamakta (Ng et al., 1998), lignin oluşumu için uygun bir zemin sunmakta (Bruce and West, 1989; Grabber et al., 2000; Ralph et al., 1995) ve bitki dokusunun termal stabilitesine katkıda bulunmaktadır (Waldron et al., 1997).

Brenna et al. (1998), fenolik bileşiklerin şaraba karakteristik renk ve tat verdiklerinden şarap endüstrisinde önemli olduğunu, insan sağlığına faydaları nedeniyle de farmasötik endüstride kullanıldığını belirtmişlerdir. Negro et al. (2003) ise polifenollerin sahip oldukları anti-ülser, anti-mutajenik, anti-iltihap aktivitesi ve anti-kanserojen özellikleri ile düşük yoğunluktaki lipoproteinlerin okdidasyonu engelleyerek kardiyovasküler hastalık riskini azalttıklarına değinmişlerdir.

2.2. Tanenler hakkında genel bilgi

Tanenler bitki aleminde geniş bir dağılıma sahip, suda çözünen kompleks organik bileşikler olup, farklı aromatik yapıların karışımından meydana gelen çoğu glikozitleşmiş maddelerdir. Hemen hemen bütün bitkiler veya ağaçlar değişik tanen formlarını içerirler. Tanenler erimiş olarak hücre içerisinde, amorf yapıda tanecikler ya da farklı büyüklükte kümeler halinde stoplazmaya yayılmış durumda bulunurlar. Bazı hallerde hücre çeperine de nüfuz edebilir. Tanenlere bitkilerin değişik dokularında rastlamak mümkündür. Özellikle koruyucu

dokulardan mantarlarda fazla miktarda tanen bulunmaktadır (Bisanda et al., 2003).

Tanenler özel fenolik bileşiklerdir ve kimyasal yapılarından ziyade proteinler ve polisakkaritler gibi diğer polimerlerle birleşme yeteneklerinden dolayı bu ismi almışlardır. Alkoloid, jelatin ve diğer proteinlerle çökebilme yeteneğine sahiptirler ve molekül ağırlıkları 500 ile 20.000 Da arasında olan, suda çözünebilen polifenolik bileşiklerdir (Martin, 1982; Naczki et al., 1996; Hagerman, 1998).

Tanenler beyaz, hafif yeşilimsi ve açık kahverengiye kadar değişik renklerde, genellikle amorf, nadiren kristal yapıda maddelerdir. Suda kolay çözünürler, zayıf asit reaksiyonda kolloidal çözelti verirler, alkolde çözünürler. Analitik amaç için en iyi çözücüler sulu organik çözücü karışımlarıdır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler su-metanol ve su-aseton karışımlarıdır. Bu karışımların etkisi tek başına su, metanol veya asetondan çok daha etkilidir. Karışımların değişik oranları kullanılmakla birlikte %50'lik karışımlarda daha iyi sonuçlar alınmıştır. Tanenler eterde çözünmezler. Çözeltilerinden potasyum kromat, kurşun asetat ve alkoloidlerle çöktürebilirler. Burukluk verici tattadırlar (Fennema, 1996; Sarı, 2000).

Meşe, kestane, ladin ve çam kabuklarından tanen elde etmek mümkündür. Sentetik tanenler de kullanılmasına rağmen genellikle bitkisel tanenler büyük bir çoğunluğu teşkil etmektedir. Ayrıca ağaçların yaprak ve meyvelerinden de tanen elde edilmektedir (Bozkurt ve Göker, 1981).

Deri üretiminde tabaklama esnasında, deri proteininin (kollagen) doğal yapısı bozulmaktadır ve pek çok çapraz bağın teşkili ile suda çözünmez hale getirilmektedir. Bu şekilde derinin şişme kabiliyeti kuvvetli ölçüde azaltılmaktadır. Böylece deri suya karşı dayanıklılık kazanmaktadır. Diğer taraftan bu ağ şeklinde bağların oluşumu ile protein moleküllerinin birbirlerine bağlanması sonucu yüksek bir yırtılma ve kopma direnci elde edilmiş olur. Bu çapraz bağların oluşumu polifenoller olarak adlandırabileceğimiz tanenler tarafından sağlanmaktadır (Özdemir, 2010).

Eski Avrupa insanların dili olan Keltçe’de tanen sözcüğü meşe anlamına geliyordu (Bisanda et al., 2003). Meşeler, deri üretiminde kullanılan en önemli tanen kaynaklarındandır (Hagerman, 2002). Önceleri deriler meşe kabuğunun öğütülerek un haline getirilmesi ve ham derilerin üzerine serpilmesi suretiyle tabaklama işlemine tabi tutulmakta idi. Bu sırada tabaklama maddesi derinin içindeki su ile şişmiş ve gevşemiş tutkallı maddeleri deriye bağlayarak onu daha dirençli bir materyal haline getirmekteydi. Ancak son zamanlarda daha yüksek oranda tanen içeren ekstraktlar kullanılmaya başlanmıştır. Bu ekstraktlardan çeşitli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak çeşitli orijin ve kalınlıktaki derilerin tabaklanması mümkün olabilmektedir (Bozkurt ve Göker, 1981).

Tanenler için yapılan pek çok tanımlama mevcuttur. *Freudenberg (1920), genel olarak “tanen” teriminin suda çözünürlüğü sınırlı, doymuş çözeltiler oluşturma eğilimi gösteren polifenolik maddeler karışımı anlamına geldiğini belirtmiştir.*

Horvath (1981) tarafından yapılan tanıma göre tanenler; “Belirli çevresel şartlar altında, protein ve diğer makromoleküller ile etkin bir şekilde kuvvetli kompleksler oluşturmak için yeteri kadar hidroksil ve diğer uygun grupları (örneğin karboksiller) içeren, yeterince büyük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerdir”.

White (1958) tanenleri; “Bozunabilir özellikte olan ham derileri bozunmaz duruma dönüştüren materyallerdir” şeklinde tanımlamıştır.

Bate-Smith and Swain (1962) tarafından yapılan tanen tanımı ise daha basit ve kabul edilebilir bulunmuştur. Bu tanıma göre; “Tanenler, suda çözünen ve moleküler ağırlıkları 500 ile 3000 Dalton arasında olan, alkaloidleri, jelatini ve diğer proteinleri çöktürerek tipik reaksiyonlar veren fenolik bileşiklerdir”.

2.2.1. Bitkilerin tanen içeriği bakımından incelenmesi

2.2.1.1. Bitki kabuklarında bulunan tanenler

Meşe kabuklarında tanen miktarı ortalama %7-20 arasında değişmektedir. Bilinen 300'e yakın Meşe türleri içerisinde kabukları tanen bakımından değerli olup ülkemizde üretimi yapılanları sapsız meşe (kara meşe) (*Quercus sessiliflora* L.), saplı meşe (akmeşe) (*Quercus robur* L.) ve pırnal meşesi (*Quercus ilex* L.)'dir. Ladin kabukları Avrupa ve Kuzey memleketlerinde bol miktarda bulunan bir tanenli madde kaynağıdır. Tanen bakımından değeri meşede olduğu gibi yaşa bağlıdır. Dış görünüşü ile ince, parlak, kırmızımtrak esmer renkte, iyi gelişmiş ve açık renkli bir iç kısmı olan ladin kabukları tanence zengindirler. Sıvı haldeki ekstrakt genel olarak %22, toz halindeki ise %52-55 tanen ihtiva etmektedir (Bozkurt ve Göker, 1981).

2.2.1.2. Bitkilerin odunsu kısmında bulunan tanenler

Meşe odununun sıvı ekstraktı %20, katı ekstraktı %60, toz halinde ise %66 miktarında tanen içerir. Tanen, yaşlanmış ağaçların özellikle öz odun kısmında toplanmıştır. Meşe odunu değerli bir kullanacak odunu olması dolayısıyla tanen maddesi meşe artıklarından ekstrakt elde edilmek suretiyle çıkarılır. Yarım asırdır tabaklama alanında kullanılmakta, halen Avrupa ve Amerika'da üretimi yapılmaktadır. Kestane odunundan da bol miktarda ekstrakt çıkarılmaktadır. Kestane özellikle Akdeniz havzası ülkelerinde doğal olarak yayılış gösteren bir türdür. Odunundaki tanen miktarı ağaç yaşlandıkça artmasına karşılık, kabuklarındaki tanen azalmaktadır. Kestane odunu ekstraktı yapılırken bunların diri odun kısmı ile kabukları birlikte kaynatılır ve daha çok 60-70 yaşındaki ağaçların odunları kullanılır. Kestane odunu ekstraktı sıvı halde %30-40, toz halinde iken de %8-72 tanen ihtiva eder. Odun parçalarının ekstraksiyonu sonucu artakalan taneni alınmış madde yakıt malzemesi olarak, yarı kimyasal selüloz metoduyla selüloz üretiminde ya da yonga levhaları imalinde kullanılabilmektedir (Bozkurt ve Göker, 1981).

2.2.1.3. Bitkilerin meyve, tohum, yaprak ve kökünde bulunan tanenler

Önemli tanenli meyveler ve içerdikleri tanen miktarları; Valeks (%70), Dividivi (%41), Mirobalan (%50), Algarobilla (%44), Teri (%50) şeklindedir. Nar ve Kuşburnu da önemli oranda tanen içermektedir (Yakar ve Bilge, 1987). Sumak yapraklarından elde edilen toz ekstrakt %64, sıvı ekstrakt ise %30 tanen içermektedir. Gambir yaprağı %55, Okaliptus yaprağı %10-15, Kermek %2,5 tanen içermektedir. Köklerinden tanen üretimi yapılan Canaigre (%18-25), Kermek (%17) tanen ihtiva etmektedir (Yurtsever, 2008).

Çizelge 2.1. Bazı bitkisel tanenlerin bitkilerde bulundukları yerler (Aydın, 1986; Özgünay, 2005)

Kabuk	Odun	Meyve ve Tohum	Yaprak	Kök	Mazılar
Mimoza (<i>Acacia sp.</i>)	Kebrako (<i>Schinopsis sp.</i>)	Mirobalan (<i>Terminalia chebula</i>)	Sumak (<i>Rhus sp.</i>)	Docks (<i>Rhumex sp.</i>)	Meşe (<i>Quercus sp.</i>)
Mangrove (<i>Rhizophora sp.</i>)	Kestane (<i>Cestanea sp.</i>)	Valeks (<i>Quercus macrolepis</i>)	Gambir (<i>Uncaria gambir</i>)	Canaigre (<i>Rhumex hymenosepalus</i>)	Tamarisk (<i>Tamarix articulata</i>)
Meşe (<i>Quercus sp.</i>)	Meşe (<i>Quercus sp.</i>)	Divi-divi (<i>Ceasalpinia coriaria</i>)	Badan (<i>Bergenia crassifolia</i>)	Siberian saxifrage (<i>Saxifragia crassifolia</i>)	Pistacia (<i>Pistacia sp.</i>)
Ladin-Kozalak (<i>Picea sp.</i>)	Katechu (<i>Acacia catechu</i>)	Algarobilla (<i>Ceasalpinia brevifolia</i>)		Garouille (<i>Quercus coccifera</i>)	Aleppo (<i>Quercus infectoria</i>)
Hemlock (<i>Tsuga sp.</i>)	Wandoo (<i>Eucaliptus wandoo</i>)	Tara (<i>Ceasalpinia spinosa</i>)			
Okaliptus (<i>Eucaliptus sp.</i>)	Urunday	Teri tohumları			
Babul (<i>Acacia arabica</i>)	Tizera	Sant tohumları			
Huş kabuğu (<i>Betula sp.</i>)					
Söğüt kabuğu (<i>Salix caprea</i>)					
Çam (<i>Pinus sp.</i>)					
Larch-Melezçam (<i>Larix sp.</i>)					

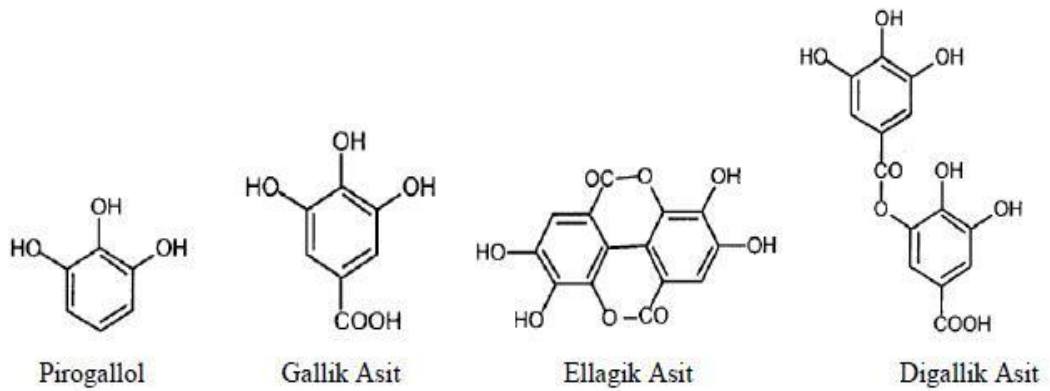
2.2.2. Tanenlerin sınıflandırılması

Tanenler, hidrolize olabilen ve kondanse olabilen tanenler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Bazı bitkiler gallo-, ellagi- ve kondanse tanenleri içeren kompleks karışımları üretirken bazı türler ya gallotanenleri ya da ellagitanenleri üretmektedir. Örneğin; acacia, alder ve fagaceace'in hem hidrolize hem de kondanse tanenlere sahip olduğu bilinmektedir (Bate-Smith, 1977; Mueller-Harvey et al., 1987; Ishimaru et al., 1987).

2.2.2.1. Hidrolize tanenler

Hidroliz olabilen tanenler, gallik asidin glikoz ile esterleşmesi ile oluşan gallotanenler ve ellagik asitle glikozun esterleşmesi sonucu oluşan ellagitanenlerdir. Gallotanenlerde molekül genellikle düzdür ve fenolik gruplar kenarlara doğru dağılmış bir disk gibidir. Buna karşılık ellagitanenlerde molekül daha çok küresel bir şekildedir ve fenolik gruplar küre yüzeyinde düzenlenmiştir. Hidrolize tanenler suda kolayca çözünürler (Harvey, 2001). Hidrolize tanenlerden elde edilen basit fenollerin kimyasal yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir (He, X., 2000; Notka et al., 2002; Markom et al., 2007).



Şekil 2.1. Hidrolize tanen yapı taşları

Gallotanenler, 5 gallik asidin glikoz ile esterleşmesinden ibarettir. En sık bulunanı ise β - glikopentagallin'dir. Ayrıca, meta-depsit esterlerinde olduğu gibi depsit bağlanmasıyla galloil birimleri ilave edilebilir. Böylece oluşan poligalloil zincirinin, şimdiye kadar araştırılan gallotanenlerde, glikozun 2. ve 6. karbonlarına bağlanmış olduğu düşünülebilir. *Haslam'a (1996) göre, gallotanenlerdeki heterojenlik poligalloil zincirindeki galloil gruplarının sayısındaki değişimden kaynaklanmaktadır (Harvey, 2001).*

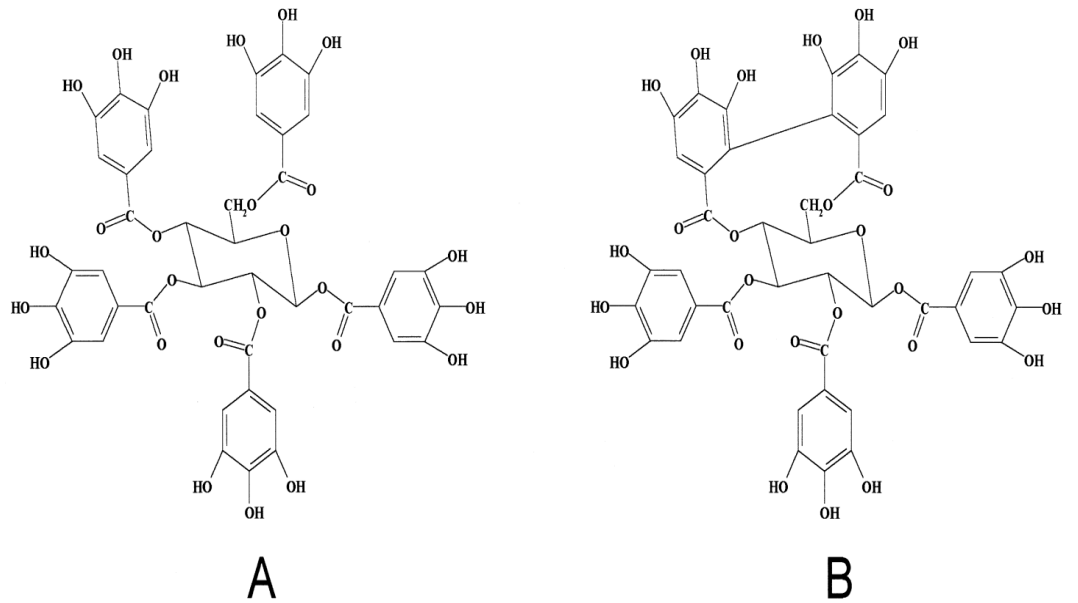
Penta galloil glikozun birçok izomeri bulunmaktadır. Hepsinde molekül ağırlığı aynı olmasına karşın (940 g/mol), kimyasal davranışları örneğin; hidrolizleri, kromatografik davranışları ve protein çöktürme özellikleri kimyasal yapılarına bağlı olmaktadır (Hagerman, 1998).

Gallotanenlerde bulunan galloil zinciri (birden fazla gallik asidin bağlanması ile oluşan depsitler) meta- veya para- depsit bağlardan oluşur. Depsit bağları alifatik ester bağlarından daha kolay hidroliz olur. Metanollü ortamda zayıf asit ile gerçekleştirilen metanoliz işlemi ile yapıdaki depsit bağları parçalanırken ester bağları dayanıklı kalır. Bu şekilde poligalloil glikoz şeklindeki ana yapı geri kalır ve depsit oluşturan gallik asit miktarı belirlenebilir. Kuvvetli mineral asitlerle sıcaklıkta ve metanollü bir ortamda gerçekleştirilen hidroliz ile hem despit hem de ester bağları parçalanır ve sonuçta şeker ve metilgallat oluşur. Gallotanenin kuvvetli asitlerle hidrolizi ile gallik asit ve şekerler oluşur. Gallotanen tannaz ile de enzimatik olarak hidrolizlenir (Ramakrishnan et al., 2006).

Ellagitanenler asidik ortamda hidroliz edildiğinde, ellagik asit ve ellagik aside benzer asitlerin oluşması gallotanenlerden farklı olduğunu gösterir. Ellagitanenlerin glikoz hidroksilleriyle esterleşen grupları ya farklı galloiller arasında kovalent bağlarla köprüleşmişlerdir ya da hegzahidroksidifenol türevleri şeklinde bulunurlar. Köprüleşen grup asimetrik merkezler içerir ve D-glikozun geriye kalan kısmının yeniden düzenlenmesine imkân sağlar. Valeks ellagitanenlerin en önemli kaynaklarından (Harvey, 2001). Sakallı meşede (*Quercus valonea*) bulunan meşe palamudu kadehlerinin asetondaki ekstraksiyonu

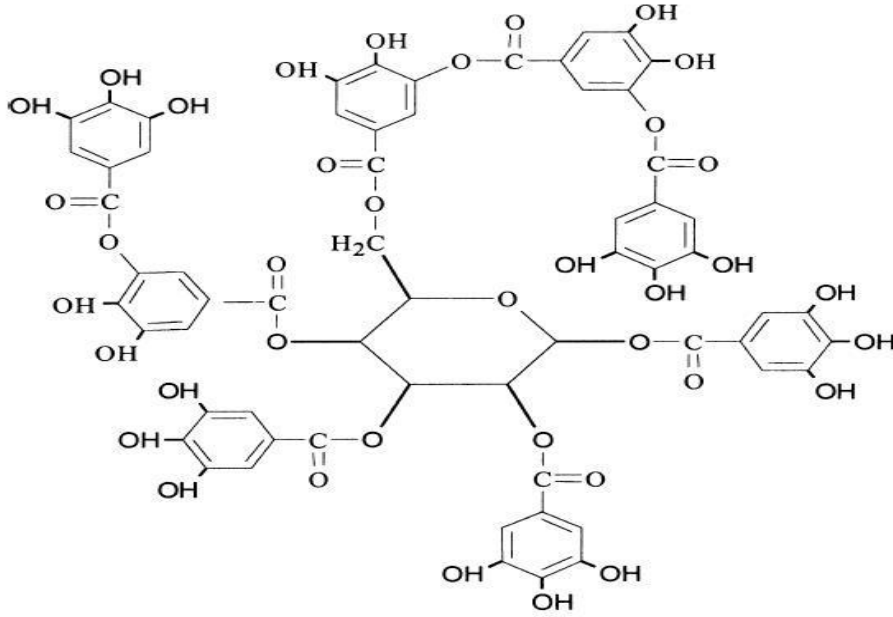
sonucunda valeks taneni elde edilir. Bu tanen hidroliz edilirse, önemli miktarda ellagik asit ele geçer (Harvey, 2001).

İlk gerçek gallotanen; pentagallolglukopiranoz çekirdeğine, gallol biriminin meta-depsid olarak adlandırılan bağ ile bağlanmasıyla oluşan hekzagallolglukopiranoz'dur. Ellagitanenler; trigallol-HHDP-glukopiranoz'da olduğu gibi; hekzahidroksidifenol (HHDP) birimlerini oluşturmak için, pentagallolglukopiranoz'un 2 komşu gallol grupları arasında oksidatif C-C eşleşmesi ile oluşmaktadır (Gross, 1992).



Şekil 2.2. Pentagallolglukopiranoz (A, gallotanen) ve trigallol-HHDP-glukopiranoz (B, ellagitanen) yapıları

Basit gallotanenler doğada nispeten nadir bulunur, fakat ticari olarak mevcut olan tannik asitlerin (Şekil 2.3) ana bileşenleri olma eğilimindedir. Ellagitanenler gibi daha kompleks tanenler de gallik asit birimleri arasında oksidatif reaksiyonlar ile pentagallolglukoz'dan biyosentetik olarak türerler (Muelller-Harvey, 2001).



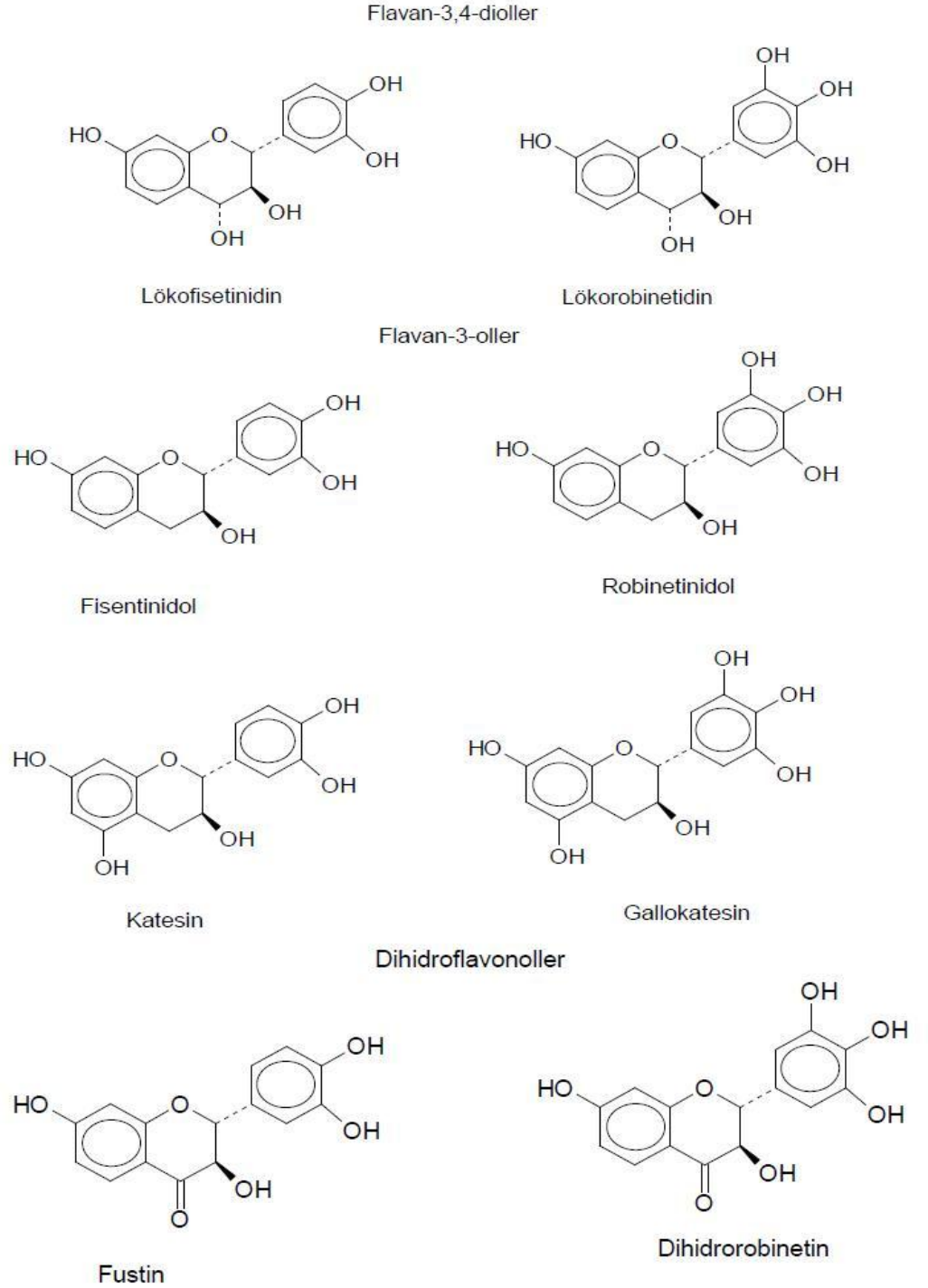
Şekil 2.3. Tannik asit'in yapısı

2.2.2.2. Kondanse tanenler

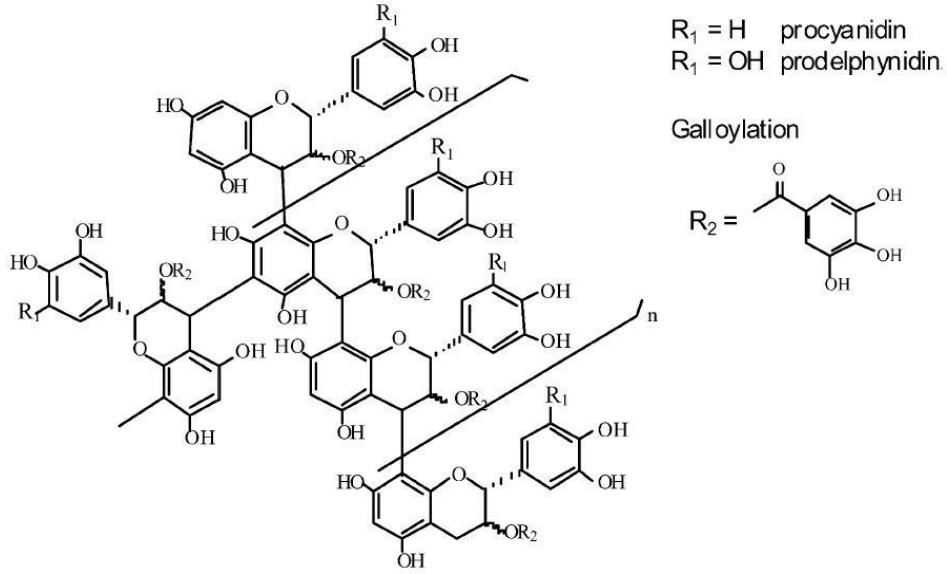
Dünya'daki ticari tanen üretiminin %90'dan fazlasını (± 350.000 ton/yıl) kondanse tanenler oluşturmaktadır. Kondanse tanenler ve bunların flavonoid yapı taşlarının doğada geniş dağılımı bilinmektedir. Özellikle kabuk ve odunlardaki zengin kondanse tanenler, ağaçlandırma veya endüstriyel ekstraksiyon yoluyla deri endüstrisinde geniş ölçekli bir kullanıma sahiptir. Tanenlerin deri üretiminde kullanımı II. Dünya Savaşı'nın sonrasında en üst düzeye ulaşmıştır. Bu tarihten sonra kullanımda sürekli bir azalma olmuştur. Pazardaki bu sürekli azalma fiyattaki artma ile birleşmiş ve enerji krizinden dolayı sentetik fenolik madde bulunabilirliğini azaltmıştır. Bu sebeplerin sonucunda kondanse fenolik madde kaynağı olarak bu tanenlerin kullanımı temel ve uygulamalı araştırmaları hızlandırmıştır (Pizzi, 1983).

Kondanse tanenler flavanoid birimlerinden oluşan yapılardır. Ana bileşenleri kateşinler (flavan-3-ol'ler) ve lökoantosiyandinler (flavan-3,4-diol'ler)' dir. Flavonoid grubuna dahil olan bu bileşikler bitki dünyasında oldukça geniş bir yayılım gösterir. Flavonoidler yapılarına bağlı olarak flavon, flavan,

flavanon ve izoflavan olarak gruplandırılırlar. Bu flavon türevlerinin çoğu birçok odun türünde bulunur (Özdemir, 2010). Kondanse tanen yapı taşları Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kondanse tanen yapı taşları



Şekil 2.5. Kondanse tanenlerin kimyasal yapısı

Kondanse tanenlerin büyüklükleri (polimerizasyon dereceleri) özellikle adstrigenslik gibi birçok özelliklerini etkilemektedir. Son çalışmalar tanen fraksiyonlarının polimerizasyon derecelerinin artması ile adstrigensliğin arttığını kanıtlamıştır (Mané et al, 2007).

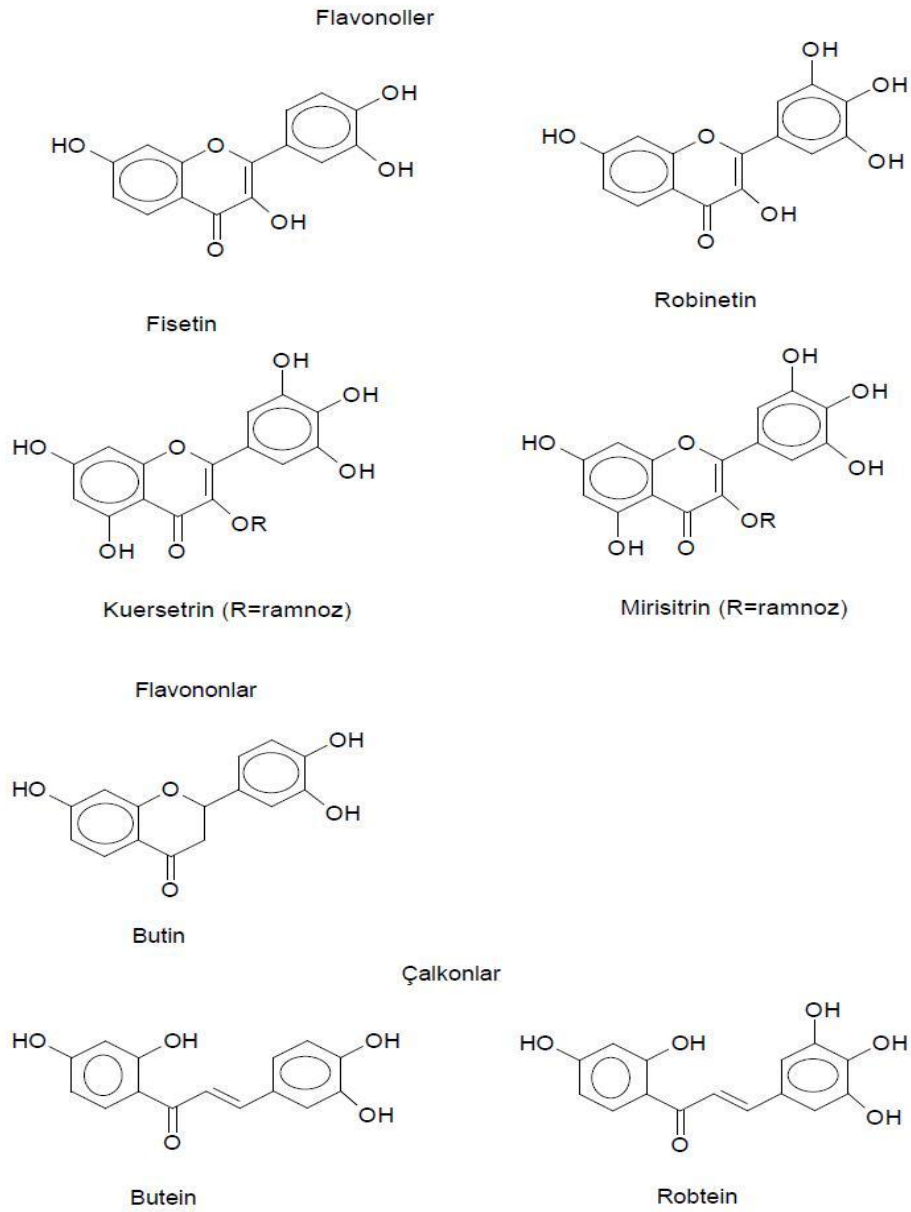
Kondanse tanenleri aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz;

Monoflavonoidler:

Tanen olmayan fenolik yapılarıdır. Nispeten basit yapılarından dolayı ticari olarak önemli tanen ekstraktları içerisinde en çok üzerine araştırma yapılan grubu temsil etmektedir. Bunlar içinde, flavan-3,4-diol'ler, flavan-3-ol'ler, flavonol'ler, flavonon'ler ve çalkonlar en çok bilinenlerdir. A ve B halkası itibariyle 4 farklı kombinasyonu mevcuttur. A halkası rezorsinol ve floroglisinol, B halkası kateşol ve pirogallol olabilir. Bunlar kondanse tanenler içerisinde çok küçük (%3) bir gruptur.

Sadece flavan-3,4-dioller ve bazı flavan-3-oller kondanse tanen oluşumuna katılmaktadır. Fenolik süstitüsyonun dört kombinasyonunun her biri mimoza tanenlerinde bulunmaktadır. Flavonoid türleri tarafından oluşturulan ana yapı

rezorsinol A halkaları ve pirogallol B halkalarına dayanmaktadır. Bunlar tanenlerin yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır. İkinci şekil ise rezorsinol A ve kateşol B halkalarıdır ve bunlar toplam kabuk tanen fraksiyonunun % 25'ini temsil etmektedir. Bu 4 yapı mimoza kabuk ekstraktlarının %65-80'ini oluşturmaktadır. Geri kalan kısımlar tanen olmayan yapılardır. Bunlar karbonhidratlar, hidrokolloid sakızlar, amino ve imino asit fraksiyonlarıdır.



Şekil 2.6. Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavanoid formülleri

Biflavonoidler;

İki monoflavonidin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bunların yapılarına sadece flavan-3,4-diol'ler ve flavan-3-ol'ler katılmaktadır. Bunların dışındaki flavonoidlerde 4 numaralı pozisyonunda bulunan karbonil grubu otokondanzasyonu engellemektedir. Öte yandan A halkalarının (flavan-3,4-dioller) meta-disüstitüsyon veya trisüstitüsyonu 6 ve 8 nolu bölgelerde kuvvetli nükleofil bölgeler oluşmasını hızlandırmaktadır. Böylece kateşin ve gallokateşin gibi çok daha kuvvetli kondanzasyona elverişli yapılar meydana gelmektedir (Pizzi, 1983).

Triflavonoidler ve Tetraflavonoidler;

Rezorsinol birimleri arasındaki 4-6 ve rezorsinol ile floroglisinol birimleri arasındaki 4,8 bağlarına dayalı kondanzasyonun prensibi genel flavonoid otokondanzasyon şekli olarak görülmektedir.

Hidrolize tanenlerin ekstraksiyon çözücüsü ile reaksiyona girme olasılığı kondanse tanenlerden daha yüksektir. Örneğin metanol, oda sıcaklığında ve nötral pH'da gallotanenlerde depsid bağlarını ayırır (Tedder et al., 1972; Porter, 1989), fakat asitlendirilmiş metanol (pH<3) bu bağları ayıramaz (Haslam et al., 1961). Büyük ve kompleks tanenler özellikle yüksek sıcaklıklarda su ya da seyreltik asitler ile daha küçük tanenlere kolaylıkla parçalanırlar (Beasley et al., 1977; Okuda et al., 1989, 1990).

Kondanse tanenler grubunda, Mimoza (Mimosa), Kebrako (Quebracho), Akasya (Wattle), Gambir (Gambier), Meşe Kabuğu (Oak Bark) Akakateşin (Acacatechin), Hindistan Sakız Ağacı (Mangrove), Ladin Ağacı (Spruce) tanenleri sayılabilir. Hidroliz olabilen tanenler ise, Meşe Palamudu (Valonia-Valonea-Valeks), Sumak (Sumac), Kestane (Chestnut), Mirobalan (Myrobalan), Tara (Tara), Japon Hurması (Persimmon-Kakishibu) tanenleridir. Tanenler genelde 2 grup olarak bilinmesine rağmen, *Okuda et al. (1990) tanenleri; hidrolize olabilen, kondanse ve kompleks tanenler olmak üzere 3 grupta incelemiştir. Aguilar et al. (2007), kompleks tanenlerin gallik asit veya ellagik asit ile kateşinler arasındaki reaksiyonlar ile oluşabileceğini bildirmişlerdir.*

Çizelge 2.2. Bazı hidrolize ve kondanse tanenler (Kılıçarışlan, 2011)

Hidrolize tanenler		Kondanse tanenler
Gallotanenler	Ellagitanenler	
Sumak (<i>Rhus coriaria</i>)	Mirobalan (<i>Terminalia chebula</i>)	Mimoza (<i>Acacia mearnsi</i>)
Tara (<i>Ceasalpinia spinosa</i>)	Divi-divi (<i>Ceasalpinia coriaria</i>)	Kebrako (<i>Schinopsis lorentzii</i>)
Teri (<i>Ceasalpinia digyna</i>)	Algarobilla (<i>Ceasalpinia brevifolia</i>)	Gambir (<i>Uncaria gambir</i>)
	Valeks (<i>Quercus macrolepis</i>)	Mangrove (<i>Rhizophora sp.</i>)
	Kestane (<i>Castanea sativa</i>)	Babul (<i>A. arabica</i>)
	Meşe (<i>Quercus sessiliflora</i>)	Avaram (<i>Casia auriculata</i>)

2.2.3. Türkiye’de ve Dünya’da tanen üretimi

Türkiye’de ilk valeks fabrikası 1910 yılında İzmir’de İngilizler tarafından kurulmuştur ve bu fabrika 1925 yılında Türk Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ne geçmiştir. 1936 yılında İzmir’de Endüstriyel Türk A.Ş. (ETAŞ) tarafından 7000 ton/yıl kapasiteli ikinci bir fabrika kurulmuştur (Dağbağlı, 2001; Çırakoğlu, 2008).

Salihli Palamut ve Valeks Sanayi A.Ş. ise 1955 yılında 1 milyon TL sermaye ile kurulmuş, 1961 yılında sermayesi 7 milyon TL’ye yükseltilmiş ve hisselerinin %51’i Sümerbank tarafından alınarak idaresi Sümerbank’a geçmiştir. 9000 ton/yıl kapasiteli olan Salihli Palamut ve Valeks Fabrikası 1961 yılında valeks üretimine başlamıştır. 1974 yılı başından itibaren hisseleri Sümerbank tarafından alınarak kamu sektörü haline getirilmiştir. Ülkemizdeki özelleştirme politikasının bir sonucu olarak 1998 yılında bu fabrika AR-TU Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ye devredilmiştir (Dağbağlı, 2001; Çırakoğlu, 2008). Fabrikanın temel hedefi valeksin özelliklerini (molekül yapısı, penetrasyon seviyesi, renk, kullanım alanları vb.) sürekli olarak geliştirmektir.

İzmir’de bulunan diğer iki firma zaman içinde kapanmıştır. Ayrıca Salihli’de 1993 yılında kurulmuş olan özel sektöre ait 4000 ton/yıl kapasiteli İzmir Palamut Sanayi A.Ş. bulunmaktadır. Halen sektörde faaliyet gösteren bu iki fabrikanın yıllık valeks üretimi yaklaşık 5000 ton/yıl civarındadır (Dağbaşı, 2001). Bu fabrikalar hammadde olarak palamut ve palamut tırnaklarını kullanmaktadır (Demetçi, 1982).

Dünya’da endüstriyel olarak tanen üreten birçok firma bulunmaktadır. Güney Afrika ve Avustralya’da yonga levha ve kontrplak üretiminde tanen esaslı tutkallar kullanılmaktadır. Şili’de DITECO Ltd. isimli bir firma çam ve kebrako kabuklarından, Avusturalya’da ise BONDITITE Co. Ltd. akasya kabuklarından tanen üretmekte ve çeşitli endüstriyel kullanımlar için pazarlamaktadır (Kim, 2003).

Kuzey Amerika’da 50.000 ton/yıl Kanada tsugası kabukları tanen üretimi için kullanılmaktadır. Çek Cumhuriyetinde 30.000 ton/yıl ladin kabuğu işlenmekte ve bundan 3000 ton/yıl tanen üretilmektedir. Aynı şekilde Rusya’da ve Almanya’da sırasıyla 30.000 ton/yıl ve 20.000 ton/yıl ladin kabuğundan tanen üretilmektedir (Demetçi, 1982).

2.2.4. Tanenlerin çeşitli kullanım alanları

Çeşitli kaynaklardan elde edilen tanenlerin, birçok endüstriyel kullanım alanına sahip olmasının yanında halk arasında da çeşitli kullanım şekilleri mevcuttur. Tanenli bitki, kök, kabuk, meyve ve yapraklar eski çağlardan beri ham derinin işlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca antimikrobiyal özellikleri sebebiyle ilaç yapımında da değerlendirilmektedir. Tanenlerin daha birçok kullanım alanı bulunmaktadır ve bunları aşağıdaki başlıklar altında sınıflandırabiliriz.

2.2.4.1. Tanenlerin deri üretiminde kullanılması

Bitkilerle deri tabaklamanın ilk defa Babilliler tarafından yapıldığı ve en eski tabaklama şekli olduğu bilinmektedir. Daha sonraları deriyi tabaklayan maddenin tanen olduğu anlaşılmıştır. Bu yüzden eskiden beri kaynaklarda, tanenlerle dericilik birlikte ele alınmıştır. Tanenler deriye esneklik, dayanıklılık ve dolgunluk vermektedir (Sundararao, 1995).

Ham deriyi işlenmiş deri haline getiren ve içlerinde önemli sepileyici madde bulunan bitkisel maddelere “Bitkisel Sepi Maddesi” denilir. Sepi deyiimi ham derilerin tanenli maddeler yardımı ile kullanılabilir bir deri haline çevrilmesi amacıyla yapılan tabaklama işleminde sanayiciler tarafından kullanılmaktadır. Yapılan bu işleme de sepileme (tabaklama) denilmektedir (Özdemir, 2010). Ham derinin sepilenmesine öncelikle, kullanılmış ya da çok hafif hazırlanmış bitkisel sepi çözeltileriyle işe başlanır, daha sonra bu çözeltilerin konsantrasyonu yavaş yavaş yükseltilir (Armağan, 1988; Özdemir, 2010).

2.2.4.2. Tanenlerin boya yapımında kullanımı

Tanenin boya yapımı ve boyacılık işlerinde kullanılması da çok eski tarihlere dayanmaktadır. Sülfür ve sülfür bileşiklerine dayanıklı boyaların yapılmasında, kökboyası olarak bilinen boyaların yapılmasında tanenler kullanılmaktadır. Hidrolize olabilen tanenler spesifik şartlar altında sülfür bileşiklerine daha dayanıklı olmayı sağlar (Kedlaya, 1971). Tanen ipek kumaşların boyanmasında fiksator olarak kullanılmaktadır. Örneğin Bursa’da kadın yazmalarının boyanmasında mazı taneninden faydalanılmaktadır (Berkel, 1964).

Tanenin bir diğer kullanım yeri de mürekkep üretimidir. Nitekim eski Mısırlılar zamanından beri mürekkep imalinde mazı taneni, demir bileşikleri ile birlikte kullanılmıştır. Hidrolize olabilen tanen türlerinin bir bileşeni olan gallik asit, demir tuzları ile renkli metal kompleksleri oluşturma özelliğinden dolayı mürekkep yapımında yer almıştır (Kedlaya, 1971; Özacar, 1998).

2.2.4.3. Tanenlerin tutkal yapımında kullanımı

Yapıştırıcı olarak tanenlerin kullanımı; tanenlerin kimyası, makromoleküler olarak reaktivitesi ve yapıştırıcı oluşumunun teknolojisini içerecek şekilde kapsamlı olarak Pizzi ile Porter ve Hemingway tarafından tanımlanmıştır. Bir yapıştırıcı olarak tanen kullanmanın zorluğu, viskozitesinin tutkallarda gerekli olan düzeyden çok yüksek olmasıdır. Yüksek viskozite, ekstraksiyon esnasında tanen çözeltisi ile sakız gibi maddelerden (suda çözünmüş karbonhidratlar) ileri gelmektedir. Bu yüksek viskozite, tutkal karışımına seyreltik alkolün ilavesiyle veya pH ayarlaması ile düşürülebilir (Achmadi, 1992).

Endonezya'da yapılan birçok ticari çalışmada, kontrplak ve diğer odun kompozitlerinin üretiminde odun yapıştırıcıları olarak bitkisel tanenlerin (büyük ölçüde mangrove türü) uygunluğu denenmiştir. Tanen yapıştırıcılar Güney Afrika'da geniş ölçüde, Avusturalya ve Yeni Zelanda'da ise sınırlı ticari uygulamalara sahip olsa da kullanılmıştır (Steiner, 1989; Achmadi, 1992). Kontrplak, parça tahta ve ince tabakaların yapıştırılmasında çam kabuğu taneni kullanılmaktadır (Kreibich, 1989; Steiner, 1989). Az formaldehit emisyonuna sahip veya hiç formaldehit emisyonu içermeyen tanen-izosiyanat formülasyonları üzerine de çalışılmaktadır.

2.2.4.4. Tanenlerin tıp ve eczacılıkta kullanımı

Doğuda eski tarihlerde çeşitli mazı türleri fazla miktarda sepi maddesi ihtiva ettiğinden tıpta ve endüstride büyük ölçüde kullanılmıştır. M.Ö. 400-500 yıllarında Asya ve Yunan mazılarının gerek teknik gerekse tıbbi maksatlarla kullanılmış olduğu belirlenmiştir. Yunanistan'da Hipokrates ve Theophrates tarafından mazının o tarihlerde tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir (Berkel, 1964).

Geleneksel halk ilaçları olarak kullanılan bitkilerin çoğu tanenleri ihtiva etmektedir. Geleneksel Çin ilaç tedavileri için tanenler temel teşkil etmiştir. Sayısız doğu ilaç bitkilerinin aktif unsurlarının tanenlerce zengin oldukları göze

çarpılmaktadır. Avrupa ve Kuzey Amerika'da da bitkisel ilaçlarla tedavi yaygındır. Bitkilerle tedavi oranı oldukça yüksek ve uzun ömürlü olmaktadır. Bitkilerle tedavi aynı zamanda modern eczacılıkta da yer almış durumdadır (Haslam, 1989). Farklı tanenler doğu ilaç bitkilerinden izole edilmiş ve dikkatler bu izole edilen tanenlerin farmakolojik incelemelerine verilmiştir (Kedlaya, 1971; Ezaki, 1985). Tanenlerin biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri; enzimler, virüsler, bakteriler ve mikroorganizmalara karşı etkileri geniş ölçüde incelenmiştir (Ezaki, 1985; Steiner, 1989; Ali, 1991). Tannik asidin %10'luk çözeltisi yanık sahaya püskürtülerek kullanılmaktadır. Böylece yanan doku enfeksiyonlara karşı korunmakta ve yanık yerden su kaybı önlenmektedir. Gelecekte bitkisel tanenler veya onların monomerleri için medikal alanda potansiyel uygulamaların artacağı tahmin edilmektedir (Özdemir, 2010).

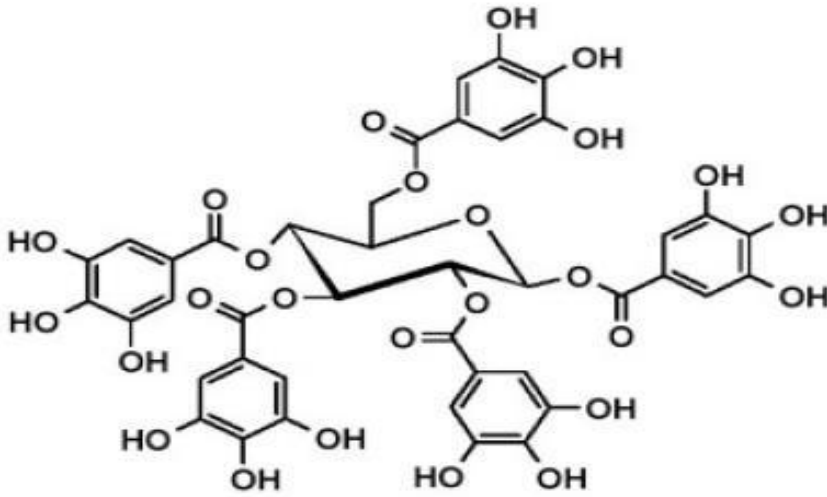
Tüm bu kullanımların dışında kondanse tanenler, değişik bölgelerde balık ağları, sicimler ve bazı kumaşlar için geleneksel koruyucu olarak da kullanılmıştır. Ayrıca tanenler, bira ve şarap sanayiinde durultma işleminde de kullanılırlar (Fidan ve Yavaş, 1986; Steiner, 1989; Achmadi, 1992).

2.2.5. Meşe palamudu taneni (Valeks) hakkında genel bilgi

Türkiye'de yayılış gösteren Fagaceae familyasının bir cinsi olan meşelerin, yaklaşık 23 taksonun meyveleri bir ayırım yapılmaksızın palamut olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte ekonomik önemi olan palamutların elde edildiği türler; *Q. cerris* L. (Türk meşesi), *Q. ithaburensis* Decne subsp. *macrolepis* (Kotschy), Hedge-Yalt (Palamut meşesi) ve *Q. robur* saplı meşedir. Bunların içerisinde en çok palamut meşesinin meyveleri kullanılmaktadır. Bu türün dünya üzerindeki tabii yayılış alanı; Yunanistan, Arnavutluk, İtalya, Suriye, Ürdün, Türkiye, kısmen Balkanlar ve hemen bütün Doğu Akdeniz Bölgesi ülkeleridir. Yaklaşık olarak ülkemizde 260 bin hektar alanda yayıldığı literatürde yer alan bu bitki Ege, Güney, Güneydoğu Anadolu Bölgeleri ile İç Anadolu Bölgesi, Marmara Bölgesi ve Trakya'da lokal olarak yayılış göstermektedir (Yaltırık, 1994).



Şekil 2.7. Palamut meşesi ağacı ve meyvelerinin kadeh ve tırnak kısımları



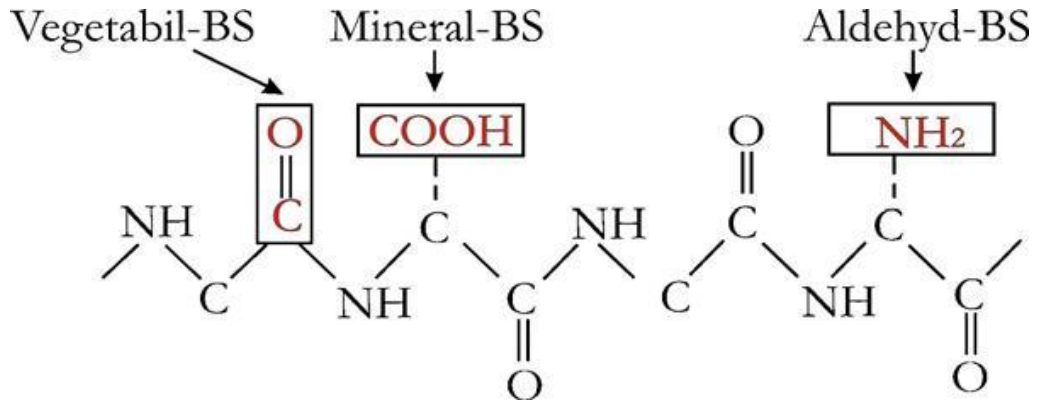
Şekil 2.8. Valeks taneninin kimyasal yapısı

Palamut meşesinin meyvelerinin olgunlaşma dönemi yetiştirme yöresine bağlı olmakla birlikte Eylül-Kasım arasındır. Fakat meyveyi taşıyan kadehin ticari yönden ekonomik değeri çok fazla olduğundan en uygun toplama zamanı Akdeniz bölgesinde Ağustos ayı ortası, Ege ve Marmara bölgelerinde de Ağustos ayı sonlarıdır (Bozkurt ve Göker, 1981; Armağan, 1988; Genç, 1990). Esmer renkli bir toz olan palamut ekstraktı %70 tanen, %4 glikoz, %1.5 sakkaroz ve %7.5 su içermektedir (Sarı, 2000). Meşe palamudu ekstraktları yurt içinde geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte yurt dışına da ihraç edilmektedir.

2.3. Bitkisel tabaklama hakkında genel bilgi

Günümüzde Avrupa Birliği ülkelerinde her yıl yaklaşık 2800 tabakhanede 210 milyon m²'den daha fazla deri üretilmektedir. Bunun için ise 7 milyon ton deri gerekmektedir (Renner et al., 2012). Ortalama pazar payı yaklaşık 8 milyar avro'dur (Renner et al., 2009).

Tabaklama işlemi deri üretimi açısından en önemli aşamadır. Bu aşamada deri ürünlerinin dayanıklılığı artmakta, termal ve mikrobiyal açıdan daha dayanıklı bir yapı kazanmakta ve bozulmaz bir hale gelmektedir (Kipnis et al., 1972; Orlita, 2004; Krishnamoorthy et al., 2012). Kollagen lifleri farklı bağ yerlerine sahip olup kullanılan tabaklayıcı maddeye göre farklı etkileşimler göstermektedir (Reich, 2005). Şekil 2.9 farklı tabaklama maddeleri ile kollagenin bağlanma mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.9. Farklı tabaklama maddeleri ile kollagenin bağlanma mekanizması

Bazik krom sülfat tuzları deri sanayinde en yaygın kullanılan tabaklama maddesidir ve günümüzde dünyada üretilen derilerin %90'ı krom ile tabaklanmaktadır (Rao et al., 1997; Covington, 2009). Ancak kromun toprak, su ve canlılar üzerindeki toksisitesine ilişkin endişeler gün geçtikçe artmaktadır (Leonard and Lauwerys, 1980; Shrivastava et al., 2000). Uygun şartlar gerçekleştiği takdirde krom (III)'ün krom (VI)'ya dönüşümü üzerine de oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Font et al., 1999; Fathima et al., 2001; Babu et

al., 2005; Çandar et al., 2008; Owlad et al., 2009; Wang et al., 2009; Colak and Dandar, 2010; Bayramoglu et al., 2012)

Kromun zararlı etkilerinden dolayı deri sanayi son zamanlarda ekolojik deri üretimine önem vermeye başlamıştır (Kanth et al., 2009; Bayramoglu et al., 2011, 2013; Onem et al., 2011; Zengin et al., 2012). Özellikle bitkisel tanenler gibi doğal ürünlere dayalı tabaklama materyalleri ile metal içermeyen tabaklama sistemlerine yönelinmektedir (Kanth et al., 2007).

Deri üretimi M.Ö. 1500'den beri var olan bir sanattır (Ramakrishnan et al., 2006). Tabaklama işlemi 19. yy.'ın ortalarına kadar ham bitki materyallerinin doğrudan kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Deri endüstrisinde tabaklama ekstraktları ilk olarak 1860-1870'lerde kullanılmaya başlanmıştır. Nitekim, dünyada üretilen bitkisel tanen ekstraktlarının yaklaşık %90'ı deri endüstrisinde kullanılmaktadır (Sivakumar et al., 2006). Dünyada yaklaşık 350,000-400,000 ton bitkisel tanen deri üretimi için kullanılmaktadır. Geleneksel tabaklama işleminde tüketim düşük olduğu için 60,000-80,000 ton bitkisel tanen 1,000,000-1,500,000 m³ su ile birlikte atık olarak ortaya çıkmaktadır (Kanth, 2009).

Tabaklama işlemi süresince; ham derideki kollegen zincirleri tanen ile çapraz bağlanmaktadır (Ramakrishnan et al., 2006). Tanence zengin çeşitli bitkilerin ekstraktları, özellikle ağaçların odun ve kabukları bu amaçla kullanılmaktadır ve 500-3000 g/mol molekül kütlesine sahip olanların daha etkili oldukları görülmüştür (Nacz et al., 1996). Genellikle ticari tabaklama maddeleri kompleks ve polimerik yapıdaki birkaç bileşiğin karışımıdır (Covington, 1997; Slabbert, 1999).

Bitkisel tabaklama işlemi çok esnek bir işlemdir ve çok farklı karakterlerde deriler üretilmektedir. Küçükbaş ham derilerden baskı yapılabilir sert deri giyim eşyaları veya yumuşak esnek deriler yapmak mümkündür. Ağır derilerden ise kösele gibi yüksek aşınma dayanımına sahip deriler üretilmektedir.

Deri sanayinde bitkisel tanenler;

- 75-85 °C termal stabilite sağlamaları
- Baskı tutma ve şekil alma yeteneklerinin iyi olması
- Hava ve su buharı geçirgenliklerinin iyi olması nedeniyle giyim hijyeni sağlamaları
- Doğal bir tutum ve his vermeleri
- Deriyi doldurma yeteneklerinin iyi olması
- Aşınma dayanımlarının iyi olması
- Biyolojik parçalanabilirliğinin Cr'a göre daha iyi olması nedeniyle tercih edilmektedirler (Jones, 2000).

2.4. Süperkritik akışkanlar hakkında genel bilgi

1821 yılında Fransız mühendisi ve fizikçisi Baron Charles Cagniard De La Tour, belli bir sıcaklığın üzerinde bir maddenin ne gaz ne de sıvı fazda olduğunu, ancak akışkan bir fazda bulunduğunu görmüştür. Top güllerinin, çeşitli sıcaklıklardaki suyla dolu sızdırmaz kaplarda ilerlerken çıkardıkları seslerdeki süreksizlikleri dinlerken, belirli sıcaklıkta bu ses süreksizliğinin kaybolduğunu gözlemlemiştir. Bu ses süreksizliğine yol açan sıvı-gaz faz sınırının ortadan kalktığı sıcaklıkları kaydetmiştir. Böylelikle kritik sıcaklık kavramı ortaya çıkmıştır (Sogut and Akgun, 2007).

Süperkritik akışkanlar sıcaklık ve basınçları, kritik noktaları üzerinde olan gaz ve sıvılardır (kritik sıcaklık T_c , kritik basınç P_c). Kritik nokta, bir maddenin sıvı ve buharının denge halinde bulunabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç değerlerini ifade eder. Bir maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere 3 hali bulunmaktadır. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta yeni bir bölge ortaya çıkar ve bu bölge süperkritik bölge, bu bölgede bulunan madde ise süperkritik akışkan (SCF) olarak adlandırılır. Endüstriyel uygulamalar için bu bölge potansiyel öneme sahiptir. Kritik sıcaklığın üzerinde sıvı veya gaz olmayan üniform tek bir faz mevcuttur. Kritik sıcaklığın altında ise yoğunlaşma ile sıvı faz

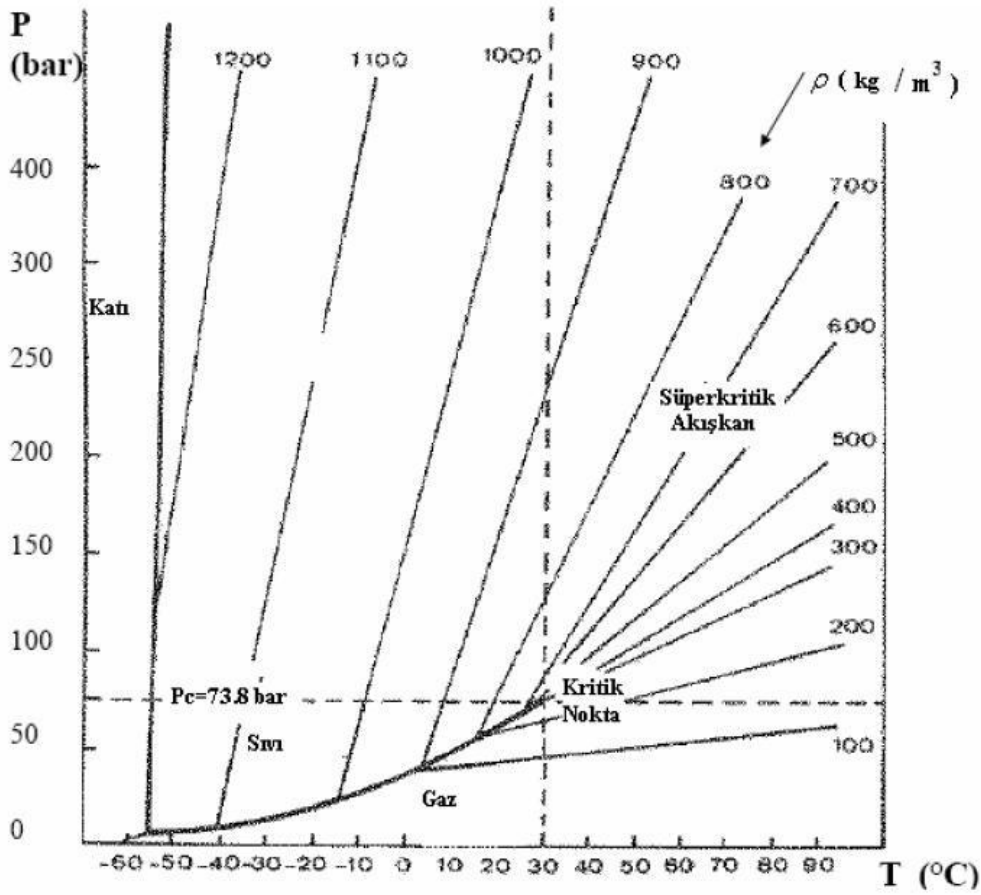
ya da buharlaşma ile gaz faz mevcuttur. Kritik noktada akışkanın sıkıştırılabilirliği sonsuza gider (Erkonak, 2007).

Fiziksel kimya, termodinamik, kimya ve yoğuşmuş madde fiziğinde kritik nokta; bir maddenin sıvı halinin artık var olmadığı koşulları belirten nokta olarak tanımlanır. Şekil 2.10'da bir faz diyagramı üzerinde kritik nokta gösterilmiştir. Isınmakta olan bir sıvının, basınca bağlı olarak buharının yoğunluğu artarken, kendisinin yoğunluğu ısıl genleşmeye bağlı olarak düşmeye başlar. Sıvının ve buharının yoğunluk değerleri birbirine yaklaşmaya başlar ve kritik noktada iki yoğunluk değerinin birbirine eşitlenmesi sonucu, sıvı-gaz fazları arasındaki sınır tabakası yok olur. Aynı zamanda, sıvı ve gaz fazları arasındaki denge kritik noktaya yaklaştıkça buharlaşma ısısı değeri sıfıra yaklaşır; kritik nokta ve ilerisinde sıfır olarak devam eder. Diğer bir deyişle kritik nokta; bir faz dengesi eğrisinde iki fazı ayıran çizginin sona erdiği noktadır (Adams et al., 2004). Şekil 2.10'da görülen kritik nokta üzerinde; yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvı, taşınım özellikleri (difüzyon katsayısı ve viskozite) ve sıkıştırılabilirlik bakımından gaz özellikler gözlenir.



Şekil 2.10. Saf bir maddenin faz diyagramı (Dincer et al., 2007)

Süperkritik akışkanların en belirgin ve önemli özellikleri; yüksek sıkıştırılabilirlik, değişken yoğunluk, yüksek çözücülük ve yüksek difüzivitedir. Kritik bölgedeki değişimler SCF'nin yoğunluğunda büyük değişimlerin oluşmasına neden olarak çözücülük gücünü de Şekil 2.12'de görüldüğü gibi etkilemektedir. Çizelge 2.3'de sıvı, gaz ve süperkritik akışkan hallerinin yoğunluk, viskozite ve difüzivite özellikleri yer almaktadır. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar yoğunluk olarak sıvı faza yakın, viskozite ve difüzivite özellikleri bakımından gaz faza yakın özellik göstermektedir.



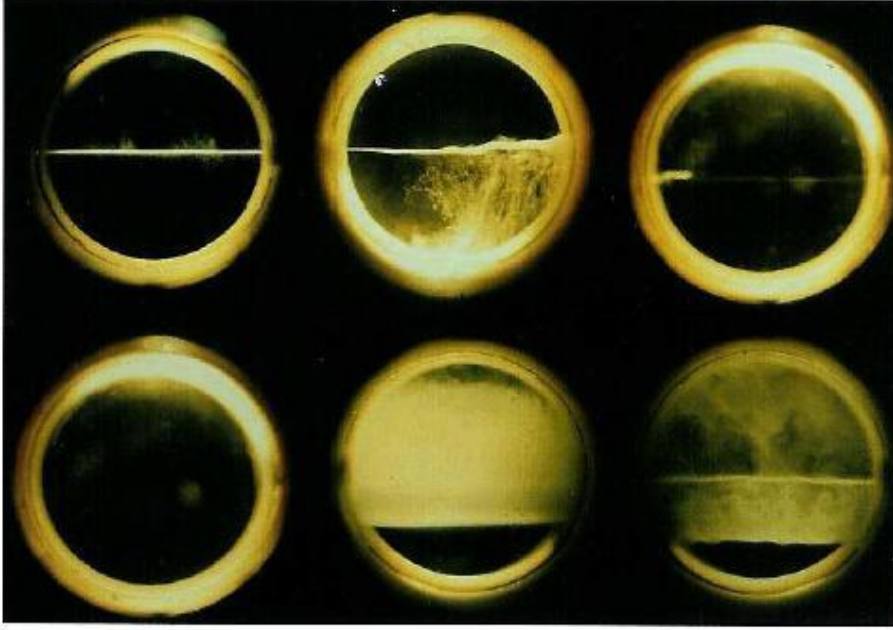
Şekil 2.12. Karbondioksit'in basınç, sıcaklık ve yoğunluk diyagramı

Çizelge 2.3. Akışkanların fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması (Sogut and Akgun, 2007)

Akışkan hali	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite (g/cm.s)	Difüzivite (cm ² /s)
Gaz P=1 atm, T=15-30°C	(0.6-2)x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻⁴	0.1-0.4
SCF 1. P=P _c , T=T _c 2. P=4P _c , T=T _c	0.2-0.5 0.4-0.9	(1-3)x10 ⁻⁴ (3-9)x10 ⁻⁴	0.7x10 ⁻³ 0.2x10 ⁻³
Sıvı P=1 atm, T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-3)x10 ⁻²	(0.2-2)x10 ⁻⁵

Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüziviteye sahip olması, yüksek ayırma verimliliğine sahip olduklarını gösterir. Yoğunluğun artması ile süperkritik akışkanların çözme gücü artmaktadır. Süperkritik akışkanların bu özellikleri, bir katının veya sıvının ekstraksiyonunda kütle aktarım hızını artırıcı bir rol oynar. Normal koşullarda sıvı olarak su moleküllerini ele alacak olursak, güçlü kohezyon kuvveti nedeniyle oluşan yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Süperkritik akışkanların ise yüzey geriliminin sıfır olması mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabilmelerini sağlar. Difüzyon katsayısı, süperkritik akışkanlara yönelik süreçlerin modellenmesinde vazgeçilmez bir parametredir (Dincer et al., 2007) .

Şekil 2.13’de bir sıvının süperkritik faza geçişi ve soğutulmasıyla tekrar normal koşullara dönüşü görülmektedir. Akışkanların görünümünü sırasıyla inceleyecek olursak, kritik noktanın altında belirgin şekilde iki faz vardır. Sıcaklık yükselmesi ile sıvı genişler ve faz ayrımı belirsizleşmeye başlar. Süperkritik faz oluşarak aradaki faz ayrım çizgisi kaybolur. Sistem soğutulmaya başlanır ve tersinir süreç gözlenir. Faz ayrımı tekrar belirir ve aradaki çizgi tekrar oluşur.



Şekil 2.13. Süperkritik faza geçerken bir akışkanın görünümü

2.4.1. Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları

Süperkritik akışkanların geniş bir kullanım alanı vardır. En yaygın kullanılanları karbondioksit ve sudur. Süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilen akışkandır. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir (Dincer et al., 2007; Sogut et al., 2007).

Geleneksel ayırma işlemlerine oranla reaksiyonsuz veya reaksiyonlu ortamdaki birçok uygulamada daha verimli olan özel ayırma işlemleri, günümüz sanayinin vazgeçilmez unsurları olmuştur. Özel ayırma işlemlerinden en önemli ikisi membran süreçleri ve süperkritik akışkan süreçleridir. Bu süreçleri veya uygulamaları özel yapan ve konvansiyonel ayırma işlemlerinden ayıran, kullanılan özel ortamlardır. Süperkritik akışkan uygulamalarında ise kritik koşullarının üzerindeki üstün özellikleri dolayısıyla bu koşullarda bulunan bir akışkan veya karışımı kullanılır. Süperkritik akışkan (SCF) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda, Almanya

başta olmak üzere USA ve Japonya’da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bazı kullanım alanları; süperkritik akışkan ekstraksiyonu, kuru temizleme, süperkritik akışkan kromatografisi, kimyasal reaksiyonlar, nano ve mikro parçacık oluşturma, süperkritik kurutucu, süperkritik su oksidasyonu, biyodizel üretimi ve soğutma olarak sıralanabilir (Gümüş, 2009).

Ayrıca çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar ayırma ve saflaştırma, fraksiyonlama, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kömürden kükürt giderilmesi, kağıt hamurunun işlenmesi gibi ek uygulama alanlarının dışında potansiyel uygulama alanları olarak plastiğin geri kazanılması, elyaf üretimi ve ilaç empregnasyonu gösterilebilir (Dincer et al., 2007). SCF uygulamaları endüstride daha çok geçmişte doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi, bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi süreçlere yoğunlaşmıştır (Sogut et al., 2007). Kimya endüstrisinin insan sağlığı ve çevreye olan etkilerini en aza indirmek için, kimyasal süreçlerde ve son ürünlerdeki tehlikeli maddelerin kullanımını azaltmaya veya yok etmeye yönelik araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Özellikle atık sulardan bazı kirleticilerin alınmasına veya parçalanmasına yönelik süperkritik su (scH_2O) ortamında çeşitli araştırmalar da yapılmaktadır. Suyun özellikle dielektrik veya iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve basınçla çok değişken olması süperkritik suyun uygun bir reaksiyon ortamı oluşturmaya neden olmaktadır. Kısacası, hidrojenleme ve oksitleme işlemleri için en uygun ara ortamlar süperkritik akışkanlardır (Adams et al., 2004). Süperkritik ortamda çeşitli uygulamalar Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Süperkritik akışkanların bazı uygulama alanları (Gümüş, 2009)

GIDA	• Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi • Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması • Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu • Aroma ekstraktlarının hazırlanması • Kolesterolün uzaklaştırılması • Narenciye sularının acılığının giderilmesi • Yağ ve aromaların fraksiyonlanması • Şerbetçi otu ekstraktı eldesi • Tütün hücresi genleşmesi • Reçel sterilizasyonu
ECZACILIK	• Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu • Biyokimyasal karışımların ayrılması • Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma • Kristalizasyon (kaplama) • Yüksek basınç sterilizasyonu
POLİMER	• Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi • Polimerlerin fraksiyonlanması • Kaplama
MALZEME	• İmplant malzemelerin tasarımı • Mikro ve nano taneciklerin tasarımı • Aerojel eldesi
KİMYASAL İŞLEMLER	• Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması • Seramik işleme • Aktif karbon rejenerasyonu • Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması
ÇEVRE	• Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması • Toksik malzemelerin uzaklaştırılması • Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
YÜZEY İŞLEMLERİ	• Tekstil ürünlerinin boyanması • Tekstil temizleme ve kuru temizleme
ANALİTİK	• Scf Kromatografisi

2.4.2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve avantajları

Süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) süreci ile ekonomik ve yüksek verimde bir ayırma yapabilmek için ekstraksiyon işlemine etki eden fizikokimyasal özelliklerin anlaşılması gerekir. Süperkritik akışkanların benzersiz solvent özellikleri ilk olarak 100 yıldan daha önce kaydedilmiş olmasına rağmen, 80'li yılların başında Avrupa, Amerika ve Japonya'da faaliyet gösteren birkaç büyük fabrika tarafından yapılan kahve ve çayın dekafeinizasyonu, biracılıkta kullanılan şerbetçiotu aromasının ekstraksiyonu ve baharatlardan aroma ekstraksiyonu uygulamaları hakkında kimya ve mühendislik dergilerinde yazıların arka arkaya yer almasıyla ancak 30 yıl kadar önce süperkritik akışkanlar teknik ve endüstriyel alana giriş yapmıştır. Süperkritik ekstraksiyon prosesi, bir maddenin süperkritik koşullardaki bir akışkan içinde çözünmesi ve daha sonra basınç azaltılarak ürünün akışkandan ayrılması olarak tanımlanabilir. Basıncın azaltılması ile çözünen maddenin süperkritik fazdaki çözünürlüğü de azalmakta ve ayırım gerçekleşmektedir (Güvenç, 1997). SFE yöntemi geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla oldukça avantajları olan bir yöntemdir. SFE'nin bazı üstünlükleri aşağıda özetlenmiştir.

- SFE genellikle hızlı bir tekniktir. Bir numune matriksi ile ekstraksiyon akışkanı arasındaki kütle aktarım hızı, ekstrakte edilecek türün akışkandaki difüzyon katsayısına ve akışkanın viskozitesine bağlıdır (difüzyon hızı ne kadar büyük ve viskozite ne kadar küçükse, kütle aktarımı o kadar hızlı olur). Önceden de belirtildiği gibi, süperkritik akışkanlar her iki bakımdan da sıvılara üstündür. Sonuç olarak, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon genelde 10-60 dakikada tamamlanırken, sıvılarla gerçekleştirilen bir ekstraksiyon saatler, hatta günler alabilir.
- Bir süperkritik akışkanın çözücülük gücü basıncı ve daha az önemli olmakla birlikte sıcaklığı değiştirilerek geliştirilebilir. Sıvıların çözücülük güçleri basınçla artar ve sıcaklıktan fazla etkilenmez. Bu sebeple, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yapılırken, basınç ve sıcaklık, analit için en uygun değerlere ayarlanabilir.

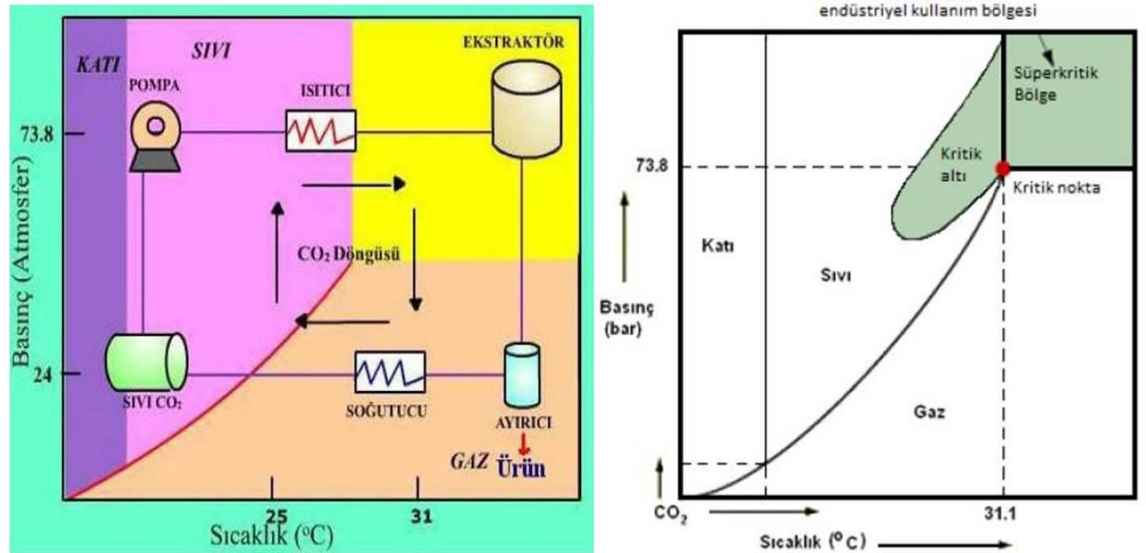
- Pek çok süperkritik akışkan oda koşullarında gazdır. Çözeltilerdeki analitlerin geri kazanılması sıvı çözeltilere göre basittir. Çünkü sıvıları ısıtarak buharlaştırmak gerekir ve bu da bir yandan sıcaklığa duyarlı maddelerin bozunmasına, bir yandan da uçucu analitlerin kaybına yol açar. Hâlbuki süperkritik bir akışkanı sadece basıncı kaldırarak analitten ayırmak mümkündür.
- Üretilen ürünlerde aroma, tat, renk ve beslenme değerleri bakımından yüksek sıcaklığın neden olabileceği zararlar gözlenmez. Sistemde yaygın olarak karbondioksit gazı kullanıldığı için son üründe zararlı kalıntı bırakmaz, saf ve kaliteli ürünler elde etmek mümkündür. Ayrıca CO₂ sudan sonra en ucuz solventtir.
- Geleneksel yöntemde kullanılan solventlerin çoğu yanıcı ve parlayıcı kimyasallardır. CO₂ yanıcı ve parlayıcı değildir.
- Sıcaklık ve basınç kontrol edilerek viskozite, difüzyon katsayısı, dielektrik sabiti ve yoğunluk gibi çözücü özellikleri değiştirilebilmektedir.
- CO₂ düşük basınç ve sıcaklık değerlerinde süperkritik ortama taşınabildiği için protein ve enzimlerle çalışmaya oldukça uygundur. Yüksek basınç ortamında proteinler ve enzimler denatürasyona uğramamakta, aminoasitler, vitaminler ve aromatik maddeler etkilenmeden kalmaktadır. Bu da ürünün raf ömrünün uzun olmasını sağlamaktadır (Sulu, 2001).
- Ancak SFE prosesleri yüksek basınç koşulları altında gerçekleştirilen bir ayırma prosesi olup ilk yatırım maliyeti yüksektir.

2.4.2.1. Süperkritik akışkan ekstraksiyon düzeneği ve mekanizması

SFE düzeneği genel olarak; bir akışkan kaynaktan (yaygın olarak bir karbondioksit tüpü), basıncı istenilen düzeye ayarlayabilen ve basınçlı akışkanı belirlenebilen bir hızla akıtabilen bir pompadan, kritik akışkanın akış hızını kontrol eden musluktan ve süperkritik çözeltinin basıncını düşürerek ekstrakte edilen örneğin bir toplama kabına gitmesini sağlayan uygun bir çıkış musluğundan oluşmaktadır. Sistemdeki sıvı CO₂ önce bir pompa ile istenilen basınç değerine getirilir. Buradan bir ısıtıcıya gönderilen akışkan istenilen sıcaklık

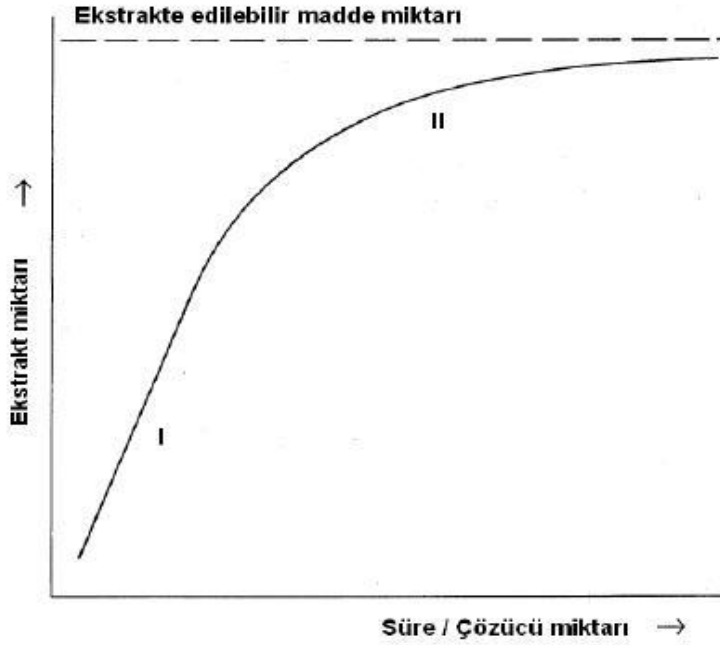
değerine ısıtılır. Böylece süperkritik sıcaklık ve basınç değerlerine getirilmiş olan akışkan sıcaklığı sabit tutulan bir ekstraktöre gönderilir. Ekstraktörde bulunan madde ile temas sonucu scCO_2 istenilen ürünü çözer, scCO_2 'de çözünen karışım bir ayırıcıya alınır ve basıncı düşürülür. Basıncının düşürülmesi sırasında çözme gücünü kaybeden akışkan üründen kendiliğinden ayrılır. Ayırıcıdan alınan CO_2 gazının geri kazanımı için bir soğutucuda sıcaklığı düşürülmektedir. Basıncı ve sıcaklığı düşürülen CO_2 istenilirse tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılmak üzere kompresörle basıncı artırılarak yeniden kullanılabilir.

Bir SFE cihazı, dinamik ve statik ekstraksiyon olmak üzere iki farklı şekilde çalışmaktadır. Dinamik ekstraksiyon modunda, ekstraksiyon hücresi ile çıkış arasındaki musluk hep açıktır. Statik ekstraksiyon modunda ise, ekstraksiyon hücresi ile çıkışı arasındaki musluk kapalıdır ve ekstraksiyon hücresi, statik şartlarda istenen basınca getirilir. Uygun bir süre beklendikten sonra bu musluk açılır ve ekstraksiyon hücresindeki süperkritik çözelti toplama kabına gider. Dinamik ekstraksiyon statik ekstraksiyondan daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Büyükkız, 2007).



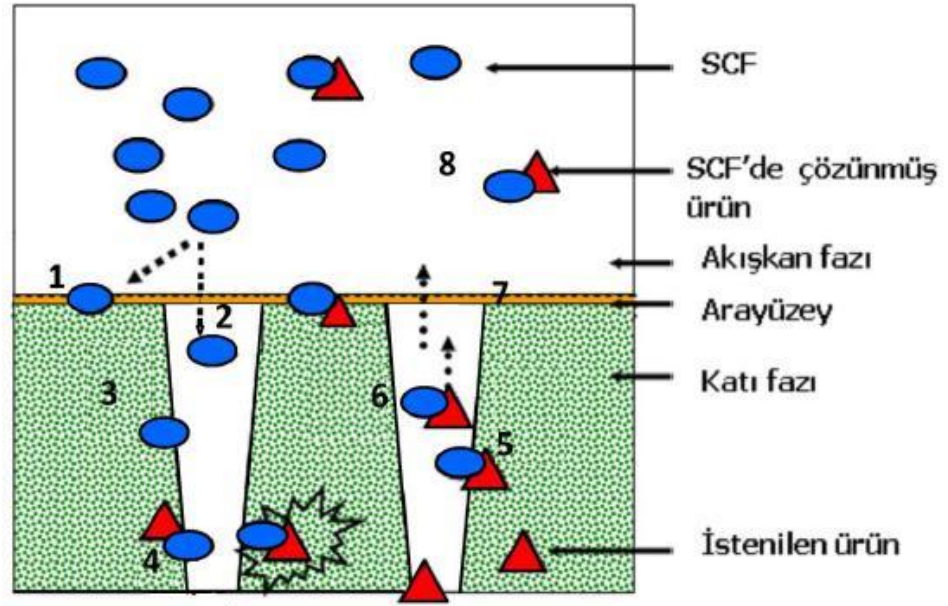
Şekil 2.14. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon şeması ve saf CO_2 için P-T hal diyagramı

Şekil 2.15’de ekstraksiyon eğrisi görülmektedir. Ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücü miktarı arttıkça ekstrakte edilebilir madde miktarı artmaktadır. Ekstraksiyon eğrisindeki I. bölge hızlı ekstraksiyon sürecinin, II. bölge ise çok yavaş ekstraksiyon sürecinin gerçekleştiği bölgedir.



Şekil 2.15. Ekstrakte edilebilir madde miktarındaki değişim

Bitki dokularından istenilen ürünlerin SFE süreci, ekstraksiyon ve çözücünden ekstraktın ayrılması olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. Yüksek basınç ekstraksiyon sistemine beslenen SCF (çözücü) katı yapıdaki taneciklerle temas ettiğinde Şekil 2.16’da görüldüğü gibi aşağıdaki kütle aktarım mekanizması gerçekleşmektedir.



Şekil 2.16. Kıta dokulardan istenilen ürünün scCO_2 ekstraksiyon sürecinde karşılaşılan kütle aktarım mekanizması (Mukhopadhyay, 2000)

1. Süperkritik koşullardaki CO_2 'in kıta-akışkan ara yüzeyine konvektif taşınımı
2. Kıta-akışkan ara yüzeyi dışında oluşan ve durgun olduğu varsayılan çok ince bir film tabakasının oluşması
3. Kıta-akışkan ara yüzeyindeki ürünün scCO_2 içinde çözünmesi, bu süreçte eş anlı olarak kıta-akışkan ara yüzeyinden scCO_2 'in kıta gözenekler içinde moleküler taşınımı da gerçekleşmektedir
4. Gözenek yüzeylerinde bulunan ürünün scCO_2 'de çözünmesi
5. Kıta gözenekte scCO_2 içinde çözünmüş ürünün, durgun olduğu varsayılan film tabakasından gözenek içindeki scCO_2 yığın ortamına moleküler taşınımı
6. Gözenekli scCO_2 yığın ortamındaki çözünmüş haldeki ürünün kıta yüzey dışında oluşan film tabakasına moleküler difüzyonu
7. Kıta-akışkan ara yüzeyi dışında oluşmuş film tabakası içerisinde scCO_2 'de çözünmüş ürünün film tabakası dışındaki scCO_2 ortamına moleküler taşınımı
8. Kıta yüzeyi dışında oluşan film tabakasından scCO_2 yığın ortamına taşınan ürünün scCO_2 'in yığın hareketi ile dışarı taşınması

Doğal katı yapıya; öğütme, kırma ya da ezme gibi fiziksel ön işlemler uygulanarak hücre yapısı kırılıyorsa bitki hücre membranındaki kütle aktarım direnci ihmal edilebilmektedir. Kütke aktarım hızı tanecik boyutunun azalması ile artar (Brunner, 1994).

2.4.2.2. Süperkritik akışkan seçimi

Ekstraksiyon ortamı olarak iki düzineyi aşkın süperkritik akışkan seçeneği vardır. Süperkritik akışkan uygulamalarında akışkan seçimi, ürün verimi ve seçimlilik açısından oldukça önemlidir. Çizelge 2.5’de süperkritik akışkan ekstraksiyonunda en çok kullanılan maddelerin kritik sıcaklık, basınç ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Çeşitli süperkritik çözücülerin kritik özellikleri (İçen, 2008; Gümüş, 2009)

Çözücü	Molekül ağırlığı (g/mol)	T _c (K)	P _c (MPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Karbondioksit	44.01	304.1	7.38	0.469
Su	18.02	647.3	22.12	0.348
Metan	16.04	190.4	4.60	0.162
Etan	30.07	305.3	4.87	0.203
Propan	44.09	369.8	4.25	0.217
Etilen	28.05	282.4	5.04	0.215
Propilen	42.08	364.9	4.60	0.232
Metanol	32.04	512.6	8.09	0.272
Etanol	46.07	513.9	6.14	0.276
Aseton	58.08	508.1	4.70	0.278

En iyi akışkanın seçimi birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında analitlerin ve matriksin polaritesi ve çözünürlüğü, analitlerin derişimi, numunedeki nem oranı ve kinetik parametreler gösterilebilir. Bugüne kadar en yaygın kullanılan madde düşük toksisitesi, kimyasal inert oluşu, kritik sıcaklık ve basıncı açısından da karbondioksittir. CO₂ çevre açısından zararsızdır, kullanımı kolaydır ve çok az

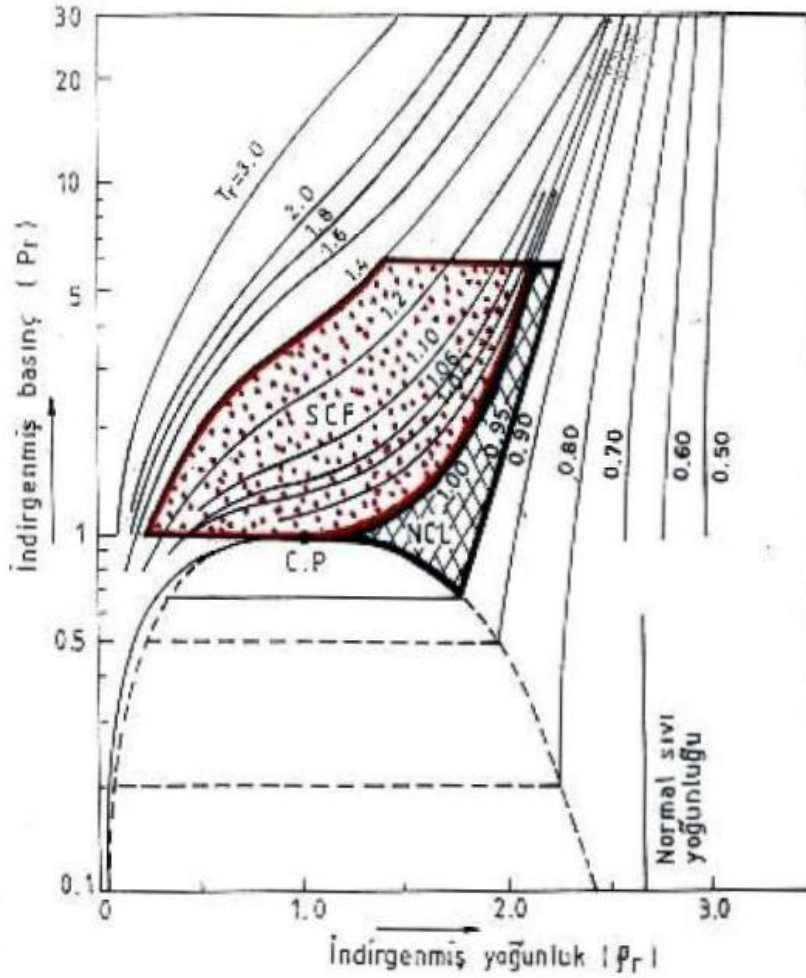
emniyet tedbiri gerektirir. CO₂ ortamında çözünen maddeler oksitlenmezler. Aynı zamanda CO₂ ekonomiktir, proseslerin çoğunda %90'ından fazlası geri kazanılabilmekte ve tekrar kullanılmaktadır (Shelley, 1993). Dünya çapında pek çok uçucu organik kimyasal madde, çeşitli çevre yasalarına göre tehlikeli maddeler olarak kabul edilmiştir. Bunların aksine CO₂, OSHA (U.S. Occupational Safety and Health Administration)'dan başka hiçbir teşkilat tarafından tehlikeli kabul edilmemiştir. Bu üstün özelliklerin yanında CO₂ düşük molekül ağırlığından dolayı diğer çözücülere göre yoğun fazlar içinde kolaylıkla yayılabilmekte ve ekstrakte edilecek maddeyi kolaylıkla çözebilmektedir (Korkmaz, 2011). Metanol gibi polar bir madde katılarak CO₂'nin çözücülük gücü istenirse modifiye de edilebilmektedir. Modifiye çözücüler ya ikinci bir pompa ile sisteme beslenir, ya da ekstraksiyondan önce numuneye enjekte edilir. Süperkritik akışkan karbondioksit'in çözücülük gücünü modifiye etmek için kullanılan birçok madde arasında düşük mol kütleli alkoller, propilen karbonat, 2-metoksi etanol, metilen klorür ve bazı organik asitler sayılabilir. En çok kullanılanı yüzde birkaç oranında metanoldür (Büyükikiz, 2007). Endüstriyel alanda karbondioksit'in %88'i amonyak üretiminin, yağ ve gaz rafinasyonunun ve etanol üretiminin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir (Çolak ve Tülek, 2003).

2.4.2.3. Süperkritik akışkanların çözme gücü

Süperkritik bir akışkanın çözme gücü o akışkanın yoğunluğuna bağlıdır. ScCO₂'in yoğunluğu, kritik sıcaklık ve basınç değerlerine yakın bölgede basınç ve sıcaklıkla belirgin bir şekilde değişmektedir. CO₂'in yoğunluğu oda şartlarında 2,0 kg/m³ iken kritik noktada 470 kg/m³'tür. Bu durumda; CO₂'in oda koşullarında çözme gücü oldukça düşükken, kritik noktada oldukça yüksektir. Süperkritik akışkanların sıcaklık ve basınçtaki küçük değişiklikleri akışkanın yoğunluğunun değişmesine neden olur. Bu özellik süperkritik akışkanların çözme güçlerini etkiler.

Şekil 2.17'de iki bölge görülmektedir. Şekilde SCF bölgesi, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon işlemlerinin uygulandığı en uygun sıcaklık ve basınç değerlerini göstermektedir. Kritik altı bölgede (NCL) ise akışkanın sıcaklık ve

basınç değerlerinin kritik sıcaklık ve basınç değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bazı ekstraksiyon uygulamalarında bu bölgenin süperkritik akışkan ekstraksiyonu için belirtilen bölgeye göre ekstraksiyon verimliliğinin daha yüksek olduğu bildirilmektedir (McHugh and Krukonis, 1994).

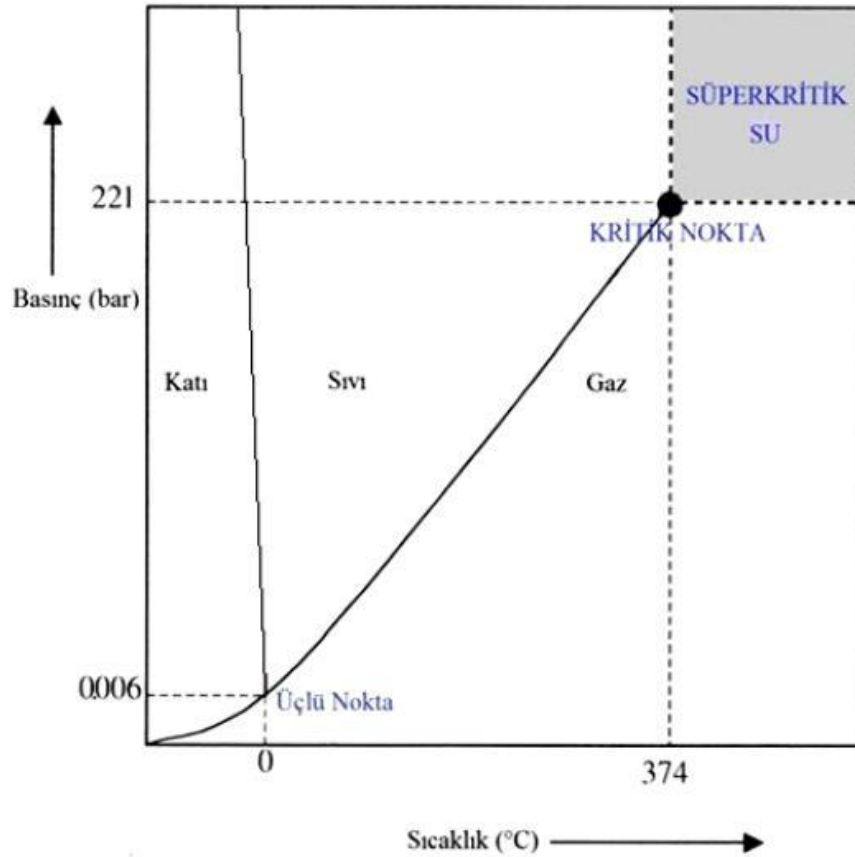


Şekil 2.17. CO₂'nin indirgenmiş yoğunluk değerinin değişimi ve çözme gücü

Sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla süperkritik CO₂'nin yoğunluğu ve viskozitesi artmaktadır; ancak sabit basınçta, sıcaklığın artmasıyla yoğunluk ve viskozite değerlerinin düştüğü ve sıcaklık ve basınçtaki küçük değişikliklerin süperkritik CO₂'nin fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler yaptığı görülmektedir. CO₂'nin düşük dielektrik sabiti nedeniyle oluşan zayıf polaritesi ise polaritesi yüksek maddeler ile artırılabilir.

2.4.3. Süperkritik koşullarda su

En sık olarak kullanılan süperkritik akışkanlar su ve karbondioksittir. Su, yaklaşık 374 °C sıcaklık ve 221 bar basınç değerleri üzerinde süperkritik davranış gösterir. Değişen özellikleri; yoğunluk, viskozite ve ısı kapasitesidir. Suyun kritik noktasına ulaşabileceği şartlara doğada nadiren rastlanmaktadır. Atlantik okyanusunun 3 km derinliğinde bir magma sızıntısının neden olduğu yüksek sıcaklık, derinliğinden dolayı basıncı yüksek olan deniz suyunu süperkritik hale getirirken görüntülenmiştir (Söğüt, 2011). Ayrıca İzlanda'da jeotermal enerji araştırmaları sırasında yapılan bir yüzey delme işleminde yaklaşık 2500 m derinlikte yine magmadan dolayı ısınarak süperkritik hale gelmiş suya rastlanmıştır (Söğüt, 2011).



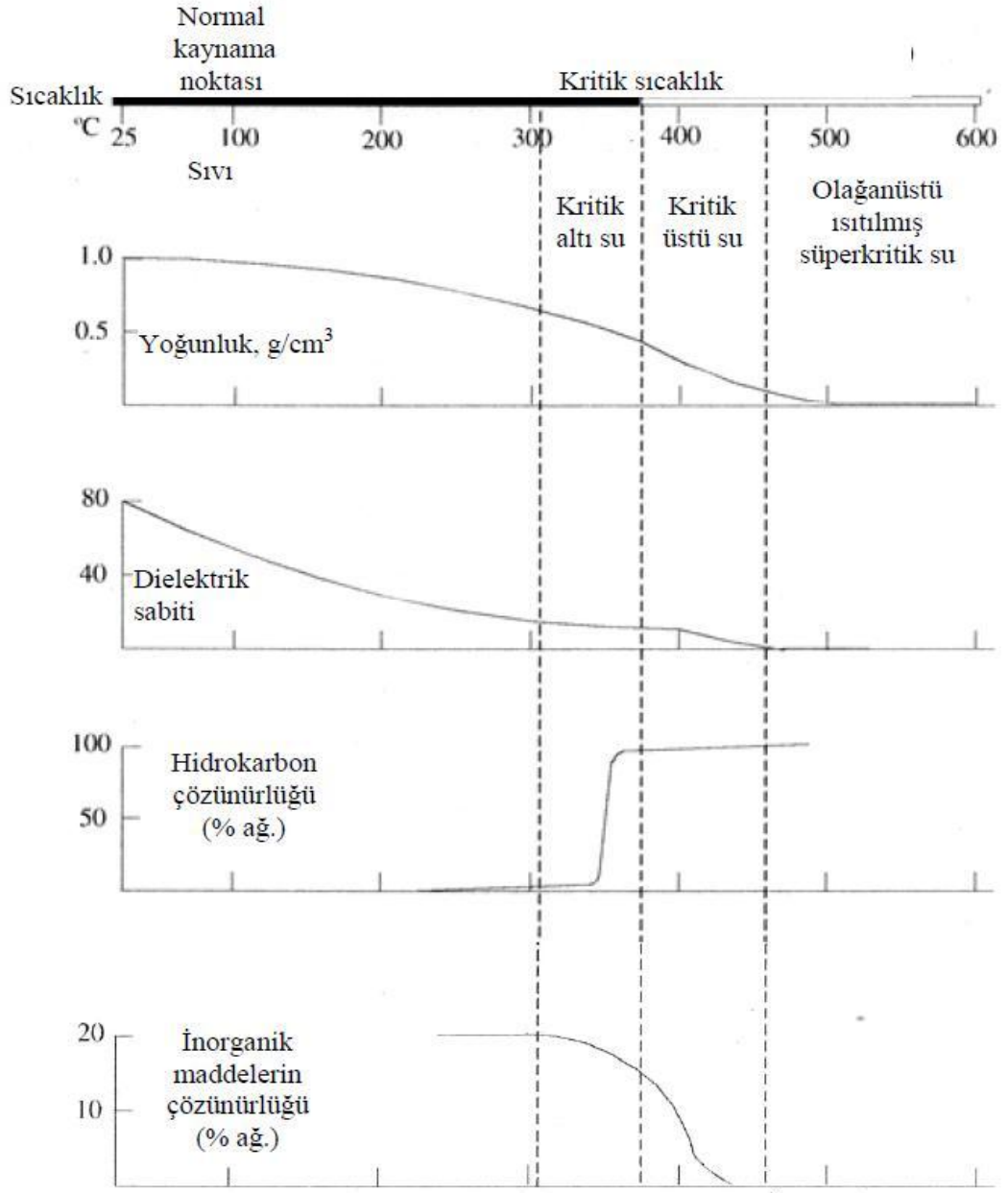
Şekil 2.18. Saf suyun faz diyagramı (Tang, 2004)

Standart ve süperkritik koşullardaki suyun bazı özellikleri Çizelge 2.6’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Zhou et al., 2000; Poling et al., 2007).

Çizelge 2.6. Standart ve süperkritik koşullardaki suyun özellikleri

Özellik	Standart	Süperkritik	
Sıcaklık (°C)	25	400	500
Basınç (bar)	1	250	250
Yoğunluk (g/cm ³)	1	0.17	0.078
Statik dielektrik sabiti	78.5	5.9	1.46
Dinamik viskozite (cP)	0.89	0.03	0.03

Fiziksel özelliklerinin değişmesiyle birlikte süperkritik faza getirilmiş olan su, genellikle polar olmayan organik ve toksik kirleticilerin çözünmesini kolaylaştırarak, moleküler oksijen kaynağı ile oksitlenip parçalanmasını sağlar. SCW (süperkritik su) koşullarında birkaç saniye mertebesinde gerçekleşen reaksiyon sürelerinde %99.99’dan fazla parçalanma olur ve hidrokarbonlar tamamen okside olarak CO₂ ve H₂O’ya dönüşür. Süperkritik koşullarda yoğunluğun ve dielektrik sabitinin azalması ile tuz çözünürlüğü önemsenmeyecek derecede olur (Adschiri et al., 2000; Dutournié and Mercadier, 2004; Fauvel et al., 2004; Wellig et al., 2005). Sıcaklık arttıkça, inorganik tuzların çözünürlüklerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. 25 °C’de benzenin suda çözünürlüğü tamamen basınçtan bağımsız ağırlıkça %0.07 iken, 295 °C’de 20-30 MPa basınç altında çözünürlüğü ağırlıkça %35’e yükselmektedir. Ayrıca süperkritik su; oksijen, hava, hidrojen gibi gazlarla her oranda karışabilmektedir (Sogut et al., 2007). 250 atm basınç altındaki suyun özelliklerinde sıcaklığın etkisi Şekil 2.19’da görülmektedir (Modell, 1985). Suyun sıcaklığı 100 °C’den 410 °C’ye yükselirken, yoğunluğu ısı genleşme nedeniyle düşer. 410 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yoğunluk düşüşü hem sıcaklık, hem de basınç artışıyla gerçekleşir.



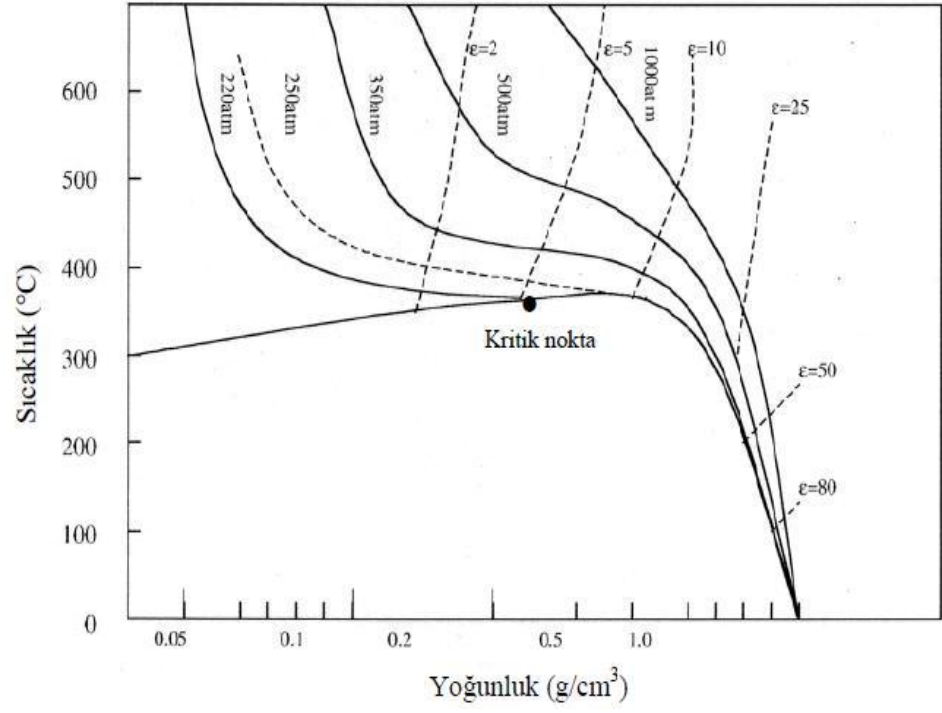
Şekil 2.19. 250 bar basınçtaki suyun özellikleri

370 °C’de suyun yoğunluğu 31.4 mol/L iken 410 °C’de suyun yoğunluğu 11 mol/L’ye düşmektedir (Henrikson, 2004). Ayrıca 25 °C’deki suyun viskozitesi 8.86×10^{-4} Pa.s iken, 450 °C’deki suyun viskozitesi 2.98×10^{-5} Pa.s’dir. Bunun anlamı süperkritik koşullarda yoğunluk ve viskozitenin düşerek, difüzyon hızının artması ve buna bağlı olarak daha iyi karışım ve kütle transferinin sağlanmasıdır (Hernandez-Dumeng, 1999; Sogut et al., 2007). Ayrıca süperkritik koşullarda

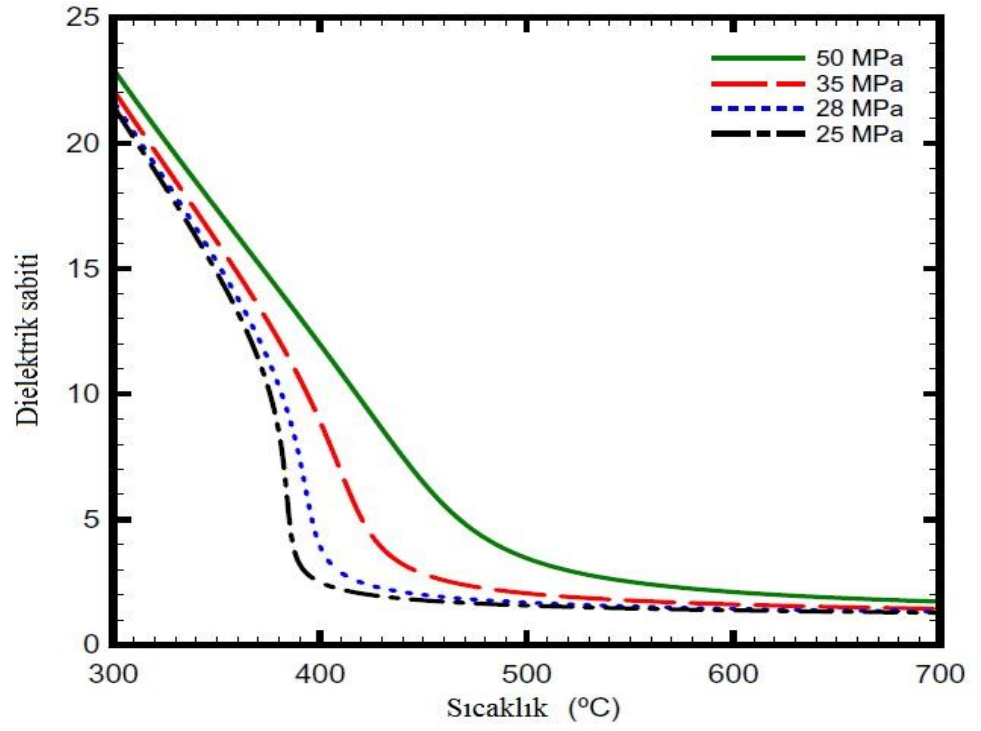
suyun ısı kapasitesi sonsuza yaklaşıır. Bu özellik suya, yüksek kapasitede ısı enerjisi taşıma özelliğı kazandırır.

Dielektrik sabiti, suda bulunan polar moleküllerin karakteristiğini ifade eder. Normal koşullarda suyun dielektrik sabiti 78-78.5'tir. Bu koşullarda su, polar bileşikler ve inorganik tuzlar için son derece iyi bir çözücüdür. Fakat apolar olan organik kirleticiler için çok zayıf çözücölük özelliğine sahiptir. 280 bar ve 400 °C-500 °C sıcaklıklar arasında suyun dielektrik sabiti neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bunun anlamı süperkritik koşullarda su moleküllerindeki hidrojen bağlarının zayıflaması ile yüzey geriliminin sıfıra yaklaşması ve suyun daha az polar özellik göstererek apolar organik kirleticileri çözme yeteneğini kazanmasıdır.

Şekil 2.20 ve 2.21, suyun farklı koşullardaki dielektrik sabiti değerlerini göstermektedir. 100 °C'de 1000 atm basınç altında dielektrik sabiti (ϵ) 80-50 arasındayken, süperkritik koşullara yaklaştıkça bu değerin azaldığı görölmektedir. Normal koşullarda su yoğunluğu 1g/cm³ iken süperkritik aralığa doğru azalmakta, aşırı kızdırılmış süperkritik aralıkta sıfırlanmaktadır. Normal koşullarda dielektrik sabiti 80 iken, süperkritik aralığa doğru azalmakta, süperkritik nokta üzerinde ise sıfırlanmaktadır. Normal koşullarda suyun hidrokarbon çözebilirliğı %0 iken, süperkritik aralık ve üzerindeki koşullarda %100'e yaklaşmaktadır (Sogut et al., 2007).



Şekil 2.20. Suyun kritik nokta üstündeki koşullarda dielektrik sabiti değerleri



Şekil 2.21. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde dielektrik sabiti (Guzonas and Cook, 2012)

Günümüzün en büyük problemlerinden biri, biyolojik olarak parçalanması zor organik atıklar ve yapılarındaki tehlikeli bileşenlerdir. Süperkritik akışkan haldeki su özellikle endüstriyel atıkların arıtımında son yıllarda oldukça önemli bir hale gelmiştir. Süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile yapılan atık ayrıştırma verimlerinin %99.99 oranlarında olduğu bildirilmektedir (Yamanaka and Ohtaki, 2007).

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Valeks taneni ve bitkisel tabaklama ile ilgili olarak yapılan genel çalışmalara bakıldığında;

Ozacar and Sengil et al. (2002), meşe palamudundan elde edilen valeks taneninin koagülant madde ya da yardımcısı olarak atık su arıtımında kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada valeks taneninin koagülant karakteristikleri incelenmiş ve doğal bir materyal olarak bu tanenin atık su arıtımında kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Karamanlı (2003), farklı derecelerde modifiye edilmiş valeks ekstraktı ile oksazolidinin tabaklama etkinliğini araştırmıştır. Denemeler pikle oğlak derileri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bitkisel tabaklanmış, ardından oksazolidin ile retenajlanmış; ayrıca, oksazolidin ile tabaklanmış ve ardından bitkisel retenajlanmış derilerin hidrotermal stabiliteleri ortaya konmuştur. Oksazolidin tabaklama sonrası yapılan valeks retenajının daha etkili sonuçlar verdiği ortaya konmuştur.

Tang et al. (2003), valeks taneni ile işlem görmüş koyun derilerine ait kollagen matriksinin DSC termogramlarını incelemiştir. Çalışmada kollagen matriksinin hidrotermal stabilitesinin yalnızca polifenol-kollagen etkileşimi ile değil aynı zamanda polifenol moleküllerinin kollagen lifleri içerisindeki dağılımına bağlı olduğu belirtilmiş ve valeks taneni ile tabaklanmış kollagen moleküllerinin deri kesiti boyunca heterojen bir hidrotermal stabilite gösterdikleri tespit edilmiştir.

Kaner (2004), piyasadan temin edilen 10 adet ticari valeks ekstraktının renk özelliklerini Lovibond Renk Tintometresi ve Minolta 508-d küresel spektrofotometre kullanarak toz formda incelemiştir. Aynı zamanda ticari valeks ekstraktları ile tabaklama işlemleri gerçekleştirilmiş ve örneklerin derilere kazandırdıkları renk özellikleri de incelenmiştir. Renk özelliklerinin yanı sıra deri örneklerine büzülme sıcaklığı tayini, kopma dayanımı ve uzama tayini, yırtılma dayanımı tayini, sırça dayanımı ve gerilebilirlik tayini gibi fiziksel testler

uygulanmıştır. Tüm testler sonunda piyasadaki valeks örneklerinin derilere kahverenginin değişik tonlarında renkler verdikleri ve derilere kazandırdıkları çeşitli fiziksel özelliklerde de değişimlerin olduğu tespit edilmiştir.

Shi et al. (2005), *Aspergillus niger* ve *Candida utilis* fungus türleri ile valeks taneninden ellagik asit izole etmeyi başarmışlardır. İki fungus türü için de optimum sıcaklık 28 °C olarak belirlenirken, *Aspergillus niger* için uygun pH değeri 4.5-5.0, *Candida utilis* için ise 4.8-5.2 olarak belirlenmiştir.

Türkmenler (2005), valeks ve mimoza tanenleri ile üretilen reçineler üzerinde Pb , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; tane boyutu, pH, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri değiştirilmiştir. Çalışma sonunda, karıştırma hızının adsorpsiyon üzerinde fazla etkisinin bulunmadığı saptanmıştır. Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi incelendiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 75-100 μm boyutundaki reçine tanecikleri göstermiştir. pH'nın adsorpsiyona etkisi incelendiğinde; Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için pH 4; Cu^{+2} iyonu için pH 5 ve Cd^{+2} iyonu için pH 7'de adsorpsiyon kapasitesinin iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsorplanan metal miktarında bir artış gözlenmiştir. İzoterm sabitleri incelendiğinde, adsorpsiyon prosesinin Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonları için Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür. Sonuç olarak uygun işlemler gerçekleştirildikten sonra, tanin reçinelerinin kurşun, bakır, çinko ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabileceği gözlenmiştir.

Ozcan and Baycu (2005), çalışmalarında 16 farklı Türk meşesinin elementel konsantrasyonlarını incelemiştir. En yüksek Fe ve Zn konsantrasyonları, *Q. robur* subsp. *robur*, *Q. petraea* subsp. *petraea*, *Q. infectoria* subsp. *boissieri* ve *Q. cerris* var. *cerris* türlerinde gözlenmiştir. Cu, Cr, Ni ve Co konsantrasyonları ise genel olarak az seviyede olmakla birlikte bazı türlerdeki Co konsantrasyonunun yüksek olduğu belirtilmiştir.

Colak (2006), ıslatma işleminde kebrako, mimoza, mazı, kestane ve valeks tanenlerini kullanarak tanenlerin antibakteriyel etkilerini incelemiştir. 8 saat ve

24 saatlik ıslatma prosesi sonunda tanenlerin antibakteriyel etkileri kontrol örneğine göre kıyaslanmıştır. Mazi ve kestane ekstraktlarının 8 saat sonunda bakterilere karşı oldukça etkili olduğu, 24 saat sonunda ise mazinın diğer tanenlerden daha etkili sonuçlar gösterdiği tespit edilmiştir.

Ozcan (2006), 20 farklı meşe türünde toplam protein ve amino asit bileşimlerini incelemiştir. Çalışma sonucunda toplam protein miktarının %2.75-8.44 arasında değiştiği, tüm türlerdeki amino asit miktarlarının ise oldukça farklılıklar gösterdiği bildirilmiştir. En yüksek protein ve amino asit miktarı *Q. infectoria ssp. boissieri* türünde, en düşük ise *Q. pontica* türünde tespit edilmiştir.

Huang et al. (2007), açıl hidrolaz, ksilanaz ve sellüloz enzimlerini kullanarak meşe palamudundan elde edilen valeks taneninden ellagik asit'i ayrıştırmayı başarmışlardır. Çalışmada enzim karışımlarının birlikte kullanıldığında sinerjik etki gösterdikleri ve tek başlarına gösterdikleri etkiden daha başarılı oldukları ortaya konmuştur. Enzim karışımları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda %23 ellagik asit verimi elde edilmiştir.

Nuhoğlu ve Malkoç (2007), valeks taneni elde edildikten sonra oluşan palamut meşesi atıkları ile kesikli adsorpsiyon sistemlerinde Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon işlemi üzerine, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu ve başlangıç pH değeri gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Palamut meşesi atığı ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde, 50 mg/L Cr(VI) iyonu ilk 5 dakika içerisinde, 200 mg/L Cr(VI) iyonu ise 120 dakika içerisinde %100 giderilirken, 400 mg/L Cr(VI) iyonu %70 civarında giderilmiştir. Adsorpsiyonun çok büyük bir kısmı ilk 30 dakikada meydana gelirken, yaklaşık 60 dakikada sistem dengeye ulaşmıştır. Cr(VI) iyonlarının gideriminde en yüksek giderim pH=2.0'de elde edilmiştir. Ayrıca ortamdaki palamut meşesi atığı miktarı arttıkça, adsorbentin Cr(VI) giderme verimleri de artmıştır. 400 mg/L konsantrasyondaki Cr(VI) iyonu, 5 g/L palamut meşesi atığı ile %39 civarında giderilirken, 15 g/L derişiminde adsorbent ile aynı konsantrasyondaki Cr(VI) iyonları %91.5 oranında giderilmiştir.

Ozcan (2007), 16 farklı Türk meşesinin yağ asidi bileşenlerini incelemiş ve karakterize etmiştir. Çalışma sonucunda her bir türün farklı oranlarda doymuş ve doymamış yağ asidi bileşenlerine sahip olduğunu ortaya koymuş ve toplam yağ oranının %0.7-7.4 arasında değiştiğini, yağ asitleri arasında ise en yüksek oranın oleik asit'e (%10.2-54.4) ait olduğunu bildirmiştir.

Afsar and Sekeroglu (2008), tabaklamada valeks taneni, modifiye valeks taneni ve oksazolidin'in kullanımlarını araştırmışlardır. Oksazolidin ile ön tabaklama, ardından valeks taneninin retenajda kullanımı derilerin daha yüksek büzülme sıcaklığına sahip olmasını sağlamıştır. En iyi tabaklama etkinliği %4 oranında oksazolidin ve %20 oranında modifiye valeks taneninin kombine kullanımı ile elde edilmiştir.

Çırakoğlu (2008), valeks taneni kullanarak reçine üretimi gerçekleştirmiş ve bu reçine yardımıyla çinkonun adsorpsiyonla giderilmesi ve geri kazanılması sağlanmıştır. Araştırmada adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri üzerine çalışılmıştır. Ayrıca valeks taneni ve reçinesinin SEM görüntüleri, EDS, FT-IR, BET-N₂ ve zeta potansiyeli karakterizasyonları incelenmiştir. Reçinede adsorpsiyon veriminin, 38-53 µm tane boyutunda, 350 rpm'de ve pH=4'te %96'nın üzerinde sonuçlandığı görülmüştür.

Huang et al. (2008), *Aspergillus oryzae* ve *Trichoderma reesei* kullanarak yaklaşık %62 oranında tanen içeren valeks ekstraktından ellagik asit'i izole etmeyi başarmışlardır.

Ozgunay et al. (2007), koch ekstraktörü ile meşe palamudundan valeks taneni elde edip tanenin moleküler ağırlık ve FTIR spektrumlarını incelemiştir. MALDI-TOF spektrumları valeks taneninin literatür değerlerine kıyasla daha düşük moleküler ağırlığa sahip olduğunu göstermiştir. FTIR spektrumları ile 3420 cm⁻¹'de -OH, 1610 cm⁻¹'de C=C, 1734 cm⁻¹'de C=O, 2939 cm⁻¹'de CH₂, 1340 cm⁻¹'de C-OH, 1185 cm⁻¹'de C-O-C ve 1045 cm⁻¹'de ester bağları elde edilmiştir.

Ozgunay (2008), farklı bitkisel tabaklama maddeleri ile tabaklanmış derilerin ışık haslığı özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla kondanse tanenlerden

kebrako, mimoza ve gambir, hidrolize tanenlerden ise tara, kestane ve valeks tanenleri tabaklama işleminde kullanılmıştır. Çalışma sonunda hidrolize tanenlerin kondanse tanenlere kıyasla daha iyi ışık haslığına sahip oldukları ve 24 saat sonunda yapılan ölçümlerde daha az renk değişimi gösterdikleri tespit edilmiştir. Hidrolize tanenler arasında ise tara diğer tanenlere göre daha az renk değişimi göstermiştir.

Qiang et al. (2008), valeks, kestane, akasya ve defne ekstraktlarının biyolojik bozunabilirliğini incelemiş ve valeks taneninin diğer tanenlere kıyasla daha yüksek biyo bozunabilirlik özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Tanenlerin artan konsantrasyon oranlarında biyolojik bozunma prosesinin yavaşladığı ortaya konmuştur. Sonuç olarak çalışmada incelenen dört tanenin de biyolojik bozunabilirliklerinden dolayı çevre dostu ürünler olduğu ifade edilmiştir.

Yurtsever (2008), kebrako ve valeks tanin türleri kullanılarak formaldehit ile bazik ortamda farklı şekil ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda üretilen reçinelerle; Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ gibi ağır metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiğini incelemiştir. Adsorbent karakterizasyonu yapabilmek için reçinelerin; Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ve FT-IR spektrumları elde edilmiş, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Tanin reçineleri ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, ilk pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon büyüklüğüne etkileri incelenmiştir. Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denkleminde çok iyi uyum sağlamıştır. Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon dengesi ise Freundlich izotermine uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu görülmüştür. Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik, Cu^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonlarının ise ekzotermik olduğu görülmüştür. Çoklu metal iyonu karışımlarında, reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları yapılarak, metal iyonlarının geri kazanım oranları tespit

edilmiştir. Sonuç olarak tanin reçineleri ile çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının geri kazanılmasının mümkün olduğu ortaya konmuştur.

Ozgunay et al. (2009), farklı tabaklama maddeleri ile tabaklanmış derilerin basit asit boyarmaddelerle boyandıklarında verdikleri tüketim ve haslık özelliklerini araştırmışlardır. Denemeler için, mineral tabaklama maddelerinden krom ve alüminyum, bitkisel tabaklama maddelerinden ise tara, gambir ve valeks seçilmiştir. Basit asit boyarmaddeler, mineral tabaklanmış derilerin boyanmasında iyi tüketim ve haslık değerleri verirlerken, bitkisel tabaklanmış derilerde değerler daha düşük bulunmuştur. Alternatif olarak 1:1 metal kompleks boyarmaddeler ile çalışılmış ve denemeler sonucunda hem mineral hem de bitkisel tabaklanmış derilerde oldukça iyi tüketim ve haslık değerleri elde edilmiştir.

Kılıçarısın (2011), valeks taneninin ultrasonik ve geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile üretim koşullarını araştırmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyon verimi artırılmış ancak ekstraktların tanen içeriğinde düşüşler gözlenmiştir. Çalışmada geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktlar tabaklama etkinlikleri ve deriyi doldurma özellikleri açısından da karşılaştırılmıştır. Ultrasonik yöntemle en yüksek verimin elde edildiği koşullardaki tanenin doldurucu özelliklerinde düşüşler gözlenmiştir.

Şen ve Yalçın (2011), deri sanayinin önemli hammaddelerinden biri olan meşe palamudunun (*Quercus ithaburensis* Decne subsp *macrolepis*) tanen üretiminde değerlendirildikten sonraki açığa çıkan atık materyali toplayıp *Pleurotus ostreatus* mantarının üretiminde kullanmışlardır. Çalışmada ortaya çıkan atığın, içerdiği nem miktarının yüksek olması, kurutma maliyetleri ve nakliye masraflarından dolayı değerlendirilmeyip işletmelerin sahalarında birikerek geniş bir yer işgal ettiği bildirilmiştir. Atık olarak temin edilen materyalin kimyasal analizi yapılarak lignoselülozik ortamda yetişen *P. ostreatus* mantarı üretimi için kompostlar hazırlanmıştır. Misel oluşum süresi 45 gün, mantar verimi %24,5 (yaş ağırlık/taze ağırlık) olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda meşe palamudu atıklarının bu mantarın yetiştirilmesinde kompost olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Sannino et al. (2013), çeşitli tanenlerle bitkisel tabaklama üzerine çalışmış ve süreye bağlı olarak banyo tüketiminin nasıl değiştiğini matematiksel bir modelleme ile ortaya koymuşlardır. Matematiksel modellemede deri kalınlıkları da dikkate alınmıştır. Çalışmada artan süre ve dolap hızının tüketim üzerine etkili faktörler olduğu ortaya konmuştur.

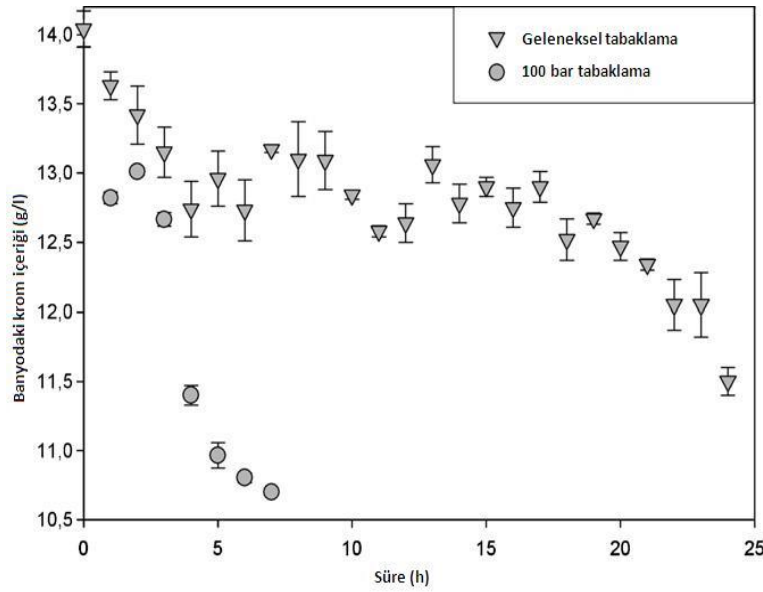
Bitkisel tabaklama prosesi üzerine banyo tüketimini artırma ve atık yükünü azaltma ile ilgili çeşitli çalışmalar da yürütülmektedir (Kanth et al., 2009; Aslan, 2013). Aynı zamanda ekolojik deri üretimi için son yıllarda bitkisel ürünlerin kullanımına oldukça önem verilmektedir (Bayramoglu et al., 2011; Onem et al., 2011, Bayramoglu et al., 2013, Onem et al., 2014).

Süperkritik akışkan teknolojisi kullanılarak özellikle tıp ve eczacılık alanına yönelik tanen üretimi üzerine de çalışmalar yapılmakta ve tanenlerin çeşitli farmasötik özellikleri incelenmektedir (Markom et al., 2007, Rangswong et al., 2009; Markom et al., 2010, 2011). Yüksek basınç teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen bazı çalışmalarda, *bitkilerin basınçlı sıvı ekstraksiyonlarında 10-150 bar arası gibi nispeten daha düşük basınçların daha etkili sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Piñeiro et al., 2004; Del Valle et al., 2005; Jaime et al., 2010). Markom et al. (2010), 100 °C'de basınçlı su ekstraksiyonu ile hidrolize tanen üretimine yönelik çalışmalarında basıncın 50 bar'dan 100 ve 150 bar'a çıkmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığını, ancak 250 bar'a doğru çıkıldıkça verimin düştüğünü bildirmişlerdir. 250 bar'daki verim 100 ve 150 bar'a göre düşük, 50 bar'a göre daha yüksek bulunmuştur. Ancak bu teknoloji kullanılarak deri sanayine yönelik tanen üretimi üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.*

Süperkritik akışkan teknolojisi çok sınırlı bir sayıda da olsa deri sanayinde krom tabaklama prosesi ve bazı diğer proseslerde bilimsel çalışmalarda kullanılmıştır. Manfred Renner ve ekibi Almanya Fraunhofer Enstitüsü'nde bu alan üzerine oldukça önemli yatırımlar yapan, laboratuvar, pilot ve sanayi ölçekli çalışmaları gerçekleştiren, aynı zamanda üretilen ürünlerde her türlü kalite ve kontrol çalışmalarını da yürüten tek ekiptir. Sanayi ölçekli geliştirdikleri tabaklama cihazları ile üretim yapmakta ve son birkaç yıldır bu teknolojiyi tüm

dünyaya tanıtmaktadır. Yüksek basınç teknolojisi ile gerçekleştirilen krom tabaklama çalışmalarına bakıldığında;

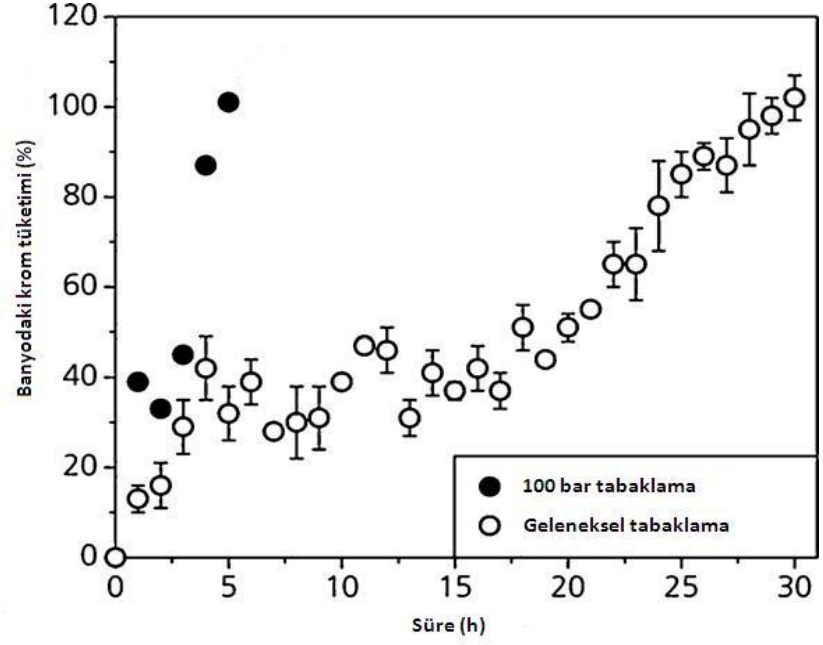
Renner et al. (2009), geleneksel krom tabaklama ile basınçlı ortamda krom tabaklama proseslerini süre ve tüketim açısından incelemişlerdir. Tabaklama işlemleri sonrası atık banyodaki krom miktarları ICP OES plazma emisyon spektrometresi ile incelenmiştir. Geleneksel krom tabaklama prosesi ile 24 saat sonunda elde edilen banyo tüketimi, 100 bar basınçta süperkritik CO₂ ortamında yalnızca 5 saat sonunda elde edilmiştir. Süperkritik akışkan ortamında 5 saat sonunda neredeyse %100'e yakın bir krom tüketimi sağlanmıştır. Basıncın deri kalitesi üzerine herhangi bir olumsuz etkisi de görülmemiştir. Basınçlı ortamda banyodaki krom tüketimine ait süreye bağlı değişimler Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Banyodaki krom içeriklerinin kıyaslanması

Renner et al. (2012), 100 bar basınçta krom tabaklama banyosundaki tüketimin %100'e yakın bir şekilde elde edildiğini bildirmiş ve farklı basınç koşullarında derilerin büzülme sıcaklığının nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Çalışmalar öncelikle laboratuvar ölçekli olarak yürütülmüş, daha sonrasında pilot ölçek ve sanayi ölçekli olarak devam edilmiştir. Şekil 3.2'de geleneksel ve

100 bar basınçlı tabaklamalar sonunda süreye bağlı olarak banyodaki yüzdede tüketimler görülmektedir. Şekil 3.3'de ise laboratuvar, pilot ve sanayi ölçekli yüksek basınç cihazları görülmektedir.

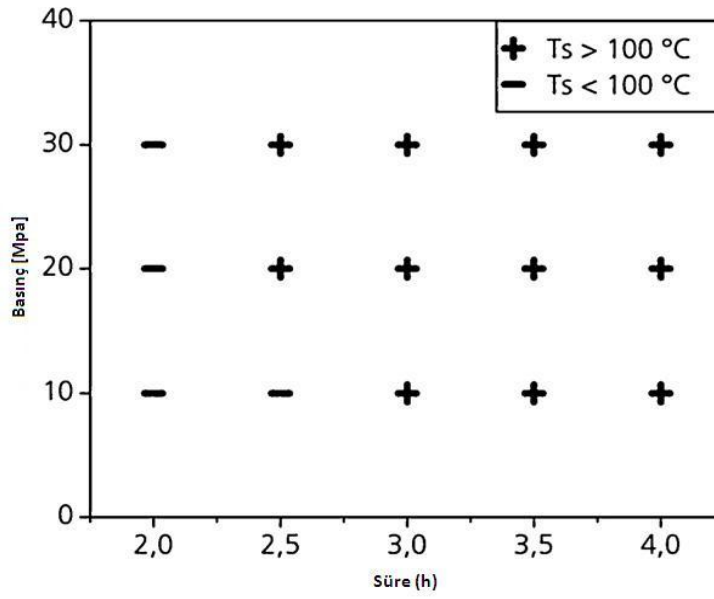


Şekil 3.2. Banyodaki yüzdede krom tüketimi

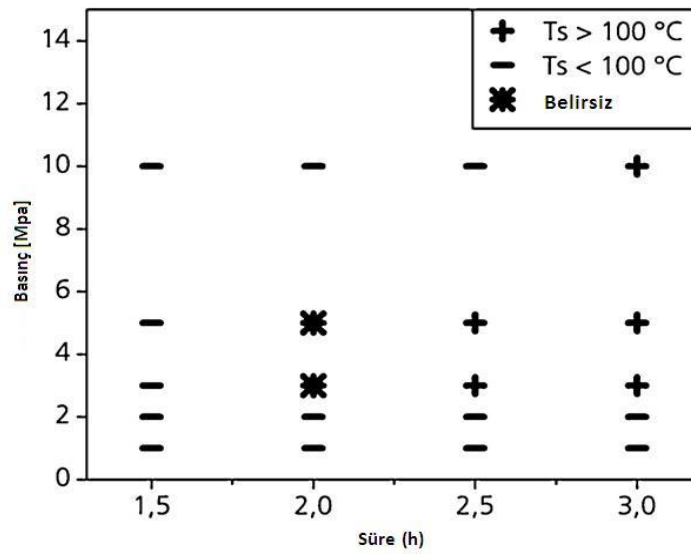


Şekil 3.3. Laboratuvar (sol), 20 L pilot (orta) ve 1700 L sanayi ölçekli (sağ) yüksek basınç cihazları

Renner et al. (2012), krom tabaklama süresini laboratuvar ölçeğinde yüksek basınç ortamındaki hızlı penetrasyon ve yüksek tüketim sayesinde 30 saatten 5 saate indirdiklerini bildirmişlerdir. Daha sonra pilot ve sanayi ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiş, derilerin büzülme sıcaklıklarındaki değişimler incelenmiştir. Şekil 3.4 ve 3.5 farklı basınçlarda elde edilen büzülme sıcaklıklarının nasıl değiştiğini göstermektedir.

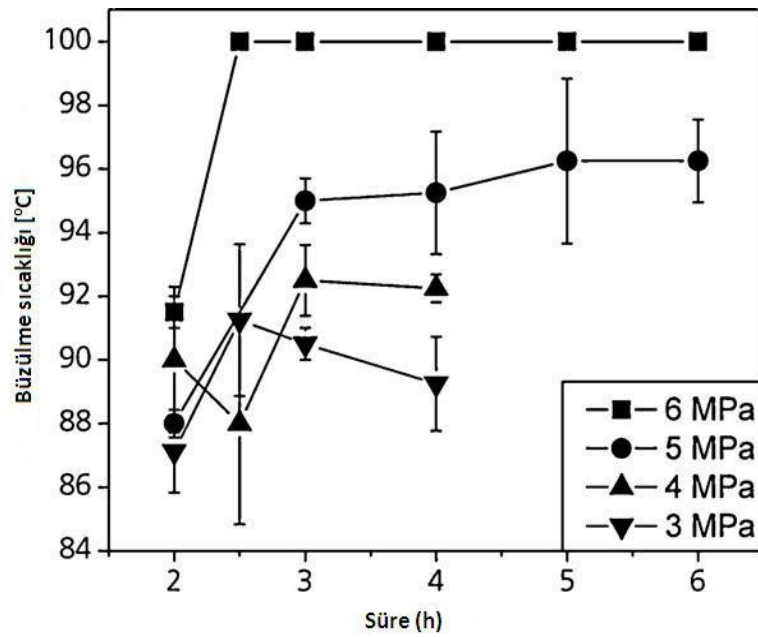


Şekil 3.4. Yüksek basınçlarda büzülme sıcaklıklarındaki değişim



Şekil 3.5. Düşük basınçlarda büzülme sıcaklıklarındaki değişim

Pilot ölçekli çalışmalarda krom tabaklama süresi 20 ve 30 MPa'da 2.5 saate, 10 MPa'da ise 3 saate kadar indirilmiştir. Bu basınç ve sürelerde yüksek basınç altında üretilen derilerin büzülme sıcaklığı değerleri geleneksel tabaklama ile üretilen derilerin büzülme sıcaklığına ulaşmış ve derilerde herhangi bir kalite bozukluğu tespit edilmemiştir. Daha düşük basınçların denendiği çalışmalarda ise 2.5 ve 3 saat sonunda 3 MPa ve 5 MPa'da da yine başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Farklı basınçlar altında elde edilen derilerin büzülme sıcaklıkları Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. Farklı basınç uygulamalarındaki büzülme sıcaklıkları

Renner et al. (2013), yüksek basınç altında süperkritik akışkan ortamında susuz krom tabaklama üzerine yaptıkları araştırmada neredeyse sıfır atık yükü ile başarılı sonuçlar alındığını bildirmişlerdir. Yüksek tüketim sayesinde tabaklama banyosunda kullanılan krom miktarı oldukça azaltılmış ve önemli bir ekonomik avantaj elde edilmiştir. Atık su yükünün tabaklama sonrasında neredeyse sıfıra inmesinin de deri sanayi açısından gelecekte önemli avantajları beraberinde getireceği çalışmada vurgulanmıştır. Özellikle tekstil sanayinde son yıllarda susuz banyo üzerine yapılan araştırmaların sayısı da gün geçtikçe artmaktadır (Liu

et al., 2012; Yi and Dong, 2012; Deroover and Point, 2013; Odabaşoğlu vd., 2013).

Almanya'daki çalışmalarımız süresince Manfred Renner ve ekibi ile krom tabaklama üzerine de çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Şu anda 10-15 tonluk yüksek basınç tabaklama cihazlarının tasarımı üzerine sanayiden teklifler almakta ve bu konu üzerine araştırmalarını sürdürmektedirler. Aynı zamanda süperkritik CO₂ ortamında yüksek pH'da krom tabaklama üzerine de bazı firmalar ile iş birliği yapmakta ve bu konudaki çalışmalarına devam etmektedirler. Almanya'daki araştırmalarımız sırasında birlikte gerçekleştirdiğimiz bir krom tabaklama prosesi sonrasında ortaya çıkan atık miktarı Şekil 3.7'de, üretilen deriler ise Şekil 3.8'de görülmektedir. Şekil 3.7'de aynı zamanda geleneksel tabaklama sonrası ortaya çıkan litrelerce atık yükü görülmektedir.



Şekil 3.7. Geleneksel (a) ve süperkritik ortamdaki (b) krom tabaklama prosesleri sonrasında ortaya çıkan atık su yükleri

Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi süperkritik ortamda gerçekleştirilen proses sonrasında atık su miktarı neredeyse sıfır olup, yalnızca bir avuç kadar atık krom çözeltisi ortaya çıkmaktadır. Sistem %100'e yakın bir tüketim sağlamakta, proses sırasında kullanılan CO₂; sıcaklık ve basınç değişimleri ile tekrar geri kazanılmakta ve 10 tonluk bir tankta sıvı olarak depolanmaktadır. Yüksek basınç prosesi ile üretilen deriler Şekil 3.8'de görülmektedir.





Şekil 3.8. Yüksek basınç prosesi ile üretilen deriler

Deri sanayinde süperkritik akışkan teknolojisi ve CO₂ uygulamalarının kullanıldığı diğer çalışmalara bakıldığında;

Klaasse (1990), kireç giderme işleminde amonyum tuzları yerine CO₂ kullanarak daha çevreci bir proses tasarımı gerçekleştirmiştir. Aynı zamanda bu prosesin ekonomik avantajları da ortaya konmuş, ABD ve Avrupa’da yaklaşık 11 işletmenin bu teknolojiyi kullandığı bildirilmiştir.

Purushotham et al. (1993), CO₂ ile kireç giderme üzerine pilot ölçekli çalışmalar gerçekleştirmiş ve bu teknolojiyi Hindistan tabakhaneleri için çevre dostu önemli bir alternatif olarak değerlendirmişlerdir.

Meyer and Kleiböhmer (1995), metanol ile sokslet ekstraksiyon metodu yerine süperkritik akışkan teknolojisi ile deri ürünlerinde pentaklorofenol içeriğinin tespit edilmesi üzerine çalışmışlardır. Kullanılan bu yeni yöntemin geleneksel yöntemle göre çok daha çevreci ve ekonomik olduğu, ayrıca çok daha kısa sürelerde işlemlerin gerçekleştirilebildiğini ortaya koymuşlardır.

Marsal et al. (2000), temiz teknoloji olarak belirttikleri süperkritik CO₂ ile koyun derilerinin yağ giderme prosesi üzerine çalışmışlardır. Derilerin proses

öncesi ve sonrasındaki yağ içerikleri sokslet aparatı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler sonucunda artan CO₂ akış hızı ve süre ile yağ giderme etkinliğinin doğru orantılı olarak arttığı ortaya konmuştur.

Manganiello et al. (2001), deri ürünlerinin yağ içeriğinin tespit edilmesinde yeni bir yöntem olarak süperkritik akışkan teknolojisini kullanmışlar ve bu yöntemin geleneksel yöntemle kıyasla daha çevreci olduğunu bildirmişlerdir.

Ahlström et al. (2005), deri ürünlerinde azo boyarmaddelerin tespit edilmesinde süperkritik akışkan teknolojisini kullanmış ve artan sıcaklık ile proses süresinin oldukça kısaldığını ortaya koymuşlardır.

Li et al. (2007), süperkritik CO₂ ortamında enzimatik kıl giderme üzerine çalışmış ve prosesi geleneksel enzimatik kıl giderme işlemi ile kıyaslamışlardır. Süperkritik akışkan ortamında enzim aktivitesinin daha etkili olduğu ve geleneksel yöntemle kıyasla daha başarılı sonuçlar alındığı bildirilmiştir. Ayrıca krom tabaklamadan sonra derilerin termal stabilitesinin geleneksel yöntem ile kıl giderme işlemi yapılmış derilere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. SCF ortamında enzimatik kıl giderme prosesi için uygun koşullar; 8.5 MPa, 37 °C ve 2 saat olarak belirlenmiştir.

Wang and Chiu (2007), yeşil solvent olarak süperkritik CO₂ ile katı matrislerden Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonunu üzerine çalışmışlar ve az miktarda su ve metanol ilavesi ile ekstraksiyon veriminin %92 olarak elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

Yang et al. (2009), geleneksel kireçlik uygulaması yerine süperkritik CO₂ ortamında farklı sıcaklık, basınç ve sürelerde deri liflerinin açılması üzerine çalışmışlar ve örnekler SEM analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen görüntüler hiç kireç kullanmadan süperkritik akışkan ortamında deri liflerinin açıldığını ortaya koymuş ve daha çevreci bir proses SCF teknolojisi ile tasarlanmıştır.

Ong et al. (2013), deri sanayi atıklarından süperkritik akışkan ortamında biyodizel üretimi üzerine çalışmışlar ve atık ürünlerin başarılı bir şekilde değerli bir ürüne dönüştürüldüğünü ortaya koymuşlardır.

Deri sanayi üzerine gerçekleştirilen tüm bu çalışmaların yanı sıra, tekstil ürünlerinin süperkritik akışkan ortamında boyanması üzerine de bazı bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve kısa proses sürelerinde yüksek tüketimli sonuçlar elde edilmiştir (Yan and Zheng, 2011; Zhang et al., 2011; Huang et al., 2012; Li et al., 2012; Huang et al., 2013). Düşük enerji tüketimi, minimum atık yükü ve kolay uygulanabilir proses işlemleri bu sistemin avantajları olarak ön plana çıkmaktadır (Ahmed and El-Shishtawy, 2010; Wang et al., 2012; Banchero, 2013). Tekstil ürünleri için ortaya konan başarılı çalışmalardan sonra pilot ölçekli araştırmalar yapılmış ve ardından süperkritik akışkan sistemi ile çalışan boyama cihazları üretilmeye başlanmıştır (Sun et al., 2011; Huang et al., 2011; Long et al., 2014).

4. MATERİYAL ve METOT

4.1. MATERİYAL

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan meşe palamutları Manisa/Salihli’de faaliyet gösteren Balaban İzmir Palamut Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Geleneksel ve basınçlı ekstraksiyon işlemleri sonucu elde edilen ekstraktların tanen içeriklerinin tespit edilmesinde kullanılan deri tozu ($\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.8\%$, $\text{pH} = 5.0-7.0$) FILK (Research Institute of Leather and Plastic Sheeting, Freiberg, Almanya), tannik asit Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe/Almanya, ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan metanol ise Merck firmasından satın alınmıştır. Basınçlı tabaklama çalışmalarında kullanılmak üzere sintan (Tanigan RFS) ve diğer kimyasallar Lanxess Energizing Chemistry, Leverkusen, Almanya, ticari valeks ekstraktı ise Ar-Tu Kimya San. ve Tic. A.Ş.’den temin edilmiştir. Tabaklama çalışmaları için 0.6 cm kalınlığında ticari pikle yerli koyun derileri kullanılmıştır.

4.2. METOT

4.2.1. Meşe palamutlarının öğütme işlemi

Ekstraksiyonu yapılacak maddenin boyutu ufaldıkça çözügene geçen etken madde oranı artmaktadır. Ancak dikkat edilmesi gereken husus; öğütme derecesinin çok yüksek olmamasıdır. Aşırı derecede yapılan öğütme işlemi ile çözügene geçen etken madde miktarı artmaktadır, ancak bununla doğru orantılı olarak çözügene geçen ve istenmeyen yabancı madde miktarı da artmaktadır. Bu nedenlerle palamutlar öncelikle Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü’nde yem öğütme amaçlı kullanılan kaba bir öğütücüden geçirilmiştir. Daha sonra Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde Bühler-Miag değirmeni ile palamutlar daha küçük parçalara öğütülmüş ve partikül boyutu 250-1500 μm arasına getirilmiştir.

Partikül boyut dağılımı yine Gıda Mühendisliği Bölümünde elek analiz yöntemi ile yapılmıştır. Kullanılan öğütücüler Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Yem öğütme makinası ve Bühler-Miag değirmeni

4.2.2. Meşe palamutlarının rutubet tayini

0,0001 g duyarlıklı bir terazide yaklaşık 10 g numune hassas olarak tartılmıştır. Daha sonra numune 100 ± 2 °C’de etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve desikatörde yaklaşık 1 saat bekletildikten sonra tartılmıştır. Numunenin içerdiği rutubet miktarı % cinsinden hesaplanmıştır (SLC 113 - Official Methods of Analysis, 1996). Denemeler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş ve meşe palamutlarının içerdiği nem miktarı ortalama olarak tespit edilmiştir.

4.2.3. Palamutlarda maksimum ekstrakte edilebilir madde (MEM) tayini

Meşe palamudundan maksimum ekstrakte edilebilir madde miktarının belirlenmesi amacıyla 20 g palamut 600 mL saf su içerisinde 70 °C sabit

sıcaklıkta günde 8 saat olmak üzere 3 gün süreyle ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur (Solvent/Hammadde, S/F=30). Ekstraksiyon işlemi geleneksel yöntemle göre manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Her gün 8 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda kuru madde tayini yapılmış ve elde edilen sonuçlardan meşe palamudundan ekstrakte edilebilir maksimum madde miktarı (MEM) hesaplanmıştır.

4.2.4. Box-Behnken deneysel tasarımı

Çalışmalarımızda meşe palamutlarının geleneksel solvent ve SFE 100 sistemi ile süperkritik CO₂ ekstraksiyonu parametrelerinin optimizasyonu için; yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ve Box-Behnken deneysel tasarımı (BBD) kullanılmıştır.

İkinci dünya savaşının ardından Japonya'da üretimde kaliteyi artırma görüşü öncelikle ABD, daha sonra diğer ülkeler tarafından fark edilmiş ve sanayi ürünlerinde kaliteyi geliştirmek için istatistiksel yöntemler, özellikle deney tasarımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1951 yılında Box ve Wilson optimum durumların belirlenmesi için Cevap Yüzeyi yöntemini geliştirmişlerdir. Daha sonra birçok tasarım bilim adamları tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. 1990 yılından sonra deney tasarımı alanında modern çağa girilmiştir. Ekonomik gelişmelerin daha da hızlanması, rekabeti ve dolayısıyla da istatistiksel yöntemlerin gelişmesini sağlamıştır. Sanayi, tarım ve diğer tüm bilim dallarında amaç, verimliliği ve etkinliği araştırmak ve artırmak olunca deneysel çalışmanın yapılması çok önemli bir boyut kazanmıştır (Mead and Pike, 1975).

Prosesleri matematiksel olarak tanımlayabilmek için en önemli nokta, minimum deney ile maksimum bilgiye ulaşabilmektir. Deneysel tarama ile değişkenler ve seviyeleri belirlendikten sonra kullanılacak istatistiksel yöntem seçilir. Deneysel bir tasarımın aşamaları;

1. Problemin durumu ve tanımlanması yapılır.
2. Faktörler, seviye ve aralık seçilir.

3. Yanıt değişkeni seçilir.
4. Deneysel tasarım matrisi oluşturulur.
5. Deneyler gerçekleştirilir.
6. Verilerin istatistiksel analizi yapılır.
7. Sonuçlar değerlendirilir.

Box-Behnken tasarımı 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir. Yöntemin amacı elde edilecek yanıtları önceden öngörebilecek, sistemi ifade edebilen uygun fonksiyonu bulmak ve optimum işletme koşullarını belirlemektir. Yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediğinden, girdi değişkenlerinin yanıt üzerindeki etkileri ampirik olarak bulunur (genellikle bir polinomiyal fonksiyon). Polinomiyailler genellikle birinci ve ikinci derecedendir. İki düzeyli faktörler içeren deneme düzenleri 2^k faktöriyel deneme düzenleri olarak adlandırılırlar.

Birinci dereceden modeller;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

İkinci dereceden modeller;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon$$

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$: bağımsız değişkenler

y : modelin cevabı

$\beta_0, \beta_i (i=1,2,\dots,k), \beta_{ij} (i=1,2,\dots,k, j=1,2,\dots,k)$: katsayılar

e : hata değeri

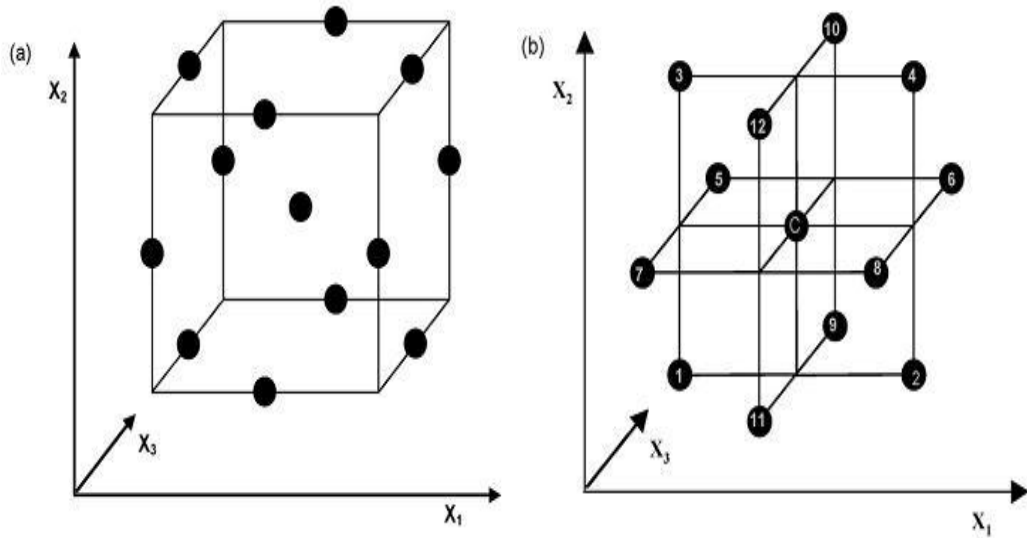
Box-Behnken yöntemi, ana tasarım noktaları arasında bir optimizasyon yapmaktadır. Deneme desenini oluştururken parametrelerin belirlenen minimum ve maksimum değerleri için 4 eşleşme, orta değerler için ise 7 eşleşme tasarlanmaktadır. 3 değişkenli bir BBD sistemi için oluşturulan tasarım Çizelge 4.1’de görülmektedir (Ferreira et al., 2007).

Çizelge 4.1. 3 değişkenli BBD sistemi için kodlanmış faktör seviyeleri

Deneme	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Burada x_1 , x_2 ve x_3 çalışılması planlanan parametreleri, -1 değişkenlerin minimum noktalarını, 0 orta noktaları, +1 ise maksimum noktaları ifade etmektedir.

BBD tasarımı için oluşturulan eşleşmeler ve küp noktaları Şekil 4.2’de görülmektedir.

**Şekil 4.2.** BBD için küp noktaları (a) ve 3 değişkenli 2^2 faktöriyel tasarım (b)

Box-Behnken tasarımı için gerekli olan deneme sayısı (N) şu şekilde tanımlanmaktadır;

$N=2k(k-1)+C_0$ (burada k faktör sayısını, C_0 ise merkez noktaları ifade etmektedir).

Geleneksel solvent ekstraksiyonu çalışmalarımız için belirlediğimiz değişkenler;

x_1 : S/F oranı (mL/g)

x_2 : Süre (saat)

x_3 : Solvent karışım oranı (%)

SFE 100 sistemi ile süperkritik akışkan CO₂ ekstraksiyonu çalışmaları için belirlenen değişkenler ise;

x_1 : Sıcaklık (°C)

x_2 : Basınç (bar)

x_3 : Yardımcı solvent oranı (%)’dır.

Geleneksel solvent ekstraksiyonu ve süperkritik CO₂ ekstraksiyonu üzerinde çalışılması planlanan parametreler ve değişkenlerin -1 (minimum), 0 (orta) ve +1 (maksimum) noktaları Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Box-Behnken tasarımı için geleneksel ekstraksiyon faktörlerinin seviye değerleri

Box-Behnken deneysel tasarımı			
Seviye no	S/F (mL/g)	Süre (saat)	Solvent karışımı (%)
-1	20	6	0
0	60	8	50
+1	100	10	100

Çizelge 4.3. Box-Behnken tasarımı için süperkritik CO₂ ekstraksiyonu faktörlerinin seviye değerleri

Box-Behnken deneysel tasarımı			
Seviye no	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Yardımcı solvent (%)
-1	50	70	5
0	70	210	12.5
+1	90	350	20

Çalışmalarımızda optimizasyon yanıtı olarak belirlenen çıktılar ekstraksiyon verimi (%) ve ekstrelerin tanen içeriği (%)’dir. Ekstraksiyon verimi (%) ve tanen içeriğine (%) bağlı olarak ekstrelerin içerdiği toplam tanen miktarı (g) ise asıl hedef olarak dikkate alınmıştır.

4.2.5. Meşe palamutlarının geleneksel yöntem ile ekstraksiyonu

Meşe palamudunun tırnak ve kadeh kısımları farklı oranlarda tanen içeriğine sahiptir. Optimizasyon çalışmalarında doğru neticeler alınabilmesi için örneklerin mümkün olduğunca homojen olması gerekmektedir. Bu nedenle çalışmamızda meşe palamudunun tırnak kısımları, kadeh kısımları ve tırnak-kadeh karışımları ayrı ayrı ekstrakte edilmiş, verim ve tanen içerikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kadeh ve tırnaklar birbirinden ayrıldıktan sonra kadehler üzerinde bir miktar tırnak kısımları kalmıştır. Bu nedenle palamutların tırnak kısımları daha homojen örnekler olduğu için optimizasyon çalışmaları tırnaklar üzerinden yapılmış, daha sonra kadeh ve tırnak-kadeh karışımlarının ekstraksiyon işlemleri optimize edilen parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

Her bir ekstraksiyon işlemi için 20 gram meşe palamudu tartılmıştır. Kadeh-tırnak karışımı ekstraksiyonları için 30 adet palamudun ayrı ayrı tartımları alınmış ve palamutların kadeh ve tırnaklarının yüzdece oranları tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Palamutların yaklaşık %60’ı kadeh, %40’ı ise tırnaklardan oluştuğu için karışım ekstraksiyonlarında 12 gram kadeh ve 8 gram tırnak karışımı

kullanılmıştır. Farklı mevsimlerde toplanan palamutlar da farklı tanen içeriğine sahip olmaktadır. Bu nedenle çalışmalarımızda aynı mevsimde toplanan palamutlar ile çalışılmıştır.

Çizelge 4.4. Palamutların kadeh ve tırnak kısımlarının ağırlıkları

Numune	Palamut ağırlığı (gr)	Kadeh ağırlığı (gr)	Tırnak ağırlığı (gr)
1	19.99	7.12	12.87
2	22.68	14.62	8.06
3	20.42	11.33	9.09
4	17.92	7.74	10.18
5	25.23	15.00	10.23
6	16.91	8.34	8.57
7	9.64	4.86	4.78
8	23.52	11.49	12.03
9	15.25	11.88	3.37
10	25.32	20.01	5.31
11	24.32	9.57	14.75
12	23.50	14.79	8.71
13	13.43	7.54	5.89
14	17.01	7.92	9.09
15	11.33	9.21	2.12
16	18.83	9.36	9.47
17	8.01	6.03	1.98
18	22.66	13.45	9.21
19	14.31	8.47	5.84
20	25.44	14.55	10.89
21	19.12	11.84	7.28
22	21.43	13.18	8.25
23	20.33	10.24	10.09
24	21.17	11.18	9.99
25	14.21	11.03	3.18
26	22.86	13.60	9.26
27	26.81	13.15	13.66
28	26.06	17.15	8.91
29	29.68	17.90	11.78
30	29.78	22.73	7.05
TOPLAM	607.17	355.28	251.89
%	100	58.51	41.49

Ekstraksiyon işlemleri sıcaklığı ve karıştırma hızı ayarlanabilen bir ısıtıcı üzerinde 90 °C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Mekanik etki manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Ekstraksiyon düzeneği Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3. Geleneksel solvent ekstraksiyonu düzeneği

Çözücü ortamı olarak su, metanol ve su-metanol karışımı kullanılmıştır. Değişken parametreler S/F (20-100 mL/g), süre (6-10 saat) ve solvent karışımı (%0-100) olarak belirlenmiştir. Belirlenen değişken parametrelere göre deneme deseni Box-Behnken tasarımı (BBD) ile oluşturulmuştur (Çizelge 4.5). Elde edilen tüm veriler programa yüklenerek optimum parametreler RSM ve BBD sistem tasarımı ile belirlenmiş ve parametrelerin birbirleriyle olan ilişkileri 3 boyutlu grafikler halinde incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarından sonra 2 ve 4 saatlik ekstraksiyon süreleri de deneme desenine ilave edilmiş ve sonuçlar kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

Çizelge 4.5. Solvent ekstraksiyonları için Box-Behnken deneme deseni

Run	Factor 1 S/F ml/g	Factor 2 Time h	Factor 3 Solvent mix. %
1	100.00	8.00	0.00
2	100.00	8.00	100.00
3	60.00	6.00	0.00
4	60.00	8.00	50.00
5	100.00	6.00	50.00
6	20.00	10.00	50.00
7	100.00	10.00	50.00
8	20.00	6.00	50.00
9	60.00	8.00	50.00
10	20.00	8.00	0.00
11	20.00	8.00	100.00
12	60.00	10.00	0.00
13	60.00	8.00	50.00
14	60.00	6.00	100.00
15	60.00	10.00	100.00

Faktör 3; 0: %100 H₂O, 50: %50 MeOH+%50 H₂O, 100: %100 MeOH

Ekstraksiyon işlemlerinden sonra elde edilen çözeltiler Whatman filtre kağıdı ile 2 defa süzölmüştür. Şekil 4.4’de ekstraksiyon çözeltilerinin süzme işlemi görölmektedir.

**Şekil 4.4.** Ekstraksiyon çözeltilerinin süzme işlemi

Süzme işleminden sonra Heidolph LABOROTA 4001 döner buharlaştırıcı (Rotary Evaporator) ile 70 °C sıcaklık ve vakum altında çözeltilerdeki solventlerin uçurulması sağlanmıştır. Döner buharlaştırıcı ile uçurma işleminin ardından hafif nemli kalan örnekler CHRIST ALPHA 1-4 LD liyofilizatör ile işlem görmüş ve tamamen toz halde ekstraktlar elde edilmiştir. Şekil 4.5’de döner buharlaştırıcı ve liyofilizatör cihazları görülmektedir.



Şekil 4.5. Döner buharlaştırıcı ve liyofilizatör cihazları

Toz halde ekstraktların elde edilmesinin ardından gerekli tartımlar yapılmış ve tüm parametreler için ekstraksiyon verimi aşağıdaki formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = [(\text{Elde edilen ekstrakt miktarı (g)} / \text{Kullanılan palamut miktarı (g)}) \times 100]$$

Elde edilen ekstraksiyon verimleri (%) aynı zamanda ekstraktların tanen içeriklerinin (%) de belirlenmesinin ardından toplam tanen miktarlarını (g) hesaplarken kullanılmıştır.

4.2.6. Geleneksel solvent ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstrelerin tanen içeriklerinin tespiti

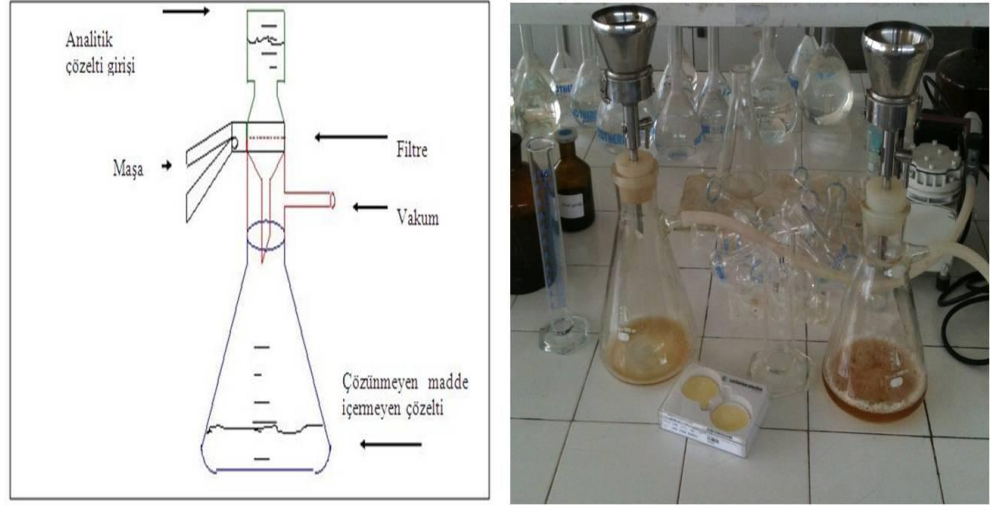
Toz halde elde edilen ekstraktların tanen miktarının belirlenmesi amacıyla filtre metodu kullanılmıştır (SLC 117 - Official Methods of Analysis, 1996). Analizler 4 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Analizin esası; hafif kromla tabaklanmış deri tozu ile doldurulmuş bir çan içerisinde tanen çözeltisinin geçmeye zorlanması ve bu geçiş sırasında analitik çözeltideki tanenin deri tozuna bağlanarak çözeltiden uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Taneni uzaklaştırılan çözelti ve toplam çözünebilir maddeler gravimetrik olarak tayin edilebilmekte, böylelikle mevcut tanen miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır.

4.2.6.1. Toplam katı madde tayini

Ekstraksiyon çözeltisinden 50'şer mL alınıp, önceden 100 °C'de değişmez ağırlığa getirilmiş iki porselen buharlaştırma kabına (kroze) konulmuştur. Krozeler etüve alınarak 100 °C'de tekrar sabit tartım sağlanana kadar bekletilmiştir. Sabit tartım sağlandıktan sonra krozeler desikatörde 45 dakika soğutulmuş ve tartımları yapılmıştır (SLC 114 - Official Methods of Analysis, 1996).

4.2.6.2. Çözünen madde tayini

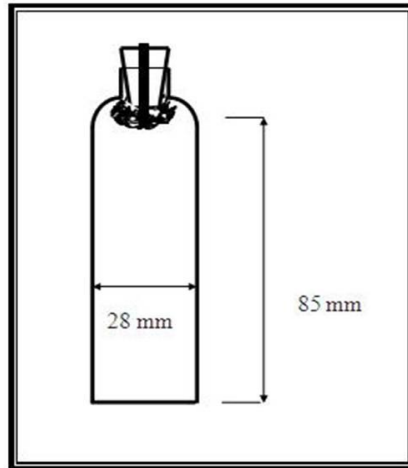
Ekstraksiyon çözeltisinden 125 mL'lik çözelti 0.45µ gözenek çaplı bir filtre kâğıdı kullanılarak vakumlu süzme aparatında süzölmüştür. Süzülen çözeltiden bir pipetle 50'şer mL 2 örnek alınarak, önceden sabit tartıma getirilip darası alınmış 2 adet kroze konulmuş ve krozeler etüv içinde 100 °C'de yaklaşık 2 saat tutulmuştur. Etüvden çıkarılan krozeler desikatörde soğutularak tartımları alınmıştır (SLC 115 - Official Methods of Analysis, 1996). Şekil 4.6'da vakumlu süzme aparatı görölmektedir.



Şekil 4.6. Vakumlu süzme aparatı

4.2.6.3. Tanen olmayan madde tayini

Tanen olmayan maddelerin tayini procter çan filtresi düzeneği ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Procter filtresi eni 28 mm ve boyu 85 mm olan çan şeklinde cam bir silindirden oluşmaktadır. Çanın ince tarafına ortası delik bir lastik tıpa geçirilmiş durumdadır. Bu tıpanın bir ucu çapı 1.5 mm olan kapillar boru ile bağlantılıdır. Kapillar borunun deri tozu ile tıkanmasını engellemek için tıpa ile deri tozu arasına cam elyafı konulmaktadır. Çana konulan deri tozunun ağırlığı yaklaşık 7 g kadardır.



Şekil 4.7. Procter çan filtresi düzeneği

Deneyin yapılışı esnasında, çan içine 7 g deri tozu iyice sıkıştırılmış ve hava boşluğu kalmayacak şekilde içinde ekstrakt çözeltisi bulunan behere daldırılmıştır. Çanın içindeki deri tozu çözeltiyi tıpayı kadar emdiği anda kapiller borunun diğer ucundan puar yardımıyla hafif bir emiş yapılarak damlamanın başlaması sağlanmıştır. Damlama hızı yaklaşık 6-10 damla/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. 50 mL'lik örnek 30 dk'dan daha az ya da 90 dk'dan daha uzun sürede olmayacak şekilde toplanmalıdır. Deri tozu taneni bağlayacak, tanen olmayan madde kapiller borudan geçerken suda çözünmeyen madde de filtre edilerek tutulacaktır. Böylelikle damlatılarak toplanan madde; suda çözünen, tanen olmayan maddeler olacaktır. Başlangıçtaki hızlı emiş hareketi yapılırken çözelti içindeki tanenin de deri tozuna bağlanmadan geçebilme ihtimali nedeniyle mezürlerde toplanan ilk 15 mL atılmış, daha sonra toplanan 50 mL suda çözünen tanen olmayan madde çözeltileri önceden darası alınmış krozelere konularak etüvde 100 °C'de bekletilmiş ve sabit tartıma getirilmiştir. Krozeler desikatörde soğutulduktan sonra tartımları yapılmıştır (SLC 116 - Official Methods of Analysis, 1996).

Yapılan işlemlerin ardından ekstraktların % çözünmeyen madde ve % tanen içeriklerinin tespit edilmesinde aşağıdaki hesaplamalar kullanılmıştır.

- % toplam katı madde - % çözünebilen madde = % çözünmeyen madde
- % çözünebilen madde - % tanen olmayan madde = % Tanen içeriği

4.2.7. Geleneksel solvent ekstraksiyonu ile elde edilmiş valeks ekstraktının tabaklayıcı özelliklerinin araştırılması

Geleneksel solvent ekstraksiyonunun BBD ile belirlenen optimum parametrelerinde seri üretim yapılmış ve tabaklama işlemlerinde kullanılmak üzere toz halde ekstrakt elde edilmiştir. Elde edilen ekstrakt Çizelge 4.6'da verilen üretim reçetesi ile pikle koyun derilerinin tabaklanmasında kullanılmıştır. Aynı üretim reçetesi ile ticari bir valeks ekstraktı da tabaklama işleminde kullanılmıştır. Tabaklama prosesi sonunda üretilen derilerin büzülme sıcaklığı (T_s) ölçülmüştür.

Aynı zamanda tabaklama öncesi deri kalınlığı ve tabaklama sonrası deri kalınlığı ölçülerek ekstraktların deriyi doldurucu özellikleri (%) tespit edilmiştir. Böylece BBD ile belirlenen optimum parametrelerde üretilen valeks taneni ile ticari valeks taneninin tabaklayıcı özellikleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.6. Derilerin işlentisi için kullanılan tabaklama reçetesi

Proses	Miktar (%)	Malzemeler	Sıcaklık (°C)	Süre	Açıklamalar
Depikle	250	6-7 °Be tuzlu su	30	20 dk.	
	1.5	Sodyum formiyat		30 dk.	pH: 3.8-4.0
	4	Yağ giderici (Toraderm PLS)		30 dk.	
	1	Asidik sama enzimi (Torazym NAP)		60 dk.	
	0.5	Sodyum bikarbonat		90 dk.	pH: 4.5-5.0
Yıkama	150	Su	30		
	0.5	Tensid (Perdol SCC)		20 dk.	Süz
Yıkama	150	Su	30		
	0.5	Tensid (Perdol SCC)		20 dk.	Süz
Tabaklama	200	Su	30		
	2	Naftalin sintan		20 dk.	
	5	Tanen		30 dk.	
	1	Emülgatörlü sentetik yağ		20 dk.	
	4	Tanen		30 dk.	
	1	Emülgatörlü sentetik yağ		20 dk.	
	4	Tanen		30 dk.	
	1	Emülgatörlü sentetik yağ		5 saat	
	1	Formik asit		1 saat	pH: 3.5-3.6
Süz-yıkama					
Sehpa					

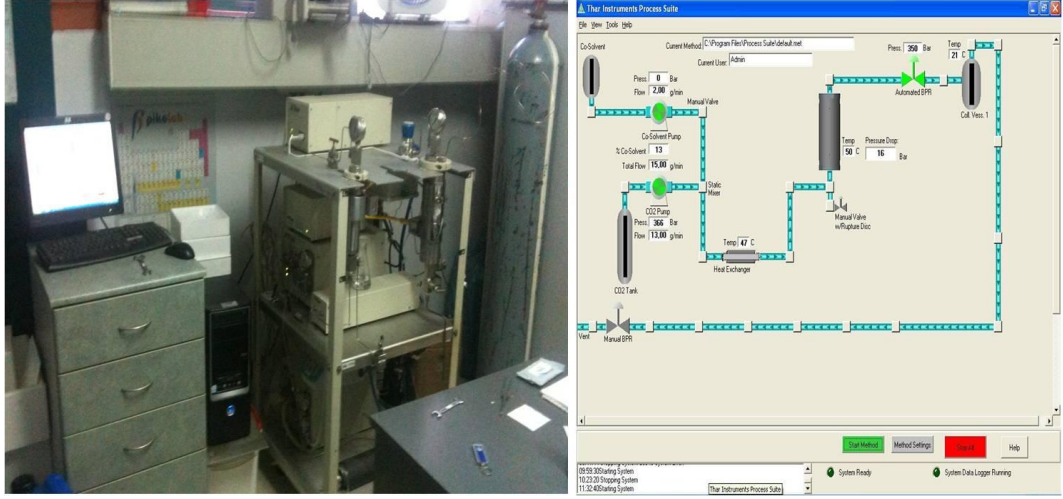
Derilerin çeşitli bölgeleri farklı yapısal özellikler göstermektedir. Bu nedenle tanenlerin tabaklayıcı özelliklerinin sağlıklı kıyaslanabilmesi için çalışmalarımızda pikle koyun derilerinin histolojik olarak daha homojen olan kropon kısımları kullanılmış, tabaklama prosesleri ve analizler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilerek sonuçların ortalamaları alınmıştır.

Tabaklama reçetesinde toplamda %13 tanen kullanılmıştır. Ancak bilindiği gibi ekstraktların içeriği %100 tanenden oluşmamaktadır. Tüm ticari ekstraktlar tanen içeriklerinin yanı sıra tanen olmayan maddeleri de bünyelerinde bulundurmaktadır. Bu nedenle işlentilerde ekstraktların önceden tespit edilen yüzdece tanen içerikleri dikkate alınmış ve her bir proses için deri ağırlığı üzerinden %13 aktif tanen olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır.

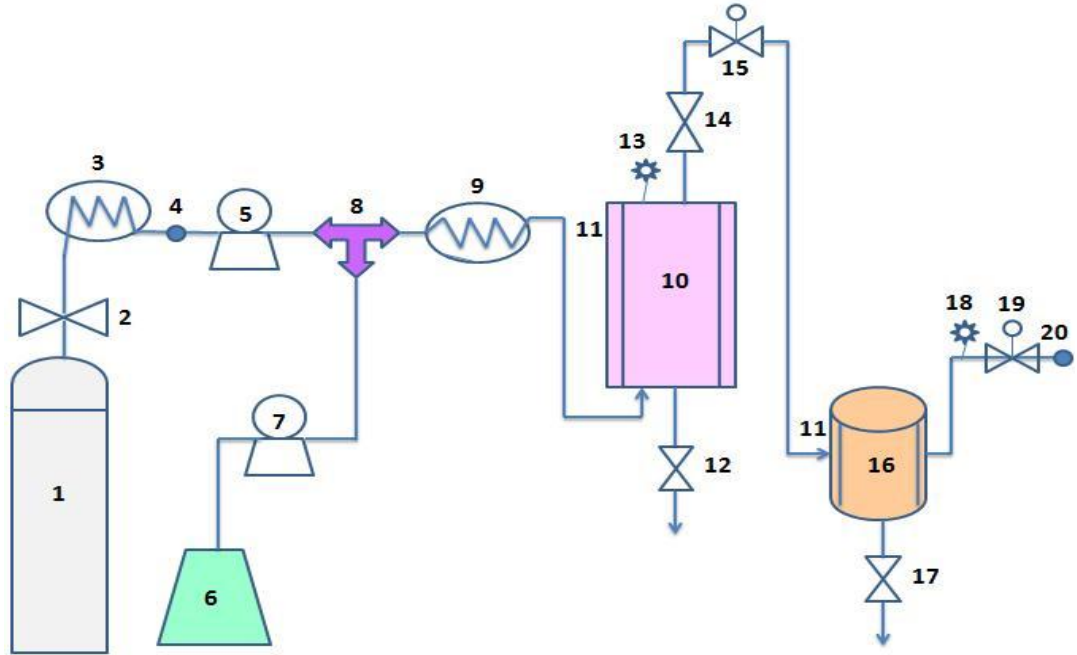
4.2.8. SFE 100 sistemi ile süperkritik akışkan CO₂ ekstraksiyonu

Çalışmalarımızda meşe palamudunun yüksek basınç ekstraksiyonları 2 kısımdan oluşmaktadır. Çalışmalara ilk olarak Türkiye’de Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü imkânları doğrultusunda, maksimum çalışma basıncı 350 bar ve ekstraktör hacmi 100 mL olan SFE 100 (Thar Instruments, Inc., UK, 2006) sistemi kullanılarak başlanmıştır. Daha sonra Almanya Fraunhofer Enstitüsü’nde yüksek basınç çalışmalarına farklı sistemler ile devam edilmiştir.

Şekil 4.8’de çalışmalarımızda kullanılan yüksek basınç ekstraksiyon cihazı ve bilgisayar kontrol sistemi, Şekil 4.9’da ise cihazın şematik gösterimi ve açıklamaları verilmiştir.



Şekil 4.8. SFE 100 yüksek basınç cihazı ve bilgisayar kontrol sistemi



Şekil 4.9. SFE 100 sisteminin şematik gösterimi. (1) CO₂ tüpü, (2) CO₂ açma-kapama valfi, (3) Soğutucu, (4) Akış borusu, (5) CO₂ pompası, (6) Yardımcı solvent sağlayıcı, (7) Yardımcı solvent pompası, (8) Karıştırıcı, (9) Isı değiştirici, (10) Ekstraksiyon haznesi, (11) Isıtma yeleği, (12) Boşaltma valfi, (13) Gösterge, (14) Açma-kapama valfi, (15) Otomatik basınç ayarlayıcı, (16) Ayırıcı, (17) Süzme valfi, (18) Gösterge, (19) Manüel basınç ayarlayıcı, (20) Çıkış

SFE 100 sistemi ile gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmaları subkritik ve süperkritik karbondioksit ortamında ve metanol yardımcı solventi kullanılarak yürütülmüştür. Değişken parametreler; sıcaklık (50-90 °C), basınç (70-350 bar) ve yardımcı solvent (%5-20) olarak belirlenmiştir. Belirlenen değişken parametrelere göre deneme deseni BBD tasarımı ile oluşturulmuştur. Çizelge 4.7’de scCO₂ ekstraksiyonları için planlanan Box-Behnken deneme deseni görülmektedir.

Çizelge 4.7. ScCO₂ ekstraksiyonları için Box-Behnken deneme deseni

Run	Factor 1 A:Temperature	Factor 2 B:Pressure	Factor 3 C:Co-solvent
1	50.00	350.00	12.50
2	70.00	350.00	5.00
3	70.00	70.00	20.00
4	70.00	210.00	12.50
5	90.00	70.00	12.50
6	70.00	70.00	5.00
7	90.00	210.00	5.00
8	70.00	210.00	12.50
9	70.00	350.00	20.00
10	50.00	70.00	12.50
11	90.00	350.00	12.50
12	50.00	210.00	20.00
13	70.00	210.00	12.50
14	50.00	210.00	5.00
15	90.00	210.00	20.00

Yüksek basınç çalışmalarının tamamlanmasının ardından, toz halde ekstraktları elde etmek için Bölüm 4.2.5’de bahsedilen ekstraksiyon sonrası işlemler aynı şekilde uygulanmıştır.

4.2.9. Karbondioksit-metanol ve su sistemleri ile gerçekleştirilen yüksek basınç prosesleri

Bu aşamadan sonra kombine solvent sistemleri ile yürütülen yüksek basınç uygulamaları, Almanya Fraunhofer Enstitüsü UMSICHT laboratuvarlarında “Leather and High Pressure Technologies” Bölümü imkânları doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmaları kapsamaktadır.

4.2.9.1. Farklı sıcaklık, basınç ve karışımlarda karbondioksit-su-metanol üçlü sisteminin oluşturduğu fazlar

Ekstraksiyon çalışmaları için karbondioksit, metanol ve su olarak üçlü sistem kullanılması planlandığından, farklı sıcaklık ve basınç parametrelerinde solventlerin oluşturduğu fazlar bir kamera yardımıyla görüntülenmiştir. Görüntüler Dino-Lite marka Dijital Mikroskop ile alınmıştır. Kameranın yüksek basınç haznesinin gözlem bölümünde sabitlenmesiyle, görüntülerin her defasında aynı mesafe, aynı büyütme ve aynı açı ile çekilmesi sağlanmıştır. Çalışmalar maksimum basıncı 300 bar ve maksimum çalışma sıcaklığı 260 °C olan 63 mL kapasiteli karıştırıcı ve iç aydınlatma sistemine sahip hücre içerisinde yürütülmüştür. İşlemler 60-100 °C, %50-50 su-metanol, %90-10 su-metanol, 60-250 bar parametrelerinde, karbondioksit’in subkritik ve süperkritik koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her parametrenin atmosferik basınç altındaki görüntüleri de alınmıştır. Solvent karışımı hücrenin yan tarafında bulunan enjeksiyon bölmesinden hücre içine aktarılmıştır. Sistemin basınç ve sıcaklığı istenen seviyeye ulaştığında, solvent karışımı hücre içerisinde bulunan bir karıştırıcı ile 400 rpm karıştırma hızında 15 dakika boyunca karıştırılmış, daha sonra karıştırıcı kapatılmış ve sistemin durgun hale gelmesinden sonra görüntüler alınmıştır. Atmosferik basınç, 60 bar ve 250 bar’daki her parametrenin görüntüleri alındıktan sonra sıcaklık kapatılmış, bilgisayar programı yardımıyla 45 dakika basınç azaltma işlemi yapılarak sistem basıncı sıfırlanmış ve her basınç azaltma işleminden sonra bir miktar solvent kaybı olduğundan dolayı hücre içindeki solvent karışımı diğer prosesler için tekrardan yenilenmiştir.

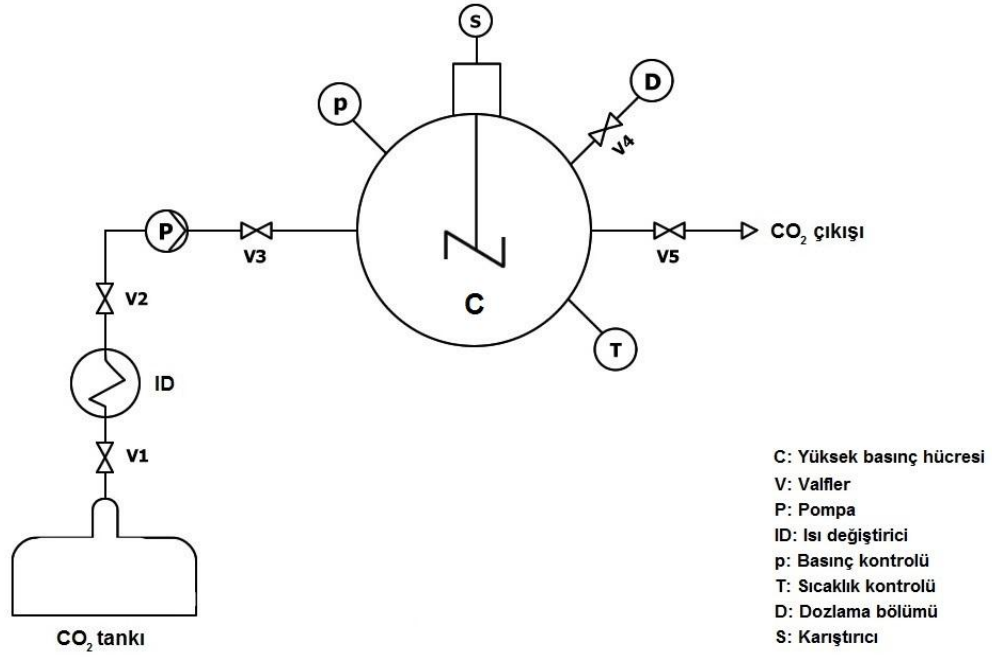
Çalışmalarımızda kullanılan yüksek basınç hücresi Şekil 4.10'da, hücre içinde bulunan karıştırıcı sistemi ise Şekil 4.11'de görülmektedir. Sistemin şematize edilmiş hali Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. 63 mL işlem kapasitesine sahip yüksek basınç hücresi



Şekil 4.11. Yüksek basınç hücresi içinde bulunan karıştırıcı sistemi



Şekil 4.12. Yüksek basınç hücresinin şematize edilmiş kısımları

4.2.9.2. Laboratuvar ölçekli (63 mL) yüksek basınç hücresi içinde ekstraksiyon uygulamaları

Meşe palamudundan tanen üretimi amacı ile 63 mL işlem kapasitesine sahip hücre içinde ekstraksiyon koşulları olarak; 80 °C, 60-250 bar, %100 su, %85 su-%15 metanol karışımı, S/F=20 parametrelerinde karbondioksit'in subkritik ve süperkritik noktalarında 1 saatlik proses süresi ve 45 dakika basınç azaltma şeklinde ekstraksiyon uygulamaları planlanmıştır. Ekstraksiyon işlemleri için 2 gram bitki, 40 mL solvent karışımı ve geri kalan hücre içi hacminin de karbondioksit tarafından doldurulması planlanmıştır. Sistem içi sıcaklığı istenen seviyeye geldiğinde hücre kapağı açılmış, bitki partikülleri hücre içine yerleştirilmiş ve hücre kapağı tekrar kapatılmıştır. Daha sonra solvent karışımı hücre içine enjekte edilmiş ve basınç yükseltme işlemine geçilmiştir. Planlanan basınç ve sıcaklık parametrelerine ulaşıldığında karıştırıcı sistemi açılmış ve ekstraksiyon süresi başlatılmıştır. 1 saatlik ekstraksiyon ve 45 dakikalık basınç azaltma işleminden sonra hücre kapağı açılmış ve ekstraksiyon sıvısı toplanmıştır.

4.2.9.3. Yüksek basınç otoklavına (1.5 L) ait iç sıcaklık kontrolleri

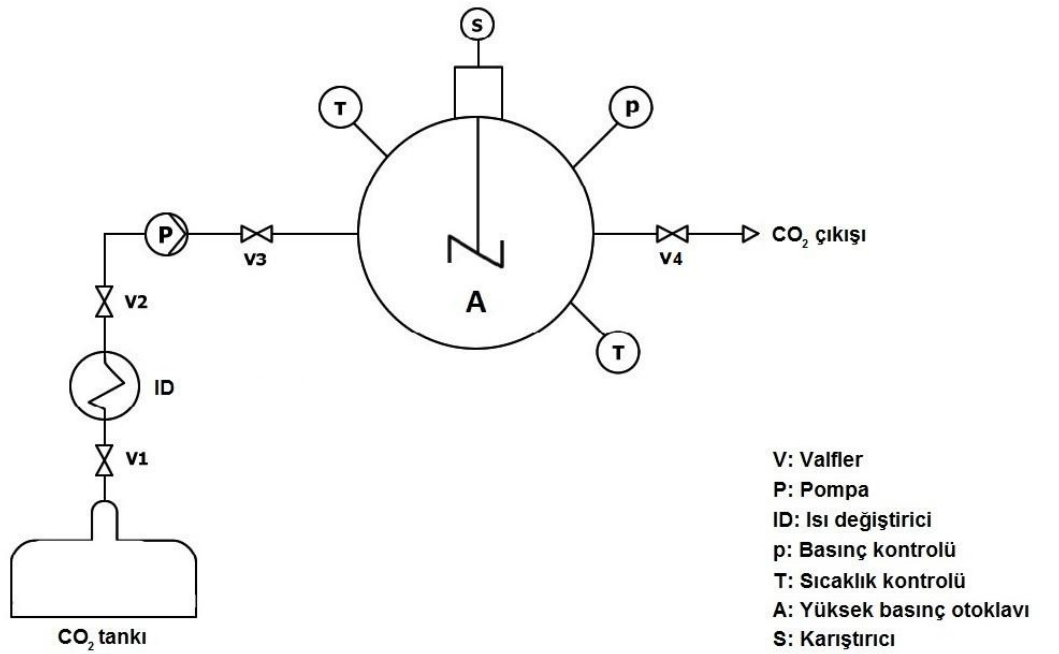
Ekstraksiyon işlemlerine geçmeden önce sistemin iç sıcaklığı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sistemin 2 farklı sıcaklık kontrol sensörü bulunmaktadır. Bunlardan birisi otoklav sıcaklığını ölçerken, diğer sensör otoklav içindeki solvent sıcaklığını ölçmektedir. İç sıcaklık daima başta ayarlanan otoklav sıcaklığından daha düşük olmaktadır. Örneğin 120 °C'lik otoklav sıcaklığı ayarı yapıldığında iç sensör otoklav içindeki solvent karışımının sıcaklığını 100 °C olarak tespit etmektedir. Ekstraksiyon işlemlerinde sistemdeki sıvının sıcaklığı esas alındığından dolayı, ekstraksiyon parametresi olarak otoklav içi sıcaklık gerçek ekstraksiyon sıcaklığı olarak düşünülmüştür. Çalışmalarımızda ekstraksiyon sıcaklığı olarak 80 °C belirlendiğinden dolayı otoklav sıcaklığını kaç dereceye ayarladığımızda otoklav içi sıcaklığın 80 °C'de sabit tutulduğuna dair sıcaklık çalışmaları yapılmıştır.

4.2.9.4. Orta ölçekli (1.5 L) proses kapasitesine sahip otoklav içinde yüksek basınç ekstraksiyonu uygulamaları

Yüksek basınçta ekstraksiyon işlemleri için Medimex 2543 Lengenau (İsviçre) marka, maksimum basıncı 200 bar ve maksimum çalışma sıcaklığı 300 °C olan 1.5 L proses kapasitesine ve karıştırıcı sistemine sahip otoklav kullanılmıştır (Şekil 4.13). Ekstraksiyon işlemleri için sabit ve değişken parametreler Çizelge 4.8, başlangıç olarak planlanan deneme deseni ise Çizelge 4.9'da verilmiştir. İşlemler CO₂-H₂O ikili sistemi ve CO₂-H₂O-CH₃OH üçlü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiş, H₂O ve CH₃OH polar çözücüler olarak, CO₂ ise sistem içi basıncının sağlanması amacıyla kullanılmıştır. Sistemin şematize edilmiş hali Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Yüksek basınç uygulamaları için 1.5 L proses kapasiteli otoklav



Şekil 4.14. Yüksek basınç otoklavının şematize edilmiş hali

Çizelge 4.8. Ekstraksiyon işlemleri için sabit ve değişken parametreler

Hammadde	Meşe palamutu	Sabit
Hammadde miktarı	5 g (± 0.05)	Değişken
Solvent 1	Su (H_2O)	
Solvent 2	Metanol (CH_4O)	
Solvent karışım miktarı	500 g (± 0.05)	Sabit
Solvent karışım oranları	%100mol su, %0mol metanol %85mol su, %15mol metanol	Değişken
Solvent/Hammadde (S/F) [g/g]	100	Değişken
Ekstraksiyon süresi	3 saat (basınç azaltma işlemi dahil)	Değişken
Basınç	10 bar, 200 bar	Değişken
Ekstraksiyon sıcaklığı	80 °C	Sabit
Karıştırıcı	Açık	Sabit
Karıştırma hızı	400 rpm	Sabit
Basınç azaltma süresi	50 dakika	Sabit
Basınç azalma oranı	200 bar/50 dakika: 4 bar/1 dakika	Değişken

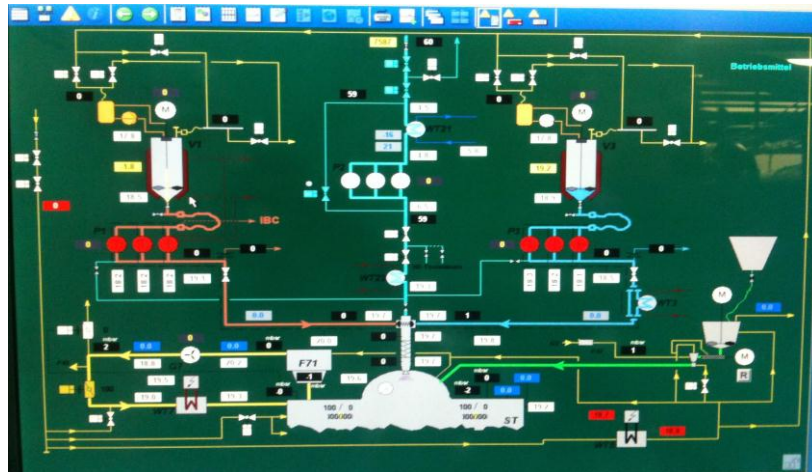
Çizelge 4.9. Ekstraksiyon işlemleri için başlangıç deneme deseni

Örnek numarası	Solvent karışımı	S/F [g/g], Süre, Sıcaklık	Basınç
Kör 1	%100 su	100, 3 saat, 80 °C	10 bar
Kör 2	%100 su		200 bar
Kör 3	%85mol su %15mol metanol		10 bar
Kör 4	%85mol su %15mol metanol		200 bar
S1	%100 su		10 bar
S2	%100 su		200 bar
S3	%85mol su %15mol metanol		10 bar
S4	%85mol su %15mol metanol		200 bar

Kör örnekler otoklav içinde meşe palamudu bitkisi olmadan prosese tabi tutulmuştur. Proses sonrası otoklav içinden alınan sıvılar deri tozu ve titrasyon testine tabi tutulmuş ve burada hesaplanan tüketimler aynı parametrelere ait gerçek ekstraksiyon çözeltilerinin tanen içeriği hesaplamalarında dikkate alınmıştır.

Başlangıç deneme desenine göre yapılan optimizasyon çalışmasından sonra, basınç olarak 100 bar, 60 bar ve atmosferik basınç, S/F oranı olarak $S/F=60$ ve $S/F=20$, süre olarak ise 2 saat (basınç altında: 1 saat 10 dakika, basınç azaltma: 50 dakika) deneme desenine ilave edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra buharlaşan ve ayırıcıda biriken solvent miktarını tamamlamak için stok çözelti 700 gram olarak hazırlanmış ve ekstraksiyon için çözeltinin 500 gram'ı kullanılmıştır. Sanayi uygulamaları açısından solvent karışımlarında metanol oranı %15'den daha fazla artırılmamıştır.

Ekstraksiyon işlemlerinde sistemin iç basıncının 200 bar'a ulaşabilmesi için ana borulardaki basınç en az 250 bar olacak şekilde bilgisayar programı yardımıyla ayarlanmıştır. Yüksek basınç laboratuvarındaki hücre ve otoklavlara ait bağlantıların şematize edilmiş hali ve bilgisayar kontrol sistemi Şekil 4.15'de görülmektedir. Tüm cihazlar ana karbondioksit tankına bağlanmaktadır. Hangi hücrede çalışılacaksa o hücreye ait vanalar bilgisayar sisteminden açılmakta ve hücreye ait borulardaki basınç artırılmaktadır.



Şekil 4.15. Bilgisayar programı yardımı ile basınç kontrol sistemi

3 saatlik basınçlı ekstraksiyon işlemleri 2 saat 10 dakika basınç altında yürütülmüş ve daha sonra 50 dakika boyunca basınç azaltma işlemi yapılarak ekstraksiyon işlemleri tamamlanmıştır. 200 bar'lık ekstraksiyon çalışmalarında dakikada 4 bar, 100 bar'lık ekstraksiyon çalışmalarında ise dakikada 2 bar olacak şekilde 50 dakika içinde basınç sıfırlanmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. 200 ve 100 bar'lık prosesler için zaman-basınç ilişkisi

200 bar ekstraksiyon uygulaması				100 bar ekstraksiyon uygulaması			
Süre	Basınç	Süre	Basınç	Süre	Basınç	Süre	Basınç
1. dk.	196	26. dk.	96	1. dk.	98	26. dk.	48
2. dk.	192	27. dk.	92	2. dk.	96	27. dk.	46
3. dk.	188	28. dk.	88	3. dk.	94	28. dk.	44
4. dk.	184	29. dk.	84	4. dk.	92	29. dk.	42
5. dk.	180	30. dk.	80	5. dk.	90	30. dk.	40
6. dk.	176	31. dk.	76	6. dk.	88	31. dk.	38
7. dk.	172	32. dk.	72	7. dk.	86	32. dk.	36
8. dk.	168	33. dk.	68	8. dk.	84	33. dk.	34
9. dk.	164	34. dk.	64	9. dk.	82	34. dk.	32
10. dk.	160	35. dk.	60	10. dk.	80	35. dk.	30
11. dk.	156	36. dk.	56	11. dk.	78	36. dk.	28
12. dk.	152	37. dk.	52	12. dk.	76	37. dk.	26
13. dk.	148	38. dk.	48	13. dk.	74	38. dk.	24
14. dk.	144	39. dk.	44	14. dk.	72	39. dk.	22
15. dk.	140	40. dk.	40	15. dk.	70	40. dk.	20
16. dk.	136	41. dk.	36	16. dk.	68	41. dk.	18
17. dk.	132	42. dk.	32	17. dk.	66	42. dk.	16
18. dk.	128	43. dk.	28	18. dk.	64	43. dk.	14
19. dk.	124	44. dk.	24	19. dk.	62	44. dk.	12
20. dk.	120	45. dk.	20	20. dk.	60	45. dk.	10
21. dk.	116	46. dk.	16	21. dk.	58	46. dk.	8
22. dk.	112	47. dk.	12	22. dk.	56	47. dk.	6
23. dk.	108	48. dk.	8	23. dk.	54	48. dk.	4
24. dk.	104	49. dk.	4	24. dk.	52	49. dk.	2
25. dk.	100	50. dk.	0	25. dk.	50	50. dk.	0

Basınç azaltma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık ve karıştırıcı sistemi kapatılmış, otoklav kapağı açılmış ve ekstraksiyon çözeltisi otoklav içinden toplanmıştır. Ekstraksiyon işlemi sırasında otoklav içinden buharlaşarak separatörde biriken ekstraksiyon sıvısı proses sonrası toplanan çözeltiliye dahil edilmiştir. Ekstraksiyon çözeltisi bitki partiküllerinden elek (Haver & Boecker, Westfalen - 315 μm) yardımı ile ayrılmıştır. Elek ile yapılan süzme işleminin yeterli olmayacağı düşünüldüğünden alınan örnekler tanen analizinden önce ikinci bir filtrasyona tabi tutulmuştur (Rotilabo Spritzenaufsatzfilter CME, Carl Roth, 0,45 μm).

4.2.9.5. Yüksek basınç ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların deri tozu ve titrasyon testi ile fenolik içeriklerinin tespiti

Basınçlı sıvı ekstraksiyonuna ait deneme desenindeki her bir parametreden elde edilen ekstraksiyon çözeltilerinin toplam fenolik içerik, tanen olmayan fenolik içerik ve tabaklayıcı fenolik içeriklerinin belirlenmesi için deri tozu ve titrasyon testleri yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinden sonra toplanan ekstraksiyon çözeltileri elek ile süzildükten sonra fenolik içerik analizleri için 100 mL'lik tüplere 2'şer adet örnek alınmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Tanen analizi için alınan örnekler

Fenolik içerik analizlerine geçmeden tüplere alınan ekstraksiyon sıvıları ikinci bir filtrasyona tabi tutulmuştur (Rotilabo Spritzenaufsatzfilter CME, Carl Roth, 0,45 µm). Deneme desenindeki her bir parametre kör örnekler olarak, bitki materyali olmadan yalnızca solvent karışımı ile de proses edilmiştir. Ardından kör örnekler de asıl örnekler gibi titrasyona ve deri tozu testine tabi tutulmuş ve kör örneklerin titrasyondaki tüketimleri fenolik içerikleri hesaplamada referans olarak alınmıştır. Bir örneğe ait fenolik içerik analizleri 2 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Her parametreye ait 3 tekerrür yapıldığından dolayı ekstraktlerin toplam fenolik içerik, tanen olmayan fenolik içerik ve tabaklayıcı fenolik içeriklerinin analizleri için toplamda 6'şar tekerrür gerçekleştirilmiş ve sonuçlar SPSS 15 programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Fenolik içerikler direkt olarak ekstraksiyona tabi tutulan bitki ağırlığı üzerinden tespit edilmiştir.

4.2.9.6. Yüksek basınç ekstraksiyon uygulamalarına ait istatistiksel analizler

Basınçlı ekstraksiyon uygulamaları sonunda elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 15 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon uygulamaları sonrası elde edilen toplam fenolik içerik, tabaklayıcı olmayan fenolik içerik ve tabaklayıcı fenolik içerik değerleri uygulanan farklı ekstraksiyon parametrelerine göre sınıflandırılmış ve ölçümlerin ortalama, standart sapma ve standart hata değerleri hesaplanmıştır. Yapılan sınıflandırmalarda fark olup olmadığının incelenmesi amacıyla One-Way ANOVA Varyans Analizi yapılmıştır. Her bir sınıflandırmaya yapılan varyans analizi sonuçlarına göre, farkın hangi seviyeler arasında olduğunu belirlemek için Duncan ikili karşılaştırma testi yapılmıştır. Yapılan tüm istatistikî analizlerde güven katsayısı %95 alınmış ve elde edilen tüm sonuçlar $\alpha=0.05$ önem seviyesine göre değerlendirilmiştir.

4.2.9.7. Süperkritik CO₂ ortamında yüksek basınç teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen tabaklama uygulamaları

Yüksek basınç tabaklama çalışmaları için ticari pikle deriler kullanıldığından, derilerin öncelikle depikle işlemi gerçekleştirilmiş ve pH değeri bitkisel tabaklama için uygun koşullara getirilmiştir. Aynı zamanda derilerin yağ giderme ve sama işlemleri de bu aşamada gerçekleştirilmiştir. Depikle reçetesi Çizelge 4.11’de verilmiştir. Derilerin pikle ağırlığı üzerine %30 eklenmiş ve hesaplamalar bu ağırlığa göre yapılmıştır. Depikle işleminden sonra deriler bir gece dolapta sintan (Tanigan RFS) ile işlem görmüş, ertesi gün tabaklama işlemine alınmıştır. Bitkisel tabaklama maddesi olarak çalışmalarımızda valeks taneni (tanen içeriği: %68) kullanılmıştır. Tüm uygulamalar 1.5 L proses kapasitesine sahip yüksek basınç otoklavı (CO₂) içerisinde süperkritik koşullarda yürütülmüştür.

Çizelge 4.11. Depikle reçetesi

Proses	Miktar (%)	Malzemeler	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Açıklamalar
Depikle	200	7 °Be tuzlu su	30	30 dk.	
	1.5	HCOONa		30 dk.	pH: 3.8-4.0
	4	Yağ giderici (Peltec AN 90)		30 dk.	
	1	Asidik sama enzimi (Gemazym NAP)		60 dk.	
	0.8	NaHCO ₃		3x30 dk.	pH: 4.5
Yıkama	150	Su	30		
	0.5	Yüzey aktif madde		15 dk.	Süz
Yıkama	150	Su	30		
	0.5	Yüzey aktif madde		15 dk.	Süz
Yıkama	150	Su	30		
	0.5	Yüzey aktif madde		15 dk.	Süz

Depikle işleminden sonra her deri sırt çizgisi hizasından iki eşit parçaya, aynı zamanda boyuna 3 parçaya bölünerek 6 parçaya ayrılmıştır. Her bir parametre 2 deri parçası aynı anda işlem görecektir şekilde 3 tekerrürlü olarak uygulanmıştır. Böylece 1 bütün koyun derisi basınçlı tabaklama uygulamalarının yalnızca 1 parametresi için kullanılmıştır.

Basınçlı tabaklama uygulamaları için 100 bar basınçta 2, 4, 6 ve 8 saatlik tabaklama süreleri denenmiş, prosesler 32 °C'de CO₂'nin süperkritik koşullarında pH=4.5'da yürütülmüştür ($T_c \geq 31.1$ °C, $P_c \geq 73.8$ bar). Tüm basınçlı uygulamalar için 50 dakikalık basınç azaltma işlemi yapılmış ve bu süre tabaklama süresi içinde tutulmuştur. Örneğin 2 saatlik basınçlı tabaklama prosesinin 1 saat 10 dakikası basınç altında, 50 dakikası ise basınç azaltma şeklinde yürütülmüştür. Tabaklama banyolarında deri ağırlığı üzerinden %200 oranında su ve %15 tanen kullanılmıştır. Kullanılan tanenin tam olarak çözünmesini sağlamak için 1:5 oranında sıcak su içerisinde tanen çözeltisi manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmış ve tabaklama banyosuna ilave edilmiştir. Tabaklama süreleri sonunda deri ağırlığı üzerinden %1 oranında formik asit banyoya ilave edilmiş ve 45 dakikalık fiksasyon işlemi uygulanmıştır.

Tüm tabaklama uygulamaları sonrası banyo tüketimi (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklama işlemlerinin deriler üzerine olan doldurucu etkisi (%) kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Her parametre için analizler 6 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalamaları alınmıştır.

4.2.9.8. Tabaklama işlemlerinde banyo tüketimlerinin ölçümü

Tabaklama banyosu tüketimlerinin tespit edilebilmesi için, basınçlı tabaklama işlemleri sonrasında harcanan flöttlere toplanıp içindeki toplam tanen miktarları hesaplanmıştır. Tabaklama banyoları deri tozu ile reaksiyona sokulmuş ve filtre metoduna göre deri tozuna bağlanan tanen miktarı, dolayısıyla flöttlere içerdiği toplam tanen miktarı tespit edilmiştir. Böylece tabaklama öncesi ve tabaklama sonrası flöttlere tanen konsantrasyonu üzerinden % tüketimler aşağıdaki formülasyona göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ tanen tüketimi} = \frac{\text{tabaklama öncesi tanen kons. (TC}_0\text{)} - \text{tabaklama sonrası tanen kons. (TC}_s\text{)}}{\text{TC}_0} \times 100$$

Şekil 4.17’de tabaklama prosesleri sonrasında toplanan flöttlere görülmektedir.



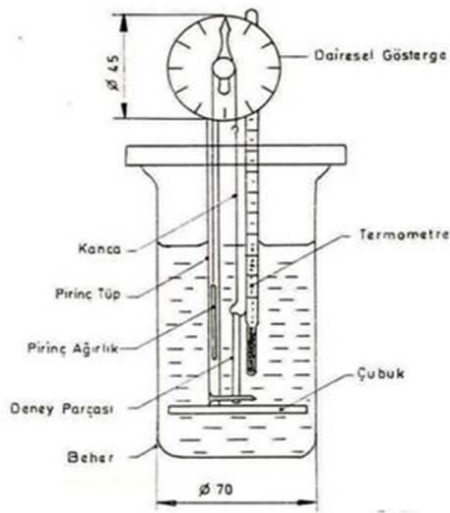
Şekil 4.17. Tabaklama prosesleri sonrasında toplanan flöttlere

4.2.9.9. Büzülme sıcaklığı (T_s) tayini

Her bir tabaklama parametresi için derilerin büzülme sıcaklığı (T_s) tayini IUP 16 standart test metoduna göre 6 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir (IUP 16, 2002). Tabaklama derecesinin bir göstergesi olarak kabul edilen büzülme sıcaklığı tayininin temel ilkesi; deri test örneğinin sıcak su içinde bir düzenekte tutulması ve büzülmenin başladığı andaki sıcaklığın ölçülmesine dayanır.

Büzülme sıcaklığının tayini için deri örneklerinden 3 mm x 50 mm boyutlarında şeritler kesilmiş, kesilen deri parçalarının asılması için iki ucundan 5 mm içeride ve kenarlarından eşit uzaklıkta iki delik açılmıştır. Deri parçası,

içerisinde su bulunan ve sıcaklığı 40 °C'ye getirilmiş bir beher içinde üst ucu kancaya, alt ucu ise iğneye takılarak asılmıştır. Isı kaynağı sıcaklığı dakikada 2 °C artıracak şekilde ayarlanmıştır. Dairesel gösterge hareket ettiği andan itibaren 30 saniye aralıklarla sıcaklık ve ibrenin gösterdiği değer kaydedilmiştir. Bu işleme deri parçası tamamen büzülene kadar devam edilmiştir. Kaydedilen değerlerden derinin büzülme sıcaklığının tespiti için, ibrenin gösterdiği en yüksek değer yarıları alınarak bu değere tekabül eden sıcaklık değeri okunmuş ve bu değer analiz edilen derinin büzülme sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.18'de büzülme sıcaklığı aparatı görülmektedir.



Şekil 4.18. Büzülme sıcaklığı test aparatı

4.2.9.10. Yüksek basınç tabaklama işlemlerinin deriler üzerindeki doldurucu etkisinin (%) tayini

Yüksek basınç tabaklama uygulamalarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin (%) belirlenmesi için pikle derilerin yaş haldeki kalınlıkları tabaklama öncesi (T_S) ve tabaklama sonrası (T_L) ölçülerek derilerin yüzde kalınlık artışları hesaplanmıştır.

Deri kalınlıklarının tayini ISO 2589 standart test metoduna göre yapılmıştır (ISO 2589, 2002). Kalınlıklar 0.1 mm hassasiyete sahip özel bir deri kumpası kullanılarak belirlenmiştir. Deri, cilt yüzü yukarı gelecek şekilde aletin çeneleri arasına yerleştirilmiş ve yük yavaşça uygulandıktan sonra 5 saniye içerisinde değer okunmuştur. Tabaklama işlemlerinin doldurucu etkisi aşağıdaki formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır (Gerald et al., 2009);

$$\text{Doldurucu etki (\%)} = (T_L - T_S) / T_S \times 100$$

4.2.9.11. Yüksek basınç teknolojisi ile tabaklanmış derilerde yapısal analizler

Yüksek basınç uygulaması ile tabaklanmış deri liflerinde herhangi bir deformasyon olup olmadığının kontrol edilmesi amacı ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Analizler deri kesitinde VEGA3 (TESCAN, Çek Cumhuriyeti) SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Basınçlı tabaklama uygulamasının doldurucu etkisinin görsel olarak da kanıtlanabilmesi için tabaklanmış deriler Keyence VHX-1000 dijital mikroskop altında incelenmiş ve derilerdeki kalınlık artışı bilgisayar ortamında da gözlenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Geleneksel solvent ekstraksiyonu sonucunda elde edilen bulgular ve tartışma

70 °C’de günde 8 saat olmak üzere 3 günlük ekstraksiyon işlemi neticesinde meşe palamutlarından 3 günün sonunda maksimum ekstrakte edilebilir madde (MEM) miktarı %51.2 olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.1’de elde edilen ekstraksiyon çözeltileri görülmektedir. Meşe palamutlarının içerdiği nem miktarı ise %8.7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Soldan sağa doğru 1., 2. ve 3. günün sonunda elde edilen ekstraksiyon çözeltileri

Bütün ticari bitkisel tanenler, tanen içeriklerinin yanı sıra tanen olmayan maddeleri de (anorganik tuzlar, organik asitler, gumiler, nişasta, şeker, tuz, gum, lignin vb.) bünyelerinde bulundurmaktadır. Diğer bir ifadeyle; tanen olarak adlandırılan ticari hiçbir materyal %100 tanenden oluşmamaktadır. Bu nedenle, meşe palamutlarından ekstrakte edilen katı maddenin de tamamı tanen olmadığından, ekstraksiyon veriminin yanında ekstraktların içerdiği tanen miktarı da analiz edilmiştir. % ekstraksiyon verimi ve % tanen içeriğine bağlı olarak

toplam tanen miktarı (g) asıl hedef olarak alınmış ve optimizasyon bu doğrultuda yapılmıştır.

Geleneksel solvent ekstraksiyonu sonucu meşe palamudundan elde edilen ekstraksiyon verimleri (%), tanen içerikleri (%) ve toplam tanen miktarları (g) Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Meşe palamudunun solvent ekstraksiyonu parametreleri ve elde edilen sonuçlar

Örnekler	Faktör 1 A: S/F (ml/g)	Faktör 2 B: Süre (h)	Faktör 3 C: Solvent karışımı (%)	Yanıt 1 Ekstraksiyon verimi (%)	Yanıt 2 Suda çözünmeyen madde (%)	Yanıt 3 Suda çözünen madde (%)	Yanıt 4 Suda çözünen tanen olmayan madde (%)	Yanıt 5 Tanen içeriği (%)	Asıl hedef Toplam tanen miktarı (g)
SE1	100.00	8.00	0.00	55.92	3.49	96.51	34.46	62.05	34.70
SE2	100.00	8.00	100.00	51.05	4.93	95.07	27.93	67.14	34.27
SE3	60.00	6.00	0.00	53.27	2.09	97.91	33.57	64.34	34.27
SE4	60.00	8.00	50.00	57.65	4.50	95.50	30.87	64.63	37.26
SE5	100.00	6.00	50.00	66.27	4.88	95.12	26.82	68.30	45.26
SE6	20.00	10.00	50.00	51.56	5.27	94.73	28.55	66.18	34.12
SE7	100.00	10.00	50.00	48.10	3.87	96.13	29.15	66.98	32.22
SE8	20.00	6.00	50.00	47.68	2.85	97.15	30.23	66.92	31.91
SE9	60.00	8.00	50.00	59.10	6.59	93.41	28.41	65.00	38.42
SE10	20.00	8.00	0.00	43.21	8.10	91.90	29.89	62.01	26.79
SE11	20.00	8.00	100.00	44.83	2.78	97.22	29.81	67.41	30.22
SE12	60.00	10.00	0.00	45.29	1.67	98.33	32.69	65.64	29.73
SE13	60.00	8.00	50.00	57.55	2.43	97.57	28.88	68.68	39.53
SE14	60.00	6.00	100.00	46.48	2.92	97.08	29.88	67.20	31.23
SE15	60.00	10.00	100.00	51.65	3.40	96.60	28.33	68.27	35.26

Faktör C; 0: 100% H₂O, 50: 50% MeOH+50% H₂O, 100: 100% MeOH.

Parametrelere ait toplam tanen miktarları şu şekilde hesaplanmıştır:

Örneğin 1 numaralı parametrede; %55.92 verim elde edilmiştir. Yani 100 g bitkiden 55.92 g ekstre elde edilmektedir. Elde edilen ekstre %62.05 oranında tanen içerdiğinden dolayı, 100 g meşe palamudu için 34.70 g tanen miktarı hesaplanmaktadır.

SE4, SE9 ve SE13 parametreleri (Faktör A:B:C; 60:8:50); faktörlerimize ait Box-Behnken sisteminin oluşturduğu merkez değerlerdir ve deneme deseninde 3 tekrarlı olarak bulunmaktadır. Bu parametrelere ait verimlerin ve tanen içeriklerinin birbirleriyle tutarlı olduğu görülmektedir. Sonuçların birbirleriyle tutarlı olması yapılan analizlerin tekrarlanabilir olduğunu göstermekte ve yapılacak BBD optimizasyonunun anlamlı olması açısından önem arz etmektedir.

Çizelge 5.1 incelendiğinde; S/F=20 olan parametrelerin verimlerinin düşük kaldığı görülmektedir (%43.21, %44.83 vs.). Buradan 20 kat çözücünün çözme gücünün yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. %50 metanol-%50 su karışımı olan parametreler en yüksek verimlere sahiptir (%66.27, %59.10, %57.65, %57.55 vs.). %50 metanol-%50 su karışımı olup da bir tek S/F=20 olan parametre düşük verimde kalmıştır (SE8). Bu nedenle S/F=20 olan parametrelerde % tanen içerikleri diğer parametrelere göre pek bir değişiklik göstermemesine rağmen, düşük % verimlerden dolayı toplam tanen miktarları (g) da düşük kalmıştır.

Çizelge 5.1'den parametrelere ait % tanen içeriklerinin çok değişken olmayıp birbirine yakın sonuçlar olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte en yüksek tanen içeriklerinin de verimde olduğu gibi %50 metanol-%50 su karışımı olan parametreler ile elde edildiği görülmektedir (%68.68, %68.30 vs.). Daha sonra %100 metanol ile yapılan ekstraksiyonlarda yüksek tanen içerikleri görülmektedir (%68.27, %67.41, %67.20, %67.14). En az tanen içeriği ise su ile yapılan ekstraksiyonlarda elde edilmiştir (%65.64, %64.34, %62.05, %62.01). En düşük verim (%43.21), en düşük tanen içeriği (%62.01) ve dolayısıyla en düşük tanen miktarı (26.79 g) SE10 numaralı parametre olan, su ile gerçekleştirilen ve S/F=20 olan ekstraksiyon (A:B:C; 20:8:0) ile elde edilmiştir.

Parametrelere ait tanen içerikleri çok değişken olmadığı için, elde edilen tanen miktarlarını ekstraksiyon verimleri ciddi bir şekilde etkilemektedir. Tanen miktarları açısından 45.26 g, 39.53 g, 38.42 g ve 37.26 g değerleri ile SE5, SE13, SE9 ve SE4 parametreleri diğer parametrelere kıyasla ön plana çıkmaktadır. Bu parametrelere baktığımızda, %50 metanol-%50 su karışımı olan ekstraksiyonlardan oluştuğu görülmektedir. Bu parametrelerin gerek % verimleri gerekse % tanen içerikleri optimizasyonu yapılacak parametreler arasında en yüksek değerlere sahiptir.

100:8:0, 100:8:100 parametreleri (SE1, SE2) ve 20:8:0, 20:8:100 parametrelerine (SE10, SE11) baktığımızda, metanol ile gerçekleştirilen parametrelerin suya kıyasla yaklaşık %5 oranında daha yüksek tanen içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Yine 60:6:0, 60:6:100 parametreleri (SE3, SE14) ve 60:10:0, 60:10:100 parametrelerine (SE12, SE15) baktığımızda, metanol ile yapılan ekstraksiyonlarda suya göre yaklaşık %3 oranında daha yüksek tanen içeriğinin elde edildiği görülmektedir.

En yüksek verim ve tanen içeriklerinin %50 metanol-%50 su karışımı olan ekstraksiyonlar ile elde edilmesini; bitkideki tanen içerikli maddeleri, bir kısmının suda bir kısmının da metanolde daha iyi çözünen maddeler olarak yorumlayabiliriz.

Elde edilen tüm sonuçlar toplam tanen miktarı (g) asıl hedef olacak şekilde BBD sistemine yüklenmiş ve parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir. Sistem tarafından yapılan optimizasyonun ve grafiklerin yorumlanması için öncelikle yapılan modellemenin anlamlı olup olmadığı incelenmelidir. Sonuçların istatistikî olarak önemsiz seviyelerde çıkması, modellemede kullanılan parametrelerin birbirleriyle uyumunun olmadığını, anlamsız ve tekrarlanabilir olmayan sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Bu nedenle öncelikle istatistiksel değerlendirmeler yapılmış ve çalışmamızda elde edilen sonuçların anlamlı derecelerde olduğu tespit edilmiştir. Box-Behnken tasarımı için elde edilen varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 5.2’de verilmiştir.

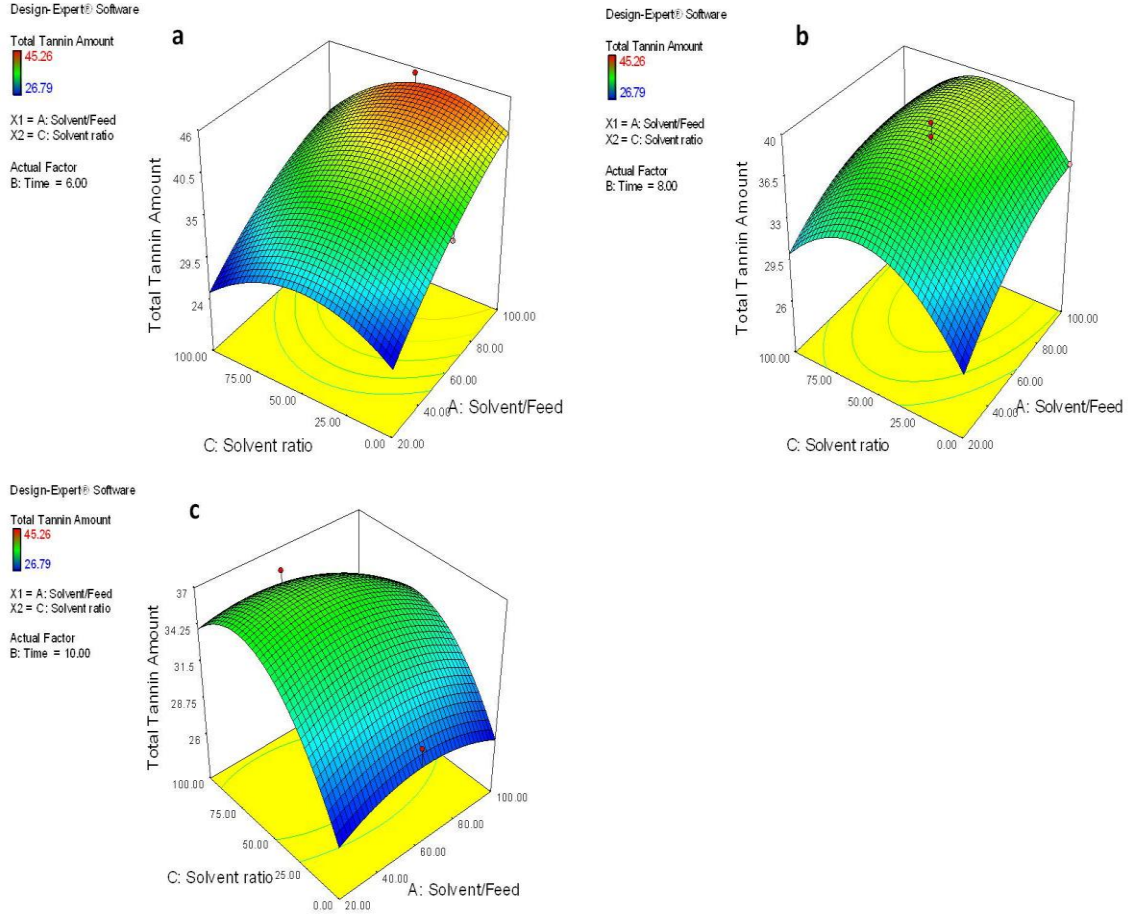
Çizelge 5.2. Uygun polinomiyal model için varyans analizleri

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri
Model	271.73	9	30.19	9.46	0.0117
Artan	15.95	5	3.19		
<i>Uyum eksikliği</i>	<i>13.38</i>	<i>3</i>	<i>4.46</i>	<i>3.46</i>	<i>0.2322</i>
<i>Hata</i>	<i>2.58</i>	<i>2</i>	<i>1.29</i>		
Toplam	287.69	14			
R ²	0.9445				

Toplam tanen miktarı açısından sonuçların istatistikî açıdan önemli seviyede olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Bu durum toplam tanen miktarı (g) için sistem tarafından oluşturulan model formülasyonunun uygun olduğunu ve değişken değerlerin herhangi bir kombinasyonunda eşitliğin doğru çalışacağını göstermektedir. Eşitlikte A, B, C olarak temsil edilen S/F oranı, süre ve solvent karışımı değişkenleri için BBD tarafından oluşturulan eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam tanen miktarı (g)} = & 37.56 + 4.80A - 0.46B + 0.93C \\
 & - 4.77AB - 1.21AC + 2.14BC \\
 & - 2.85A^2 - 0.70B^2 - 5.08C^2
 \end{aligned}$$

6, 8 ve 10 saatlik 3 farklı ekstraksiyon süresindeki S/F ve solvent karışımı parametrelerinin ilişkisi 3 boyutlu olarak Şekil 5.2’de görülmektedir.

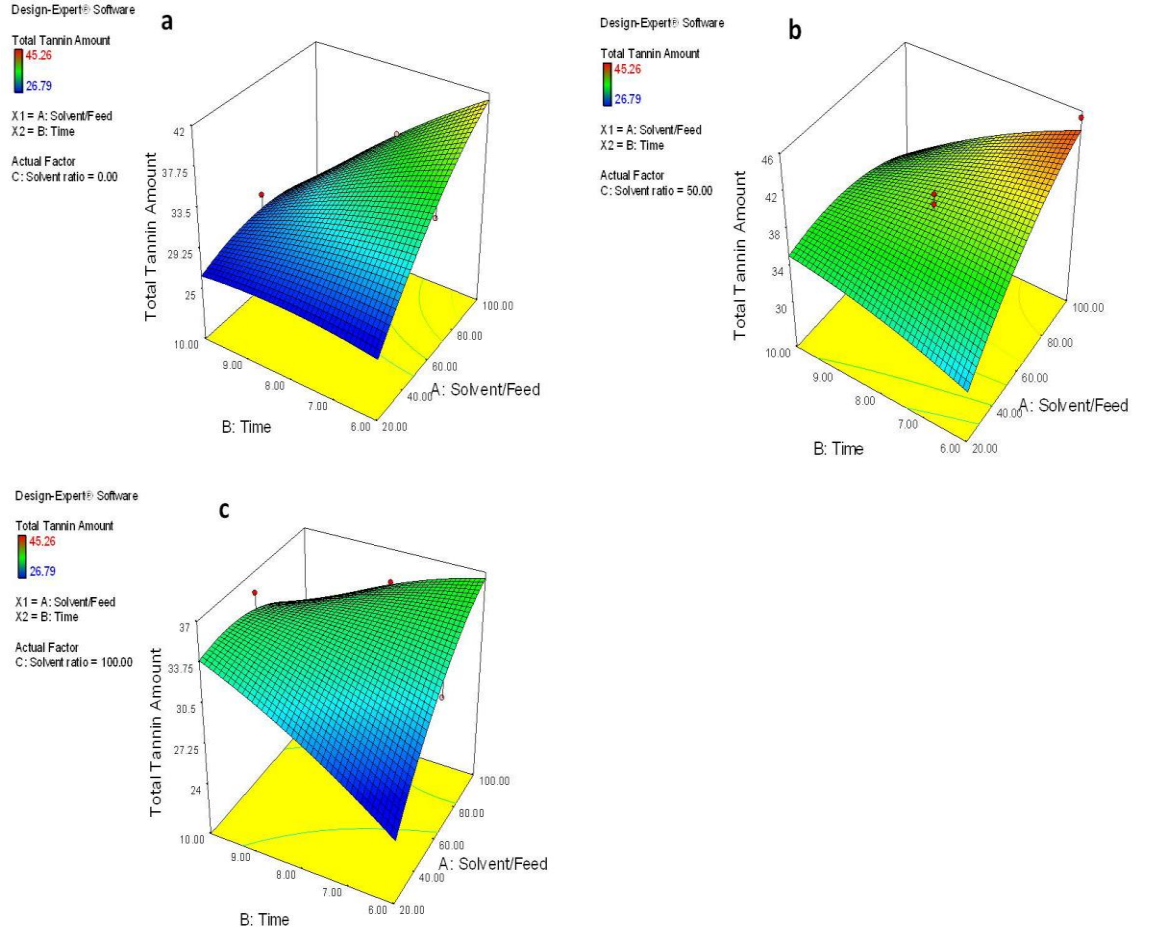


Şekil 5.2. 6 saat (a), 8 saat (b) ve 10 saat (c) ekstraksiyon süreleri üzerine S/F (A) ve solvent karışımı (C) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği

Zaman (T) sabit alınıp S/F oranı ve solvent karışımı (S) etkisi incelendiğinde;

En düşük süre için (T=6 saat), verimin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu noktada S/F ve S etkileri incelendiğinde, S/F oranının en yüksek olduğu noktada (S/F=100) verim en yüksek iken, solvent karışımı için verim orta değerlerde (S=62/38) daha yüksek çıkmaktadır (Şekil 5.2a). T=8 saat'de S/F ve S etkisi benzer bir eğilim göstermekle beraber, T=10 saat için S/F oranının tanen miktarı üzerine fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

0, 50 ve 100 solvent karışımı oranlarındaki S/F ve zaman parametrelerinin ilişkisi 3 boyutlu olarak Şekil 5.3’de görülmektedir.



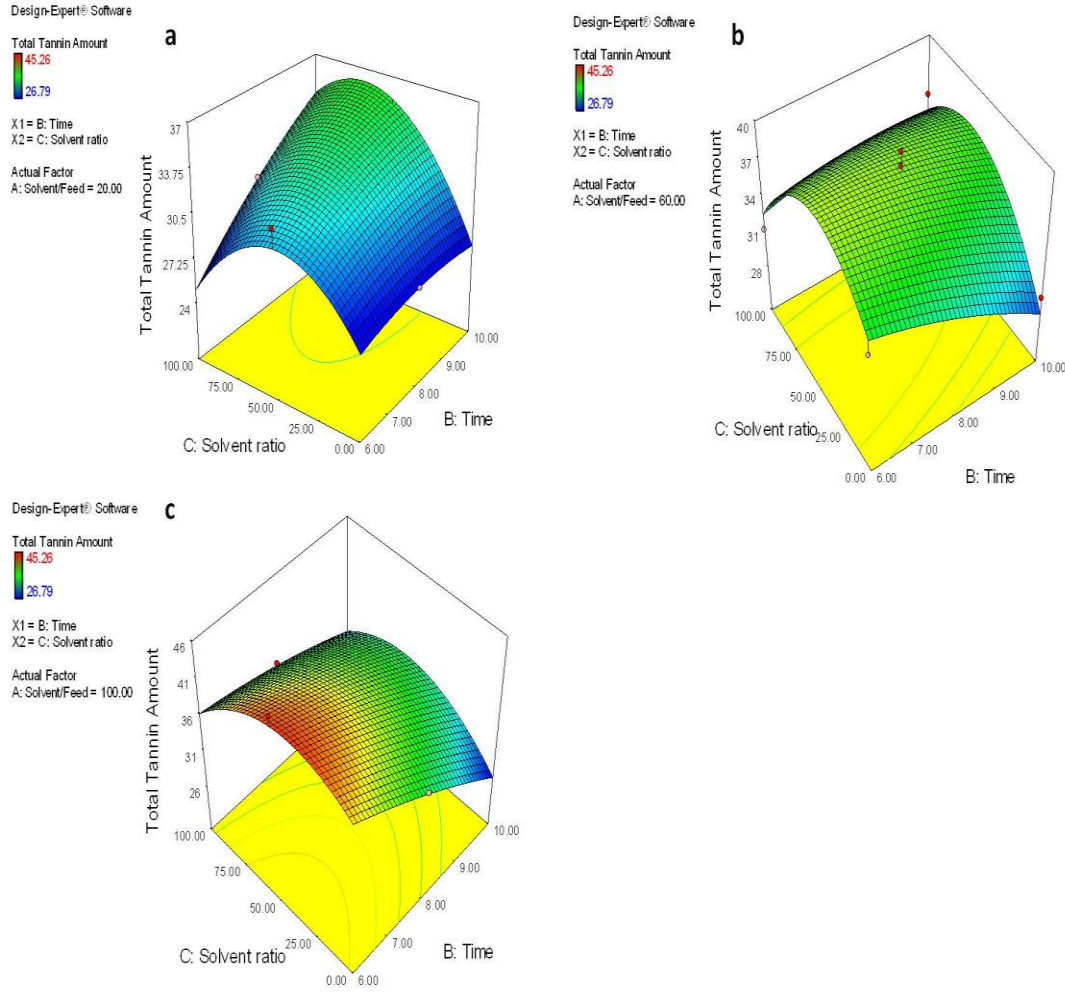
Şekil 5.3. 0 (a), 50 (b) ve 100 (c) solvent karışım oranları üzerine S/F (A) ve zaman (B) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği (Faktör C: 0: %100 H₂O, 50: %50 MeOH+%50 H₂O, 100: %100 MeOH)

S sabit alınıp S/F oranı ve T etkisi incelendiğinde;

3 farklı S oranı için de tanen miktarının artan S/F oranı ve azalan süre ile artma eğilimi gösterdiği ve en iyi verimin S=50.00 (%50 MeOH+%50 H₂O) noktasında elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 5.3b). Gözlenen T eğiliminin aksine S=100.00 (%100 MeOH) noktasında T’nin ve S/F oranının artmasının tanen

miktarını artırdığı gözlenmiştir (Şekil 5.3c).

S/F=20, S/F=60 ve S/F=100 oranlarındaki solvent karışımı ve zaman parametrelerinin ilişkisi 3 boyutlu olarak Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4. S/F=20 (a), S/F=60 (b) ve S/F=100 (c) oranları üzerine solvent karışımı (C) ve zaman (B) etkisini gösteren 3D yanıt yüzeyi grafiği

S/F oranı sabit alınıp S ve T etkisi incelendiğinde;

En yüksek tanen miktarının en yüksek S/F oranında elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 5.4c). S/F oranından bağımsız olarak S ve T'nin etkisine

bakıldığında düşük sürenin ve orta değerlerdeki S oranının tanen miktarı üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.4).

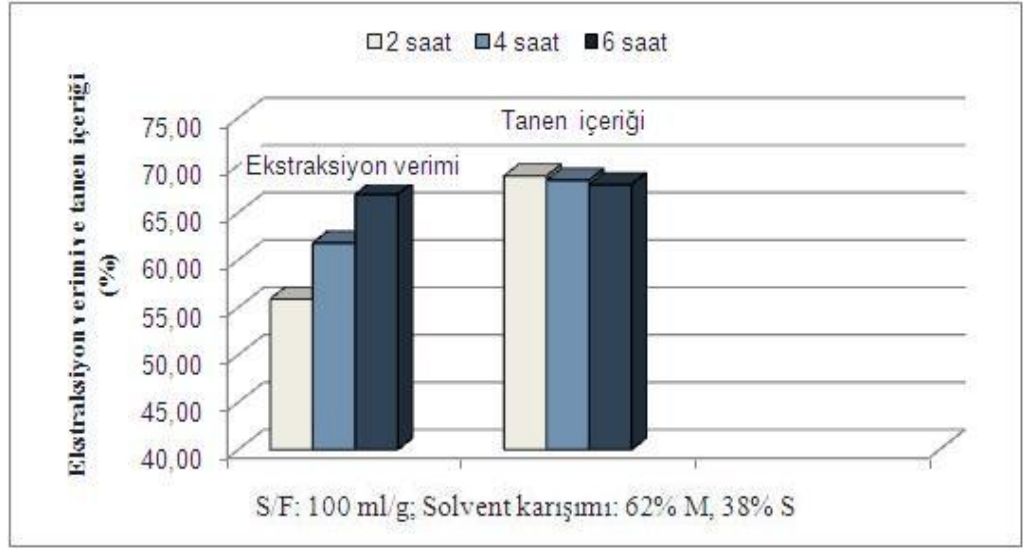
Sonuç olarak, Box-Behnken tasarımı analizlerine göre optimize edilen parametreler; 90 °C’de S/F=100, süre: 6 saat ve solvent karışımı %62 metanol-%38 su olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu parametrelerde kontrol amaçlı üretim yapılmış ve bu koşullar altında 45.48 g tanen elde edildiği tespit edilmiştir. Ancak optimum süre; BBD ile oluşturulan değişkenlerin minimum noktası olarak tespit edildiğinden (6 saat), daha aşağı noktaların da denenmesi gerektiği düşünülmüş, optimize edilen diğer parametreler sabit tutularak 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde üretim yapılmış, ekstraksiyon verimi, tanen içeriği ve toplam tanen miktarları açısından birbirleriyle kıyaslanmıştır. 2, 4 ve 6 saatlik süreler sonunda elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Optimum parametrelerde 2, 4 ve 6 saatlik süreler sonunda elde edilen sonuçlar

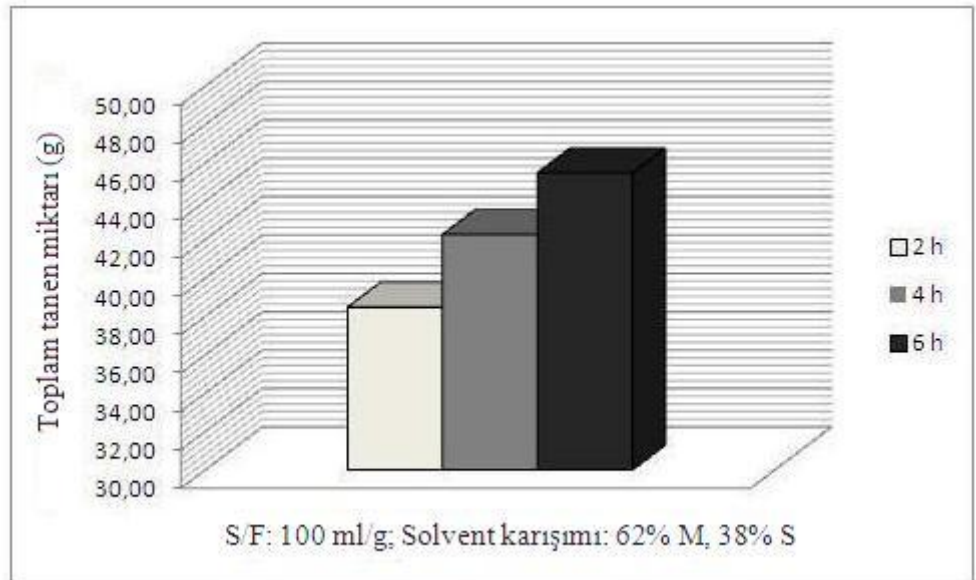
Optimum parametreler	S/F (ml/g)	Süre (saat)	Solvent karışımı (%)	Ekstraksiyon verimi (%)	Suda çözünmeyen madde (%)	Suda çözünen madde (%)	Suda çözünen tanen olmayan madde (%)	Tanen içeriği (%)	Tanen miktarı (g)
OP1	100.00	2.00	62% M, 38% S	55.87	3.12	96.88	28.03	68.85	38.47
OP2	100.00	4.00	62% M, 38% S	61.79	3.54	96.46	28.05	68.41	42.27
OP3	100.00	6.00	62% M, 38% S	66.92	4.02	95.98	28.02	67.96	45.48

M: Metanol, S: Su

Optimum parametrelerde 2, 4 ve 6 saatlik süreler için elde edilen ekstraksiyon verimi (%) ve tanen içeriği (%) sonuçları Şekil 5.5’de, ekstraksiyon süresinin toplam tanen miktarı (g) üzerine olan etkisi ise Şekil 5.6’da açıkça görülmektedir.



Şekil 5.5. 2,4 ve 6 saatlik ekstraksiyon sürelerinin ekstraksiyon verimi ve tanen içeriği üzerine etkisi



Şekil 5.6. 2, 4 ve 6 saatlik ekstraksiyon sürelerinin toplam tanen miktarı üzerine etkisi

2, 4 ve 6 saatlik ekstraksiyon süreleri incelendiğinde, ekstraksiyon verimleri arasında ciddi derecede bir fark olduğu Şekil 5.5'den açıkça görülmektedir. Bununla birlikte ekstraksiyon süresinin artması ile tanen içeriğinde (%) çok az miktarda bir düşüş olduğu görülmektedir (Şekil 5.5). Ekstraksiyon süresine bağlı olarak ekstraksiyon verimlerinde oluşan ciddi farklardan dolayı toplam tanen miktarı (g) da 6 saatlik ekstraksiyon sonunda en yüksek seviyeye ulaşmıştır (Şekil 5.6). Bu sonuçlara göre 6 saatlik ekstraksiyon süresi de optimum süre olarak belirlenmiştir.

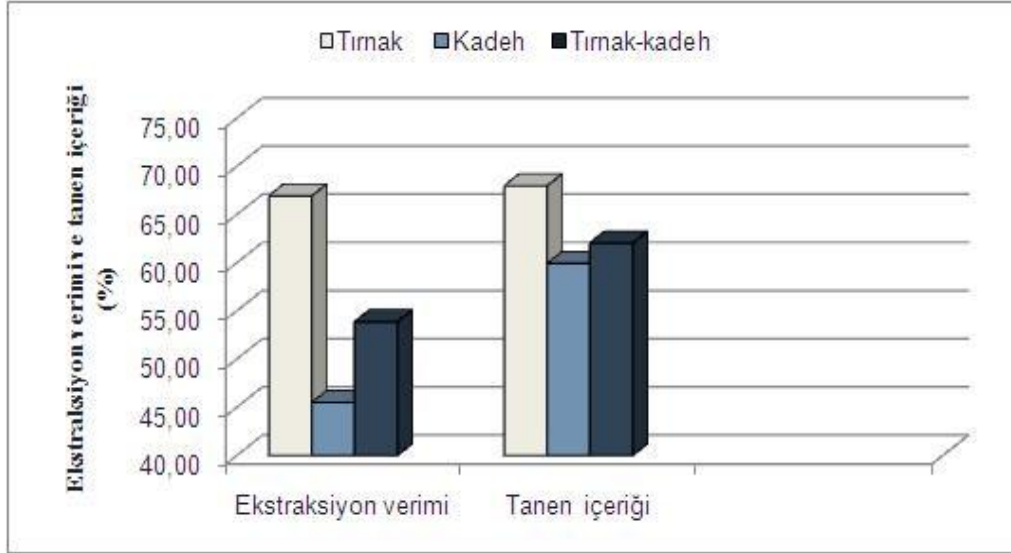
Belirlenen optimum parametrelerde (OP3) meşe palamudunun tırnak, kadeh ve tırnak-kadeh karışımlarının ekstraksiyonları da ayrı ayrı incelenmiş ve ekstraksiyon verimleri (%) ile tanen içerikleri (%) açısından kıyaslanmıştır. Optimum parametreler için tüm sonuçlar Çizelge 5.4 görülmektedir. Aynı zamanda ticari bir valeks ekstraktının da tanen içeriği incelenerek elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.4. Meşe palamudunun optimum ekstraksiyon parametrelerine ilişkin içerikleri

Materyal	S/F (ml/g)	Süre (h)	Solvent karışımı (%)	Ekstraksiyon verimi (%)	Suda çözünmeyen madde (%)	Suda çözünen madde (%)	Suda çözünen tanen olmayan madde (%)	Tanen içeriği (%)	Tanen miktarı (g)
Tırnak	100.00	6.00	62% M, 38% S	66.92	4.02	95.98	28.02	67.96	45.48
Kadeh	100.00	6.00	62% M, 38% S	45.49	5.27	94.73	34.81	59.92	27.26
Tırnak-kadeh	100.00	6.00	62% M, 38% S	53.86	5.01	94.99	32.96	62.03	33.41
Ticari valeks	N/A				4.19	95.81	37.47	58.34	N/A

N/A: Mevcut değil.

Optimum koşullarda (90 °C, S/F=100 ml/g, 6 saat, 62% M, 38% S) tırnak, kadeh ve tırnak-kadeh karışımına ait ekstraksiyon verimleri ve tanen içerikleri Şekil 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.7. Meşe palamudunun optimum koşullardaki içerikleri

Sonuçlar incelendiğinde, meşe palamudunun tırnak kısımlarından elde edilen ekstraksiyon veriminin kadeh kısımlarına göre oldukça fazla olduğu, aynı zamanda yine tırnak kısımlarının kadeh kısımlarına göre daha yüksek tanen içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.7). Ticari valeks ekstraktının tanen içeriği %58.34, optimum parametrelerde üretilen tırnak-kadeh karışımı ekstraktının tanen içeriği ise %62.03 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5.4). Tabaklama işlemlerinde ekstraktlar % tanen içerikleri dikkate alınarak kullanılmıştır.

Deri sanayinde bitkisel tabaklamada kestane ekstraktı da sıklıkla kullanılmaktadır. *Vázquez et al. (2009); kestane kabuklarından tanen üretimi üzerine yaptıkları optimizasyon çalışmasında, su ile 70 °C’de %8.7 ekstraksiyon verimi, 90 °C’de ise %12.2 ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. 70 °C’de su+%10 NaOH ilaveli ekstraksiyon koşulunda %49.4 ekstraksiyon verimi elde edilmiş ancak ekstraksiyon çözeltisine alkali ilavesinden dolayı elde edilen ekstrenin*

pH'sı oldukça yüksek tespit edilmiştir (pH=9.3). Çalışmada ekstraktın tabaklayıcı özellikleri incelenmemiştir ancak bu yüksek pH değeri ekstrenin tabaklamadaki kullanımı açısından büyük bir dezavantajdır. Ayrıca elde edilen ekstraksiyon verimi valeks taneninden elde edilen verimin yanında düşük kalmaktadır. En yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği koşullarda tanen içeriği ise %23.2 olarak tespit edilmiştir. NaOH ilavesi ile verim artmış, ancak % tanen içeriği düşmüştür. Bu değer valeks taneni ile kıyaslandığında tanen içeriği açısından da yine oldukça düşük kalmaktadır. 90 °C'de su+%2.5 Na₂SO₃ ilaveli ekstraksiyonda ekstrenin tanen içeriği %52.8 bulunmuş ancak bu sefer de ekstraksiyon verimi oldukça düşük kalmıştır (ekstraksiyon verimi: %25.6).

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi, belirlediğimiz optimum üretim koşullarında valeks taneni gerek yüksek ekstraksiyon verimi açısından gerekse yüksek tanen içeriği açısından oldukça avantajlıdır. Tanen içeriği açısından optimum üretim parametrelerini tespit etmek tanenin deriye kazandırdığı özelliklerin iyileşmesi açısından da önem arz etmektedir.

5.2. Solvent ekstraksiyonu için optimum BBD parametrelerinde üretilen valeks taneninin tabaklayıcı özelliklerine ait bulgular ve tartışma

Sanayi ölçekli üretimlerde meşe palamutları öğütülmekte, kadeh ve tırnak kısımları aynı anda ekstraksiyona tabi tutulmaktadır. Bu nedenle tabaklama işlemlerinde daha önce belirlenen optimum parametrelerde seri üretimleri yapılmış olan meşe palamutlarının kadeh-tırnak karışımından elde edilen ekstraktlar kullanılmıştır. Optimum parametrelerde üretilen ekstraktın tabaklayıcı özellikleri aynı zamanda ticari bir valeks ekstraktı ile de kıyaslanmıştır.

Ticari valeks ekstraktının tanen içeriği %58.34 olarak tespit edilmiştir. Optimum parametrelerde üretimi yapılan valeks ekstraktının tanen içeriği ise %62.03'dür (Bkz. Çizelge 5.4). Tabaklama prosesinde ekstraktların tanen içeriği dikkate alınmakta ve buna göre işlentiye kullanım miktarları hesaplanmaktadır.

Ekstraktlar deri ağırlığı üzerinden banyoda %13 aktif tanen içerecek şekilde tabaklama prosesinde kullanılmıştır (Bkz. Çizelge 4.6). Tanenlerin kıyaslamalı olarak tabaklayıcı özellikleri Çizelge 5.5’de görülmektedir.

Çizelge 5.5. Tanenlerin tabaklayıcı özellikleri

Tanen	Ekstraksiyon koşulları	Ekstraksiyon verimi (%)	Tanen içeriği (%)	Doldurucu etkisi (%)	Büzülme sıcaklığı (T _s)
Üretilen valeks taneni	90 °C, S/F=100, 6 saat, %62 M, %38 S	53.86	62.03	57.81	75.5 °C
Ticari valeks	N/A	N/A	58.34	52.83	73.0 °C

M: Metanol, S: Su, N/A: mevcut değil.

Bitki polifenollerini ile işlem görmüş kollagen’in termal stabilitesi polifenol-kollagen etkileşiminin güçlü olmasına dayanmaktadır. Kollagenin termal stabilitesi deri örneğinin büzülmeğe başladığı sıcaklığı ölçerek değerlendirilmektedir. Büzülme sıcaklığının (T_s) yüksek olması tabaklama etkinliğinin ne kadar kuvvetli olduğunu göstermekte ve tanenlerin tabaklama yeteneğinin en önemli göstergesi olarak ifade edilmektedir (Gustavsson, 1956; Covington et al., 1989). Tanenlerin doldurucu etkisi ise tabaklama öncesi ve sonrasında deri kalınlığının ölçülerek % kalınlık artışı ile ifade edilmektedir.

Çalışmamızda belirlenen optimum parametrelerde üretimi yapılan valeks taneninin, gerek doldurucu etkisi gerekse derilere kazandırdığı termal stabilite açısından ticari valeks tanenine kıyasla biraz daha üstün olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.5). Böylece ekstraksiyon verimi, tanen içeriği ve toplam tanen miktarı üzerine optimizasyon çalışmaları yapılan valeks taneninin tabaklayıcı özellikleri üzerine olan başka bir avantajı da ortaya konmuştur.

5.3. SFE 100 sistemi ile gerçekleştirilen üretim parametrelerine ait bulgular ve tartışma

BBD tasarımı ile oluşturulan değişken SFE parametrelerine ilişkin sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir. Sabit parametreler ise CO₂ akış hızı: 15 g/dk, S/F=30 ve süre: 60 dakika olarak belirlenmiştir. Yardımcı solvent olarak metanol kullanılmıştır.

Çizelge 5.6. SFE parametrelerine ilişkin sonuçlar

Parametreler	Faktör 1 A: Sıcaklık (°C)	Faktör 2 B: Basınç (Bar)	Faktör 3 C: Yardımcı solvent (%)	Yanıt Ekstrakte edilen madde (mg)
SFE1	50.00	350.00	13.00	123.30
SFE2	70.00	350.00	6.00	73.59
SFE3	70.00	70.00	20.00	1429.59
SFE4	70.00	210.00	13.00	157.41
SFE5	90.00	70.00	13.00	267.09
SFE6	70.00	70.00	6.00	139.29
SFE7	90.00	210.00	6.00	121.20
SFE8	70.00	210.00	13.00	108.81
SFE9	70.00	350.00	20.00	192.21
SFE10	50.00	70.00	13.00	443.49
SFE11	90.00	350.00	13.00	127.50
SFE12	50.00	210.00	20.00	151.11
SFE13	70.00	210.00	13.00	130.29
SFE14	50.00	210.00	6.00	77.91
SFE15	90.00	210.00	20.00	768.99

Sonuçlar incelendiğinde, elde edilen verimlerin oldukça düşük kaldığı görülmektedir. Çalışmalar sırasında çeşitli problemlerle karşılaşmış ve bazı tespitler ortaya konmuştur. SFE 100 sistemi ile yapılan önceki bitki ekstraksiyonu tecrübelerinin aksine, süperkritik ortamda bitki partiküllerinin kısa bir süre içinde birbirine yapıştığı, sert ve kompakt bir yapı oluşturduğu ve ekstraksiyon haznesinden solvent geçişinin engellendiği gözlenmiştir. Hatta solvent geçişinin engellenmesi sebebiyle sistemin iç basıncının etkilendiği, basınç pompasında zorlanmaların olduğu ve sistemin otomatik olarak kapandığı gözlenmiştir. Yani ekstraksiyonun yaklaşık 10 dakikadan sonra sonlandığı, solvent geçişi

olmadığından ekstraksiyon sıvısının da toplama haznesine taşınmadığı tespit edilmiştir. Bu gözlemlere dayanarak tespit edilen verimlerin 10 dakikalık ekstraksiyon sonunda elde edildiği yorumu yapılabilir. Bitki partiküllerinin kompakt bir yapı oluşturmalarının önüne geçildiği takdirde ekstraksiyon veriminin artacağı düşünülmüştür. Nitekim ekstraksiyon haznesine konulan madde miktarı azaldıkça, yani S/F oranı arttıkça kompakt yapının oluşması bir nebze de olsa engellendiğinden ekstraksiyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.7).

Ekstraksiyon haznesinin içine, bitki partiküllerinin birbirine yapışmasını önlemek için ayırıcı birkaç aparat yerleştirilmiş ve solvent geçişinin biraz daha rahatladığı görülmüştür. Ancak bu sorun ile ilgili net bir sonuç ve çözüm yolu ortaya konamamıştır. Tüm bu problemler yorumlandığında sistem içinde bir karıştırıcı olmaması bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmıştır. Tüm problemlere rağmen BBD tasarımı gerçekleştirilmiş ve optimum parametreler ortaya konmaya çalışılmıştır.

A:B:C; 70:210:13 parametreleri Box-Behnken tasarımının oluşturduğu değişken parametrelere ait orta noktalardır. Deneme deseninde bu parametrelere ait 3 tekerrür bulunmaktadır (SFE4, SFE8 ve SFE13). Bu parametrelere ait değerlere bakıldığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Sıcaklık (A) ve basınç (B) parametreleri sabit alınarak sonuçlar üzerinde yardımcı solvent etkisi incelendiğinde; 50:210:6 & 50:210:20, 90:210:6 & 90:210:20, 70:350:6 & 70:350:20 ve 70:70:6 & 70:70:20 parametrelerine ilişkin tüm kıyaslamalı sonuçlarda yardımcı solvent oranının artmasıyla elde edilen ekstrakt miktarının arttığı görülmektedir.

Sıcaklık (A) ve yardımcı solvent (C) parametreleri sabit alınarak sonuçlar üzerinde basıncın etkisi incelendiğinde; 50:350:13 & 50:70:13, 70:350:6 & 70:70:6, 70:350:20 & 70:70:20 ve 90:350:13 & 90:70:13 parametrelerine ilişkin tüm kıyaslamalı sonuçlarda basıncın düşmesiyle ekstrakt miktarının arttığı görülmektedir. Yani CO₂'nin subkritik koşullarında daha yüksek verimler elde edilmiştir.

Basınç (B) ve yardımcı solvent (C) parametreleri sabit alınarak sıcaklığın verimler üzerindeki etkisi incelendiğinde ise; 90:210:6 & 50:210:6, 90:350:13 & 50:350:13, 90:210:20 & 50:210:20 parametrelerine ilişkin sonuçlarda sıcaklığın artmasıyla elde edilen ekstrakt miktarının arttığı görülmektedir. Tüm bu birbirleriyle uyumlu olan sonuçlar BBD ile yapılacak olan tasarımın güvenilirliğini desteklemektedir.

BBD ile optimum parametreler;

Sıcaklık: 70 °C

Basınç: 70 bar

Yardımcı solvent: %20 olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu optimum parametrelerde %4.77 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Optimum parametrelerin belirlenmesinin ardından tüm parametreler sabit tutularak S/F üzerine farklı denemeler yapılmış ve S/F oranının artmasıyla, yani ekstraksiyon haznesindeki bitki miktarının azalmasıyla elde edilen verimin bir nebze de olsa arttığı tespit edilmiştir (%19.87) (Çizelge 5.7). Laboratuvar ölçekli SFE 100 sisteminde CO₂'nin geri kazanılma imkânı bulunmadığı için, S/F oranının daha fazla artırılması ile sistemin avantajını kaybedeceği ve bu sistemle ekstraksiyon yapılmasının bir anlamı olmayacağı düşünüldüğünden S/F=90 maksimum seviye olarak tutulmuştur.

Çizelge 5.7. Optimum parametrelere ilişkin sonuçlar

Optimum parametreler	Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Yardımcı solvent (%)	S/F (ml/g)	Süre (saat)	Akış hızı (g/min)	Verim (%)
OP1	70	70	20	30	1	15	4.77
OP2	70	70	20	45	1	15	12.99
OP3	70	70	20	90	1	15	19.87

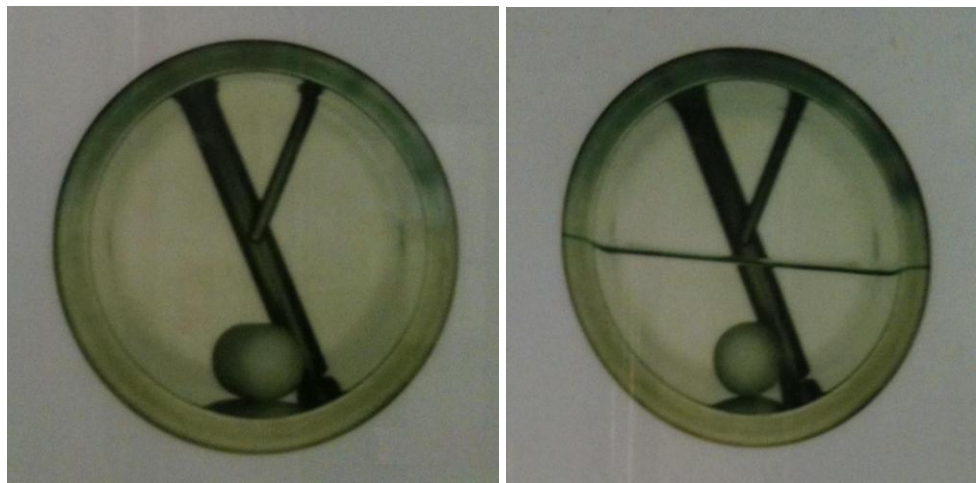
Sanayi ölçekli SFE sistemleri; kullanılan CO₂'nin tamamen geri kazanılması, ayrıca başka bir solvent kullanılmaması ya da çok az miktarlarda yardımcı solvent kullanılması, atık yükünün olmaması, kısa sürede işlemlerin tamamlanması, düşük sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışılması dolayısıyla enerji maliyetinin de düşük olması gibi pek çok avantajlara sahiptir ve son yıllarda ekolojik ayırma teknolojisi olarak ön plana çıkmaktadır. CO₂ ise yeşil solvent olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel yöntemlerde ekstraksiyona tabi tutulan bitki partiküllerini ekstraksiyon çözeltisinden ayırmak için de bazı işlemler gerekmektedir (süzme, uçurma vs.). Bu işlemler de süreyi oldukça uzatmaktadır. SFE sisteminde ise ekstraksiyon çözeltisi farklı bir yere taşınıp depolandığı için ekstraksiyon sonunda sıvı rahatlıkla toplanabilmektedir. Geleneksel yöntemlerde ekstreyi elde etmek için solvent çözeltisini uçurmak gerekmektedir. Bu da ayrıca bir maliyet demektir. Genellikle su kullanıldığı için, suyu uçurup ekstreyi elde etmek uzun süre gerektirmektedir. SFE'de ise karbondioksit ekstreyi taşıdıktan sonra gaz fazında sistemden ayrılıp tekrar geri depolandığı için zaten ekstreden ayrılmakta, eğer ki sistemde yardımcı solvent kullanıldı ise ekstreden ayrılması gereken yalnızca çok az miktarda solvent kalmaktadır. Ayrıca yardımcı solvent olarak genelde metanol ya da etanol kullanıldığı için bu solventleri uçurmak da kolay olmaktadır.

Çalışmalarımızda SFE sistemi ile elde edilen ekstraksiyon verimlerinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Ancak karşılaşılan problemler bir şekilde aşıldığı takdirde sistemin oldukça avantajlı bir hale geleceği görülebilen bir gerçektir. SFE sistemi ile valeks taneni üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda düşük miktarlarda ekstreler elde edildiği için, ekstrelerin tanen içerikleri üzerine ayrıca bir çalışma yapılmamış ve çalışmalarımızın bundan sonraki aşamaları Almanya Fraunhofer Enstitüsü'nde yürütülmüştür.

5.4. Farklı sıcaklık, basınç ve karışımlarda karbondioksit-su-metanol üçlü sisteminin oluşturduğu fazlara ait bulgular ve tartışma

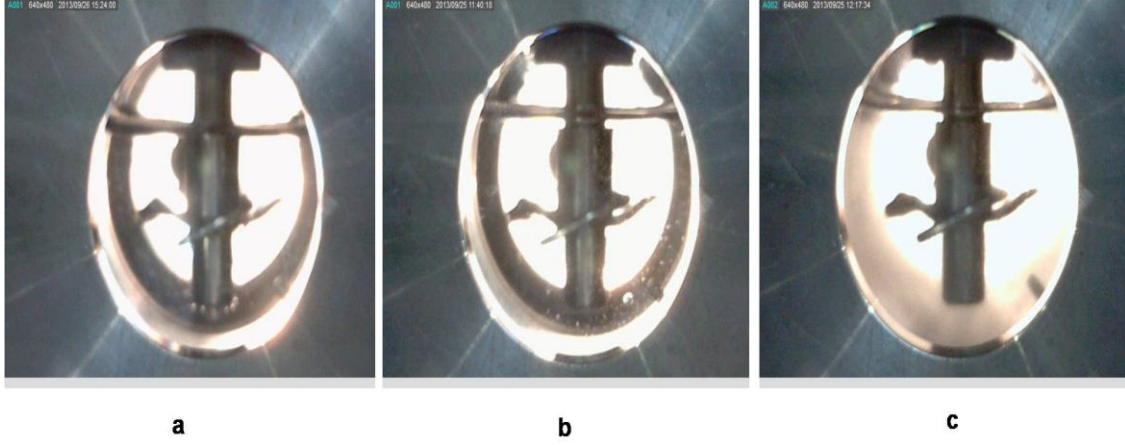
Birçok yüksek basınç sistemi kapalı hücrelerden oluştuğu için hücre içinde olup bitenler görülememektedir. Faz dengelerinin görüntülenmesinde kullandığımız 63 mL işlem kapasiteli hücrede yüksek basınca dayanıklı cam bir bölme bulunmaktadır. Bu bölme sayesinde içerde olup bitenler gözlemlenebilmekte ve hücre içi görüntüleri alınabilmektedir. Bu durum sistemi diğer yüksek basınç sistemlerine kıyasla oldukça avantajlı hale getirmektedir.

Süperkritik ortamda karbondioksit ve solvent karışımı tek faz ve çift faz olarak görülebilmektedir. Solvent olarak 2 ayrı solvent karışımı kullanıldığında faz ayrımları sistemin basıncı, sıcaklığı ve solventlerin polaritelerine göre etkilenmektedir. Karbondioksit-su-polar solvent üçlü sistemi farklı sıcaklık, farklı basınç ve farklı karışım oranlarında kullanıldığı zaman sistemin faz davranışının değiştiği bildirilmektedir (Efremova and Shvarts, 1966; Efremova and Shvarts, 1969; Yoon et al., 1993; Lee et al., 1996; Adrian et al., 1998). Süperkritik ve subkritik ortamda karbondioksit'in tek faz ve çift faz olarak bulunduğu halleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

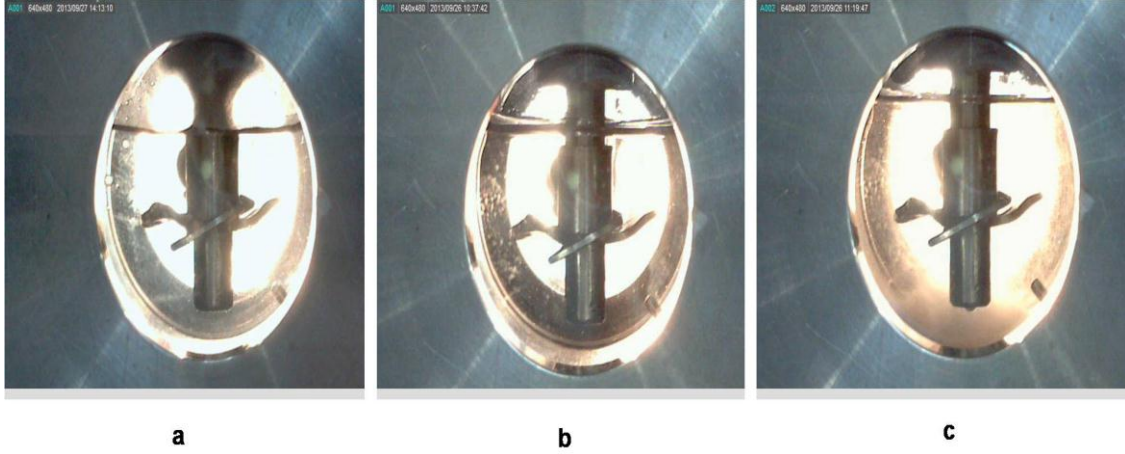


Şekil 5.8. Karbondioksit'in tek faz (a) ve çift faz (b) halleri

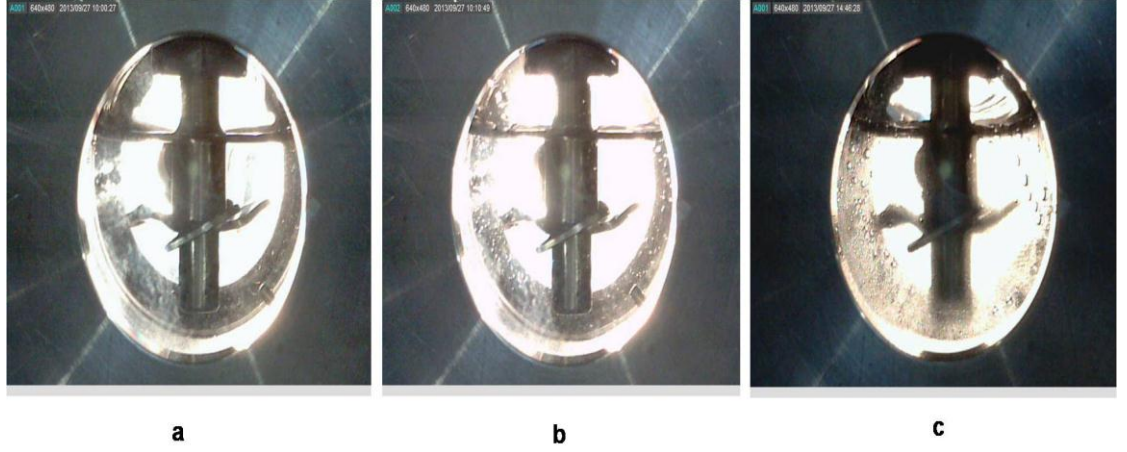
Hücre içi görüntüleri alınan karbondioksit-su-metanol üçlü sisteminin farklı sıcaklık ve basınçlarda oluşturduğu fazlar Şekil 5.9-12’de görülmektedir.



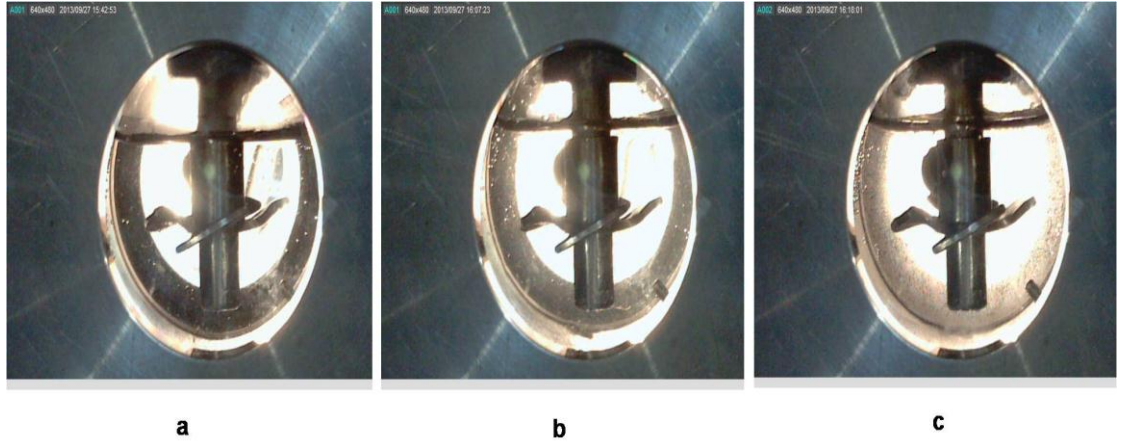
Şekil 5.9. 60 °C ve %50-50 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler [(a) atmosferik basınç, (b) 60 bar, (c) 250 bar]



Şekil 5.10. 100 °C ve %50-50 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler [(a) atmosferik basınç, (b) 60 bar, (c) 250 bar]



Şekil 5.11. 60 °C ve %90-10 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler [(a) atmosferik basınç, (b) 60 bar, (c) 250 bar]



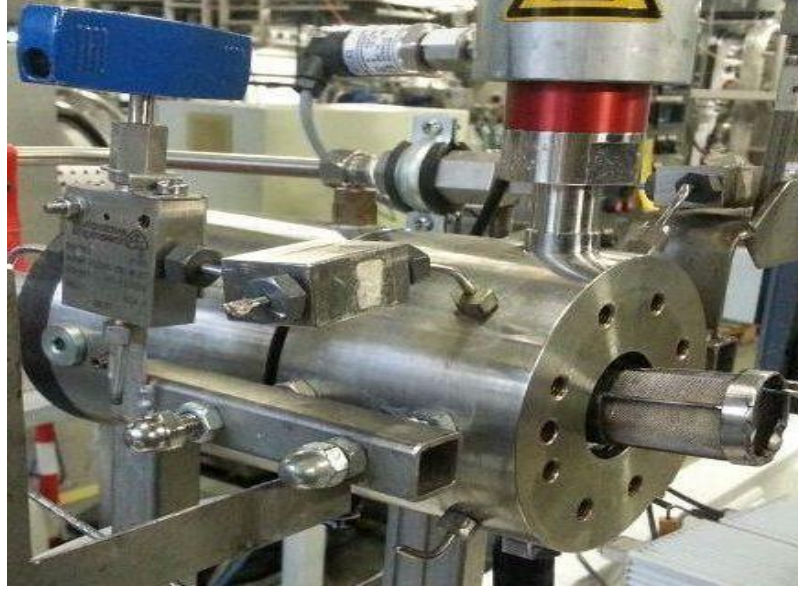
Şekil 5.12. 100 °C ve %90-10 su-metanol karışımı parametrelerine ait görüntüler [(a) atmosferik basınç, (b) 60 bar, (c) 250 bar]

Görüntüleri alınan her parametre için karbondioksit-su-metanol karışımının farklı sıcaklık ve basınçlarda daima 2 fazda kaldığı ve tek faza inmediği saptanmıştır. Her parametrenin 250 bar basınçlı olan görüntülerine bakıldığında, karbondioksit'in su-metanol karışımı içine daha fazla geçtiği görülmektedir (Şekil 5.9c, 5.10c, 5.11c, 5.12c). 100 °C ve %50-50 su-metanol karışımı parametresinde ise en fazla karbondioksit'in metanol ve su içine karıştığı ve hücre içindeki sıvı hacminin diğer parametrelere göre biraz daha fazla yükseldiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.10). Yoon et al. (1993), karbondioksit-metanol-su üçlü sisteminin faz

davranışlarını inceledikleri çalışmalarında, sistemdeki %mol metanol oranının artmasının süperkritik ekstraksiyon uygulamaları için avantaj olduğunu ortaya koymuşlardır. Lee et al. (1996), CO₂-H₂O-metanol üçlü sisteminde, karışım içinde daha düşük mol oranlarında H₂O ve CO₂ bulunması durumunda üç bileşenin de birbiri içerisindeki karışım oranının arttığını bildirmişlerdir. Bu durum ekstraksiyon işlemlerinde dikkate alınmış ve metanolün de dahil olduğu su-metanol solvent karışımı basınçlı ekstraksiyon uygulamalarında denenmiştir.

5.5. Laboratuvar ölçekli (63 mL) hücrede gerçekleştirilen ekstraksiyon uygulamalarına ait bulgular ve tartışma

63 mL kapasiteli hücre içindeki ekstraksiyon uygulamalarından sonra basınç giderme işlemleri sırasında bazı problemlerle karşılaşmıştır. Hücrenin giriş ve çıkış borularının ince olması dolayısıyla küçük bitki partiküllerinin sistemdeki bazı delikleri tıkadığı ve basınç giderme işleminin sağlıklı yapılamadığı gözlenmiştir. Elde edilen ekstraksiyon çözeltisine bakıldığında, basınç azaltma işlemi ile birlikte toplam 1 saat 45 dakikalık proses süresinde aslında iyi bir verim elde edildiği görülmüş ve basınç azaltma işlemindeki problemlerin aşılması halinde sistemin oldukça avantajlı hale geleceği düşünülerek yaşanan aksaklıkların giderilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla bitki partiküllerini içinde tutarak hücredeki giriş-çıkış hatlarının tıkanmasını önleyecek ve basınç azaltma sırasında sistemdeki boruların tıkanmasına engel olacak bir aparat geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Yapılan teknik değerlendirmelerden sonra, hücre içindeki çeşitli ölçüler de alınarak hücre içine adapte edilebilen bir aparat üretilmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. Hücre içine entegre olabilen ekstraksiyon yuvası

Geliştirilen bu sistem ile bitki partikülleri ekstraksiyon yuvası içine yerleştirilmiş ve bitki partiküllerinin kılcal borularla temas etmesi engellenmiştir. Ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için bitki partiküllerinin solvent ile temas etmesi gerekmektedir. Bu nedenle aparat ince gözeneklere sahip tel örgü şeklinde üretilmiştir. Aparatın üst bölümü açık bırakılmış ve böylece karıştırıcı sisteminin de yuva içine dahil edilmesi sağlanmıştır.

Meşe palamudundan tanen üretimine yönelik geliştirilen bu proses tasarımı ile başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen birkaç ekstraksiyon işleminden sonra tel örgünün yüksek basınçtan dolayı deforme olduğu görülmüştür. Bu nedenle ekstraksiyon işlemlerinin 63 mL hücre içinde gerçekleştirilmesinden vazgeçilmiş ve bundan sonraki çalışmalara 1.5 L işlem kapasitesine sahip, maksimum proses sıcaklığı 300 °C ve maksimum proses basıncı 200 bar olan yüksek basınç otoklavı içinde devam edilmiştir.

5.6. Orta ölçekli (1.5 L) proses kapasiteli otoklav içinde gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerine ait bulgular ve tartışma

Çalışmamızda ekstraksiyon sıcaklığı olarak 80 °C belirlendiğinden dolayı hangi koşullarda otoklav içi sıcaklığın 80 °C’de sabit tutulabileceğine yönelik bazı sıcaklık denemeleri yapılmıştır. Normal koşullarda ekstraksiyon işlemi için otoklav iç sıcaklığı 80 °C’ye ulaştığında otoklav kapağı açılmakta ve bitki partikülleri otoklav içine konularak ekstraksiyon başlatılmaktadır. Ancak bu işlemler sırasında otoklav kapağının açılmasıyla iç sıcaklıkta bir miktar kayıp olmaktadır. Tıpkı ekstraksiyon işleminde olduğu gibi sıcaklık denemelerinde de otoklav içi sıcaklığı 80 °C’ye ulaştığında otoklav kapağı açılmış, otoklav içine bitki partikülleri konuyormuş gibi canlandırma yapılmış ve otoklav kapağı tekrardan kapatılmıştır. Böylece sıcaklıkta nasıl bir kayıp meydana geldiği gözlenmiş ve sıcaklık artışları not edilmeye devam edilmiştir. 100 °C’lik otoklav sıcaklığına göre sistem içi sıcaklığın zamana göre değişimi Çizelge 5.8’de görülmektedir.

Çizelge 5.8. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 100 °C’lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi

Açıklamalar	Süre	T1	T2
		Otoklav sıcaklığı	Otoklav içi sıcaklık
	[dk.]	[°C]	[°C]
1) 500 g solvent doldur 2) otoklav kapağını kapat 3) karıştırıcıyı aç	0	0	12,10
4) sıcaklık ayarı: 100 °C	1	36,2	12,50
	5	92,8	19,20
	10	104,4	35,90
	15	100,6	52,80
	20	100,6	63,20
	25	100,5	70,40
	30	100,4	74,80
	35	100,3	77,70
	40	100,2	79,50
5) canlandırma (2-3 dk.)	45	100,1	78,70
	50	100,1	80,80

	55	100	81,60
	60	100	82,20
	65	100	82,70
	70	100	83,10
	75	100	83,40
	80	100	83,70
	85	100	83,90
	90	100	84,10
	95	100	84,30
	100	100	84,40
	105	100	84,50
	110	100	84,60
	115	100	84,70
	120	100	84,80
6) T2=80 °C: otoklav kapağını 2-3 dakikalığına aç ve kapat	125	100	84,80
	130	100	84,80

Otoklav sıcaklığı 100 °C'ye ayarlandığında 80 °C'lik sistem içi sıcaklığına 45 dakika sonunda ulaşılmış ancak daha sonrasında iç sıcaklık 80 °C'de sabit kalmamış ve artmaya devam etmiştir. Ekstraksiyonda asıl hedef ekstraksiyon süresi boyunca sistem içi sıcaklığın aynı tutulmasıdır. Bu nedenle prosesin 80 °C'de sabit yürütülmesi için 100 °C'lik otoklav sıcaklığının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle 90 °C'lik otoklav sıcaklığı için ayrı bir çalışma yapılmıştır. 90 °C'lik otoklav sıcaklığına göre sistem içi sıcaklığın zamana göre değişimi Çizelge 5.9'da görülmektedir.

Çizelge 5.9. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 90 °C'lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi

Açıklamalar	Süre	T1	T2
		Otoklav sıcaklığı	Otoklav içi sıcaklık
	[min]	[°C]	[°C]
1) 500 g solvent doldur 2) otoklav kapağını kapat 3) karıştırıcıyı aç	0	0	12,30
4) sıcaklık ayarı: 90 °C	1	22	12,30
	5	90,1	21,70

	10	92,9	37,10
	15	90,7	51,60
	20	90,5	59,20
	25	90,3	64,80
	30	90,3	69,10
	35	90,2	71,10
	40	90,2	72,60
	45	90,2	73,60
	50	90,1	74,50
	55	90,1	75,00
5) canlandırma (2-3 dk.)	60	90,1	74,40
	65	90	75,30
	70	90	75,50
	75	90	75,60
	80	90	75,70
	85	90	75,90
	90	90	76,10
	95	90	76,30
	100	90	76,30
	105	90	76,40
	110	90	76,40
	115	90	76,50
	120	90	76,50
6) T2=80 °C: otoklav kapağını 2-3 dakikalığına aç ve kapat	125	90	76,50
	130	90	76,50

Otoklav sıcaklığı 90 °C'ye ayarlandığında 80 °C olması istenen otoklav içi sıcaklığa 130 dakika boyunca ulaşılammış ve sıcaklık maksimum 76.5 °C'de sabit kalmıştır. Bu nedenle 95 °C'lik otoklav sıcaklığı için ayrı bir çalışma daha yapılmıştır (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10. 80 °C otoklav içi sıcaklığı için 95 °C'lik sıcaklık uygulaması ve iç sıcaklığın süre ile değişimi

Açıklamalar	Süre	T1	T2
		Otoklav sıcaklığı	Otoklav içi sıcaklık
	[min]	[°C]	[°C]
1) 500 g solvent doldur 2) otoklav kapağını kapat 3) karıştırıcıyı aç	0	0	29,70
4) sıcaklık ayarı: 95 °C	1	79,5	36,40
	5	99,9	46,80
	10	95,8	58,40
	15	95,4	66,30
	20	95,3	71,10
	25	95,2	74,30
	30	95,1	76,30
	35	95,1	77,60
	40	95	78,40
	45	95	79,00
	50	95	79,50
	55	95	79,80
5) canlandırma (2-3 dk.)	60	95	80,00
	65	95	79,30
	70	95	80,00
	75	95	80,00
	80	95	80,10
	85	95	80,20
	90	95	80,30
	95	95	80,40
	100	95	80,50
	105	95	80,60
	110	95	80,60
	115	95	80,70
	120	95	80,70
	125	95	80,80
6) T2=80 °C: otoklav kapağını 2-3 dakikalığına aç ve kapat	130	95	80,80
	210	95	81,40

Yapılan sıcaklık kontrolü çalışmalarında 95 °C'lik otoklav sıcaklığı ayarının iç sıcaklığı 80 °C'de sabit tutmak için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle ekstraksiyon işlemlerinde otoklav sıcaklığı 95 °C'ye ayarlanmış, 1 saatte

80 °C otoklav içi sıcaklığa ulaşılmış ve daha sonra ekstraksiyon işlemlerine başlanmıştır.

Çalışmamızda su-metanol ekstraksiyonları için, karışımda ne kadar su ve metanol kullanılacağı hesabı solventlerin mol ağırlıkları üzerinden yapılmıştır. 1 mol suyun ağırlığının 18.02 gram, 1 mol metanolün ağırlığının ise 32.04 gram olduğu göz önüne alındığında, %85mol su-%15mol metanol karışımı için 700 gram'lık stok solvent çözeltisi içinde ağırlıkça ne kadar su ve metanol bulunacağı şu şekilde hesaplanmıştır;

$$\%15\text{mol metanol: } (15\text{mol}/100) \times 32\text{g/mol} = 4.8\text{g}$$

$$\%85\text{mol su: } (85\text{mol}/100) \times 18\text{g/mol} = 15.3\text{g}$$

$$\text{Toplam: } 20.1\text{g}$$

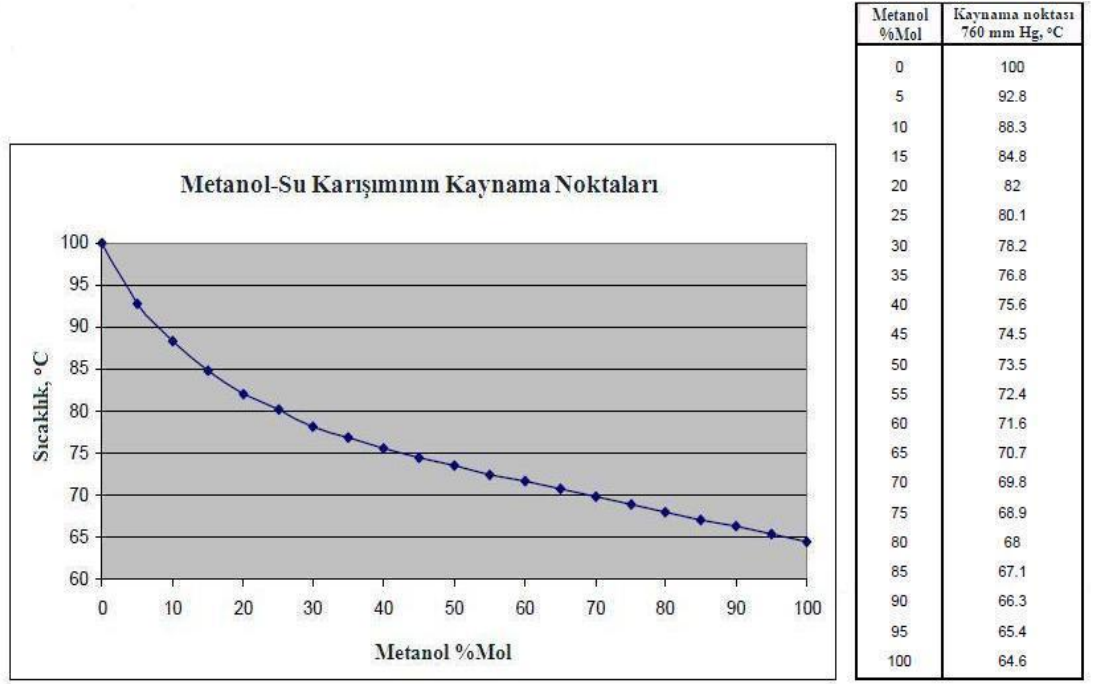
$$(4.8\text{g} \times 100)/20.1\text{g} = \%23.88 \text{ (Ağırlıkça)}$$

$$\text{Ağırlıkça metanol: } (700\text{g} \times 23.88)/100 = 167\text{g}$$

$$\text{Ağırlıkça su: } 700\text{g} - 167\text{g} = 533\text{g}$$

Ekstraksiyon esnasında ekstraksiyon sıvısında buharlaşma ve kayıplar olmaktadır. Ayrıca basınç azaltma işlemlerinde CO₂ çıkışı ile birlikte bir miktar ekstraksiyon sıvısı da sistemden uzaklaşmakta ve ayırıcıda birikmektedir. Ekstraksiyon esnasında eksilen solvent miktarı, başta hazırlanan 700 gram'lık stok çözeltiden ekstraksiyon sıvısına ilave edilmiştir.

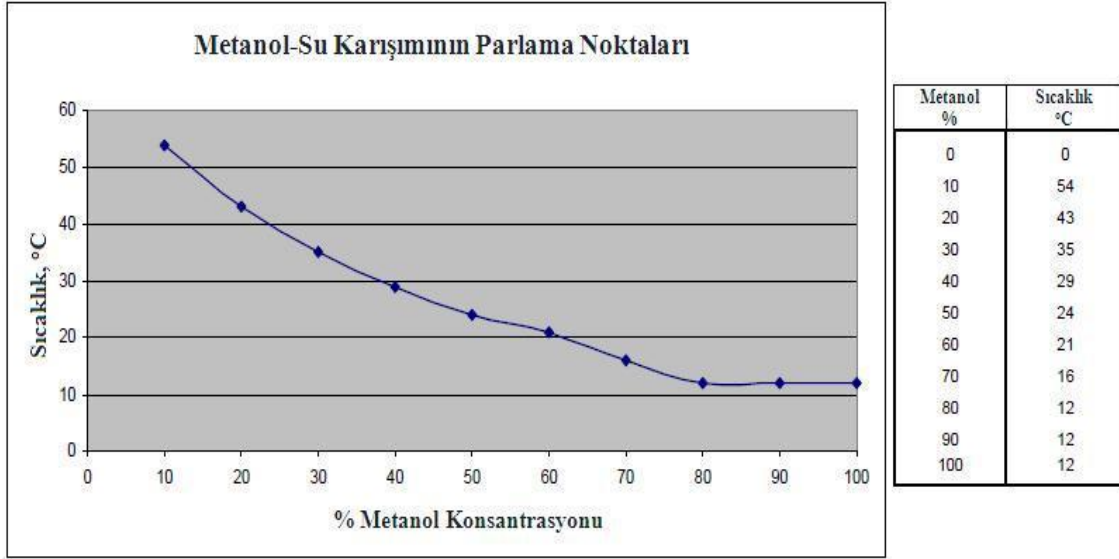
Çalışmalarımızda ekstraksiyon işlemleri %85mol su-%15 mol metanol karışımının atmosferik koşullardaki kaynama noktasının altında yürütülmesi planlanmıştır. Şekil 5.14 farklı mol oranlarındaki su ve metanol karışımlarının kaynama noktalarını göstermektedir (Methanex Corporation, 2006).



Şekil 5.14. Farklı oranlarda metanol-su karışımına ait kaynama noktaları

%85mol su-%15mol metanol karışımının kaynama noktası 84.8 °C olarak Şekil 5.14’de görülmektedir. Bu nedenle çalışmalarımızda ekstraksiyon işlemlerinin 80 °C’de yapılması planlanmıştır. %100 su ile yapılan ekstraksiyonlar da eşit koşulların sağlanması ve parametreler arasında kıyaslama yapılabilmesi için su-metanol karışımına ait parametreler ile aynı koşullar altında yürütülmüştür.

Bilindiği üzere metanolün parlayıcı özelliği bulunmaktadır. Farklı oranlarda su-metanol karışımının parlama noktaları Şekil 5.15’de görülmektedir (Methanex Corporation, 2006).



Şekil 5.15. Farklı oranlarda metanol-su karışımına ait parlama noktaları

Çalışmalarımızı yürüttüğümüz sistem içinde elektrik aksanı bulunduğu ve işlemler sıcaklık altında yürütüldüğünden dolayı metanol ile yapılan ekstraksiyon işlemleri inert ortamda yürütülmüştür. Ekstraksiyona başlamadan önce CO₂ çıkış vanası açılmış, bir yandan da CO₂ giriş vanası açılarak sistem içindeki oksijenin dışarı atılması sağlanmıştır.

Kör örneklerle ait ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.11-14’de verilmiştir. Kör örneklerin titrasyon testindeki tüketimleri ekstraktörün fenolik içeriklerinin belirlenmesinde referans olarak alınmıştır. Kör örneklerle ait her parametre tek tekerrür ile incelenmiştir (Kör 1, kör 2, kör 3 ve kör 4).

Çizelge 5.11. 1 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: Kör 1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	74.3	6 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	80.0	8 bar		
1/2	82.0	10 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Kör		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		-		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.2		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		500.2		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		482.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		17.8		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		500.4		

Çizelge 5.12. 2 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: Kör 2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	73.1	190 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.2	190 bar		
1/2	79.2	192 bar		
Bitiş	80.8	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Kör		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		-		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		500.1		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		3.5		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		480.3		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		19.8		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		500.1		

Çizelge 5.13. 3 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: Kör 3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	73.5	6 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	79.6	8 bar		
1/2	82.1	10 bar		
Bitiş	82.1	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
		500.1		
Hammadde		Kör		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		-		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		500.1		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		4.8		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		470.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		29.9		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		500.2		

Çizelge 5.14. 4 numaralı kör örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: Kör 4				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.1	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	73.2	198 bar		
1/2	78.5	205 bar		
Bitiş	79.8	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
		500.0		
Hammadde		Kör		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		-		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		500.0		
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.1		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		461.5		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		38.5		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		500.0		

Kör örneklerin proseslerinden alınan sıvıların titrasyon ve deri tozu analizlerinden sonra deri tozundan geçirilen sıvının ve örneğin kendisinin tüketimleri aynı bulunmuştur. Buradan deri tozuna bağlanan bir bileşik olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. Yani otoklavdan veya solventlerden gelen herhangi bir fenolik içeriğin olmadığı anlaşılmaktadır. Kör örneklere ait tüketim sonuçları aynı

zamanda asıl örneklerin fenolik içeriklerinin hesaplamalarında da referans olarak kullanılmıştır.

S1 numaralı örneğe (%100mol su) ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.15, 17, 19'da, fenol içerikleri ise 5.16, 18, 20'de verilmiştir.

Çizelge 5.15. S1.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S1.1

Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar]	Karıştırıcı		
Başlangıç	77.5	6 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	80.8	8 bar			
1/2	82.0	10 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.0
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle m_0 wt [g]		5.006			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) m_1 wt [g]		500.0			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.006			
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m_3 wt [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		479.5			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		25.506			
Toplam kütle m_4 wt $m_4 \text{ wt} = m_3 \text{ wt} + \Delta m$		505.0			

S1.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su (Solventin kör örneği tanen hesaplamalarında dikkate alınmaktadır)
2. Meşe palamodu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.006
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S1.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.16);

Çizelge 5.16. S1.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
28.4	29.00	0.1	0.10	28.3	28.90
29.6		0.1		29.5	

Çizelge 5.17. S1.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S1.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	78.9	6 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	80.9	8 bar		
1/2	82.0	10 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.1

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.016
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.1
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.116
Ayrırcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	485.2
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	19.916
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.3

S1.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: **$m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.016**
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: **$m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1**
4. Toplam kütle: **$m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.3**

S1.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.18);

Çizelge 5.18. S1.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]	iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]	iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]
38.7	38.95	6.7	5.85	32.0	33.10
39.2		5.0		34.2	

Çizelge 5.19. S1.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S1.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	79.0	6 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	81.0	8 bar		
1/2	82.0	10 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.009		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.109		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.5		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		486.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		18.909		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.4		

S1.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.009
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.4

S1.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.20);

Çizelge 5.20. S1.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
31.6	32.85	2.1	2.30	29.5	30.55
34.1		2.5		31.6	

S1 numaralı örneğe ait ekstraksiyon işlemleri için sıcaklık 80 °C'ye ulaştığında otoklav kapağı açılarak bitki partikülleri yerleştirilmiş ve otoklav kapağı kapatılmıştır. Otoklav kapağının açılması sırasında sistemde bir miktar sıcaklık kaybı olmuş ve ekstraksiyon 79 °C dolaylarında başlamıştır. S1 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.21. S1 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100mol su, 10 bar	S1.1	2	28.4	29.00	0.1	0.10	28.3	28.90
			29.6		0.1		29.5	
	S1.2	2	38.7	38.95	6.7	5.85	32.0	33.10
			39.2		5.0		34.2	
	S1.3	2	31.6	32.85	2.1	2.30	29.5	30.55
			34.1		2.5		31.6	
	S1 ortalama	6	33.60		2.75		30.85	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

S2 numaralı örneğe (%100mol su) ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.22, 24, 26'da, fenol içerikleri ise 5.23, 25, 27'de verilmiştir.

Çizelge 5.22. S2.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S2.1					
Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar]	Karıştırıcı		
Başlangıç	71.3	196 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	75.9	198 bar			
1/2	79.2	200 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.0
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.007			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.007			
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.2			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		483.4			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		21.607			
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.0			

S2.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.007
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S2.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.23);

Çizelge 5.23. S2.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
36.6	36.60	3.4	3.40	33.2	33.20
36.6		3.4		33.2	

Çizelge 5.24. S2.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S2.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.4	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	75.9	198 bar		
1/2	79.2	200 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.1

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.006
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.1
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.007
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	0.3
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	473.2
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	31.807
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.0

S2.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.006
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S2.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.25);

Çizelge 5.25. S2.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
32.9	34.15	2.5	2.75	30.4	31.40
35.4		3.0		32.4	

Çizelge 5.26. S2.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S2.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.4	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.0	198 bar		
1/2	79.3	200 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.002		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.2		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.202		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.1		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		482.4		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		22.802		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1		

S2.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.002
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.2
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S2.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.27);

Çizelge 5.27. S2.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
35.4	36.25	3.4	3.20	32.0	33.05
37.1		3.0		34.1	

S2 numaralı örneklerle ait ekstraksiyon işlemleri için sıcaklık 80 °C'ye ulaştığında otoklav kapağı açılarak bitki partikülleri yerleştirilmiş, otoklav kapağı kapatılmış ve basınç 200 bar'a getirilmiştir. Basınçlı ekstraksiyon işlemlerinde sisteme karbondioksit girişi olduğu için içerideki sıvının sıcaklığı başlangıçta 80 °C'nin altına düşmüştür. Çizelge 5.22, 24, 26'dan da görüldüğü gibi %100mol su örneklerinin 200 bar'daki ekstraksiyonu 71 °C dolaylarında başlamıştır. Ekstraksiyon süresinin yarısına gelindiğinde ise sıcaklığın 80 °C'lerde olduğu görülmektedir. Son 50 dakikada basınç azaltma işlemi sırasında ise sistemden karbondioksit çıkışı olduğu için iç sıcaklıkta 76-77 °C'lere kadar düşüşler gözlenmiş, basınç 100 bar (son 25 dakika) civarına geldiğinde sıcaklığın tekrar yükselmeye başlayarak son 10 dakikada 82 °C'ye ulaştığı gözlenmiştir. Basınç azaltma işlemi sırasındaki bu soğuma Joule Thomson efekti olarak açıklanmaktadır. *Bir gazın sıcaklığı artırıldığında kinetik enerjisi artmaktadır. Sıcaklığı azaltıldığında ise kinetik enerjisi azalmaktadır. Gazların kinetik enerjisini düşürebilmek için gaz moleküllerine bir iş yaptırmak gerekir. Gaz molekülleri düşük sıcaklıkta düşük ortalama hıza sahip olduklarına göre molekülleri yavaşlatmak gazı soğutmak anlamına gelir. Gazlar genleştirildiğinde moleküller birbirinden uzaklaşır ve ortalama hızları düşer. Genleşen gazın molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin yenilmesi için gereken enerji dış sistem ısıya yalıtılmış olduğundan ortamdan alınamaz. Bu durumda moleküller enerjiyi kendi öz ısılarını kullanarak karşıladıklarından dolayı hızla genleştirilen gazlar soğur. Soğuyan gaz bulunduğu ortamı da soğutur* (Roebuck et al., 1942;

Rybolt and Pierotti, 1984; Liu et al., 2012). S2 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.28’de verilmiştir.

Çizelge 5.28. S2 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100mol su, 200 bar	S2.1	2	36.6	36.60	3.4	3.40	33.2	33.20
			36.6		3.4		33.2	
	S2.2	2	32.9	34.15	2.5	2.75	30.4	31.40
			35.4		3.0		32.4	
	S2.3	2	35.4	36.26	3.4	3.20	32.0	33.05
			37.1		3.3		34.1	
	S2 ortalama	6	35.67		3.12		32.55	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

S3 numaralı örneğe (%85mol su-%15mol metanol) ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.29, 31, 33’de, fenol içerikleri Çizelge 5.30, 32, 34’de verilmiştir.

Çizelge 5.29. S3.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S3.1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar, inert ortam]	Karıştırıcı	
Başlangıç	77.4	6 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	78.9	8 bar		
1/2	82.0	10 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
				500.0
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.033		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.033		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		2.6		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		477		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		28.033		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1		

S3.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.033
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S3.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.30);

Çizelge 5.30. S3.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Toplam fenolik içerik ortalama [% _{wt}]	Tab. olmayan fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Tab. olmayan fenolik içerik ortalama [% _{wt}]	Tabaklayıcı fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Tabaklayıcı fenolik içerik ortalama [% _{wt}]
35.2	36.10	3.8	4.00	31.4	32.10
37.0		4.2		32.8	

Çizelge 5.31. S3.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S3.2					
Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar, inert ortam]	Karıştırıcı		
Başlangıç	77.6	8 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	80.8	8 bar			
1/2	82.0	10 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	85	533	500.1
Solvent 2		Metanol	15	167	

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.042
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su-metanol
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.1
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_{0\text{ wt}} + m_{1\text{ wt}}$	505.142
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	2.1
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	471.0
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_{3\text{ wt}}$	34.142
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.1

S3.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.042
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S3.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.32);

Çizelge 5.32. S3.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
37.5	36.50	3.8	3.55	33.7	32.95
35.5		3.3		32.2	

Çizelge 5.33. S3.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S3.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [10 bar, inert ortam]	Karıştırıcı	
Başlangıç	77.8	8 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	80.8	8 bar		
1/2	82.0	10 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.002		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.2		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.202		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		2.0		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		469.6		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		35.602		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.2		

S3.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.002
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.2
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.2

S3.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.34);

Çizelge 5.34. S3.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
34.0	34.25	3.5	3.40	30.5	30.85
34.5		3.3		31.2	

S1 ve S3 numaralı örneklerle ait ekstraksiyon girdi ve çıktıları incelendiğinde; 10 bar'daki ekstraksiyonlar için sistemdeki ekstraksiyon sıcaklıklarının aynı davranışlar gösterdiği anlaşılmaktadır. Su-metanol karışımına ait S3 numaralı örneklerde sadece su ile gerçekleştirilen S1 numaralı örneklerle kıyasla ekstraksiyon sonunda sistemden daha fazla solvent uzaklaştığı görülmektedir. S3 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.35'de verilmiştir.

Çizelge 5.35. S3 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%15mol metanol, %85mol su, 10 bar	S3.1	2	35.2	36.10	3.8	4.00	31.4	32.10
			37.0		4.2		32.8	
	S3.2	2	37.5	36.50	3.8	3.55	33.7	32.95
			35.5		3.3		32.2	
	S3.3	2	34.0	34.25	3.5	3.40	30.5	30.85
			34.5		3.3		31.2	
	S3 ortalama	6	35.62		3.65		31.97	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

S4 numaralı örneğe (%85mol su-%15mol metanol) ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.36, 38, 40'da, fenol içerikleri Çizelge 5.37, 39, 41'de verilmiştir.

Çizelge 5.36. S4.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S4.1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar, inert ortam]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.1	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.4	198 bar		
1/2	80.1	202 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
				500.3
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle m_0 wt [g]		5.015		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) m_1 wt [g]		500.3		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.315		
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.1		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m_3 wt [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		464.7		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		40.615		
Toplam kütle m_4 wt $m_4 \text{ wt} = m_3 \text{ wt} + \Delta m$		505.4		

S4.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.015
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.3
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.4

S4.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.37);

Çizelge 5.37. S4.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
36.2	36.20	3.0	3.00	33.2	33.20
36.2		3.0		33.2	

Çizelge 5.38. S4.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S4.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar, inert ortam]	Karıştırıcı	
Başlangıç	70.9	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	75.9	198 bar		
1/2	80.2	202 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
				500.2

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.013
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su-metanol
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.2
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.213
Ayrırcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	0.1
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	445.8
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	59.413
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.4

S4.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: **$m_{0\text{ wt}}$** [g]: 5.013
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: **$m_{1\text{ wt}}$** [g]: 500.2
4. Toplam kütle: **$m_{4\text{ wt}}$** [g]: 505.4

S4.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.39);

Çizelge 5.39. S4.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
36.2	35.70	3.5	3.30	32.7	32.40
35.2		3.1		32.1	

Çizelge 5.40. S4.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S4.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [200 bar, inert ortam]	Karıştırıcı	
Başlangıç	70.9	196 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	75.8	198 bar		
1/2	80.9	200 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	85	533
Solvent 2		Metanol	15	167
				500.1
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.012		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su-metanol		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.112		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.1		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		451.6		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		53.512		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.5		

S4.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su-metanol
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.012
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.5

S4.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.41);

Çizelge 5.41. S4.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Toplam fenolik içerik ortalama [% _{wt}]	Tab. olmayan fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Tab. olmayan fenolik içerik ortalama [% _{wt}]	Tabaklayıcı fenolik içerik iki tekerrür [% _{wt}]	Tabaklayıcı fenolik içerik ortalama [% _{wt}]
38.7	38.70	3.5	3.50	35.2	35.20
38.7		3.5		35.2	

S2 ve S4 numaralı örneklere ait ekstraksiyon girdi ve çıktıları incelendiğinde; 200 bar'daki ekstraksiyonlar için sistemdeki ekstraksiyon sıcaklıklarının basınç azaltma sırasında Joule Thomson efektinden dolayı azaldığı anlaşılmaktadır. Su-metanol karışımına ait S4 numaralı örneklerde sadece su ile gerçekleştirilen S2 numaralı örneklere kıyasla ekstraksiyon sonunda sistemden daha fazla solvent uzaklaştığı görülmektedir. S4 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.42'de verilmiştir.

Çizelge 5.42. S4 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%15mol metanol, %85mol su, 200 bar	S4.1	2	36.2	36.20	3.0	3.00	33.2	33.20
			36.2		3.0		33.2	
	S4.2	2	36.2	35.70	3.5	3.30	32.7	32.40
			35.2		3.1		32.1	
	S4.3	2	38.7	38.70	3.5	3.50	35.2	35.20
			38.7		3.5		35.2	
	S4 ortalama	6	36.87		3.27		33.60	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

Özbek ve Keskin (2007), standart sapma ile standart hatanın farklarını ortaya koymak ve makalelerde aritmetik ortalama değerinden sonra hangisinin yazılmasının daha doğru olduğu konusunu inceledikleri çalışmalarında, çalışma gruplarına ait veriler sadece ilgili olduğu grubun özelliklerini gösteriyorsa “ortalama $\pm$ standart sapma”, verileri birbiri ile karşılaştırarak gruplar arasında fark olup olmadığı öğrenilmek isteniyorsa “ortalama $\pm$ standart hata” kullanılmasının daha uygun olacağını bildirmişlerdir. S1, S2, S3 ve S4 numaralı örneklerin toplam fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapmalarına ilişkin bilgiler Çizelge 5.43’de görülmektedir. Aynı şekilde Çizelge 5.44 ve 45 de tanen olmayan fenol içerikleri ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait istatistikî bilgileri içermektedir.

Çizelge 5.43. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S1-4)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
1,00	Total	3	29,00	38,95	33,6000	2,89669
	Valid N (listwise)	3				
2,00	Total	3	34,15	36,60	35,6700	,76631
	Valid N (listwise)	3				
3,00	Total	3	34,25	36,50	35,6167	,69302
	Valid N (listwise)	3				
4,00	Total	3	35,70	38,70	36,8667	,92796
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.44. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S1-4)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
1,00	NonTannin	3	,10	5,85	2,7500	1,67506
	Valid N (listwise)	3				
2,00	NonTannin	3	2,75	3,40	3,1167	,19221
	Valid N (listwise)	3				
3,00	NonTannin	3	3,40	4,00	3,6500	,18028
	Valid N (listwise)	3				
4,00	NonTannin	3	3,00	3,50	3,2667	,14530
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.45. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S1-4)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
1,00	Tannin	3	28,90	33,10	30,8500	1,22168
	Valid N (listwise)	3				
2,00	Tannin	3	31,40	33,20	32,5500	,57663
	Valid N (listwise)	3				
3,00	Tannin	3	30,85	32,95	31,9667	,60987
	Valid N (listwise)	3				
4,00	Tannin	3	32,40	35,20	33,6000	,83267
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.46 ise parametrelerin tabaklayıcı fenolik içeriklere ait değişimlere istatistikî açıdan önemli derecede etki edip etmediğini göstermektedir.

Çizelge 5.46. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S1-4)

Tannin		
Duncan ^a		
Parameter	N	Subset for alpha = .05
1,00	3	30,8500
3,00	3	31,9667
2,00	3	32,5500
4,00	3	33,6000
Sig.		,064

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge 5.47, S1-4 numaralı örneklerin parametrelerine (P1-4) ait toplam fenol içeriği, tabaklayıcı olmayan fenol içeriği ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapma değerlerini ve ayrıca valeks ekstraksiyonunda asıl hedef olan tabaklayıcı fenolik içeriklere ait değişimlerin istatistikî açıdan önemli derecede olup olmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.47. Valeks taneninin basınçlı sıvı ekstraksiyonuna ait fenolik içerikleri (P1-4)

Parametreler	n	Toplam fenolik içerik [%wt]				Tabaklayıcı olmayan fenolik içerik [%wt]				Tabaklayıcı fenolik içerik [%wt]			
		Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.
P1: %100 su, 10 bar	6	29.00	38.95	33.60±2.90	5.02	0.10	5.85	2.75±1.68	2.90	28.90	33.10	30.85±1.22^a	2.12
P2: %100 su, 200 bar	6	34.15	36.60	35.67±0.77	1.33	2.75	3.40	3.12±0.19	0.33	31.40	33.20	32.55±0.58^a	1.00
P3: %15mol metanol, %85mol su, 10 bar*	6	34.25	36.50	35.62±0.69	1.20	3.40	4.00	3.65±0.18	0.31	30.85	32.95	31.97±0.61^a	1.06
P4: %15mol metanol, %85mol su, 200 bar*	6	35.70	38.70	36.87±0.93	1.61	3.00	3.50	3.27±0.15	0.25	32.40	35.20	33.60±0.83^a	1.44

80 °C, 3 saat, S/F=100.

*: İnert ortam, n: Tekerrür sayısı, X: ortalama, S.E.M.: standart hata, S.D.: standart sapma.

a, b; Aynı sütunda farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

Deri işlentiğinde tabaklayıcı etkisi açısından valeks ekstraksiyonunda asıl hedef tanen içeriğini mümkün olduğunca artırmak olduğundan ekstraktın tabaklayıcı fenolik içerikleri esas alınmıştır. P1-4 parametrelerinin valeks ekstraktının tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait etkisi incelendiğinde, en yüksek tabaklayıcı fenolik içeriğin su/metanol karışımı ile 200 bar'da elde edildiği görülmektedir. Nitekim $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$ üçlü sisteminin farklı basınç ve karışım oranlarında hücre içi görüntülerini aldığımız çalışmalarımızda da basınç ve metanol oranının artmasıyla CO_2 'nin solvent karışımı içine biraz daha fazla karıştığı görülmüştür (Bkz. Şekil 5.10). *Yoon et al. (1993), karbondioksit-metanol-su üçlü sisteminin faz davranışlarını inceledikleri çalışmalarında, sistemdeki %mol metanol oranının artmasının süperkritik ekstraksiyon uygulamaları için avantaj olduğunu ortaya koymuşlardır. Lee et al. (1996), $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-metanol}$ üçlü sisteminde, karışım içinde daha düşük mol oranlarında H_2O ve CO_2 bulunması durumunda üç bileşenin de birbiri içerisindeki karışım oranının arttığını bildirmişlerdir.* Gerek su gerekse su/metanol ekstraksiyonlarına bakıldığında, 200 bar'daki tabaklayıcı fenolik içeriklerin 10 bar'daki içeriklerden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak elde edilen tabaklayıcı fenolik içerikler arasındaki farklar istatistikî olarak değerlendirildiğinde, meydana gelen artışlar arasında önemli bir farkın olmadığı tespit edilmiştir ($p<0.05$). Bu nedenle sanayi uygulamaları da dikkate alınarak su/metanol karışımı yerine bundan sonraki çalışmalara basınçlı su ekstraksiyonu ile devam edilmiştir.

Karbondioksit'in kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla $T_c=31.1$ °C ve $P_c=73.8$ bar'dır (Markom et al., 2011; Tsuchiya et al., 2013; Urabe et al., 2013). Önceki çalışmalar basınçlı su ve su/metanol ekstraksiyonları için 10 bar'lık düşük basınçta ve karbondioksit'in süperkritik bölgesinde yürütülmüştür (200 bar). Çalışmamızın bundan sonraki aşamasında 200 bar uygulamalarındaki parametreler sabit tutularak, 100 bar ve karbondioksit'in subkritik bölgesi olan 60 bar'da fenolik içeriklerdeki değişimler incelenmiştir. Sonuçlar aynı zamanda atmosferik basınçta (AB) elde edilen fenolik içeriklerle de kıyaslanmıştır (%100 su, 80 °C, 3 saat, S/F=100). Çizelge 5.48, 50, 52; 100 bar uygulamasına ait ekstraksiyon girdi ve çıktılarını (S5), Çizelge 5.49, 51, 53 fenolik içerikleri, Çizelge 5.55, 57, 59; 60 bar uygulamasına ait ekstraksiyon girdi ve çıktılarını (S6), Çizelge 5.56, 58, 60 fenolik içerikleri, Çizelge 5.62, 64, 66; atmosferik

basınç (AB) uygulamasına ait ekstraksiyon girdi ve çıktılarına (S7), Çizelge 5.63, 65, 67 ise fenolik içerikleri göstermektedir.

Çizelge 5.48. S5.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S5.1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.3	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.1	102 bar		
1/2	80.7	105 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.008		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.108		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.2		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		485.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		19.908		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1		

S5.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.008
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S5.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.49);

Çizelge 5.49. S5.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
38.3	38.10	3.4	3.40	34.9	34.70
37.9		3.4		34.5	

Çizelge 5.50. S5.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S5.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.9	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.2	100 bar		
1/2	80.7	100 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.0

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.006
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.0
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.006
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	0.1
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	483.5
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	21.506
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.0

S5.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.006
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S5.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.51);

Çizelge 5.51. S5.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
39.2	38.15	3.8	3.40	35.4	34.75
37.1		3.0		34.1	

Çizelge 5.52. S5.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S5.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	72.0	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.2	102 bar		
1/2	81.3	102 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.011		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.011		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		0.1		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		482.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		22.911		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.0		

S5.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.011
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S5.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.53);

Çizelge 5.53. S5.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
38.5	38.00	2.7	3.25	35.8	34.75
37.5		3.8		33.7	

S4 ve S5 örneklerine ait ekstraksiyon girdi ve çıktılar incelendiğinde, 100 bar'daki uygulamaların basınç giderme işlemleri sırasında 200 bar'daki kadar etkili sıcaklık düşüşleri yaşanmadığı gözlenmiştir. S5 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.54'de verilmiştir.

Çizelge 5.54. S5 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, 100 bar	S5.1	2	38.3	38.10	3.4	3.40	34.9	34.70
			37.9		3.4		34.5	
	S5.2	2	39.2	38.15	3.8	3.40	35.4	34.75
			37.1		3.0		34.1	
	S5.3	2	38.5	38.00	2.7	3.25	35.8	34.75
			37.5		3.8		33.7	
	S5 ortalama	6	38.08		3.35		34.73	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

Çizelge 5.55, 57, 59; 60 bar uygulamasına ait ekstraksiyon girdi ve çıktılarını (S6), Çizelge 5.56, 58, 60 ise fenolik içerikleri göstermektedir (%100 su, 80 °C, 3 saat).

Çizelge 5.55. S6.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S6.1					
Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [60 bar]	Karıştırıcı		
Başlangıç	74.9	60 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	79.0	60 bar			
1/2	82.0	60 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.1
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle m _{0 wt} [g]		5.003			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) m _{1 wt} [g]		500.1			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m ₂ [g] m ₂ = m ₀ + m ₁		505.103			
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m _s [g]		-			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m _{3 wt} [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m _s]		480.9			
Kütle farkı Δm [g] Δm= m ₂ -m ₃		24.203			
Toplam kütle m _{4 wt} m _{4 wt} = m _{3 wt} + Δm		505.2			

S6.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.003
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.2

S6.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.56);

Çizelge 5.56. S6.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
35.0	36.65	3.0	3.4	32.0	33.25
38.3		3.8		34.5	

Çizelge 5.57. S6.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S6.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [60 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	74.7	60 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	78.9	60 bar		
1/2	82.0	60 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.1

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle m_0 wt [g]	5.005
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) m_1 wt [g]	500.1
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.105
Ayrırcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m_3 wt [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	480.7
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	24.405
Toplam kütle m_4 wt m_4 wt = m_3 wt + Δm	505.1

S6.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: **m_0 wt [g]: 5.005**
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: **m_1 wt [g]: 500.1**
4. Toplam kütle: **m_4 wt [g]: 505.1**

S6.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.58);

Çizelge 5.58. S6.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
37.5	36.65	3.8	3.8	33.7	32.85
35.8		3.8		32.0	

Çizelge 5.59. S6.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S6.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [60 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	74.5	60 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	78.9	60 bar		
1/2	82.0	60 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.003		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.2		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.203		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		479.8		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		25.403		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.2		

S6.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.003
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.2
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.2

S6.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.60);

Çizelge 5.60. S6.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
38.3	38.30	3.8	3.80	34.5	34.50
38.3		3.8		34.5	

S6 örneklerine ait ekstraksiyon girdi ve çıktıları incelendiğinde, 60 bar'daki uygulamaların basınç giderme işlemleri sırasında 200 bar'daki kadar etkili sıcaklık düşüşleri yaşanmadığı gözlenmiştir. S6 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.61'de verilmiştir.

Çizelge 5.61. S6 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, 60 bar	S6.1	2	35.0	36.65	3.0	3.40	32.0	33.25
			38.3		3.8		34.5	
	S6.2	2	37.5	36.65	3.8	3.80	33.7	32.85
			35.8		3.8		32.0	
	S6.3	2	38.3	38.30	3.8	3.80	34.5	34.50
			38.3		3.8		34.5	
	S6 ortalama	6	37.20		3.67		33.53	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

Çizelge 5.62, 64, 66 atmosferik basınç uygulamasına ait ekstraksiyon girdi ve çıktılarına (S7), Çizelge 5.63, 65, 67 ise fenolik içerikleri göstermektedir (%100 su, 80 °C, 3 saat).

Çizelge 5.62. S7.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S7.1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [AB]	Karıştırıcı	
Başlangıç	78.9	0	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	80.1	0		
½	82.0	0		
Bitiş	82.0	0		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.008		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.008		
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		481.2		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		23.808		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1		

S7.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.008
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S7.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.63);

Çizelge 5.63. S7.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
28.1	28.30	2.9	2.90	25.2	25.40
28.5		2.9		25.6	

Çizelge 5.64. S7.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S7.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [AB]	Karıştırıcı	
Başlangıç	79.2	0	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	80.2	0		
1/2	82.0	0		
Bitiş	82.0	0		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.0

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.006
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.0
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.006
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	487.6
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	17.406
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.1

S7.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.006
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S7.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.65);

Çizelge 5.65. S7.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
30.0	30.15	3.6	3.25	26.4	26.90
30.3		2.9		27.4	

Çizelge 5.66. S7.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S7.3					
Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [AB]	Karıştırıcı		
Başlangıç	79.1	0	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	80.1	0			
1/2	82.0	0			
Bitiş	82.0	0			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.0
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.005			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.005			
Ayrılcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		485.6			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		19.405			
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1			

S7.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.005
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S7.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.67);

Çizelge 5.67. S7.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
29.6	28.85	4.4	4.40	25.2	24.45
28.1		4.4		23.7	

S7 örneklerine ait ekstraksiyon girdi ve çıktıları incelendiğinde, atmosferik basınçta gerçekleştirilen uygulamalarda sisteme CO₂ girişi ve çıkışı olmadığından ve dolayısı ile basınç azaltma işlemi olmadığından sistemden solvent uzaklaşması daha az gerçekleşmiş ve sistemde soğumalar meydana gelmemiştir. Ekstraksiyon 3 saat boyunca hemen hemen sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. S7 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.68’de verilmiştir.

Çizelge 5.68. S7 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, AB	S7.1	2	28.1	28.30	2.9	2.90	25.2	25.40
			28.5		2.9		25.6	
	S7.2	2	30.0	30.15	3.6	3.25	26.4	26.90
			30.3		2.9		27.4	
	S7.3	2	29.6	28.85	4.4	4.40	25.2	24.45
			28.1		4.4		23.7	
	S7 ortalama	6	29.10		3.52		25.58	

80 °C, 3 saat, S/F=100.

5, 6 ve 7 numaralı örneklerin toplam fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapmalarına ilişkin bilgiler Çizelge 5.69’da görülmektedir. Çizelge 5.70 ve 71 de tanen olmayan fenol içerikleri ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait istatistikî bilgileri içermektedir.

Çizelge 5.69. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S5-7)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
5,00	Total	3	38,00	38,15	38,0833	,04410
	Valid N (listwise)	3				
6,00	Total	3	36,65	38,30	37,2000	,55000
	Valid N (listwise)	3				
7,00	Total	3	28,30	30,15	29,1000	,54848
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.70. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S5-7)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
5,00	NonTannin	3	3,25	3,40	3,3500	,05000
	Valid N (listwise)	3				
6,00	NonTannin	3	3,40	3,80	3,6667	,13333
	Valid N (listwise)	3				
7,00	NonTannin	3	2,90	4,40	3,5167	,45308
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.71. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S5-7)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
5,00	Tannin	3	34,70	34,75	34,7333	,01667
	Valid N (listwise)	3				
6,00	Tannin	3	32,85	34,50	33,5333	,49694
	Valid N (listwise)	3				
7,00	Tannin	3	24,45	26,90	25,5833	,71317
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.72 ise basınçlı su ekstraksiyonu parametrelerinin (P1-2, 5-7) tabaklayıcı fenolik içeriklere ait değişimlere istatistikî açıdan önemli derecede etki edip etmediğini göstermektedir.

Çizelge 5.72. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S1-2, 5-7)

Tannin

Duncan^a

Parameter	N	Subset for alpha = .05			
		1	2	3	4
7,00	3	25,5833			
1,00	3		30,8500		
2,00	3		32,5500	32,5500	
6,00	3			33,5333	33,5333
5,00	3				34,7333
Sig.		1,000	,093	,308	,219

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge 5.73 basınçlı su ekstraksiyonunun farklı basınçlardaki toplam fenol içeriği, tabaklayıcı olmayan fenol içeriği ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapma değerlerini ve ayrıca tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait değişimlerin istatistikî açıdan önemli derecede olup olmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.73. Valeks taneninin basınçlı su ekstraksiyonuna (BSE) ait fenolik içerikleri (AB, 10, 60, 100 ve 200 bar)

Parametreler	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]				Tabaklayıcı olmayan fenolik içerik [% _{wt}]				Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]			
		Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.
P1: %100 su, 10 bar	6	29.00	38.95	33.60±2.90	5.02	0.10	5.85	2.75±1.68	2.90	28.90	33.10	30.85±1.22^b	2.12
P2: %100 su, 200 bar	6	34.15	36.60	35.67±0.77	1.33	2.75	3.40	3.12±0.19	0.33	31.40	33.20	32.55±0.58^{b,c}	1.00
P5: %100 su, 100 bar	6	38.00	38.15	38.08±0.04	0.08	3.25	3.40	3.35±0.05	0.09	34.70	34.75	34.73±0.02^d	0.03
P6: %100 su, 60 bar	6	36.65	38.30	37.20±0.55	0.95	3.40	3.80	3.67±0.13	0.23	32.85	34.50	33.53±0.50^{c,d}	0.86
P7: %100 su, AB	6	28.30	30.15	29.10±0.55	0.95	2.90	4.40	3.52±0.45	0.78	24.45	26.90	25.58±0.71^a	1.24

Süre: 3 saat, T: 80 °C, S/F=100

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

Çizelge 5.73 incelendiğinde basıncın 10 bar'dan 100 bar'a doğru çıkıldıkça tanen veriminin giderek arttığı ancak 200 bar'da verimin düştüğü görülmektedir. 200 bar'daki verim 10 bar'daki verime göre daha yüksek olmakla birlikte istatistikî açıdan önemli seviyede değildir. 60 bar ve 100 bar'daki tanen verimi artışlarının ise istatistikî açıdan önemli seviyelerde olduğu görülmektedir. Yüksek basınçlardaki proseslerde basınç azaltma sırasında sistemden daha fazla solventin uzaklaştığı ve sistemde daha fazla soğumaların meydana geldiği gözlenmiştir. Nispeten daha yüksek basınçlarda sistemden daha fazla solvent uzaklaşması verim açısından bir etken olmakla birlikte, 100 bar'da elde edilen tanen miktarının 200 bar'a kıyasla daha yüksek olması Joule Thomson efekti açısından da yorumlanabilir. Çalışmalarımızda otoklav içi basınç CO₂ ile sağlanmıştır. *Joule Thomson efektine göre, basınç azaltma sırasında genleşen gazın (CO₂) molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin yenilmesi için gereken enerji dış sistem ısıca yalıtılmış olduğundan ortamdan alınamamaktadır. Bu durumda moleküller enerjiyi kendi öz ısılarını kullanarak karşıladıklarından dolayı hızla genleştirilen gazlar soğumaktadır. Soğuyan gaz bulunduğu ortamı da soğutmaktadır (Roebuck et al., 1942; Rybolt and Pierotti, 1984; Liu et al., 2012).* Bu durumda, yüksek basınçlarda otoklav içi basınç ve dış basınç farkının daha fazla olmasından dolayı Joule Thomson efektinin daha etkili gerçekleştiğinden ve sistem içi sıcaklığın basınç azaltma işlemleri sırasında, nispeten daha düşük basınçlara kıyasla daha fazla düştüğünden söz edilebilir. Bu sonuçlardan valeden taneni ekstraksiyonu için basıncın önemli bir etken olduğu ancak basınç ile birlikte proses sıcaklığının da oldukça önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Yani basınçlı sıvı ekstraksiyonlarında her zaman basıncın artması bir avantaj sağlamamakta, basıncın belli bir dereceden sonra dezavantaj sağlayabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle ekstraksiyon işlemlerinde optimal basıncın belirlenmesi çalışmaları önem arz etmektedir. *Nitekim yapılan bazı çalışmalarda, bitkilerin basınçlı sıvı ekstraksiyonlarında 10-150 bar arası gibi nispeten daha düşük basınçların daha etkili sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Piñeiro et al., 2004; Del Valle et al., 2005; Jaime et al., 2010). Yine Markom et al. (2010), 100 °C'de basınçlı su ekstraksiyonu ile hidrolize tanen üretimine yönelik çalışmalarında basıncın 50 bar'dan 100 ve 150 bar'a çıkmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığını, ancak 250 bar'a doğru çıkıldıkça verimin düştüğünü bildirmişlerdir. 250 bar'daki verim 100 ve 150 bar'a göre düşük, 50 bar'a göre daha yüksek bulunmuştur.*

Çalışmamızda ise basıncın 10 bar'dan 60 ve 100 bar'a çıkmasıyla tanen veriminin arttığı, ancak 200 bar'a çıkınca verimin düştüğü tespit edilmiştir. 200 bar'daki tanen verimi 60 ve 100 bar'a kıyasla düşük, 10 bar'a kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Atmosferik basınçta elde edilen tanen verimi ise basınçlı uygulamalara kıyasla oldukça düşük kalmıştır.

Çizelge 5.73 incelendiğinde, 60 bar ile 100 bar arasında istatistikî açıdan bir fark görülmemektedir. 100 g bitki materyali için 100 bar'da 60 bar'dan 1.20 g daha fazla tanen üretilmektedir. Ancak sistemde basınç CO₂ ile sağlanmakta ve proses sonrası CO₂ geri kazanılarak tekrar depolanabilmektedir. Bu nedenle basınç için bir enerji maliyeti gerekmediğinden dolayı optimum basınç en yüksek tanen veriminin elde edildiği 100 bar olarak belirlenmiştir.

Optimal basıncın belirlenmesinden sonra tüm parametreler sabit tutularak 100 bar basınçta 2 saatlik (basınç altında: 1 saat 10 dakika, basınç azaltma: 50 dakika) ekstraksiyon süresi denenmiştir (S8). S8 numaralı örneğe ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.74, 76, 78'de, fenol içerikleri Çizelge 5.75, 77, 79'da verilmiştir.

Çizelge 5.74. S8.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S8.1				
Ekstraksiyon				
Süre [2 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.6	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	76.9	102 bar		
1/2	80.8	105 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		5.003		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.1		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		505.103		
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		481.3		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		23.703		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		505.1		

S8.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.003
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.1

S8.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.75);

Çizelge 5.75. S8.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
33.3	33.65	4.4	4.40	28.9	29.25
34.0		4.4		29.6	

Çizelge 5.76. S8.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S8.2				
Ekstraksiyon				
Süre [2 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.9	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.0	102 bar		
1/2	80.8	102 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.1

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	5.00
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.1
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	505.10
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	482.6
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	22.5
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	505.0

S8.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.00
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.1
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.0

S8.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.77);

Çizelge 5.77. S8.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]	[%wt]
32.6	32.95	4.0	4.20	28.6	28.75
33.3		4.4		28.9	

Çizelge 5.78. S8.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S8.3					
Ekstraksiyon					
Süre [2 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı		
Başlangıç	71.9	100 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	77.1	100 bar			
1/2	80.8	100 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.0
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle m _{0 wt} [g]		5.001			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) m _{1 wt} [g]		500.0			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m ₂ [g] m ₂ = m ₀ + m ₁		505.001			
Ayrırcıda biriken kütle (sıvı/katı) m _s [g]		-			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m _{3 wt} [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m _s]		484.2			
Kütle farkı Δm [g] Δm= m ₂ -m ₃		20.801			
Toplam kütle m _{4 wt} m _{4 wt} = m _{3 wt} + Δm		505.2			

S8.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 5.001
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 505.2

S8.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.79);

Çizelge 5.79. S8.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
33.3	33.65	4.4	4.40	28.9	29.25
34.0		4.4		29.6	

S8 örneklerine ait ekstraksiyon girdi ve çıktılar incelendiğinde, 100 bar'daki 2 saatlik ve 3 saatlik uygulamaların benzer davranışlar gösterdiği gözlenmiştir. Sistemden solvent uzaklaşması ve sıcaklık davranışları hemen hemen aynı düzeydedir. S8 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.80'de verilmiştir.

Çizelge 5.80. S8 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, 100 bar	S8.1	2	33.3	33.65	4.4	4.40	28.9	29.25
			34.0		4.4		29.6	
	S8.2	2	32.6	32.95	4.0	4.20	28.6	28.75
			33.3		4.4		28.9	
	S8.3	2	33.3	33.65	4.4	4.40	28.9	29.25
			34.0		4.4		29.6	
	S8 ortalama	6	33.41		4.33		29.08	

80 °C, 2 saat, S/F=100.

8 numaralı örneklerin toplam fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapmalarına ilişkin bilgiler Çizelge 5.81'de

görülmektedir. Çizelge 5.82 ve 83 de tanen olmayan fenolik içerikleri ve tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait istatistikî bilgileri içermektedir.

Çizelge 5.81. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S8)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
8,00	Total	3	32,95	33,65	33,4167	,23333
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.82. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S8)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
8,00	NonTannin	3	4,20	4,40	4,3333	,06667
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.83. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S8)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
8,00	Tannin	3	28,75	29,25	29,0833	,16667
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.84 ise 100 bar basınçta 2 saat ve 3 saatlik ekstraksiyon parametrelerinin (P5 ve P8) tabaklayıcı fenolik içeriklere ait değişimlere istatistikî açıdan önemli derecede etki edip etmediğini göstermektedir.

Çizelge 5.84. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S5 ve S8)

ANOVA

Tannin

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	47,884	1	47,884	1137,832	,000
Within Groups	,168	4	,042		
Total	48,052	5			

Çizelge 5.85 basınçlı su ekstraksiyonunun 2 ve 3 saatlik sürelerdeki toplam fenol içeriği, tabaklayıcı olmayan fenol içeriği ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapma değerlerini, ayrıca tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait değişimlerin istatistikî açıdan önemli derecede olup olmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.85. 2 ve 3 saatlik ekstraksiyon sonunda valeks taneninin fenolik içerikleri

Parametreler			Toplam fenolik içerik [% _{wt}]	Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]	Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]
P5: 100 bar, 3 saat	S5, n= 6	Min.	38.00	3.25	34.70
		Mak.	38.15	3.40	34.75
		X±S.E.M.	38.08±0.04	3.35±0.05	34.73±0.02^b
		S.D.	0.08	0.09	0.03
P8: 100 bar, 2 saat	S7, n= 6	Min.	32.95	4.20	28.75
		Mak.	33.65	4.40	29.25
		X±S.E.M.	33.41±0.23	4.33±0.07	29.08±0.17^a
		S.D.	0.40	0.12	0.29

%100 su, T: 80 °C, S/F=100.

İstatistikî değerlendirmelere göre, 2 saat sürenin basınçlı su ekstraksiyonunda tanen verimi için yetersiz kaldığı tespit edilmiştir. Ancak 2 saat süre ile 100 bar basınçta elde edilen verim atmosferik basınçta 3 saat sonunda elde edilen verimden daha yüksek bulunmuştur. 3 saatten daha uzun basınçlı ekstraksiyon süresinin geleneksel yöntemle göre bir avantaj sağlamayacağı düşünüldüğünden süre maksimum 3 saatte tutulmuş ve daha fazla uzatılmamıştır.

Bu aşamadan sonra tüm parametreler sabit tutularak 100 bar basınçta 3 saat süre ile S/F=60 ve S/F=20 parametreleri denenmiştir (S9 ve S10). S9 numaralı örneğe ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.86, 88, 90'da, fenol içerikleri Çizelge 5.87, 89, 91'de verilmiştir. S/F=20, S/F=60 ve S/F=100 koşullarında otoklav içindeki CO₂ miktarının değişmemesi için bitki miktarı artırılarak S/F oranı ayarlanmış, solvent miktarı aynı tutulmuştur. S/F=100 koşulunda 5 g bitki ve 500 g solvent kullanılmıştır. S/F=60 koşulunda ise yine 500 g solvent kullanılmış ve bitki miktarı 8.33 g'a çıkarılmıştır. S/F=20 koşulunda 500 g solvent ve 25 g bitki kullanılmıştır.

Çizelge 5.86. S9.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S9.1					
Ekstraksiyon					
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı		
Başlangıç	71.9	100 bar	Açık (400 rpm)		
10 dakika sonra	77.0	100 bar			
1/2	80.7	100 bar			
Bitiş	82.0	0 bar			
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]	
Solvent 1		Su	100	700	500.0
Solvent 2		Metanol	-	-	
Hammadde		Meşe palamudu			
Ekstraksiyon öncesi kütle m _{0 wt} [g]		8.33			
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su			
Toplam solvent kütlesi (karışım) m _{1 wt} [g]		500.0			
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m ₂ [g] m ₂ = m ₀ + m ₁		508.33			
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m _s [g]		-			
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle m _{3 wt} [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m _s]		482.4			
Kütle farkı Δm [g] Δm= m ₂ -m ₃		25.93			
Toplam kütle m _{4 wt} m _{4 wt} = m _{3 wt} + Δm		508.4			

S9.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 8.33
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 508.4

S9.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.87);

Çizelge 5.87. S9.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
30.2	30.90	2.6	2.70	27.6	28.20
31.6		2.8		28.8	

Çizelge 5.88. S9.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S9.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	72.0	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.1	100 bar		
1/2	80.8	100 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.0

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	8.33
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.0
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	508.33
Ayırıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	482.6
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	25.73
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	508.4

S9.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 8.33
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 508.4

S9.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.89);

Çizelge 5.89. S9.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]	iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]	iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]
30.7	31.25	2.8	2.95	27.9	28.30
31.8		3.1		28.7	

Çizelge 5.90. S9.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S9.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	72.0	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.1	100 bar		
1/2	80.8	100 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		8.33		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		508.33		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		482.8		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		25.53		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		508.4		

S9.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 8.33
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 508.4

S9.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.91);

Çizelge 5.91. S9.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
30.2	30.10	2.8	2.80	27.4	27.30
30.0		2.8		27.2	

S/F=60 koşuluna ait sistem çıktıları incelendiğinde, S/F=100 koşulu ile benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir. Ancak S/F=60 koşulunda elde edilen fenolik içerikler S/F=100 koşuluna göre düşük kalmıştır. S9 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.92’de verilmiştir.

Çizelge 5.92. S9 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, 100 bar	S9.1	2	30.2	30.90	2.6	2.70	27.6	28.20
			31.6		2.8		28.8	
	S9.2	2	30.7	31.25	2.8	2.95	27.9	28.30
			31.8		3.1		28.7	
	S9.3	2	30.2	30.10	2.8	2.80	27.4	27.30
			30.0		2.8		27.2	
	S9 ortalama	6	30.75		2.82		27.93	

80 °C, 3 saat, S/F=60.

S10 numaralı örneğe ait 3 tekerrürlü ekstraksiyon girdi ve çıktıları Çizelge 5.93, 95, 97’de, fenol içerikleri Çizelge 5.94, 96, 98’de verilmiştir (S/F=20).

Çizelge 5.93. S10.1 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S10.1				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	72.0	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.0	100 bar		
1/2	80.8	100 bar		
Bitiş	82.0	0		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		25.0		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		525.0		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		494.7		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		30.3		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		525.1		

S10.1 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 25.0
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 525.1

S10.1 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.94);

Çizelge 5.94. S10.1 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama	iki tekerrür	ortalama
[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]	[% _{wt}]
22.2	23.60	1.0	1.0	21.2	22.60
25.0		1.0		24.0	

Çizelge 5.95. S10.2 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S10.2				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.8	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.0	102 bar		
1/2	80.8	102 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
				500.0

Hammadde	Meşe palamudu
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]	25.0
Proses sonrası için stok solvent karışımı	Su
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]	500.0
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$	525.0
Ayrırcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]	-
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]	501.7
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$	23.3
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$	525.0

S10.2 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 25.0
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 525.0

S10.2 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.96);

Çizelge 5.96. S10.2 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]	iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]	iki tekerrür [%wt]	ortalama [%wt]
29.5	29.65	2.5	2.50	27.0	27.15
29.8		2.5		27.3	

Çizelge 5.97. S10.3 numaralı örnek için ekstraksiyon girdi, çıktı ve kontrol parametreleri

Örnek: S10.3				
Ekstraksiyon				
Süre [3 saat]	Sıcaklık [80°C]	Basınç [100 bar]	Karıştırıcı	
Başlangıç	71.9	100 bar	Açık (400 rpm)	
10 dakika sonra	77.0	102 bar		
1/2	80.9	102 bar		
Bitiş	82.0	0 bar		
Hazırlanan stok solvent karışımı: 700 g		Solvent türü	%mol	Kütle [g]
Solvent 1		Su	100	700
Solvent 2		Metanol	-	-
Hammadde		Meşe palamudu		
Ekstraksiyon öncesi kütle $m_{0\text{ wt}}$ [g]		25.0		
Proses sonrası için stok solvent karışımı		Su		
Toplam solvent kütlesi (karışım) $m_{1\text{ wt}}$ [g]		500.0		
Ekstraksiyon öncesi toplam kütle m_2 [g] $m_2 = m_0 + m_1$		525.0		
Ayrıcıda biriken kütle (sıvı/katı) m_s [g]		-		
Ekstraksiyon sonrası toplam kütle $m_{3\text{ wt}}$ [g] [sıvı + otoklavdaki hammadde + m_s]		497.4		
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_2 - m_3$		27.6		
Toplam kütle $m_{4\text{ wt}}$ $m_{4\text{ wt}} = m_{3\text{ wt}} + \Delta m$		525.0		

S10.3 örneğinin fenol içeriği analizleri için gerekli olan girdi ve çıktılar;

1. Solvent türü: su
2. Meşe palamudu kütlesi: $m_{0\text{ wt}}$ [g]: 25.0
3. Solvent karışımının toplam kütlesi: $m_{1\text{ wt}}$ [g]: 500.0
4. Toplam kütle: $m_{4\text{ wt}}$ [g]: 525.0

S10.3 örneğine ait fenolik içerikler (Çizelge 5.98);

Çizelge 5.98. S10.3 örneği için fenolik içerikler					
Toplam fenolik içerik	Toplam fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tab. olmayan fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik	Tabaklayıcı fenolik içerik
iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]	iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]	iki tekerrür [% _{wt}]	ortalama [%_{wt}]
27.6	27.85	2.1	2.20	25.5	25.65
28.1		2.3		25.8	

S/F=20 koşuluna ait veriler incelendiğinde, buradan elde edilen fenolik içeriklerin S/F=60 ve özellikle S/F=100 koşulunda elde edilen fenolik içeriklere göre oldukça düşük kaldığı görülmektedir. S10 numaralı örneğe ait tüm fenolik içerikler ve ortalamaları Çizelge 5.99’da verilmiştir.

Çizelge 5.99. S10 örneğine ait tüm fenolik içerikler

Parametre	Örnek	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]		Tab. olmayan fenolik içerik [% _{wt}]		Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]	
%100 su, 100 bar	S10.1	2	22.2	23.60	1.0	1.0	21.2	22.60
			25.0		1.0		24.0	
	S10.2	2	29.5	29.65	2.5	2.50	27.0	27.15
			29.8		2.5		27.3	
	S10.3	2	27.6	27.85	2.1	2.20	25.5	25.65
			28.1		2.3		25.8	
	S10 ortalama	6	27.03		1.90		25.13	

80 °C, 3 saat, S/F=20.

9 ve 10 numaralı örneklerin toplam fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapmalarına ilişkin bilgiler Çizelge 5.100’de görülmektedir. Çizelge 5.101 ve 102 de tanen olmayan fenolik içerikleri ve tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait istatistikî bilgileri içermektedir.

Çizelge 5.100. Toplam fenol içeriklerine ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
9,00	Total	3	30,10	31,25	30,7500	,34034
	Valid N (listwise)	3				
10,00	Total	3	23,60	29,65	27,0333	1,79358
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.101. Tanen olmayan fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
9,00	NonTannin	3	2,70	2,95	2,8167	,07265
	Valid N (listwise)	3				
10,00	NonTannin	3	1,00	2,50	1,9000	,45826
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.102. Tabaklayıcı fenolik içeriklere ilişkin istatistikî değerler (S9 ve S10)

Descriptive Statistics						
Parameter		N	Minimum	Maximum	Mean	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error
9,00	Tannin	3	27,30	28,30	27,9333	,31798
	Valid N (listwise)	3				
10,00	Tannin	3	22,60	27,15	25,1333	1,33864
	Valid N (listwise)	3				

Çizelge 5.103 ise 100 bar basınçta S/F=100, S/F=60 ve S/F=20 ekstraksiyon parametrelerinin (P5, P9 ve P10) tabaklayıcı fenolik içeriklere ait değişimler üzerine istatistikî açıdan etkisini göstermektedir.

Çizelge 5.103. Parametrelerin tabaklayıcı fenolik madde üzerine istatistikî açıdan etkisi (S5, S9 ve S10)

Tannin

Duncan^a

Parameter	N	Subset for alpha = .05		
		1	2	3
10,00	3	25,1333		
9,00	3		27,9333	
5,00	3			34,7333
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge 5.104 basınçlı su ekstraksiyonunun S/F=100, S/F=60 ve S/F=20 koşullarındaki toplam fenol içeriği, tabaklayıcı olmayan fenol içeriği ve tabaklayıcı fenol içeriklerine ait minimum, maksimum, ortalama, standart hata ve standart sapma değerlerini, ayrıca tabaklayıcı fenolik içeriklerine ait değişimlerin istatistikî açıdan önemli derecede olup olmadığını göstermektedir.

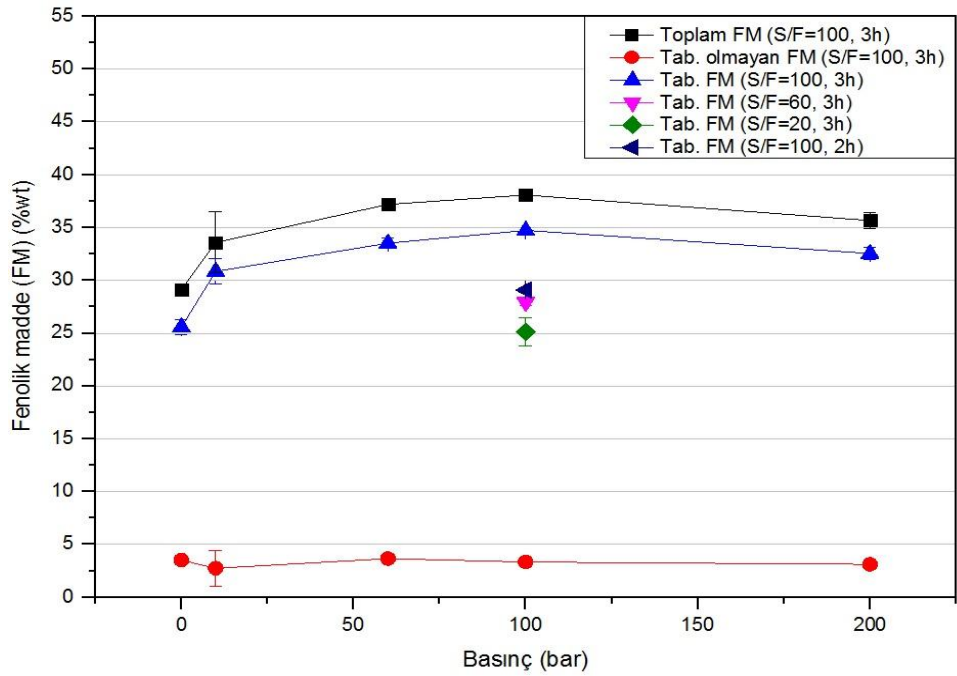
Çizelge 5.104. Valeks taneninin farklı S/F oranlarındaki basınçlı su ekstraksiyonuna ilişkin fenolik içerikleri (S/F=100, S/F=60 ve S/F=20)

Parametreler	n	Toplam fenolik içerik [% _{wt}]				Tabaklayıcı olmayan fenolik içerik [% _{wt}]				Tabaklayıcı fenolik içerik [% _{wt}]			
		Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.	Min.	Mak.	X±S.E.M.	S.D.
P5: %100 su, S/F=100	6	38.00	38.15	38.08±0.04	0.08	3.25	3.40	3.35±0.05	0.09	34.70	34.75	34.73±0.02	0.03
P9: %100 su, S/F=60	6	30.10	31.25	30.75±0.34	0.59	2.70	2.95	2.82±0.07	0.13	27.30	28.30	27.93±0.32^b	0.55
P10: %100 su, S/F=20	6	23.60	29.65	27.03±1.79	3.11	1.00	2.50	1.90±0.46	0.79	22.60	27.15	25.13±1.34^a	2.32

Süre: 3 saat, T: 80 °C, P: 100 bar.

a, b, c; Aynı sütunda farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

S/F oranlarına ilişkin sonuçlar istatistikî olarak değerlendirildiğinde, S/F=60 ve S/F=20 koşullarında elde edilen tanen verimlerinin S/F=100 koşuluna kıyasla oldukça düştüğü sonucuna varılmıştır. S/F=60 ile S/F=20 arasında da istatistikî açıdan önemli bir düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte, 2 saat süre sonunda S/F=100 koşulundan elde edilen toplam fenol (%_{wt}) ve tabaklayıcı fenolik içerikler (%_{wt}) 3 saatte S/F=60 ve S/F=20 koşullarından elde edilenlere göre daha yüksek bulunmuştur (Şekil 5.16). Basınçlı su ekstraksiyonu parametrelerine ilişkin tüm sonuçlar standart sapmaları ile birlikte Şekil 5.16'da verilmiştir. Fenolik madde (FM) içeriklerindeki değişimler net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.16. Basınçlı su ekstraksiyonuna ait fenolik içeriklerdeki değişimler

Sonuç olarak; CO₂'nin süperkritik bölgesinde (T>31.1°C ve P>73.8 bar), 80 °C, 100 bar, S/F=100, 3 saat parametreleri valeks taneninin basınçlı su ekstraksiyonu için optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda 34.73±0.02 (%_{wt}) tanen üretilmiştir. *Diğer taraftan Onem et al. (2014), 90 °C, 6 saat, %62 metanol-%38 su, S/F=100 koşullarında solvent ekstraksiyonu ile %_{wt}33.41 tanen elde etmişlerdir. Kilicarıslan and Ozgunay*

(2012), geleneksel su ekstraksiyonu ile 90 °C, 8 saat süre sonunda %_{wt}37.72±0.21 tanen elde edildiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte Kilicarıslan and Ozgunay (2012), 70 °C, S/F=30 koşullarında 4 saat sonunda ise %_{wt}23.30±0.33 tanen elde etmişlerdir. Çalışmamızda atmosferik basınç altında %_{wt}25.58±0.71 tanen üretilmiştir (80 °C, S/F=100, 3 saat). Basınçlı uygulamalarda sistemde solvent uzaklaşması ve soğumalar meydana gelmiştir. Atmosferik basınçtaki proseslerde basınç azaltma ve dolayısı ile sistemde solvent uzaklaşması ve soğumalar olmamasına rağmen BSE teknolojisi ile daha kısa sürede daha etkin sonuçlar alınmıştır. Nitekim Rangsrıwong et al. (2009) da geleneksel sıcak su ve sokslet solvent ekstraksiyonlarına kıyasla BSE teknolojisi ile fenolik bileşiklerin en kısa sürede etkin bir biçimde elde edildiğini bildirmişlerdir.

Çalışmamızda basınçlı su ekstraksiyonu için belirlenen optimum koşullarda üretilen valeks ekstresinin (Şekil 5.17) tanen içeriği de analiz edilmiş ve %73.92 olarak bulunmuştur. Ekstrenin %73.92 tanen içeriği ile meşe palamudundan elde edilen verimin %46.98 olduğu anlaşılmaktadır. %46.98 ekstre verimi ve ekstrenin %73.92 tanen içeriği ile meşe palamudundan 34.73±0.02 (%_{wt}) valeks taneni elde edilmiştir.



Şekil 5.17. Yüksek basınç teknolojisi ile üretilen valeks ekstraktı

Geleneksel ekstraksiyon işlemlerinde süre uzun tutulup mümkün olduğunca bitkideki bileşenler çözülmeye çalışılmaktadır. Ancak uzun ekstraksiyon süresinde tanen olmayan fenolik bileşenler de alınmakta, ekstraksiyon verimi (%) daha yüksek gibi görünmekte ancak ekstrenin % tanen içeriği düşmektedir. Bu nedenle deri işlentisinde deri ağırlığı üzerinden yeterli tanen oranını yakalamak için banyoya daha fazla ekstre vermek gerekmektedir. Yani ekstraksiyon veriminden ziyade ekstrenin tanen içeriği daha önemli olmaktadır. Ancak basınçlı su ekstraksiyonu ile meşe palamudundan kısa sürede yüksek tanen içeriği elde edilmiştir. Bu durum tonlarca deri işlentisinin yapıldığı tabakhanelerdeki tabaklama ve retenaj banyolarında kullanılan ekstre maliyetini düşürmek ve atık yükünü azaltmak açısından da oldukça avantaj sağlayacaktır. Elde edilen başarılı sonuçlar bu teknolojinin ilerleyen yıllarda deri sanayine yönelik kullanımı açısından yol gösterici nitelikte olacak ve bu alandaki yenilikçi araştırmaların gelişmesine yardımcı olacaktır.

5.7. Yüksek basınç teknolojisi kullanılarak yürütülen tabaklama uygulamalarına ait bulgular ve tartışma

Daha önce belirtildiği gibi; bitkisel tanenler, tanen içeriklerinin yanı sıra tanen olmayan maddeleri de bünyelerinde bulundurmaktadır. İşlentilerde kullanılan ticari valeks ekstraktının tanen içeriği %68 olarak belirtilmiştir. Tabaklama uygulamaları için deri ağırlığı üzerinden %15 tanen kullanılması planlandığından, gerekli hesaplamalar yapılarak %68 tanen içeriğine sahip ekstrakt'dan ne kadar kullanılacağına karar verilmiştir. Bu nedenle kullanılan ekstre miktarı %15 üzerinden değil, %22.06 üzerinden alınmıştır.

100 bar basınçta 8 saat süre ile gerçekleştirilen P1 parametresine ilişkin 3 tekerrürlü tabaklama prosesi girdi ve çıktıları, aynı zamanda proseslerin tabaklayıcı özellikleri ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 5.105-110'da verilmiştir.

Çizelge 5.105. P1.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P1.1						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	8 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			20			
Flötte ağırlığı [g]			40			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=4.41 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			2998.8			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			22.05			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			66.46			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.0			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			55.3			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			11.16			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			467.51			

Tabaklama öncesi otoklava verilen flötte miktarı ile tabaklama sonrası toplanan flötte arasında bir miktar fark görülmektedir. Proses esnasında flötte bir miktar buharlaşma olmuştur. Flöttedeki tanen miktarı tabaklama sonrası toplanan sıvı miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

P1.1 örneği için tabaklama sonrası flöttedeki tanen içeriği analiz edildiğinde toplam tanen miktarının 467.51 mg olduğu tespit edilmiştir. Böylece deri ağırlığı (g) üzerinden tabaklama öncesi flötte bulunan tanen konsantrasyonunun (TC_o) %15 (2998.8 mg), tabaklama sonrası flötte bulunan tanen konsantrasyonunun (TC_s) ise %2.34 olduğu anlaşılmaktadır. P1.1 parametresine ilişkin flöttedeki

tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.106’da verilmiştir.

Çizelge 5.106. P1.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.34	2.34	84.41	73.0	74.0	53.96	54.0
	2.34			75.0		54.04	

P1.2 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.107’de verilmiştir.

Çizelge 5.107. P1.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P1.2						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	8 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			20.5			
Flötte ağırlığı [g]			41			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=4.52 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3073.6			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			22.6			

Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]	68.12
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]	2.05
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]	59.93
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	8.19
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	471.55

P1.2 için tabaklama sonrası flöttedeki tanen içeriğinin 471.55 mg olduğu tespit edilmiştir. Tabaklama öncesi flötte bulunan tanen konsantrasyonu (TC_0) %15 iken, tabaklama sonrasında (TC_s) %2.3'e düşmüştür. P1.2 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.108'de verilmiştir.

Çizelge 5.108. P1.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.29	2.30	84.66	73.5	73.75	54.77	54.79
	2.31			74.0		54.81	

P1.3 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.109'da verilmiştir.

Çizelge 5.109. P1.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P1.3						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	8 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			24			
Flötte ağırlığı [g]			48			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=5.29 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3597.2			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			26.5			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			79.79			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.4			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			74.8			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			4.99			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			638.76			

P1.3 için tabaklama öncesi flöttedeki tanen içeriğinin 3597.2 mg'dan tabaklama sonrası 638.76 mg'a düştüğü tespit edilmiştir. Başlangıçtaki tanen konsantrasyonu (TC_o) %15 iken, tabaklama sonrasında (TC_s) %2.66'ya düşmüştür. P1.3 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.110'da verilmiştir.

Çizelge 5.110. P1.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.66	2.66	82.24	74.0	75.0	56.13	56.13
	2.66			76.0		56.13	

100 bar basınçta 8 saatlik tabaklama uygulamalarına ilişkin tüm sonuçlar ve ortalamaları Çizelge 5.111’de verilmiştir.

Çizelge 5.111. P1 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler

Parametre	Örnek	n	Banyo tüketimi [%]		Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
100 bar tabaklama 8 saat	P1.1	2	84.41	84.41	73.0	74.0	53.96	54.0
			84.41		75.0		54.04	
	P1.2	2	84.67	84.66	73.5	73.75	54.77	54.79
			84.65		74.0		54.81	
	P1.3	2	82.24	82.24	74.0	75.0	56.13	56.13
			82.24		76.0		56.13	
	P1 ortalama	6	83.77±0.77		74.25±0.38		54.97±0.62	

100 bar basınçta 8 saatlik bitkisel tabaklama prosesi sonunda flöttlelerdeki ortalama tüketim %83.77 olarak tespit edilmiştir. Derilerin büzülme sıcaklığı 74.25 °C, tabaklamanın doldurucu etkisi ise %54.97 olarak belirlenmiştir.

100 bar basınçta 6 saat süre ile gerçekleştirilen 3 tekerrürlü tabaklama prosesi girdi ve çıktıları, aynı zamanda proseslerin tabaklayıcı özellikleri ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 5.112-117’de verilmiştir.

Çizelge 5.112. P2.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P2.1						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	6 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			24			
Flötte ağırlığı [g]			48			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=5.29 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3597.2			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			26.45			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			79.74			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.4			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			77.43			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			2.31			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			677.17			

P2.1 için 6 saatlik basınçlı tabaklama uygulaması sonrası flöttedeki tanen içeriğinin 3597.2 mg'dan 677.17 mg'a düştüğü tespit edilmiştir. Başlangıçtaki tanen konsantrasyonu deri ağırlığı üzerinden (TC_0) %15 iken, tabaklama sonrasında (TC_s) %2.82'ye düşmüştür. Çizelge 5.113'de P2.1 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) verilmiştir.

Çizelge 5.113. P2.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.82	2.82	81.18	75.0	75.0	54.03	54.07
	2.82			75.0		54.11	

P2.2 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.114’de verilmiştir.

Çizelge 5.114. P2.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P2.2						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	6 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			24.5			
Flötte ağırlığı [g]			49			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=5.4 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3672.0			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			27			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m ₁ [g]			81.4			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.45			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı m _{2 wt} [g]			77			

Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	4.4
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	543.08

P2.2 parametresi için başlangıçta deri ağırlığı üzerinden 3672.0 mg olan tanen miktarı 6 saatlik basınçlı tabaklama uygulaması sonrasında 543.08 mg'a düşmüştür. Başlangıçta %15 olan tanen içeriği tabaklama sonrası %2.22 olarak tespit edilmiştir. P2.2 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.115'de verilmiştir.

Çizelge 5.115. P2.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.22	2.22	85.21	74.5	74.25	50.32	50.38
	2.22			74.0		50.44	

P2.3 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.116'da verilmiştir.

Çizelge 5.116. P2.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P2.3						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	6 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			20.5			
Flötte ağırlığı [g]			41			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=4.52 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3073.6			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			22.6			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			68.12			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.05			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			64.14			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			3.98			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			513.44			

P2.3 örneği için başlangıçta 3073.6 mg olan tanen miktarı 6 saatlik basınçlı tabaklama uygulaması sonunda 513.44 mg'a düşmüştür. Tabaklama sonrasında deri ağırlığı üzerinden tanen miktarı %2.51 olarak hesaplanmıştır. P2.3 örneğine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.117'de verilmiştir.

Çizelge 5.117. P2.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	2.52	2.51	83.30	74.0	74.25	50.43	50.40
	2.50			74.5		50.37	

100 bar basınçta 6 saatlik tabaklama uygulamalarına ilişkin tüm sonuçlar ve ortalamaları Çizelge 5.118’de verilmiştir.

Çizelge 5.118. P2 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler

Parametre	Örnek	n	Banyo tüketimi [%]		Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
100 bar tabaklama 6 saat	P2.1	2	81.18	81.18	75.0	75.0	54.03	54.07
			81.18		75.0		54.11	
	P2.2	2	85.21	85.21	74.5	74.25	50.32	50.38
			85.21		74.0		50.44	
	P2.3	2	83.29	83.30	74.0	74.25	50.43	50.40
			83.31		74.5		50.37	
	P2 ortalama	6	83.23±1.16		74.5±0.25		51.62±1.23	

100 bar basınçta 6 saatlik bitkisel tabaklama prosesi sonunda flöttleredeki ortalama tüketim %83.23 olarak tespit edilmiştir. Derilerin büzülme sıcaklığı 74.5 °C, tabaklamanın doldurucu etkisi ise %51.62 olarak belirlenmiştir. 8 saatlik ve 6 saatlik basınçlı tabaklama uygulamaları kıyaslandığında, flötte tüketimlerinin ve büzülme sıcaklıklarının hemen hemen aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Tabaklamanın deriler üzerindeki doldurucu etkisi ise bir miktar düşüş göstermiştir.

100 bar basınçta 4 saat süre ile gerçekleştirilen 3 tekerrürlü tabaklama prosesi girdi ve çıktıları, aynı zamanda proseslerin tabaklayıcı özellikleri ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 5.119-124’de verilmiştir.

Çizelge 5.119. P3.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P3.1						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	4 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			24.4			
Flötte ağırlığı [g]			48.8			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=5.38 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3658.4			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			26.9			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			81.08			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.44			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			73.86			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			7.22			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			750.54			

4 saatlik tabaklama süresi sonunda flöttedeki tanen miktarı 750.54 mg olarak tespit edilmiş ve deri ağırlığı üzerinden %3.08’e düşmüştür. P3.1 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.120’de verilmiştir.

Çizelge 5.120. P3.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.08	3.08	79.48	68.0	70.0	46.37	46.43
	3.08			72.0		46.49	

Çizelge 5.121’de P3.2 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları verilmiştir.

Çizelge 5.121. P3.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P3.2						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	4 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			24.4			
Flötte ağırlığı [g]			48.8			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=5.38 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3658.4			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			26.9			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m ₁ [g]			81.08			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.44			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı m _{2 wt} [g]			73.56			

Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	7.52
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	825.73

P3.2 parametresi için flöttedeki tanen miktarı 825.73 mg olarak tespit edilmiş ve 4 saatlik tabaklama süresi sonunda deri ağırlığı üzerinden %3.39'a düşmüştür. Çizelge 5.122'de P3.2 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) verilmiştir.

Çizelge 5.122. P3.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.39	3.39	77.43	71.5	70.75	47.99	47.97
	3.39			70.0		47.95	

P3.3 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.123'de verilmiştir.

Çizelge 5.123. P3.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P3.3						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	4 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık

Deri ağırlığı [g]	26.8
Flötte ağırlığı [g]	53.6
Kullanılan tanen miktarı	%15
Ekstrakt ağırlığı [g]	%22.06=5.91 (%68 tanen içeriği)
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]	4018.8
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]	29.55
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]	89.06
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]	2.68
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]	82.77
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	6.29
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	968.07

P3.3 parametresi için atık flöttedeki tanen miktarının 968.07 mg olarak 4 saatlik tabaklama süresi sonunda deri ağırlığı üzerinden %3.61'e düştüğü tespit edilmiştir. P3.3 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.124'de verilmiştir.

Çizelge 5.124. P3.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.60	3.61	75.91	71.0	71.5	41.92	41.96
	3.62			72.0		42.0	

100 bar basınçta 4 saatlik tabaklama uygulamalarına ilişkin tüm sonuçlar ve ortalamaları Çizelge 5.125’de verilmiştir.

Çizelge 5.125. P3 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler

Parametre	Örnek	n	Banyo tüketimi [%]		Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
100 bar tabaklama 4 saat	P3.1	2	79.48	79.48	68.0	70.0	46.37	46.43
			79.48		72.0		46.49	
	P3.2	2	77.43	77.43	71.5	70.75	47.99	47.97
			77.43		70.0		47.95	
	P3.3	2	75.92	75.91	71.0	71.5	41.92	41.96
			75.90		72.0		42.0	
	P3 ortalama	6	77.61±1.03		70.75±0.43		45.45±1.80	

100 bar basınçta 4 saatlik bitkisel tabaklama prosesi sonunda flöttelerdeki ortalama tüketim %77.61 olarak tespit edilmiştir. Derilerin büzülme sıcaklığı 70.75 °C, tabaklamanın doldurucu etkisi ise %45.45 olarak belirlenmiştir.

100 bar basınçta 2 saat süre ile gerçekleştirilen 3 tekerrürlü tabaklama prosesi girdi ve çıktıları, aynı zamanda proseslerin tabaklayıcı özellikleri ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 5.126-131’de verilmiştir.

Çizelge 5.126. P4.1 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P4.1						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	2 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			20.8			
Flötte ağırlığı [g]			41.6			

Kullanılan tanen miktarı	%15
Ekstrakt ağırlığı [g]	%22.06=4.59 (%68 tanen içeriği)
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]	3121.2
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]	22.95
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]	69.14
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]	2.08
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]	63.23
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	5.91
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	819.25

P4.1 parametresi için atık flöttedeki tanen miktarının 819.25 mg olarak 2 saatlik tabaklama süresi sonunda deri ağırlığı üzerinden %3.94'e düştüğü tespit edilmiştir. P4.1 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.127'de verilmiştir.

Çizelge 5.127. P4.1 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.94	3.94	73.75	68.0	69.0	40.52	40.54
	3.94			70.0		40.56	

P4.2 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.128’de verilmiştir.

Çizelge 5.128. P4.2 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P4.2						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	2 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			20.4			
Flötte ağırlığı [g]			40.8			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=4.5 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			3060.0			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			22.5			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m_1 [g]			67.8			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			2.04			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı $m_{2\text{ wt}}$ [g]			60.9			
Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$			6.9			
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]			710.95			

P4.2 parametresi için başlangıçta deri ağırlığı üzerinden %15 olan tanen içeriği atık flötte 2 saatlik basınçlı tabaklama süresi sonunda %3.49’a düşmüştür. Çizelge 5.129’da P4.2 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) verilmiştir.

Çizelge 5.129. P4.2 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.50	3.49	76.77	70.0	69.5	41.66	41.67
	3.48			69.0		41.68	

P4.3 parametresine ilişkin tabaklama prosesi girdi ve çıktıları Çizelge 5.130’da verilmiştir.

Çizelge 5.130. P4.3 örneğine ait tabaklama girdi ve çıktıları

Örnek: P4.3						
Tabaklama Uygulaması						
Su	Tanen	Süre	Sıcaklık	Basınç	pH	Karıştırıcı
%200	%15	2 saat	32°C	100 bar	4.5	Açık
Deri ağırlığı [g]			19.7			
Flötte ağırlığı [g]			39.4			
Kullanılan tanen miktarı			%15			
Ekstrakt ağırlığı [g]			%22.06=4.35 (%68 tanen içeriği)			
Tabaklama öncesi tanen içeriği [mg]			2958.0			
Ekstraktı çözmek için eklenen su miktarı (1:5)[g]			21.75			
Tabaklama öncesi toplam sıvı miktarı (flötte + ekstrakt) m ₁ [g]			65.5			
Fiksasyon için formik asit (1:10) miktarı [g]			1.97			
Tabaklama sonrası toplam sıvı miktarı m _{2 wt} [g]			59.15			

Kütle farkı Δm [g] $\Delta m = m_1 - m_2$	6.35
Tabaklama sonrası flötte analiz edilen tanen miktarı [mg]	693.49

P4.3 parametresi için başlangıçta 2958.0 mg ile deri ağırlığı üzerinden %15 olan tanen içeriği atık flötte 2 saatlik basınçlı tabaklama süresi sonunda 693.49 mg ile %3.52'ye düşmüştür. P4.3 parametresine ilişkin flöttedeki tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklamanın deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) Çizelge 5.131'de verilmiştir.

Çizelge 5.131. P4.3 örneğine ait tabaklayıcı özellikler

Tabaklama kriterleri							
Başlangıç tanen miktarı [%]	Tabaklama sonrası banyodaki tanen miktarı [%]		Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
15.0	3.53	3.52	76.56	69.0	70.0	37.82	37.80
	3.51			71.0		37.78	

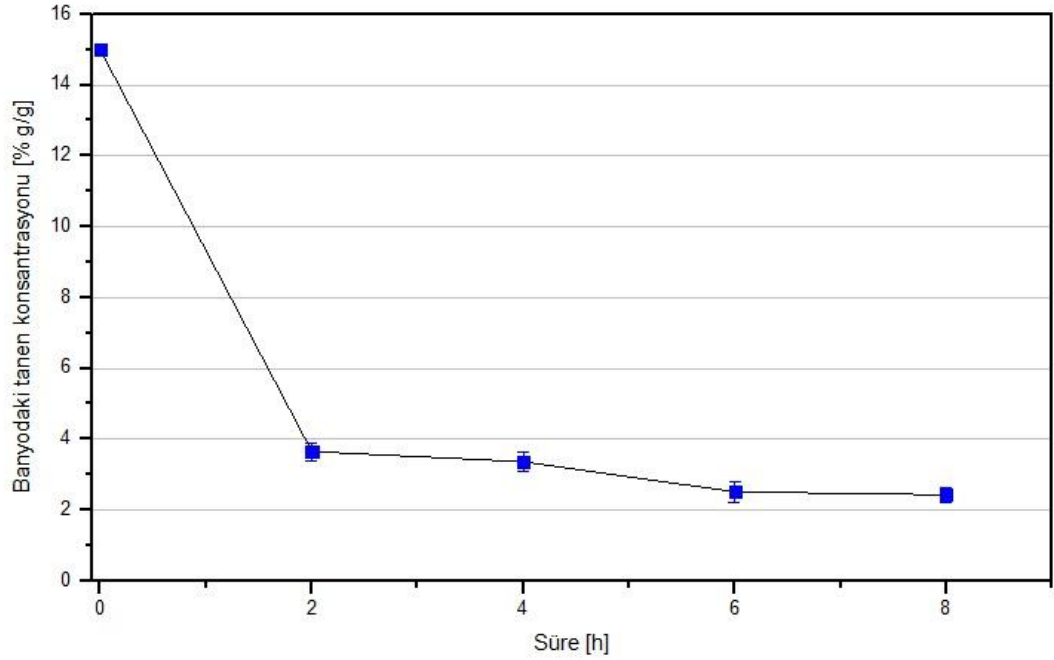
100 bar basınçta 2 saatlik tabaklama uygulamalarına ilişkin tüm sonuçlar ve ortalamaları Çizelge 5.132'de verilmiştir.

Çizelge 5.132. P4 parametresine ilişkin tabaklayıcı özellikler

Parametre	Örnek	n	Banyo tüketimi [%]		Büzülme sıcaklığı [T _s , °C]		Doldurucu etkisi [%]	
100 bar tabaklama 2 saat	P4.1	2	73.75	73.75	68.0	69.0	40.52	40.54
			73.75		70.0		40.56	
	P4.2	2	76.76	76.77	70.0	69.5	41.66	41.67
			76.78		69.0		41.68	
	P4.3	2	76.55	76.56	69.0	70.0	37.82	37.80
			76.57		71.0		37.78	
	P4 ortalama	6	75.69±0.97		69.5±0.29		40.0±1.15	

100 bar basınçta 2 saatlik bitkisel tabaklama prosesi sonunda flötlelerdeki ortalama tüketim %75.69, derilerin büzülme sıcaklığı 69.5 °C, tabaklamanın doldurucu etkisi ise %40.0 olarak tespit edilmiştir.

Tüm tabaklama sürelerine bağlı olarak flötlelerdeki tanen konsantrasyonunun değişimi Şekil 5.18’de görülmektedir.



Şekil 5.18. Tabaklama sürelerine bağlı olarak flötlelerdeki tanen konsantrasyonu

Şekil 5.18'den de görüldüğü gibi basınçlı tabaklama uygulamaları sonucunda flöttlelerdeki tüketimin büyük bir çoğunluğu ilk 2 saatte gerçekleşmiştir. Tabaklama öncesi flötte de deri ağırlığı üzerinden %15 olan tanen miktarı 2 saat sonunda flötte de %3.65±0.25'e düşmüştür. 2 saatlik tabaklama süresinden sonra yavaş yavaş artan bir tüketim görülmektedir. 4, 6 ve 8 saatlik basınçlı tabaklama uygulamaları için flöttlelerdeki tanen konsantrasyonu sırasıyla %3.36±0.27, %2.51±0.3 ve %2.43±0.2 olup birbirine oldukça yakındır.

Çizelge 5.133'de tüm tabaklama süreleri sonunda elde edilen tüketim (%), derilerin büzülme sıcaklığı (T_s , °C) ve tabaklama uygulamalarının deriye kazandırdığı doldurucu etkisi (%) görülmektedir.

Çizelge 5.133. Farklı basınçlı tabaklama sürelerinin tabaklayıcı özellikler üzerine etkisi

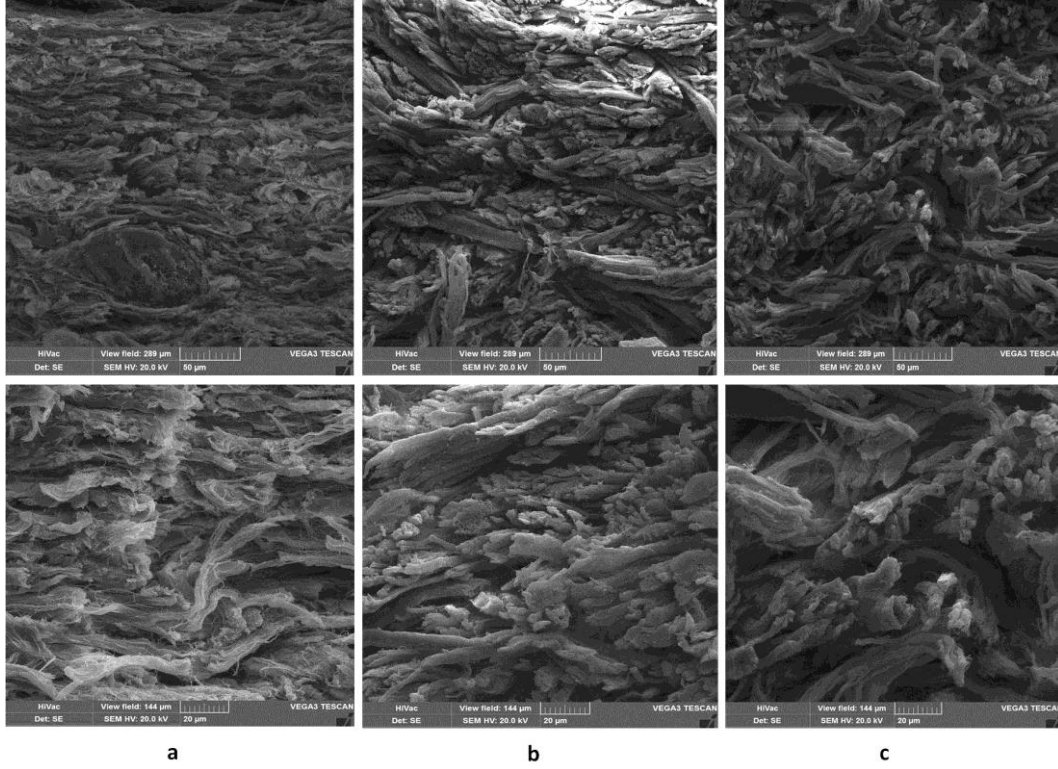
Parametreler	n	Banyo tüketimi [%]	Büzülme sıcaklığı [T_s , °C]	Doldurucu etkisi [%]
P1: 100 bar, 8 saat	6	83.77±0.77	74.25±0.38	54.97±0.62
P2: 100 bar, 6 saat	6	83.23±1.16	74.5±0.25	51.62±1.23
P3: 100 bar, 4 saat	6	77.61±1.03	70.75±0.43	45.45±1.80
P4: 100 bar, 2 saat	6	75.69±0.97	69.5±0.29	40.0±1.15

Kollagenin termal stabilitesi derinin büzülme sıcaklığının ölçümü ile belirlenmektedir. Büzülme sıcaklığı tabaklamanın önemli bir kriteri olarak ifade edilmekte ve iyi bir tabaklama aynı zamanda iyi mukavemet özelliklerini de beraberinde getirmektedir (Gustavsson, 1956; Covington et al., 1989). Başarılı bir bitkisel tabaklama ile üretilen derilerin büzülme sıcaklığının 70-85 °C arasında değiştiği bildirilmektedir (BASF, 1996; Geraldles et al., 2009). Çalışmalarımızda basınç altında bitkisel tabaklama prosesleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve uygulamalar sırasında herhangi bir problem yaşanmamıştır. 100 bar basınçta tüm tabaklama uygulamaları ile yeterli büzülme sıcaklığı değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum aynı zamanda basınç uygulamasının ve sisteme CO₂ girişinin, kollagen lifleri üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı anlamına gelmektedir. Böylece yüksek basınç teknolojisi ile tabaklanan derilerin termal kalitesinin

bitkisel tabaklamadan beklenen seviyelerde olduğu anlaşılmaktadır. Yalnızca 2 saatlik tabaklama süresi sonunda elde edilen büzülme sıcaklığı 69.5 ± 0.29 °C değeri ile 70 °C'nin altında kalmıştır. (Çizelge 5.133). Azalan tabaklama süresi ile büzülme sıcaklığı değerlerinde bir miktar düşüşler gözlenmiştir.

Yüksek basınç uygulamaları için deri ağırlığı üzerinden %15 oranında tanen tek partide ve herhangi bir penetrasyon yardımcı maddesi olmadan kullanılmıştır. Basınç altında tabaklayıcı maddenin deri kesitine olan penetrasyonunda herhangi bir problem yaşanmamış ve her bir tabaklama süresi için yeterli penetrasyon elde edilmiştir. Basınçlı tabaklama uygulaması ile 8 saat sonunda 83.77 ± 0.77 oranında tüketim sağlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde tüketimin büyük çoğunluğunun ilk 2 saat içerisinde gerçekleştiği görülmektedir (75.69 ± 0.97). İlerleyen sürelerde ise banyo tüketiminde az miktarlarda artışlar tespit edilmiştir. Banyo tüketimlerine bağlı olarak tabaklama uygulamalarının deriler üzerindeki doldurucu etkisi de doğru bir orantı göstermektedir. Artan banyo tüketimi ile tabaklama işleminin deriler üzerindeki doldurucu etkisi de artmaktadır. 2 saatlik basınçlı tabaklama uygulaması ile 40.0 ± 1.15 doldurucu etki elde edilirken, 8 saat sonunda bu etki 54.97 ± 0.62 'ye ulaşmıştır. 4 saat ve 6 saat tabaklama uygulamaları için ise doldurucu etki sırasıyla 45.45 ± 1.80 ve 51.62 ± 1.23 olarak tespit edilmiştir.

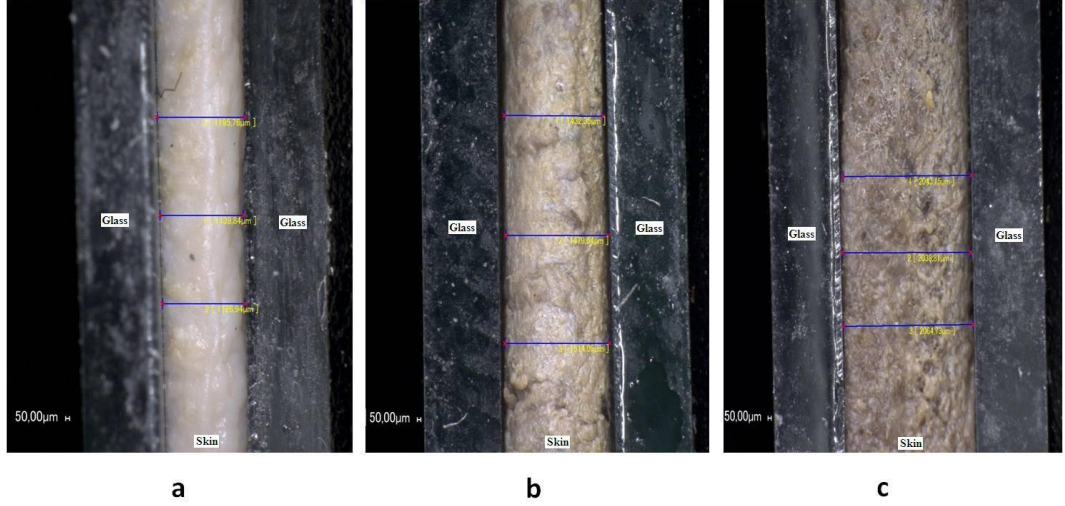
Tüm basınçlı tabaklama uygulamaları sorunsuz bir şekilde yürütülmüş ve deriler üzerinde herhangi bir hata görülmemiştir. Tabaklama işlemlerinde basınç uygulamasının ve sisteme CO₂ girişinin kollagen lifleri üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olup olmadığının tespiti için aynı zamanda SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 8 saat süre ile basınç altında tabaklanmış deri örneği, pikle deri ve 8 saat geleneksel tabaklama işlemi ile tabaklanmış deri örneği ile kıyaslanmıştır. SEM altında 20 µm ve 50 µm'de alınan görüntüler Şekil 5.19'da görülmektedir.



Şekil 5.19. Pikle deri (a), geleneksel tabaklanmış (b) ve basınç altında tabaklanmış (c) deri örneklerinin SEM altında kesit görüntüleri

Tabaklama işleminden önce pikle haldeki deri örneğinde birbirine yapışık halde olan lif demetleri tabaklama işleminden sonra açığa çıkmakta ve daha belirgin bir hale gelmektedir. Geleneksel ve basınçlı tabaklama işlemleri liflerde benzer dönüşümü göstermektedir. Şekil 5.19b ve 5.19c’de lif demetleri oldukça açıktır. Tabaklama ile lifler daha düzenli bir yapı kazanmaktadır. Şekil 5.19’dan tabaklama işleminde basınç uygulamasının lifler üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı açıkça görülmektedir. Hatta basınçlı tabaklama uygulaması ile liflerin daha düzenli bir hal aldığını ve daha etkin bir tabaklama gerçekleştiğini söyleyebiliriz (Şekil 5.19c).

Yüksek basınç uygulaması ile tabaklama prosesinin deriler üzerindeki doldurucu etkisi aynı zamanda dijital mikroskop altında da incelenmiştir. 8 saat basınç altında tabaklanmış deri örneği pikle deri ve 8 saat geleneksel yöntemle tabaklanmış deri örneği ile kıyaslanmıştır. Şekil 5.20 pikle halden tabaklanmış hale geldiğinde deri kalınlığının nasıl değiştiğini göstermektedir.

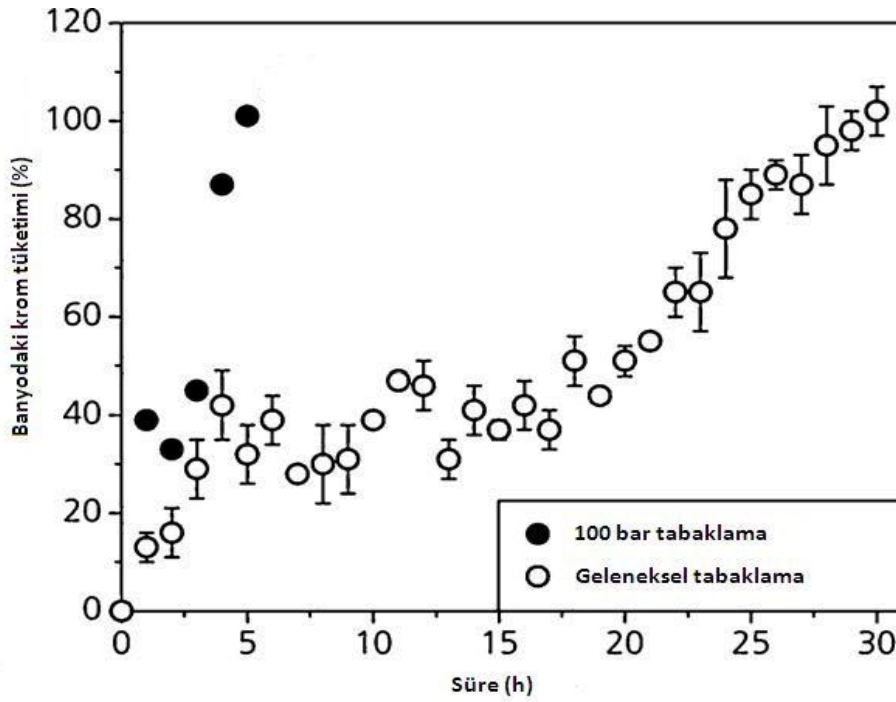


Şekil 5.20. Pikle (a), geleneksel tabaklanmış (b) ve basınç altında tabaklanmış (c) deri örneklerinin dijital mikroskop altındaki görüntüleri

Şekil 5.20 yüksek basınç uygulaması ile tabaklanmış derinin kalınlığındaki artışı net bir şekilde göstermektedir. Yüksek basınç tabaklama uygulaması geleneksel tabaklama uygulamasına kıyasla deriler üzerinde daha yüksek bir doldurucu etkiye sahiptir. Bu durum aynı zamanda yüksek basınç uygulaması ile daha fazla flötte tüketiminin gerçekleştiğinin de bir göstergesidir. Flöttedeki tanenin daha fazlası deriye penetre ederek bağlanmakta ve bu durum deri kalınlığını artırmaktadır. Geleneksel tabaklama işleminde dolaptaki olumlu mekanik etkiye rağmen laboratuvar ölçeğinde herhangi bir mekanik etki olmadan yalnızca karıştırıcı altında yürütülen yüksek basınç çalışmalarında bu sonuçları elde etmek oldukça umut vaat eden bir durumdur.

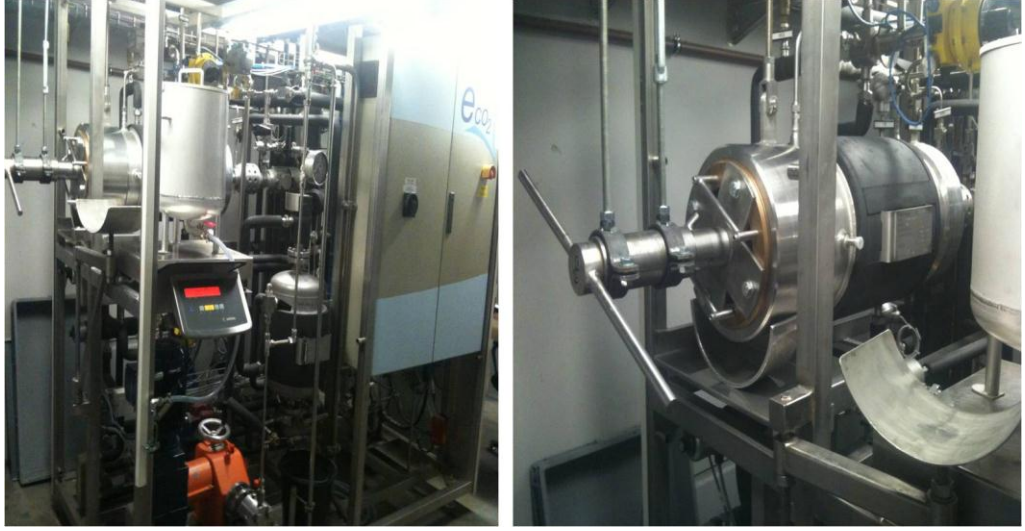
Renner et al. (2009), laboratuvar ölçekli çalışmalarında 100 bar yüksek basınç uygulaması ile krom tabaklama flöttesinde çok yüksek tüketim elde etmiş ve tabaklama süresini geleneksel yöntemle kıyasla 30 saatten 5 saate indirmeyi başarmışlardır. Gerçekleştirilen yenilikçi proses tasarımı ile süperkritik CO₂ akışkan ortamında 5 saat sonunda tabaklama flöttesinde yaklaşık %100 oranında tüketim elde edilmiştir. Geleneksel yöntemde %100 oranında bir flötte tüketiminin gerçekleşmesi için ise 30 saatlik tabaklama süresine ihtiyaç olduğu ortaya konmuştur (Şekil 5.21). Literatürlere ve yapılan farklı çalışmalara bakıldığında geleneksel krom tabaklama yöntemleri ile flötte tüketiminin %50-70 arasında

değiştirdiği bildirilmektedir (Rao et al., 1997; Covington, 2009). Günümüzde her yıl dünyada 2000 km² deri üretilmektedir. Bu üretim için ise 7 milyon ton deri, 500,000 ton krom ve 500,000 ton tuz gerekmektedir. Yaklaşık 45 milyar dolarlık bir pazar söz konusudur. Bu rakamlara bakıldığında ortaya çıkan atık miktarları ve ekonomik kayıplar ciddi miktarlara ulaşmaktadır. Bu atıkların yarattığı çevre kirliliği ve arıtma maliyetleri ise düşünülmesi gereken ayrı unsurlar olup çeşitli problemleri de beraberinde getirmektedir (Renner et al., 2012).



Şekil 5.21. Geleneksel ve süperkritik CO₂ ortamındaki banyo tüketimleri

Renner et al. (2012), 20 L'lik yüksek basınç otoklavı ile pilot ölçekteki çalışmalarında ise mekanik etkinin de sisteme dahil olmasıyla birlikte proses süresini 20 MPa ve 30 MPa basınçta 2.5 saate, 10 MPa basınçta ise 3 saate düşürmüşlerdir. 3 MPa ve 5 MPa gibi nispeten daha düşük basınçlarda da 2.5 ve 3 saatte başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Pilot ölçekli (20 L) yüksek basınç tabaklama otoklavı Şekil 5.22'de görülmektedir.



Şekil 5.22. Pilot ölçekli (20 L) yüksek basınç tabaklama otoklavı

Elde edilen bu başarılı sonuçlardan sonra 1700 L proses kapasiteli sanayi ölçekli bir yüksek basınç tabaklama otoklavı geliştirilmiştir. Geliştirilen bu cihaz yatay şekilde tasarlanmış ve geleneksel dolap sistemlerinde olduğu gibi mekanik etkiye sahiptir. Deriler otoklav içerisinde geleneksel sistemlerde olduğu gibi dönmekte ve böylece mekanik etki sağlanmaktadır. Otoklav içerisine mekanik etkiyi artırmak açısından çeşitli raflar ve babalar yerleştirilmiştir. Şekil 5.23’de 1700 L’lik yüksek basınç tabaklama otoklavı görülmektedir.



Şekil 5.23. Sanayi ölçekli (1700 L) yüksek basınç tabaklama otoklavı

Yüksek basınç teknolojisi ile krom tabaklama prosesi subkritik ve süperkritik CO₂ akışkan ortamında su ve tuz kullanımı olmadan, pikle yapılmadan yüksek pH'da gerçekleştirilmektedir. Deri sanayi için krom tabaklama prosesine yönelik olarak geliştirilen bu teknoloji “Cleantan ECO₂” olarak adlandırılmakta ve şu anda Manfred Renner tarafından dünya deri piyasasına tanıtılmakta ve pazarlanmaktadır (Renner et al., 2013). Yüksek basınç uygulamasından dolayı deriler üzerinde veya liflerinde herhangi bir olumsuz etki oluşmamakta ve derilerin termal stabilitelerinde herhangi bir kayıp gözlenmemektedir. Süperkritik CO₂ akışkan ortamında gerçekleştirdiğimiz bitkisel tabaklama çalışmalarında da basınç uygulaması nedeniyle derilerin termal stabilitesi üzerinde herhangi bir kayıp tespit edilmemiş ve deri liflerinde herhangi olumsuz bir durum gözlenmemiştir. Bununla birlikte sistemde basınç 10 tonluk bir tanktan pompalanan CO₂ ile sağlanmış ve kullanılan CO₂ prosesler sonrasında tamamen geri kazanılıp sıcaklık ve basınç değişimleri ile sıvı halde tekrar depolanmıştır. Yani endüstriyel çaplı süperkritik akışkan uygulamalarında CO₂ tamamen geri kazanıldığından dolayı akışkan kaynağı için sürekli olarak bir maliyet ödenmemektedir. Ayrıca çalışmalarımızda kullanılan CO₂ endüstriyel atıklardan elde edilerek 10 tonluk bir tankta depolanmış ve bu anlamda endüstriyel bir atığın başka bir sanayi dalında yeni bir teknoloji kullanılarak değerlendirilmesi de sağlanmıştır.

Yüksek basınç teknolojisi proseslerde kütle transferini artırmakta, reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamakta, proses sürelerini kısaltmakta, tüketimi artırarak kimyasal tasarrufu sağlamakta ve atık yükünü azaltmaktadır. Çalışmalarımızda da yüksek basınç teknolojisi kullanılarak farklı sürelerde gerçekleştirilen tüm tabaklama uygulamalarında iyi değerlerde banyo tüketimi elde edilmiştir. Dikkat edilmesi gereken nokta, elde edilen bu başarılı sonuçlar ve sistemin penetrasyon gücü yalnızca bir karıştırıcı altında süperkritik CO₂ ortamında basıncın etkisiyle birlikte gerçekleşmiştir. 2 saatlik bir basınç uygulaması bile %75'lere varan bir banyo tüketimi sağlamıştır. Kaldı ki 2 saatlik tabaklama süresinin yalnızca 1 saat 10 dakikası basınç altında, 50 dakikası ise basınç azaltma şeklinde gerçekleşmiştir. Geleneksel tabaklama sistemlerinde olduğu gibi penetrasyonu hızlandıran dolap hareketinin sağladığı bir mekanik etki de bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçların büyük ölçekte uygun mekanik etki ile

birlikte daha da ileriye taşınacağı öngörülmektedir. Aynı şekilde Renner et al. büyük ölçekte krom tabaklama üzerine yaptıkları yüksek basınç çalışmalarında çok daha etkili sonuçlara ulaşmışlardır. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmalar yüksek basınç teknolojisi ile bitkisel tabaklama üzerine yenilikçi ve temel çalışmalar olup, bu aşamadan sonra daha ayrıntılı bir şekilde proses parametrelerinin incelenmesi ve ölçek büyütme çalışmaları yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Pilot ölçekli ve sanayi ölçekli uygulamalar ile, aynı zamanda farklı proses uygulamaları ve yardımcı kimyasallar ile elde edilen sonuçlar daha da ileri seviyeye taşınabilir. Bu nedenle çalışmamızda elde edilen sonuçların umut vaat edici ve sanayi boyutunda geliştirilebilir sonuçlar olduğunu düşünmekteyiz.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deri sanayinde tabaklama işlemi %90 oranında krom tuzları ile yapılmaktadır. Bu nedenle bilimsel çalışmalar da krom üzerine yoğunlaşmıştır. Deri sanayinde bitkisel tanenler ve bitkisel tabaklama üzerine yapılan bilimsel araştırma sayısı kroma kıyasla oldukça azdır. Ancak son yıllarda oluşan çevre bilinci ve müşteri talepleri doğrultusunda ekolojik deri ürünlerine verilen önemin artması ile bitkisel ürünlerin ekstraksiyonu, üretim parametrelerinin optimizasyonu ve deri işleminde kullanımlarına yönelik çalışmaların giderek arttığı görülmektedir. Özellikle deri işleminin en önemli aşaması olan tabaklama işleminde tabaklayıcı özelliği olan bitkisel tanenlerin kullanımına yönelik çalışmaların, farklı sistemlerin ve yeni proses tasarımlarının geliştirilmesi; üzerinde durulması gereken önemli konulardır.

Çalışmalarımızın geleneksel solvent ekstraksiyonu aşamasında, Box-behnken tasarımı (BBD) ile ekstraksiyon verimi ve tanen içeriği açısından valeks taneninin en avantajlı üretim parametreleri ortaya konmuştur. BBD ile oluşturulan deneme deseni doğrultusunda ekstraksiyonu gerçekleştirilen her parametre tanen içeriği üzerinde önemli farklılıklar göstermemiştir. Ancak deneme desenindeki parametreler ekstraksiyon verimi üzerine ciddi derecede etki etmiştir. Tanen içeriğinin büyük farklar göstermemesine karşılık ekstraksiyon verimindeki ciddi farklılıklar toplam tanen miktarında önemli değişimleri beraberinde getirmiştir. Optimizasyon sonucu en iyi tanen kalitesinin yakalandığı parametreler (S/F=100 ml/g, süre: 6 saat, solvent karışım oranı: %62 metanol-%38 su) valeks taneninin tabaklayıcı özelliklerinin de iyileşmesini sağlamıştır. Optimum parametrelerde üretimi yapılan valeks taneni ile işlenen deriler; ticari bir valeks ekstraktı ile işlenen derilere kıyasla daha yüksek büzülme sıcaklığı göstermiştir. Ayrıca BBD ile optimizasyonu yapılan parametrelerde üretilen valeks taneninin doldurucu özelliği ticari valeks ekstraktına göre daha üstün bulunmuştur.

Süperkritik karbondioksit (ScCO_2) ve basınçlı sıvı ekstraksiyon (BSE) uygulamaları uzun yıllardır üzerine çalışılan konulardır. Sağladığı pek çok avantaj nedeniyle geleneksel sıvı ekstraksiyonlarına önemli bir alternatif olarak değerlendirilmekte ve tüm dünyada bu konular ile ilgili önemli ve yenilikçi

alışmalar yapılmaktadır. Tanen retimi üzerine de özellikle tıbbi özelliklerinin araştırılması amacı ile bu teknoloji kullanılarak bazı çalışmalar yapılmış ve birçok alanda uygulanmıştır. Ancak bu tez çalışması ile scCO₂ ve BSE teknolojisini ilk defa deri sanayine yönelik bir tabaklayıcı maddenin üretimi ve deri işlentiğinde kullanım potansiyeli açısından değerlendirilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon ile optimum koşullar olarak belirlenen parametreler ile 6 saatte elde edilen tanen veriminin daha fazlası, 3 saatte yüksek basınç teknolojisini kullanılarak daha düşük maliyetler (düşük sıcaklık, daha az solvent kullanımı, kısa proses süresi) ile elde edilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon ile 90 C’de 6 saatlik üretim sonunda %_{wt}33.41 oranında tanen verimi elde edilirken, yüksek basınç teknolojisini ile 80 C’de 3 saatte %_{wt}34.73 tanen verimi elde edilmiştir. 3 saat sürenin tamamını basınç altında olmayıp 2 saat 10 dakikası basınç uygulaması ile, 50 dakikası ise basınç azaltma şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Dünyada deri işlentiini için yaklaşık 400,000 ton bitkisel tanen kullanılmaktadır. Geleneksel bitkisel tabaklama sistemlerinin en önemli dezavantajları ise düşük banyo tüketimi ve uzun proses sresidir. Prosesler sonrasında yaklaşık 1,500,000 m³ atık flötte ile birlikte 80,000 ton bitkisel tanen atık olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenlerle geliştirilecek yeni proses tasarımları ile banyo tüketimlerini artırmak ve proses süresini kısaltmak bitkisel tabaklama için en önemli unsurların başında gelmektedir. Tez alışmalarımızın son aşamasında ise, yüksek basınç teknolojisini ile bitkisel tabaklama üzerine temel ve bu alandaki ilk araştırmalar yapılmış ve umut vaat eden sonuçlar alınmıştır. Bitkisel tabaklama için oldukça kısa bir sre olan 2 saatlik tabaklama uygulamaları da dâhil olmak üzere; süperkritik ortamda deri poröz yapısının iyi bir şekilde açılarak tanen penetrasyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiği, bunun neticesinde iyi derecelerde banyo tüketimi elde edildiği ve yüksek tanen tüketimi ile birlikte derilerin termal stabilitelerinin de tabaklama için yeterli seviyelere ulaştığı tespit edilmiştir. 2 saatten 8 saate kadar gerçekleştirilen tüm yüksek basınç tabaklama çalışmalarımızda 70 C’nin üzerinde büzülme sıcaklığı elde edilmiştir. Kısa sürelerde yüksek tüketimli sonuçların elde edilmesi hem uzun proses sürelerinin kısaltılması hem de deri sanayi için oldukça hassas bir konu olan atık yükünün azaltılması açısından oldukça önem arz etmektedir. Yine sağlanan yüksek tanen tüketimi, deri üretim proseslerinde daha az tabaklayıcı madde

kullanımını da beraberinde getirerek işletmelere ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır. 100 bar basınçta süperkritik CO₂ ortamında 2 saatlik tabaklama sonunda elde edilen 40.0 ± 1.15 , 8 saatlik tabaklama sonunda ise elde edilen 54.97 ± 0.62 'lik bir doldurucu etki de sistemin başarısını ayrıca göstermektedir. Prosesin doldurucu etkisinin başarısı dijital mikroskop altında elde edilen görüntüler ile de desteklenmiştir. Ayrıca süperkritik ortamda tabaklanmış derilerin SEM analizleri ile deri lifleri incelenerek yüksek basınç ortamının lifler üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı da görüntülerle ortaya konmuştur. Bir diğer önemli nokta; yapılan bu çalışmaların temel ve bu alandaki ilk araştırmalar olup alınan tüm bu başarılı sonuçların laboratuvar ölçekli sistem ile bir karıştırıcı altında elde edildiği düşünüldüğünde, pilot ölçek ve sanayi ölçekli yapılacak çalışmalar ile deri işlentisi için gerekli olan mekanik etkinin de dâhil olduğu sistemlerde sonuçların çok daha ileri taşınacağı beklenmektedir. Nitekim bu alanda krom tabaklama üzerine yapılan çalışmalarda bu şekilde bir gelişim gözlenmiştir.

Şüphesiz ki yapılan bilimsel çalışmaların sanayi boyutuna aktarılması uzun yıllar almaktadır. Özellikle ölçek büyütme çalışmaları ile elde edilen bulguların sanayi boyutunda da değerlendirilmesi ve sistemin avantaj ve dezavantajlarının enine boyuna ortaya konması gerekmektedir. Tabi ki ölçek büyütme çalışmaları için laboratuvar ölçekli cihazların yanında sanayi çapında yapılacak denemeler için gerekli alt yapı ve ekipmanlara da sahip olmak oldukça önem arz etmektedir. Bu imkânlara sahip olmak ve bu çapta araştırmaların yapılabilmesi ise hayli yüksek maliyetler gerektirmektedir. Yüksek basınç çalışmalarını bir ekip olarak yürüttüğümüz ve kendileri ile işbirliği yaptığımız Almanya Fraunhofer Enstitüsü bu alana büyük yatırımlar yapmış, laboratuvar ölçekli cihazlardan sanayi ölçekli cihazlara kadar her türlü imkân ve olanaklara sahip dünyaya adını duyurmuş bir araştırma enstitüsüdür. Bu alanda sanayi ölçekli çalışmaları da yapan, çeşitli patentler almış ve bu teknolojiyi şu anda dünya deri piyasasına satan tek kurumdur. Bu nedenlerle gerçekleştirdiğimiz çalışmaların ilerleyen zamanlarda daha kapsamlı bir şekilde yürütülüp sanayi boyutunda da değerlendirilebileceğini, aynı zamanda bu teknoloji ile CO₂ akışkan ortamında tamamen susuz prosesler üzerine de çeşitli araştırmaların yapılabileceğini ve önümüzdeki yıllarda bu teknolojinin deri sanayinde daha fazla ve önemli bir yer alacağını düşünmekteyiz.

Tüm bunların yanı sıra bu teknoloji ile gelecek yıllarda gerek çeşitli materyallerin üretimleri gerekse diğer üretim proseslerinin denenip deri sanayi açısından bu alandaki yenilikçi çalışmalara devam edilmesi ve Fraunhofer Enstitüsü ile çeşitli işbirlikleri ve projeler üzerinde çalışılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Achmadi, S.S. and Choong, E.T.**, 1992, Utilization of Tannins in Indonesia, Plenum Press, New York.
- Adams, D.J., Dyson, P.J. and Tavener, S.T.**, 2004, Chemistry in Alternative Reaction Media, Wiley Publishing, 131-146.
- Adrian, T., Wendland, M., Hasse, H. and Maurer, G.**, 1998, High pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: Review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12(3): 185-221.
- Adschiri, T., Yukiya Hakuta, Y. and Arai, K.**, 2000, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 4901-4907.
- Afsar, A. and Sekeroglu, O.**, 2008, An investigation about the effect of oxazolidine on modified valonia extract tanning, *African Journal of Biotechnology*, 7(20): 3737-3742.
- Aguilar, C.N., Rodríguez, R., Gutiérrez-Sánchez, G., Augur, C., Favela-Torres, E., Prado-Barragan, L.A., Ramírez-Coronel, A., Contreras-Esquivel, J.C.**, 2007, Microbial tannases: Advances and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76: 47-59.
- Ahlström, L.H., Björklund, E. and Mathiasson, L.**, 2005, Optimization of an analytical procedure for the determination of banned azo dyes in leather, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(5): 1320-1327.
- Ahmed, N.S.E. and El-Shishtawy, R.M.**, 2010, The use of new technologies in coloration of textile fabrics, *Journal of Materials Science*, 45(5): 1143-1153.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ali, A.A.**, 1991, Phytochemical Study of *Limonium axillare* (Forssk.) Ktze, Bull. Fac. Pharm. (Cairo Üniv.), 29(3): 59-62.
- Armağan, M.**, 1988, Palamutun Değerlendirilmesi, Valeks Üretimi ve Kullanım Yerleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Aslan, A.**, 2013, Improving the dyeing properties of vegetable tanned leathers using chitosan formate, *Ekoloji*, 22(86): 26-35.
- Aydın, K.** 1986, Palamutlardan Tanen Ekstraksiyonunun Yeni Bir Yöntemle İncelenmesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Babu, N.K.C., Venba, R., Jothi, G. and Ramanaiah, B.**, 2005, Elimination of hexavalent chromium in leather using reducing agents, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 100(9): 354-359.
- Banchero, M.**, 2013, Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – A review, *Coloration Technology*, 129(1): 2-17.
- BASF**, 1996, Pocket Book for the Leather Technologists, ed. by BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen, Germany, pp. 87.
- Bate-Smith, E.C. and Swain, T.**, 1962, In Comparative Biochemistry, Vol: 3, Academic Press, New York, 764p.
- Baucher, M., Monties, B., Van Montagu, M. and Boerjan, W.**, 1998, Biosynthesis and genetic engineering of lignin, *Critical Reviews Plant Sciences*, 17: 125-197.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bayramoglu, E.E., Onem, E., Yorgancioglu, A. and Yilmaz, B.,** 2011, Investigation on the effects of various waste extracts on free formaldehyde in leather, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 21(4): 410-414.
- Bayramoglu, E.E., Onem, E. and Yorgancioglu, A.,** 2012, Reduction of hexavalent chromium formation in leather with various natural products (*Coridothymus capitatus*, *Olea europaea*, *Corylus avellana* and *Juglans regia*), *Ekoloji*, 21(84): 114-120.
- Bayramoglu, E.E., Yorgancioglu, A. and Onem, E.,** 2013, Analysis of release of free formaldehyde originated from THP salt tannages in leather by high performance liquid chromatography: *Origanum onites* essential oil as free formaldehyde scavenger, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108(11): 411-419.
- Beasley, T.H., Ziegler, H.W. and Bell, A.D.,** 1977, Determination and characterization of gallotannin by high performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 49: 238-243.
- Beckman, C.H.,** 2000, Phenolic-storing cells: keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants?, *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 57 :101-110.
- Bengoechea, M.L., Sancho, A.I., Bartolomé, B., Estrella, C.I., Gómez-Cordovés, C. and Hernández, T.,** 1997, Phenolic composition of industrially manufactured Purées and concentrates from peach and apple fruits, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45: 4071-4075.
- Benthin, B., Danz, H. and Hamburger, M.,** 1999, Pressurized liquid extraction of medical plants, *Journal of Chromatography A*, 837(1-2): 211-219.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Berkel, A., Saatçioğlu, F., Acatay, G. ve Huş, S.,** 1964, Türkiye’de mazı meşesi (*Quercuss infectoria*)’nden elde edilen mazı üzerine araştırmalar, Kutulmuş Matbaası, 53-54, İstanbul.
- Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O. and Tesha, J.V.,** 2003, Characterisation of tannin resin blends for particle board applications, *Cement & Concrete Composites*, 25: 593-598.
- Bozkurt, Y. ve Göker, Y.,** 1981, Orman Ürünlerinden Faydalanma, Ders Kitabı, Orman Fakültesi Yayın No: 379, Taş Matbaası, İstanbul.
- Brenna, O., Buratti, S., Cosio, S. and Mannino, S.,** 1998, A new HPLC method for the determination of polyphenols in wines based on the use of less aggressive eluents and a coupled revelation system, *Electroanalysis*, 10: 1204–1207.
- Brett, C.T., Wende, G., Smith, A.C. and Waldron, K.W.,** 1999, Biosynthesis of cell-wall ferulate and diferulates, *Journal of the Science of Food Agriculture*, 79: 421-424.
- Britta, Z., Thorsten, R. and Martin, J.,** 2002, Analysis of commercial vegetable tanning agents by reverse-phase liquid chromatography–electrospray ionization tan-dem mass spectrometry and its application to wastewater, *J. Chromatogr. A*, 970(1/2): 191–200.
- Bruce, R.J. and West, C.A.,** 1989, Elicitation of lignin biosynthesis and isoperoxidase activity by pectic fragments in suspension cultures of castor bean, *Plant Physiology*, 91: 889-897.
- Brunner, G.,** 1994, Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes, Steinkopff Darmstadt, 186-195.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bunzel, M., Ralph, J., Marita, J., and Steinhart, H.,** 2000, Identification of 4-O-5'-coupled diferulic acid from insoluble cereal fiber, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 3166-3169.
- Büyükikiz, C.,** 2007, Süperkritik karbondioksit ile zeytinyağı eldesi ve biyofenolik ile trigliserid bileşimleri açısından konvansiyonel teknolojilerle elde edilen zeytinyağlar ile kıyaslanması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 105s.
- Chen, C., Lee, Y., Chang, C.J., Lee, M. and Wei, I.,** 2007, Hot-pressurized fluid extraction of flavonoids and phenolic acids from Brazilian propolis and their cytotoxic assay in vitro, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38(3-4): 191-196.
- Cheng, H.M., Chen, M., Liao, L.L. and Li, Z.Q.,** 2011, Chrome tanning in supercritical carbon dioxide, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 95(1): 11-15.
- Colak, S.M.,** 2006, The biocidal activity of vegetable tannins used in the soaking float, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90(5): 193-196.
- Colak, S.M. and Dandar, U.,** 2010, The effect of tannic acid usage on the formation of Cr(VI) in leather, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(8): 1511-1516.
- Çolak, N. ve Tülek, Y.,** 2003, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, *Gıda*, 28(3): 313-320.
- Covington, A.D., Hancock, R.A. and Ioannidis, I.A.,** 1989. Mechanistic studies of mineral tanning. 1. Solid-state Al-27 NMR-studies and the thermodynamics of shrinking, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 73: 1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Covington, A.D.**, 1997, Modern tannin chemistry, Chemical Society Reviews, 26: 111-126.
- Covington, A.D.**, 2009, Tanning Chemistry, The Science of Leather, The University of Northampton, Northampton, UK.
- Çandar, V., Eryaşa, Y. and Reetz, I.**, 2008, Cr(VI) formation and prevention in leather processing-Proposals for more convenient leather production, *Journal of Leather Science*, 4: 2-9.
- Çırakoğlu, S.**, 2008, Zn^{+2} 'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 106s.
- Claudio, C., Fausto, G. and Vincenzo, P.**, 2011, Equilibrium and extraction kinetics of tannins from chestnut tree wood in water solutions, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 6(4): 606-612.
- Dağbağlı, S.**, 2001, Meşe Palamutundan Elde Edilen Tanenin Şarapta Durultma Maddesi Olarak Kullanılması, Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- Dai, J. and Mumper, R.J.**, 2010, Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties, *Molecules*, 17: 7313-7352.
- Del Valle, J.M., Rogalinski, T., Zetzl, C. and Brunner, G.**, 2005, Extraction of boldo (*Peumus boldus* M.) leaves with supercritical CO₂ and hot pressurized water, *Food Research International*, 38(2): 203-213.
- Demetçi, E.Y.**, 1982, Ağaç Kabuklarından Yararlanma Olanakları, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, 28(55): 37-56.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Deroover, G. and Point, N.**, 2013, Non-aqueous pigment dispersions containing specific dispersion synergists, Patent: EP1790696 B1.
- Dincer, S., Acarli B.N., Uzun, N. and Deniz, S.**, 2007, A second option in special separation operations: Supercritical fluid processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 25(2): 106-122.
- Dutournié, P. and Mercadier, J.**, 2004, Supercritical waste hydrothermal treatment modelisation of non-stationary phenomena in a reactor, *J. Supercritical Fluids*, 32: 153-160.
- Efremova, G.D. and Shvarts, A.V.**, 1966, The critical point for liquid-liquid-gas three-phase equilibrium in the system methanol-water-carbon dioxide, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 40(4): 486-489.
- Efremova, G.D. and Shvarts, A.V.**, 1969, Higher-order critical phenomena in ternary systems, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 43(7): 968-971.
- Eraso, F. and Hartley, R.D.**, 1990, Monomeric and dimeric phenolic constituents of plant cell walls: possible factors influencing wall biodegradability, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 51: 163–170.
- Erkonak, H.**, 2007, Süperkritik su ortamında zeytin karasuyunun arıtımı, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ezaki, N.**, 1985, Pharmacological studies on *Linderae Umbellatae*, IV. Effect of Condensed Tannin Related Compounds on Peptic Activity and Stress. Induced Gastric Lesions in mice, *Planta Medica*, 1: 34-38.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Fathima, N.N., Rao, J.R. and Nair, B.U.**, 2001, Chromium(VI) formation: Thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 96(11): 444-450.
- Fauvel, E., Jousset-Dubien, C., Guichardon, P., Charbit, G., Charbit, F. and Sarrade, S.**, 2004, A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water flow across the inner porous tube, *J. Supercritical Fluids*, 28: 47-56.
- Fennema, O.R.**, 1996, Food Chemistry, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Fernández de Simón, B., Pérez-Ilzarbe, J., Hernández, T., Gómez- Cordovés, C. and Estrella, I.**, 1992, Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit juices, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40: 1531-1535.
- Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S. and dos Santos, W.N.L.**, 2007, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta*, 597(2): 179-186.
- Fidan, İ. ve Yavaş, İ.**, 1986, Şarap Üretiminde Modern Yöntemler, Bağcılık ve Şarapçılık Sempozyumu, 8-10 Temmuz, 1986, Lefkoşe-Kıbrıs.
- Font, J., Cuadros, R.M., Reyes, M.R., Costa-Lopez, J. and Marsal, A.**, 1999, Influence of various factors on chromium(VI) formation by photo-ageing, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 83(6): 300-306.
- Freudenberg, K.**, 1920, Die Chemie der Naturalischen Gerbstoffe, Vol: 2, Springers Verlag, Berlin, 22p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Fry, S.C.**, 1983, Feruloylated pectins from the primary cell wall their structure and possible functions, *Planta*, 157: 111-123.
- Genç, A.**, 1990, Batı Anadolu Bölgesinde Palamut Meşesi Ağaçlandırma Tekniği, Teknik Bülten, No: 212, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara, 32s.
- Geraldes, V., Minhalma, M., de Pinho, M.N., Anil, A., Ozgunay, H., Bitlisli, B.O. and Sari, O.**, 2009, Nanofiltration of cork wastewaters and their possible use in leather industry as tanning agents, *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(3): 353-357.
- Gibbs, R.**, 1981, *Leather*, 6-19; 23-29p.
- Grabber, J.H., Ralph, J. and Hatfield, R.D.**, 2000, Cross-linking of maize walls by ferulate dimerization and incorporation into lignin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 6106-6113.
- Gross, G.**, 1992, *Plant Polyphenols*, Plenum Press, New York, 43-44p.
- Guerrero, M.S., Torres, J.S. and Nuniez, M.J.**, 2008, Extraction of polyphenols from whitedistilled grape pomace: optimization and modelling, *Bioresour. Technol.*, 99(5): 1311-1318.
- Gustavsson, H.**, 1956, *The Chemistry of Tanning Processes*; Academic Press: New York.
- Gutteridge, R.C. and Shelton, H.M.**, 1998, *Forage Tree Legumes in Tropical Agriculture*, Department of Agriculture The University of Queensland, Tropical Grassland Society of Australia Inc.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Guzonas, D.A. and Cook, W.G.**, 2012, Cycle chemistry and its effect on materials in a supercritical water-cooled reactor: A synthesis of current understanding, *Corrosion Science*, 65: 48-66.
- Gümüş, D.**, 2009, Bir tekstil fabrikası atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 73s.
- Güvenç, A.**, 1997, Etanolün fermentasyon çözeltisinden süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Hagerman, A.E., Rice, M.E. ve Ritchard, N.T.**, 1998, Mechanisms of protein precipitation for two tannins, pentagalloyl glucose and epicatechin₁₆ (4→8) catechin (Procyanidin), *Journal Agric. Food Chem.*, 46: 2590-2595.
- Hagerman, A.E.**, 2002, Tannin Handbook, Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University.
- Harborne, J.B.**, 1982, Introduction to Ecological Biochemistry, Academic Press, New York.
- Harborne, J.B. and Turner, B.L.**, 1984, Plant Chemosystematics, Academic Press, London, UK.
- Harvey, I.**, 2001, Analysis of hydrolysable tannins, *Animal Feed Science and Tech.*, 91: 3-20.
- Haslam, E., Howarth, R.D., Mills, S.D., Rogers, H.J., Armitage, R. and Searle, T.**, 1961, Gallotannins Part II. Some esters and depsides of gallic acid, *J. Chem. Soc.*, 1836-1842.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Haslam, E.**, 1989, Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited, Cambridge University Press, U.K.
- Haslam, E.**, 1996, Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: Possible modes of action, *Journal Nat. Prod.*, 59: 205-215.
- He, X.G.**, 2000, On-line identification of phytochemical constituents in botanical extracts by combined high-performance liquid chromatographic-diode array detection-mass spectrometric techniques, *Journal of Chromatography A*, 880(1-2): 203-232.
- Henrikson, J.T.**, 2004, Water Density Effects on Supercritical Water Oxidation, Degree of Doctor of Philosophy, Chemical Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor.
- Hernandez-Dumeng., R.N.**, 1999, Supercritical Water Oxidation of Industrial Waste Water, Master of Science, Chemical Engineering University of Puerto Rico Mayaguez Campus.
- Hervás, G., Pérez, V., Giráldez, F.J., Mantecón, A.R., Almar, M.M. and Frutos, P.**, 2003, Intoxication of sheep with quebracho tannin extract, *Journal of Comparative Pathology*, 129: 44-54.
- Horvath, P.J.**, 1981, The Nutritional and Ecological Significance of Tannins and Related Polyphenols, M.Sc. Thesis, Cornell University.
- Huang, W., Niu, H., Li, Z., Lin, W., Gong, G. and Wang, W.**, 2007, Effect of ellagitannin acyl hydrolase, xylanase and cellulase on ellagic acid production from cups extract of valonia acorns, *Process Biochemistry*, 42(9): 1291-1295.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Huang, W., Niu, H., Li, Z., Li, L. and Wang, W.,** 2008a, Ellagic acid from acorn fringe by enzymatic hydrolysis and combined effects of operational variables and enzymes on yield of the production, *Bioresour. Technol.*, 99(6): 1518–1525.
- Huang, W., Niu, H., Li, Z., He, Y., Gong, W. and Gong, G.,** 2008b, Optimization of ellagic acid production from ellagitannins by co-culture and correlation between its yield and activities of relevant enzymes, *Bioresource Technology*, 99(4): 769-775.
- Huang, G., Xing, Y. and Dai, J.,** 2011, Dyeing of PET yarn in supercritical CO₂: Pilot plant experiments, *CDCIEM*, 1097-1100.
- Huang, Y., Zheng, L., Du, B., Zhao, Y. and Song, R.,** 2012, The dyeing research of wool fibers based on reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide, *Advanced Materials Research*, 531: 227-230.
- Huang, Y., Du, B., Ye, F., Zhao, Y., Song, R. and Zheng, L.,** 2013, Mixed reactive dispers dyes on wool yarn dyeing in supercritical CO₂, *Advanced Materials Research*, 627: 217-220.
- Ibrahim, R. and Barron, D.,** 1989, Methods in Plant Biochemistry, Vol:1, Academic Press, London, UK, 75-111p.
- Ishii, T.,** 1997, Structure and functions of feruloylated polysaccharides, *Plant Science*, 127: 111-127.
- Ishimaru, K., Nonaka, G.I. and Nishioka, I.,** 1987, Tannins and related compounds. LV. isolation and characterization of acutissimins A and B, novel tannins from quercus and castanea species, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 35: 602-610.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- ISO 2589**, 2002, Leather – Physical and mechanical tests – Determination of thickness.
- IUP 16**, 2002, Leather – Physical and mechanical tests – Determination of shrinkage temperature up to 100 degrees °C.
- İçen, H.**, 2008, Süperkritik karbon dioksit ekstraksiyon metodu ile atık çay lifleri ve saplarından kafein eldesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, 109s.
- Johansen, J.D., Strandesen, M. and Poulsen, P.B.**, 2011, Survey and health assessment (sensitisation only) of chromium in leather shoes, *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*, 112, 41p.
- Jaime, L., Rodríguez-Meizoso, I., Cifuentes, A., Santoyo, S., Suarez, S., Ibáñez, E. and Señorans, F.J.**, 2010, Pressurized liquids as an alternative process to antioxidant carotenoids' extraction from *Haematococcus pluvialis* microalgae, *Food Science and Technology*, 43(1): 105-112.
- Jones, C.**, 2000, The manufacture of vegetable tanned light leathers part 1, *World Leather*, April, 80-83p.
- Kamisaka, S., Takeda, S., Takahashi, K. and Shibata, K.**, 1990, Diferulic and ferulic acid in the cell wall of *Avena coleoptiles*-Their relationships to mechanical properties of the cell wall, *Physiologia Plantarum*, 78: 1-7.
- Kaner, B.**, 2004, Türkiye’de üretilen valeks ekstraktlarının özelliklerinin araştırılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 226s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kanth, S.V., Madhan, B., Philo, M.J., Mithuna, S., Rao, J.R. and Nair, B.U.,** 2007, Tanning with natural polymeric materials - Part I: Ecofriendly tanning using dialdehyde sodium alginate, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 91(6): 252-259.
- Kanth, S.V., Venba, R., Madhan, B., Chandrababu, N.K. and Sadulla, S.,** 2009, Cleaner tanning practices for tannery pollution abatement: Role of enzymes in eco-friendly vegetable tanning, *Journal of Cleaner Production*, 17(5): 507-515.
- Karamanlı, Ö.,** 2003, Oksazolidinin modifiye valeks uygulamaları üzerine etkisinin araştırılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 69s.
- Kedlaya, K. J.,** 1971, Chemistry and Technology of Vegetable Tannins, *Leather Science*, 18: 75-87.
- Kılıçarıslan, Ç.,** 2011, Ultrasound yöntemi ile meşe palamudundan tanen ekstraksiyonu ve ekstraktın tabaklayıcı özelliklerine etkisinin araştırılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 101s.
- Kilicarıslan, C. and Ozgunay, H.,** 2012, Ultrasound extraction of valonea tannin and its effect on extraction yield, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 107(11): 394-403.
- Kilicarıslan, C. and Ozgunay, H.,** 2013, Ultrasound extraction of valonea tannin Part II: Effects of tannin structure and tanning ability, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108(2): 63-71.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kim, S.**, 2003, Adhesion Properties and Curing Behaviors of Pine and Wattle Tannin-based Adhesives, Thesis for The Degree of Master of Science, Seoul National University, Department of Forest Product Graduate School.
- Kipnis, A.B., Levenko, P.I., Strakhov, I.P. and Shifrin, I.G.**, 1972, Minimization of degradation of leather and hide materials by radiation sterilization, *Atomic Energy*, 33(5): 1085-1087.
- Klaasse, M.J.**, 1990, CO₂ deliming, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 85(11): 431-441.
- Korkmaz, H.**, 2011, Kabak çekirdeği yağ asitlerinin süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 112s.
- Kreibich, R.E.**, 1989, Tannin-based Wood Adhesives, Chemistry and Significance of Condensed Tannins, 475-478, Plenum Press, New York.
- Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P.K. and Mandal, A.B.**, 2012, Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids, *Journal of Hazardous Materials*, 215-216: 173-182.
- Lee, S.T., Reighard, T.S. and Olesik, S.V.**, 1996, Phase diagram studies of methanol-H₂O-CO₂ and acetonitrile-H₂O-CO₂ mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 122(1-2): 223-241.
- Leonard, A. and Lauwerys, R.R.**, 1980, Carcinogenicity and Mutagenicity of Chromium, *Mutation Research*, 76(3): 227-239.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Lewis, N. and Yamamoto, E.,** 1990, Lignin: occurrence, biogenesis and degradation, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 41: 455-496.
- Li, Z., Duan, W.W. and Feng, Y.C.,** 2007, Study on the enzyme unhairing in carbon dioxide supercritical fluids, *Leather Science and Engineering*, 17(2): 45-51.
- Li, S., Du, B., Gao, S., Wei, J., Zhao, Y. and Zheng, L.,** 2012, Study on the supercritical CO₂ art of dyeing, *Advanced Materials Research*, 535-537: 1478-1481.
- Liu, Y.H., Calvert, G., Hare, C., Ghadiri, M. and Matsusaka, S.,** 2012, Size measurement of dry ice particles produced from liquid carbon dioxide, *Journal of Aerosol Science*, 48: 1-9.
- Liu, J., Miao, H. and Li, S.,** 2012, Non-aqueous dyeing of reactive dyes in D5, *Advanced Materials Research*, 441: 138-144.
- Long, J.J., Xu, H.M., Cui, C.L., Wei, X.C., Chen, F. and Cheng, A.K.,** 2014, A novel plant for fabric rope dyeing in supercritical carbon dioxide and its cleaner production, *Journal of Cleaner Production*, 65: 574-582.
- Mané, C., Sommerer, N., Yalcin, T., Cheynier, V., Cole, R.B. and Fulcrand, H.,** 2007, Assessment of the molecular weight distribution of tannin fractions through MALDI-TOF MS analysis of protein-tannin complexes, *Analytical Chemistry*, 79: 2239-2248.
- Manganiello, L., Marsal, A., Ríos, A. and Valcárcel, M.,** 2001, Determination of fat in leather by the use of supercritical fluid extraction combined with on-line piezoelectric detection, *The Analyst*, 126(6): 938-942.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Markom, M., Hasan, M., Wan Daud, W.R., Singh, H. and Jahim, J.M.,** 2007, Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods, *Separation and Purification Technology*, 52(3): 487-496.
- Markom, M., Hasan, M. and Wan Daud, W.R.,** 2010, Pressurized water extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn., *Separation Science and Technology*, 45(4): 548-553.
- Markom, M., Hasan, M., Wan Daud, W.R., Anuar, N., Hassan, O. and Singh, H.,** 2011, Chemical profiling and quantification of tannins in *Phyllanthus niruri* Linn. fractionated by SFE method, *Separation Science and Technology*, 46(1): 71-78.
- Marsal, A., Celma, P.J., Cot, J. and Cequier, M.,** 2000, Supercritical CO₂ extraction as a clean degreasing process in the leather industry, *The Journal of Supercritical Fluids*, 16(3): 217-223.
- Martin, J.S. and Martin, M.M.,** 1982, Tannin assays in ecological studies: Lack of correlation between phenolics, proanthocyanidins and protein-precipitating constituents in mature foliage of six oak species, *Oecologia (Berl)*, 54: 205-211.
- McHugh, M.A., Krukonis, V.J.,** 1994, Supercritical fluid extraction principles and practise, 2nd Ed., McGraw Hill, Butterworth-Heinemann Boston Mass, 5-18.
- Mead, R. and Pike, D.,** 1975, A review of response surface methodology from a biometric viewpoint, *Biometrics*, 31: 803-851.
- Methanex Corporation,** 2006, Technical Information & Safe Handling Guide for Methanol, Version 3.0, September 2006, 30p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Meyer, A. and Kleiböhmer, W.**, 1995, Determination of pentachlorophenol in leather using supercritical fluid extraction with in situ derivatization, *Journal of Chromatography A*, 718(1): 131-139.
- Modell, M.**, 1985, Detoxification and disposal of hazardous organic chemicals by processing in supercritical water, US Army Medical Research and Revelopment Command, Maryland, ABD.
- Mueller-Harvey, I., Reed, J.D. and Hartly, R.D.**, 1987, Characterisation of phenolic compounds, including flavonoids and tannins, of 10 ethiopian browse species by high performance liquid cromatography, *J. Sci. Food Agri.*, 39: 1-4.
- Mueller-Harvey, I.**, 2001, Analysis of hydrolysable tannins, *Animal Feed Science and Technology*, 91: 3-20.
- Mukhopadhyay, M.**, 2000, Natural extracts using supercritical carbon dioxide, Mumbai, India.
- Naczk, M., Oickle, D., Pink, D. and Shahidi, F.**, 1996, Protein precipitating capacity of crude canola tannins: Effect of pH, tannin, and protein concentrations, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(8): 2144-2148.
- Naczk, M. and Shahidi, F.**, 2004, Extraction and analysis of phenolics in food, *Journal of Chromatography A.*, 1054: 95-111.
- Negro, C., Tommasi, L., and Miceli, A.**, 2003, Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology*, 87: 41-44.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ng, A., Harvey, A.J., Parker, M.L., Smith, A.C. and Waldron, K.W.**, 1998, J. Sci. Food Agric. 76: 3365.
- Notka, F., Meier, G.R. and Wagner, R.**, 2003, Inhibition of wild-type human immunodeficiency virus and reverse transcriptase inhibitor-resistant variants by *Phyllanthus amarus*, *Antiviral Research*, 58(2): 175-186.
- Nuhoğlu, Y. ve Malkoç, E.**, 2007, Cr(VI) iyonunun gideriminde palamut meşesi atığının kullanımı, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir, 669-675.
- Odabaşoğlu, H.Y., Avinç, O.O. ve Yavaş, A.**, 2013, Susuz boyama, *Tekstil ve Mühendis*, 20(90): 63-79.
- Official Methods of Analysis**, 1996, SLC-113, Determination of moisture, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Official Methods of Analysis**, SLC-114, 1996, Determination of Total Solids, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Official Methods of Analysis**, SLC-115, 1996, Determination of Total Solubles, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Official Methods of Analysis**, SLC-116, 1996, Determination of Non-tannin Constituents, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Official Methods of Analysis**, SLC-117, 1996, Determination of Tannin Matter Absorbable by Hide Powder, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.**, 1989, New methods of analyzing of tannins, *Pure Appl. Chem.*, 61: 357-360.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.,** 1990, Oligomeric hydrolysable tannins, A new class of plant polyphenols. *Heterocycles*, 30: 1195-1218.
- Onem, E., Gulumser, G. and Ocak, B.,** 2011, Evaluation of natural dyeing of leather with Rubia tinctorum extract, *Ekoloji*, 20(80): 81-87.
- Onem, E., Gulumser, G., Akay, S. and Celiktaş, O.Y.,** 2014, Optimization of tannin isolation from acorn and application in leather processing, *Industrial Crops and Products*, 53: 16-22.
- Ong, L.K., Kurniawan, A., Suwandi, A.C., Lin, C.X., Zhao, X.S. and Ismadji, S.,** 2013, Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies, *The Journal of Supercritical Fluids*, 75: 11-20.
- Orlita, A.,** 2004, Microbial biodeterioration of leather and its control: A review, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 53(3): 157-163.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W. and Baroutian, S.,** 2009, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and waste water: A review, *Water Air Soil Pollut*, 200: 59-77.
- Ozacar, M. and Sengil, I.A.,** 2002, The use of tannins from Turkish acorns (Valonia) in water treatment as a coagulant and coagulant aid, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26: 255-263.
- Ozcan, T. and Baycu, G.,** 2005, Some elemental concentrations in the acorns of Turkish *Quercus* L. (Fagaceae) taxa, *Pak. J. Bot.*, 37(2): 361-371.
- Ozcan, T.,** 2006, Total protein and amino acid compositions in the acorns of Turkish *Quercus* L. taxa, *Genetic Resources and Crop Evolution*, 53(2): 419-429.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ozcan, T., 2007**, Characterization of Turkish *Quercus* L. taxa based on fatty acid compositions of the acorns, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84: 653-662.
- Ozgunay, H., Sari, O. and Tozan, M., 2007**, Molecular investigation of valonea tannin, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102(5): 154-157.
- Ozgunay, H., 2008**, Lightfastness properties of leathers tanned with various vegetable tannins, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103(10): 345-351.
- Ozgunay, H., Mutlu, M.M., Kılıçarışlan, C. and Yumurtas, A., 2009**, Dyeing properties of simple acid and metal-complex dyestuffs on the leathers tanned with various tanning materials, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19(4): 312-315.
- Qiang, H., Danhong, S. and Xin, L., 2007**, Evaluation of environmental impact of typical leather chemicals. Part III: Biodegradability of vegetable tannin extracts under activated sludge, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 92(3): 103-106.
- Özacar, M., 1998**, Meşe palamutundan (Valonia) elde edilen tanin'in su arıtımında doğal polielektrolit olarak kullanılması üzerine bir araştırma, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Özbek, H. ve Keskin, S., 2007**, Standart sapma mı yoksa standart hata mı?, *Van Tıp Dergisi*, 14(2): 64-67.
- Özdemir, H., 2010**, Endüstride önemli ibrelı ağaç kabuklarından tanen üretimi ve üretilen tanenlerin lif helvada tutkal olarak değerlendirilmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, 154s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Özgünay, H.**, 2005, Farklı modifikasyon işlemlerinin valeks yapısında meydana getirdiği değişimlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmesi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, İzmir.
- Pansera, M.R., Iob, G.A., Atti-Santos, A.C., Rossato, M., Atti-Serafini, L. and Cassel, E.**, 2004, Extraction of tannin by *Acacia mearnsii* with supercritical fluids, *Braz. Arch. Biol.Technol.*, 47(6): 995-998.
- Pérez-Llzarbe, F.J., Martinez, V., Hernández, T. and Estrella, I.**, 1991, Liquid chromatographic determination of apple pulp procyanidins, *J. Liq. Chromatogr.*, 15: 637-648.
- Piñeiro, Z., Palma, M. and Barroso, C.G.**, 2004, Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids, *Journal of Chromatography A*, 1026(1-2): 19-23.
- Pizzi, A.**, 1983, Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc, ISBN: 0-8247-1579-9, New York.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. and O'Connell, J.P.**, 2007, The properties of gases and liquids, Mc Graw-Hill Higher Education.
- Porter, L.J.**, 1989, Methods in Plant Biochemistry: Plant Phenolics, Vol:1, Chapter 11, Academic Press, London, 389-419p.
- Pronyk, C. and Mazza, G.**, 2009, Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts, *Journal of Food Engineering*, 95(2): 215-226.
- Puntener, A.**, 1996, The influence of fat liquors on the light fastness of dyed leather, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 91(5): 126-135.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Purushotham, H., Chandrababu, N.K., Khanna, J.K. and Raghavan, K.V.,** 1993, Carbon-dioxide deliming – An environmentally friendly option for Indian tanneries, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 77(6): 183-195.
- Ralph, J., Grabber, J.H. and Hatfield, R.D.,** 1995, Lignin-ferulate crosslinks in grasses: active incorporation of ferulate polysaccharide esters into ryegrass lignins, *Carbohydr. Res.*, 275: 167-178.
- Ramakrishnan, K., Selvi, S.R. and Shubha, R.,** 2006, Tannin and Its Analytical Techniques, *Indian Chemical Engr.*, Section A, April-June, 48:88-93.
- Rangsriwong, P., Rangkadilok, N., Satayavivad, J., Goto, M. and Shotipruk, A.,** 2009, Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from *Terminalia chebula* Retz. fruits, *Separation and Purification Technology*, 66(1): 51-56.
- Rao, J.R., Nair, B.U. and Ramasami, T.,** 1997, Isolation and characterisation of a low affinity chromium(III) complex in chrome tanning solutions, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 81(6): 234-238.
- Reich, G.,** 2005, Leather, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, D.
- Renger, A., Steinhart H.,** 2000, Ferulic acid dehydrodimers as structural elements in cereal dietary fibre, *European Food Research and Technology*, 211: 422-428.
- Renner, M., Weidner, E. and Brandin, G.,** 2009, High-pressure carbon dioxide tanning, *Chemical Engineering Research and Design*, 87(7): 987-996.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Renner, M., Weidner, E., Björn, J. and Helmut, G.,** 2012, Free of water tanning using CO₂ as process additive - An overview on the process development, *The Journal of Supercritical Fluids*, 66: 291-296.
- Renner, M., Weidner, E. and Geihlsler, H.,** 2013, Cleantan – Chromium tanning without chromium and water residues, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108(8): 289-293.
- Roebuck, J.R., Murrell, T.A. and Miller, E.E.,** 1942, The Joule-Thomson effect in carbon dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 64(2): 400-411.
- Rybolt, T.R. and Pierotti, R.A.,** 1984, Investigation of the gas-solid Joule-Thomson effect for argon-dioxide, nitrogen-dioxide, and carbon dioxide - Carbon powder aerosol systems, *Journal of Physical Chemistry*, 88(11): 2398-2404.
- Sannino, D., Vaiano, V., Ciambelli, P., Manna, A.M., Caracciolo, D., Naviglio, B. and Calvanese, G.,** 2013, Mathematical modelling of a vegetable tanning process, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 97(4): 139-144.
- Sarı, Ö.,** 1998, Tabaklama Maddeleri, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölüm Ders Notları, (yayınlanmamış).
- Sarı, Ö.,** 2000, Tabaklama Maddeleri, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölüm Ders Notları, 48-93s., (yayınlanmamış).
- Scalbert, J.A.,** 1993, Polyphenolic Phenomena, INRA, Paris, France.
- Shahidi, F.,** 2000, Antioxidants in food and food antioxidants, *Food/Nahrung*, 44: 158-163.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Shahidi, F. and Naczki M.**, 2004, Phenolics in Food and Nutraceuticals: Sources, Applications and Health Effects, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Shelley, S.**, 1993, Carbondioxide's expoding role, *Chemical Engineering*, March, 114-119.
- Shi, B., He, Q., Yao, K., Huang, W. and Li, Q.**, 2005, Production of ellagic acid from degradation of valonea tannins by *Aspergillus niger* and *Candida utilis*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(10): 1154-1159.
- Shrivastava, H.Y. and Nair, B.U.**, 2000, Protein degradation by peroxide catalyzed by chromium (III): Role of coordinated ligand, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 270(3): 749-754.
- Sivakumar, V., Ravi Verma, V., Rao, P.G. and Swaminathan, G.**, 2006, Studies on the use of power ultrasound in solid-liquid myrobalan extraction process, *Journal of Cleaner Production*, 15: 1813-1818.
- Sivakumar, V., Anna, J.L., Vijayeeswarri, J., Swaminathan, G.**, 2009, Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(6): 782-789.
- Slabbert, N.P.**, 1999, The basics of practical tanning systems reconciled with vegetable tanning theories, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 94: 1-7.
- Sogut, O.O. and Akgun, M.**, 2007, Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor, *J. Supercrit. Fluids*, 43(1): 106-111.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Söğüt, O.Ö.**, 2011, Süperkritik su oksidasyonu ile endüstriyel atık suların arıtılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, 120s.
- Steiner, P.R.**, 1989, Tannins as Specialty Chemicals: An Overwiev, Chemistry and Significance of Condensed Tannins, 517-523, Plenum Press, New York.
- Sulu, M.**, 2001, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, TMMOB Gıda Müh. Ocak, 22-24.
- Sun, Y., Zheng, H.D. and Zheng, L.J.**, 2011, Supercritical CO₂ anhydrous dyeing equipment and the static stres analysis of key components, *Advanced Materials Research*, 199-200: 575-578.
- Sundar, V.J., Muralidharan, C. and Mandal, A.B.**, 2013, Eco-benign stabilization of skinprotein – role of *Jatropha curcas* oil as a co-tanning agent, *Ind. Crops Prod.*, 47: 227-231.
- Sundararao, V.S.**, 1995, Leather Chemicals-Vegetable and Synthetic Tannin Agents, *Journal Leather Age*, 12: 11-23.
- Şen, S. ve Yalçın, M.**, 2011, Meşe palamudu (*Quercus ithaburensis* Decne subsp *macrolepis*) atıklarının *Pleurotus ostreatus* üretiminde kullanımı, *Ekoloji*, 20(78): 60-65.
- Tang, H.R., Covington, A.D. and Hancock, R.A.**, 2003, Use of DSC to detect the heterogeneity of hydrothermal stability in the polyphenol-treated collagen matrix, *J. Agr. Food Chem.*, 51(23): 6652-6656.
- Tang, W.Z.**, 2004, Physicochemical Treatment of Hasardous Wastes, CRC Press, ISBN: 978-1-56676-927-3, Londra.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Tedder, J.M., Nechvatal, A., Murray, A.W. and Carnduff, J.,** 1972, Basic Organic Chemistry, Natural Products, Wiley, London, 116-127p.
- Toptaş, A.,** 1993, Deri Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul, 237-239s.
- Towers, G.H.N.,** 1964, Biochemistry of Phenolic Compounds, Academic Press, London, UK, 249-294p.
- Tsuchiya, N., Sekiguchi, C. and Hirano, N.,** 2013, Spectroscopic measurement of critical points and characteristics of supercritical state of H₂O and CO₂, *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 846-849.
- Türkmenler, H.,** 2005, Valeks, mimoza tanini reçinelerinde ağır matellerin adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora tezi, 212s.
- Urabe, K., Kato, T., Stauss, S., Himeno, S., Kato, S., Muneoka, H., Baba, M., Suemoto, T. and Terashima, K.,** 2013, Dynamics of pulsed laser ablation in high-density carbon dioxide including supercritical fluid state, *Journal of Applied Physics*, 114(14): 143303 1-6.
- Vázquez, G., González-Alvarez, J., Santos, J., Freire, M.S. and Antorrena, G.,** 2009, Evaluation of potential applications for chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts, *Industrial Crops and Products*, 29(2-3): 364-370.
- Waldron, K.W., Ng, A., Parker, M.L. and Parr, A.J.,** 1997, Ferulic acid dehydrodimers in the cell walls of beta vulgaris and their possible role in texture, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74: 221-228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Wang, J.S. and Chiu, K.H.,** 2007, Extraction of chromium(III) and chromium(VI) species from solid matrices using green solvent supercritical carbon dioxide, *Analytical Sciences*, 23(11): 1337-1341.
- Wang, X.S., Li, Z.Z. and Tao, S.R.,** 2009, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management*, 90(2): 721-729.
- Wang, M., Wang, W., Qu, Y., Liu, Y. and Xu, Z.,** 2012, Supercritical fluid spray dyeing: A new method of dyeing and simulations of its flow field, *Advanced Materials Research*, 396-398: 2038-2043.
- Wellig, B., Lieball, K. and Rudolf von Rohr,** 2005, Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source, *J. Supercrit. Fluids*, 34(1): 35-50.
- Wende, G., Waldron, K.W., Smith, A.C. and Brett, C.T.,** 1999, Developmental changes in cell-wall ferulate and dehydrodiferulates in sugar beet, *Phytochemistry*, 52: 819-827.
- White, T.,** 1958, The Chemistry and Technology of Leather, Krieger Publishing, Florida.
- Wink, M.,** 1997, Compartmentation of secondary metabolites and xenobiotics in plant vacuoles, *Advance in Botanical Research*, 25: 141-169.
- Yakar, N. ve Bilge, E.,** 1987, Genel Botanik, 3. Baskı, İ.Ü. Yayınları, Gençlik Basımevi, İstanbul.
- Yaltırık, F.,** 1994, Dendroloji, İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3836, Orman Fakültesi Yayın No: 431, İstanbul.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Yamanaka, K. and Ohtaki, H.,** 2007, Thermodynamics, Solubility and Enviromental Issues, Trevor Letcher, Stratton on the Fosse, UK.
- Yan, J. and Zheng, L.,** 2011, Study on dyeing of the plasma modification silk fabric in supercritical carbon dioxide, *Advanced Materials Research*, 175-176: 661-666.
- Yang, Q., Qin, S., Chen, J., Ni, W. and Xu, Q.,** 2009, Supercritical carbon dioxide-assisted loosening preparation of dry leather, *Journal of Applied Polymer Science*, 113(6): 4015-4022.
- Yi, S. and Dong, Y.,** 2012, Adsorption study of reactive dyes on cotton fabric in non-aqueous systems, *Advanced Materials Research*, 550: 671-675.
- Yoon, J.H., Chun, M.K., Hong, W.H. and Lee, H.,** 1993, High-pressure phase equilibria for carbon dioxide-methanol-water system: Experimental data and critical evaluation of mixing rules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(11): 2881-2887.
- Yu, C.Z., Wang, R., Ma, X.Y., Yang, M.Y.,** 2010, Antioxidant effects of phenolic compounds on unsaturated lipids preventing the oxidation of chrome(III), *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94(1): 33-38.
- Yurtsever, M.,** 2008, Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, 250s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Zengin, A.C.A., Crudu, M., Maier, S.S., Deselnicu, V., Albu, L., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B. and Mutlu, M.M.,** 2012, Eco-leather: Chromium-free leather production using titanium, oligomeric melamine-formaldehyde resin, and resorcinol tanning agents and the properties of the resulting Leathers, *Ekoloji*, 21(82): 17-25.
- Zhang, H., Zhong, Z., Feng, L. and Quan, X.,** 2011, Research on polypropylene dyeing in supercritical carbon dioxide, *Advanced Materials Research*, 175-176: 646-650.
- Zhou, N., Krishnan, A., Vogel, F. and Peters, W.A.,** 2000, A computational model for supercritical water oxidation of toxic organic wastes, *Advances in Environmental Research*, 4: 79-95.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ersin Önem
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi	17.07.1983
Doğum yeri	İzmir
Medeni Hali	Evli

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	İzmir Eşrefpaşa Lisesi	2000
Lisans	Ege Üniversitesi Müh. Fak. Deri Mühendisliği Bölümü	2006
Yüksek Lisans	Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Deri Mühendisliği Anabilim Dalı	2009

Staj Deneyimi	Yıl
TFL (Together for Leather), Araştırma Laboratuvarı	2005

İş Deneyimi	Yıl
Great Wolfe Lodge, Virginia, USA - Banquet Server	2007
Seafare Restaurant, Virginia, USA - Busser	2007
Ege Üniv. Müh. Fak. Deri Müh. Bölümü – Araştırma Görevlisi	2008-Devam ediyor

Burslar	Yıl
Dorothy Jordan Lloyd Bursary, Northampton, England	2012
YÖK Doktora Araştırma Bursu	2013-2014
Research Scholarship, Fraunhofer Institute, Germany	2013-2014