

**BİTKİSEL ÜRÜNLERDEN POLİSAKKARİT
EKSTRAKSİYONUNDA ULTRASON KULLANIMININ
OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Gıda Mühendisi Tuncay YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.01.2015

Tezin Savunulduğu Tarih : 27.02.2015

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Şebnem TAVMAN (EÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Semra KAYAARDI (CBÜ)

Doç.Dr. Filiz İÇİER (EÜ)

Doç.Dr. Hasan YILDIZ (CBÜ)

Yrd.Doç.Dr. Alpaslan TURGUT (DEÜ)

MANİSA 2015

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
SEMBOL LİSTESİ	IV
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	X
ÇİZELGE LİSTESİ	XII
TEŞEKKÜR	XIV
ÖZET	XV
ABSTRACT	XVI
1 GENEL GİRİŞ	1
2 LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Gıda Atıkları Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1 Gıda Atıklarının Kullanım Olanakları	3
2.1.2 Literatürde Gıda Kaynaklı Atıkların Değerlendirme Yöntemleri ile İlgili Araştırmalar	3
2.2 Gıda Polisakkaritleri	4
2.2.1 Polisakkaritlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	5
2.2.2 Gıda Atıklarında Bulunan Bitkisel Polisakkaritler	12
2.2.3 Gıda Polisakkaritlerinin Ekstraksiyonu	13
2.2.4 Polisakkarit Karakterizasyon Teknikleri	15
2.3 Ultrason Hakkında Genel Bilgiler	21
2.3.1 Ultrasonun Etki Mekanizması ve Kullanım Alanları	21
2.3.2 Ultrasonun Polimerler Üzerine Etkileri	29
2.3.3 Ultrason Destekli Ekstraksiyon İşlemleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar	33
2.3.4 Ultrason Teorisi	35
2.4 Fındık Hakkında Genel Bilgiler	37
2.4.1 Fındığa Uygulanan İşlemler ve Fındık Ürünleri	38
2.4.2 Kavurma İşlemi	39
2.4.3 Fındık Zarı Hakkında Bilgiler	40

2.5	Ekstraksiyon İşlemi ve Kütle Aktarımı	43
2.6	Ekstraksiyon Kinetiği	44
2.6.1	Fiziksel Denklemler	44
2.6.2	Ampirik Denklemler	47
2.7	Deney Tasarımı ve Optimizasyon Teknikleri.....	48
2.7.1	Yanıt Yüzey Yöntemi.....	49
3	MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
3.1	Materyal.....	55
3.2	Üretim Yöntemleri.....	55
3.2.1	Uygulanan Ön İşlemler	55
3.2.2	Klasik Ekstraksiyon Yöntemi	55
3.2.3	Ultrason Destekli Ekstraksiyon Yöntemi	57
3.2.4	Alkali Ekstraksiyon	57
3.3	Hammaddeye Uygulanan Analizler	58
3.3.1	Kompozisyon Analizi	58
3.3.2	Ortalama Parçacık Çapının Belirlenmesi	60
3.4	Ekstraktlara Uygulanan Analizler	60
3.4.1	Ekstrakt Veriminin Belirlenmesi.....	61
3.4.2	Karbonhidrat ve Üronik Asit Analizi	61
3.4.3	Şeker Bileşenleri Analizi	62
3.4.4	Toplam Fenolik Madde Analizi	63
3.4.5	Ortalama Molekül Ağırlığının Belirlenmesi	63
3.4.6	Fourier Transform Spektroskopisi	63
3.4.7	Nükleer Manyetik Rezonans	64
3.4.8	Termal Analiz.....	64
3.5	Deney Tasarımları ve Optimizasyon	64
3.5.1	Kullanılan İstatistiksel Yöntemler ve İlgili Formüller	64
3.5.2	Deneme Desenlerinin Oluşturulması	66
3.5.3	Yanıt Yüzey Yöntemi.....	66

3.5.4	İstatistiksel Modelleme	68
3.5.5	Optimizasyon.....	69
3.6	Ultrason Sisteminin Isı ve Kütle Aktarım Mekanizmaları Üzerine Etkisinin Modellenmesi	69
3.6.1	Isı Aktarım Modellemesi	70
3.6.2	Ultrason Parametreleri İle İlgili Hesaplamalar	72
3.6.3	Kütle Aktarım Modellemesi.....	72
4	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	75
4.1	Hammadde Analizleri	75
4.2	Elde Edilen Ekstraktların Tanımlanması	77
4.2.1	Şeker Bileşenleri Analizi	78
4.2.2	Spektroskopik Analizler	78
4.2.3	Termal Analizler ve Molekül Ağırlığı.....	81
4.3	Ham Polisakkarit (HPS) Sonuçları	85
4.4	Isı Aktarım Modelinin Oluşturulması	91
4.5	Ultrason Parametrelerinin Hesaplanması	99
4.6	Kütle Aktarım Modelinin Oluşturulması	103
4.7	Ultrason Parametrelerinin Ekstraksiyon Süreçlerine Etkisi	109
4.8	Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Optimum Noktaların Karşılaştırılması ve Sonuçların Validasyonu.....	111
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	115
	KAYNAKLAR.....	117
	EKLER.....	129
	ÖZGEÇMİŞ	166

SEMBOL LİSTESİ

Simge

Açıklama

A,B,C,AB, AC, BC, A²,B²,C²: Kodlanmış seviyelerin grafik ve çizelgelerdeki gösterimleridir.

A : Prob kesit alanı (m²)

A : Model sabiti

B : Difüzyon hız sabiti

C : Kalibrasyon regresyon değeri üzerinden hesaplanan polisakkarit konsantrasyonu (g/cm³)

C : Çözünen madde konsantrasyonu (g/cm³)

C_n : Kavitasyon sayısı

C_p : Isı kapasitesi (J/kgK)

D : Difüzyon katsayısı

Da : Dalton

E : Enerji yoğunluğu (J/cm³)

E : Ekstrakte edilebilir madde miktarı

E_a : Aktivasyon enerjisi

F : Sürüklenme kuvveti (N)

F-value : Fisher's varyans oranı

Hz : Hertz (f)

I : Ultrason şiddeti (W/cm²)

J : Mol akısı

M_w : Molekül ağırlığı (Da)

N : Çözünen maddenin kütle akısı

SEMBOL LİSTESİ (devam)

Simge	Açıklama
N	: Dilüsyon faktörü
P	: Güç (W)
Q	: Sisteme verilen enerji (J)
R	: Gaz sabiti ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
W	: Watt
C_0 ve C_∞	: Çözünen madde miktarı (g/cm^3)
D_{ps}	: Ortalama parçacık çapı (mm)
D_{pi}	: Fraksiyona ait parçacık çapı (mm)
$E_1 e^{E_0/E_1}$	: Başlangıç hız sabiti
E_0	: Başlangıç verimi
E^{II}	: Sonik enerji (J)
F_0	: Fisher istatistiği
F_{cal}	: Hesaplanan F değeri
F_{tab}	: Tablo F değeri
$J(t)$	: Zamana bağlı kütle aktarım akısı
N_A	: Avogadro sayısı ($6,02 \times 10^{23}$)
P_{heat}	: Isıya dönüşen güç (W)
P_{us}	: Ultrason gücü (W)
P_A	: Sıvı ortamdaki ses basıncı (Pa)
P_o	: Ortam dış basıncı (Pa)
P_v	: Sıvının buhar basıncı (Pa)

SEMBOL LİSTESİ (devam)

Simge	Açıklama
R^2	: Korelasyon katsayısı
R_1, R_2, R_3	: Isı aktarım denklemlerindeki dirençler
T_{eff}	: Efektif sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	: Reaktör sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{wi}	: Reaktör duvar iç yüzey sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{wo}	: Reaktör duvar dış yüzey sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{max}	: Maksimum DTG pikine karşılık gelen sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
V_L	: Ekstraksiyon çözügen hacmi (mL)
V_m	: Molar hacim (mL)
X_i	: Bağımsız değişkenin kodlanmış değeri
X_i ve X_j ($i \neq j$)	: Bağımsız değişkenlerin seviyeleri
b	: Ekstrakte olan madde fraksiyonu
c	: Kütle aktarımı denklem sabiti
c	: Ses hızı (m/s)
dt	: Zamanın değişimi
dT	: Sıcaklığın değişimi
dx	: Prob genliği
h	: Konvektif ısı aktarım katsayısı ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)
hA	: Efektif ısı aktarım katsayısı (W/K)
k	: Kütle aktarım hız sabiti (dk^{-1})
m	: Sıvı kütlesi (kg)

SEMBOL LİSTESİ (devam)

Simge	Açıklama
n	: Polimerdeki molekül sayısı
$n:$	: Difüzyon kuvveti
t	: Süre (dakika)
y	: Yanıt
a_0, a_{ii} ve a_{ij}	: Kesişim, lineer, kuadratik ve etkileşim terimlerinin regresyon sabitleri
v_o	: Baloncuk-parçacık hızı (m/s)
x_i	: Bağımsız değişkenin mevcut değeri
Δx_i	: Bağımsız değişkenin değişim miktarı
$\bar{y}$	: Deneysel verilerin ortalaması
$\hat{y}$	: Tahminlenen verilerin ortalaması
σ	: Varyans
ρ	: Sıvı yoğunluğu (kg/m^3)
ρ_b	: Yığın yoğunluğu (kg/m^3)
ω	: Açısal frekans ($2\pi f$)
μ	: Sıvı viskozitesi (Pa.s)
α	: Spesifik alan (cm^2/g)
α	: Desen faktör seviyesi
β	: Denklem sabiti

KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltma	Açıklama
AMP	: Genlik (%)
ANOVA	: Varyans analizi
BBD	: Box-Behnken Design
CCD	: Merkez Tümlşik Desen (Central Composite Design)
data	: Hesaplamalar için MATLAB veri girişleri
DP	: Polimerizasyon derecesi
DPPH	: 1,1-Dipheniyl-2-Picrylhydrazyl
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi
FTIR-ATR	: Attenuated-Total Reflectance Infrared Spectroscopy
GC	: Gaz Kromatografisi
GC-MS	: Kütle dedektörlü Gaz Kromatografisi
GAE	: Gallik asit eşdeğeri (Gallic Acid Equivalent)
HPAEC	: Yüksek Performans Anyon Değıştirme Kromatografisi
HPGPC	: Yüksek Performans Jel Permeasyon Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
HPS	: Ham polisakkarit miktarı (%g/g)
HPSEC	: Yüksek Performans Boyut Kromatografisi
HSQC	: Heteronuclear Single Quantum Correlation-NMR yöntemi
IR	: Infrared (Kızılötesi)

KISALTMALAR LİSTESİ (devam)

Kısaltma	Açıklama
MS	: Karelerin ortalaması
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PRESS	: Kalıntı hata kareler toplamı
PS	: Karbonhidrat miktarı (%)
RMSE	: Hata kareler ortalamasının kökü
RSM	: Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)
SS	: Kareler toplamı
TEMP	: Sıcaklık (C°)
TIME	: Süre (dakika)
TFA	: Trifluoroacetic acid
TG	: Termogravimetrik
TGA	: Termogravimetrik analiz
UAE	: Ultrason destekli ekstraksiyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Farklı zincir yapılarında olan aynı bileşime sahip polisakkaritler. a)lineer zincir, b) burgulu zincir, c) boşluklu zincir (McCleary and Prosky, 2001)	6
Şekil 2.2 Polisakkarit bileşiğe ait tipik bir FTIR spektrumu (Kajiwara and Miyamoto, 2004)	18
Şekil 2.3 Atıklarda bulunan farklı tip polisakkaritlere ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu (Hromádková et al., 2008).....	19
Şekil 2.4 Pektik bir polisakkarite ait 2 ve 3 boyutlu NMR spektrumu (Košťálová et al., 2013) ...	20
Şekil 2.5 Farklı ses frekanslarına karşılık gelen ifadeler ve uygulama alanları (Mason and Lorimer, 2002)	21
Şekil 2.6 Ultrason dalgalarının sıvı ortamdan geçişi sırasında baloncuk oluşumu (Mason and Lorimer, 2002)	22
Şekil 2.7 Homojen bir ortamda kavitasyon (Mason, 1999)	23
Şekil 2.8 Ultrason etki mekanizmaları (Mason and Lorimer, 2002)	24
Şekil 2.9 Klasik ısıtma yöntemi ile ultrason uygulamasının karşılaştırılması (Feng et al., 2011) 25	
Şekil 2.10 Tipik bir ultrason sisteminde enerji kayıpları (Mason and Tiehm, 2001).....	26
Şekil 2.11 Ultrason prop sisteminin elemanları (Mason and Tiehm, 2001)	26
Şekil 2.12 Ultrasonun bitki dokusu üzerine etkileri (Toma et al., 2001)	30
Şekil 2.13 Ultrason probundan çıkan ses dalgalarının şematik gösterimi (Mason and Lorimer, 2002)	36
Şekil 2.14 Kabuklu fındığa uygulanan işlemler (Anon, 2014)	38
Şekil 2.15 Fındık kabuğu ve fındık kısımları (Alasalvar and Shahidi, 2009).....	41
Şekil 2.16 Tipik bir ekstraksiyon eğrisi (Chan et al., 2013)	43
Şekil 2.17 Farklı modelleme tekniklerinin karşılaştırılması (Roy et al., 2008).....	49
Şekil 2.18 RSM desenlerine ait faktör seviyeleri (Ryan, 2007; Erdoğan, 2009)	51
Şekil 3.1 Üretim akış şeması.....	56
Şekil 3.2 Ultrason düzeneği	57
Şekil 3.3 Deney prosedürü	59
Şekil 3.4 Toplam karbonhidrat-şeker analizi yöntemi	61
Şekil 3.5 Kalibrasyon grafikleri	62
Şekil 3.6 Sistemin şematik gösterimi ve reaktör sıcaklık ölçüm noktaları	70
Şekil 3.7 Isı aktarımı için geliştirilen program.....	71
Şekil 3.8 Kütle aktarım katsayısı (k) ve denklem sabitlerinin hesaplandığı program.....	73
Şekil 3.9 Arrhenius katsayılarının hesaplandığı program	74
Şekil 4.1 Toz örneklerle ait parçacık fraksiyon dağılım grafiği.....	76
Şekil 4.2 Ham ve ön işlem uygulanmış fındık zarlarına ait FTIR spektrumu	76

Şekil 4.3 Farklı üretim koşulları sonrasında elde edilmiş olan HPS'lere ait FTIR spektrumları a) ATR, b) KBr spektrumları	79
Şekil 4.4 20 dakika 45°C sıcaklıkta %70 genlikte üretilen HPS'ye ait NMR spektrumu	81
Şekil 4.5 10 dakika, 15°C'de %30 genlikte üretilen HPS'ye ait termogram	82
Şekil 4.6 Farklı HPS'lere ait bozunma sıcaklığına karşı molekül ağırlığının değişimi	83
Şekil 4.7 Mw değerlerine ait BBD model grafikleri a) Şematik grafik, b-d) RSM grafikleri.....	84
Şekil 4.8 Farklı uygulamalar sonucunda elde edilen Mw ve tortu miktarı arasındaki ilişkisi.....	85
Şekil 4.9 Faktörlerin şematik gösterimi	88
Şekil 4.10 HPS için seçilen modele ait diagnostik grafikler.....	89
Şekil 4.11 HPS modeli için RSM grafikleri	90
Şekil 4.12 30°C Set sıcaklığında % 16.36 genlikte işlem uygulanan sistem a) Analitik çözümün deneysel verilerle karşılaştırılması, b) Numerik çözümün sonucu, c) Sırasıyla üstte wattmetreden okunan değer, ısıya dönüşen enerji üzerinden hesaplanan ultrason gücü ve reaktör içinde ısıya dönüşen enerjiden hesaplanan güç.....	92
Şekil 4.13 CCD ve BBD desenlere ait şematik gösterim	94
Şekil 4.14 P_{us} için seçilen BBD kuadratik modele ait diagnostik grafikler	95
Şekil 4.15 T_{eff} için seçilen BBD kuadratik modele ait diagnostik grafikler	96
Şekil 4.16 hA için seçilen CCD kuadratik modele ait diagnostik grafikler	96
Şekil 4.17 Isı aktarımında seçilen modeller için RSM grafikleri	98
Şekil 4.18 Genliğin lineer etkisi dışındaki etkilerin şematik gösterimi	101
Şekil 4.19 Kavitasyon sayısı için seçilen BBD modele ait diagnostik grafikler	101
Şekil 4.20 Parçacık hızı için seçilen BBD modele ait diagnostik grafikler.....	102
Şekil 4.21 Ultrason bileşenleri için seçilen modellere ait RSM grafikleri.....	103
Şekil 4.22 Kütle aktarım katsayılarında faktörlerin şematik gösterimi.....	106
Şekil 4.23 Kütle aktarım katsayılarına ait diagnostik grafikler.....	106
Şekil 4.24 Kütle aktarım bileşenlerine ait seçilen modeller için RSM grafikleri.....	107
Şekil 4.25 Farklı genlik değerleri için difüzyon reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri	108
Şekil 4.26 Sistem katsayıları arasındaki ilişki	110
Şekil 4.27 Maksimum HPS için optimum koşullar	112
Şekil 4.28 Maksimum HPS ve minimum enerji sarfiyatı için optimum koşullar	113

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Karbonhidratların sınıflandırılması (McCleary and Prosky, 2001)	5
Çizelge 2.2 Karbonhidratların sindirilebilirliklerine göre sınıflandırması (McCleary and Prosky, 2001)	7
Çizelge 2.3 Fizyolojik etkilerine göre karbonhidratlar (McCleary and Prosky, 2001).....	8
Çizelge 2.4 Karbonhidratların bazı gıdalarda kullanım amaçları (Roberfroid, 2004)	9
Çizelge 2.5 Diyet liflerinin yapısal sınıflandırılması (Cho et al.,1999).....	10
Çizelge 2.6 Bazı ürünlerin diyet lifi bileşimleri (%KM) (McCleary and Prosky, 2001)	12
Çizelge 2.7 Bazı bitkisel atıkların polisakkarit bileşimleri (McCleary and Prosky, 2001)	13
Çizelge 2.8 Literatürde geçen bazı ekstraksiyon yöntemleri (Cui, 2005).....	14
Çizelge 2.9 Ultrasonun mevcut ve potansiyel uygulamaları (Patist and Bates, 2008)	28
Çizelge 2.10 Ultrason destekli karbonhidrat ekstraksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar	34
Çizelge 2.11 Ticari şekilde bulunan işlenmiş fındık çeşitleri ve kullanım alanları (Bakışgan et al., 2009; Contini et al., 2008; Demir and Cronin, 2005; Saklar et al., 2003; Anon, 2014)	39
Çizelge 2.12 Fındık zarı bileşimi (Alasalvar et al., 2006; Contini et al., 2008).....	41
Çizelge 2.13 Fındık zarı diyet lifi içeriğinin diğer atıklarla karşılaştırılması.....	42
Çizelge 2.14 Fındık kısımlarına ait antioksidan özellikleri (Locatelli et al., 2010; Alasalvar et al., 2009)	42
Çizelge 2.15 Fiziksel modeller	47
Çizelge 2.16 Deneysel modeller	47
Çizelge 2.17 Ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonu ile ilgili RSM optimizasyon çalışmaları	54
Çizelge 3.1 Kullanılan fındık zarına ait bileşim	55
Çizelge 3.2 Test istatistiğinde kullanılan denklemler	65
Çizelge 3.3 Deneme desenlerine ait parametre seviyeleri.....	66
Çizelge 3.4 Genişletilmiş deneme deseni	67
Çizelge 4.1 Ham ve ön işleme tabi tutulmuş fındık zarlarının yaş temel bileşimi	75
Çizelge 4.2 Elek çapına göre toz örnek fraksiyon dağılımları	75
Çizelge 4.3 Tüm üretim koşullarına ait sonuçların ortalaması	77
Çizelge 4.4 Ekstraktlardaki ortalama notral şeker kompozisyonu	78
Çizelge 4.5 BBD desenine göre yapılan üretimlerde elde edilen HPS'lere ait Mw ve Tmax değerleri	84
Çizelge 4.6 HPS ve tortu değerlerine ait ANOVA tablosu.....	85
Çizelge 4.7 HPS üzerine etki eden parametrelerin Post Hoc (Duncan) analizi	86
Çizelge 4.8 HPS sonuçlarına ait kuadratik modellerin ANOVA tabloları	87
Çizelge 4.9 HPS yanıtına ait kuadratik model fonksiyonu	89

Çizelge 4.10 Isı aktarım denklemlerinin sonuçlarına ait kuadratik modellerin ANOVA tabloları.	93
Çizelge 4.11 Isı aktarım denklemlerine ait model fonksiyonu	97
Çizelge 4.12 C_n ve v_o değerlerine ait kuadratik modellerin ANOVA tablosu	100
Çizelge 4.13 C_n ve v_o değerlerine ait model fonksiyonları.....	102
Çizelge 4.14 BBD modelinde kullanılan kütle aktarım model katsayıları	104
Çizelge 4.15 Kütle aktarım katsayılarına ait kuadratik modellerin ANOVA tablosu	105
Çizelge 4.16 Kütle aktarım parametrelerinin model katsayıları	107
Çizelge 4.17 Maksimum HPS, minimum enerji sarfiyatı ve maksimum M_w için optimum koşullar	114
Çizelge 4.18 Maksimum HPS, minimum enerji sarfiyatı ve maksimum PS için optimum koşullar	114

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şebnem TAVMAN başta olmak üzere eğitimimde katkısı olan tüm hocalarıma, sağladığı maddi destek için CBÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Departmanı'na, yürüttüğümüz ortak çalışmalar için Slovakya Bilimler Akademisi Kimya Araştırma Merkezi'ne ve süreç boyunca gerekli yardımları sağlayan CBÜ ÖYP Birimine teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

BİTKİSEL ÜRÜNLERDEN POLİSAKKARİT EKSTRAKSİYONUNDA ULTRASON KULLANIMININ OPTİMİZASYONU

Bu tez çalışmasında ultrasonun polisakkarit ekstraksiyonu üzerine etkileri teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında ultrason destekli ekstraksiyon işlemi için seçilen parametrelerin son ürün ve model bileşenleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Ekstraksiyon işlemlerinde prob tipi yüksek enerjili ultrason cihazı kullanılmış olup polisakkarit ekstraksiyonları için hammadde olarak ülkemizde üretimi ve ticari değeri oldukça yüksek olan fındığın, işlenmesi sırasında bir çeşit atık olarak ortaya çıkan zar tercih edilmiştir. Ekstraksiyon prosesi ön işleme tabi tutulmuş fındık zarlarına uygulanmış ve çözücü ortam olarak saf su kullanılmıştır. Isıl işlem görmüş bitkisel bir atık olan fındık zarından elde edilen ekstraktlar karakterize edilmiş ve ultrasonun ekstrakt kalitesi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada ayrıca ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonu için en uygun kütle aktarım kinetik model katsayıları belirlenmiş, sisteme ait ısı aktarım modeli oluşturulmuştur. Ekstraksiyona ait istatistiksel modelleme işlemleri yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak yapılmış, bu amaçla yaygın kullanımı olan Box Behnken Design (BBD) ve Central Composite Design (CCD) yöntemlerinin her ikisi de uygulanmıştır. Deneme desenleri Design Expert programı ile oluşturulmuş olup eğri uydurma ve matematiksel model geliştirme ile ilgili uygulamalar MATLAB paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultrason destekli ekstraksiyon işleminde model ve optimizasyon parametreleri, sıcaklık, işlem süresi ve genlik olarak seçilmiş ve yanıt olarak ekstrakt verimi, ekstraktlardaki karbonhidrat miktarı, ortalama molekül ağırlığı ve prosesin toplam enerji gereksinimi araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre ultrason parametrelerinin seçilen seviyeleri için ekstraktların kimyasal bileşiminde değişim oluşmadığı tespit edilmiştir. Ekstraktların ortalama molekül ağırlıkları ile termal stabiliteleri pozitif korelasyon göstermektedir. Ultrason şiddetine bağlı olarak fiziksel yapıda değişimler olduğu ve bu değişimlerin de olumlu yönde gerçekleştiği gözlenmiştir. Ultrason etkisine bağlı olarak reaktördeki ısı aktarım hızı, ekstraksiyona maruz kalan parçacığın hızı ve kütle aktarım parametreleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Parçacık hızı ile kütle aktarım parametreleri arasında ilişki olduğu tespit edilmiştir. Her iki optimizasyon yöntemi sonucunda belirlenen optimum noktalar birbirleri ile benzerlik göstermektedir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyumlu değerlere sahiptir. Bunun yanında ekstrakt verimi maksimizasyonu açısından bakıldığında BBD ile elde edilen optimum nokta (28.7 dakika, 31.5°C, %69.1 genlik) hem yüksek istenebilirlik seviyesine sahip hem de validasyon için yapılan denemeye göre düşük sapma (%1) göstermesi sebebiyle en başarılı optimum koşul olarak ifade edilebilmektedir.

Anahtar kelimeler: Ultrason destekli ekstraksiyon, optimizasyon, fındık zarı, kinetik model, polisakkarit.

ABSTRACT**OPTIMIZATION OF ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION OF POLYSACCHARIDES FROM PLANT WASTE MATERIAL**

In this study, effects of ultrasound on extraction of polysaccharide were evaluated theoretically and experimentally. Effects of parameters of ultrasound assisted extraction system on end product and system components were investigated in the scope of this study.

For extractions, probe type high power ultrasound was used, and selected material, which is appeared after roasting process as a waste, was skin of hazelnut. Hazelnut is high in traditional value and highly produced in our country. Extractions were applied to the pretreated hazelnut skins and distilled water was selected as a solvent. Extracts obtained from hazelnut skin, which is one of heat treated waste, were characterized to investigate the effects of sonication on extracts.

Additionally best fitted mass transfer kinetic model parameters and heat transfer model were determined in this study. Statistical modelling was carried out by using Response Surface Methodology (RSM). For this purpose both of the methods called Box Behnken Design (BBD) and central Composite Design (CCD) were applied. While experimental designs were evaluated by running Design Expert software, other calculations such as curve fitting practices and mathematical model assessment processes were implemented by using MATLAB software.

Selected model parameters were temperature, time and amplitude for ultrasound assisted extraction and corresponding responses were extract yield, carbohydrate content, average molecular weight and total energy requirement for applied processes.

As a consequence, it was presented that there were no adverse chemical effect for selected levels of sonication parameters on extracted material. Average molecular weight of extracts and their thermal stabilities have positive correlation with each other. Although physical changes were observed at the end of applications, these effects were on positive side for extracts. Influence of sonication on heat transfer rate in reactor, particle velocity and mass transfer parameters were investigated. It was found that there is an important relation between mass transfer parameters and particle velocity. Each of two optimization procedures gave similar results and obtained values resemble experimental results that were obtained from evaluated levels for validation. On the other hand, while having high desirability and smallest deviation (1%), optimum condition obtained by BBD (28.7 min, 31.5°C, 69.1% amplitude) is the most successful one for the polysaccharide yield maximization.

Key words: Ultrasound assisted extraction, optimization, hazelnut skin, kinetic modelling, polysaccharide

1 GENEL GİRİŞ

Gıda atıkları günümüzde değerli bileşenlerin eldesi için ucuz kaynaklar olarak görülmektedir. Polisakkaritler gibi önemli gıda polimerlerinin ucuz yollardan elde edilmesinde bitkisel atıkların varlığı önemli bir fırsattır.

Bilindiği gibi polisakkaritler, gıda alanında yaygın kullanıma sahip bileşenler olup proses kolaylaştırıcı olmanın yanında diyet lifi kaynağı olmak gibi bazı fonksiyonel özellikler taşımaktadır. Son yıllarda polisakkaritlerin özellikle tarımsal üretim sonucu açığa çıkan atıklardan kazanımı üzerine araştırmalar artmaktadır. Bunun sebebi tüketicilerin diyet lifi gibi polisakkaritlerce zenginleştirilmiş ürünlere ve doğal kaynaklı katkılara olan ilgilerinin artmasının yanı sıra ucuz kaynak arayan üreticilerin bitkisel atıklardaki potansiyel faydaları görmeleridir (Galanakis, 2012; Liu, 2010; Montella et al., 2013a; Montella et al., 2013b).

Polisakkaritlerin ticari olarak ekstrakte edilmesi amacıyla çözünür formların sağlanması için kısmi hidrolizasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda, uzun süre işlem uygulamayı ve zaman zaman kimyasal kullanımını gerektirmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı daha ekonomik yöntemlerin yanısıra “Yeşil Kimya” olarak bilinen, insan ve çevre sağlığına zararlı olabilecek maddelerin oluşumunu minimuma indirmeyi hedefleyen çevre dostu ekstraksiyon uygulamalarına yönelim artmıştır. Yenilikçi yöntemler kullanılarak işlem süresi kısaltılmakta ve verim arttırılmaktadır (Sivakumar et al., 2009; Wang and Weller, 2006).

Alternatif uygulamalar arasında olan ultrasonun ekonomik, pratik ve verimli oluşu bu yöntemin yaygınlaştırılması açısından önem taşımaktadır. Ultrason destekli ekstraksiyon; çözgen ve akustik enerjiyi birlikte kullanarak hedef bileşeni çeşitli bitkisel matrislerden ekstrakte etmek için kullanılan bir metot olarak tanımlanabilmektedir. Yapılan çalışmalar ultrasonun, ekstraksiyon etkinliğini arttırdığını ortaya koymaktadır. Bu etki; kavitasyon kabarcıklarının çökmesi sırasında elde edilen enerjinin çözgen penetrasyon gücünü arttırarak kütle aktarımını arttırdığı şekilde ifade edilmektedir. Ultrasonun doğal ürünlerin ekstraksiyonunda kullanılabilir olması, enerji tasarrufu sağlaması, ekstraksiyon süresini kısaltması, verimi arttırması gibi avantajlar sağlaması sebebi ile kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır (Chen et al., 2010a; Yan et al., 2011; Zhong and Wang, 2010).

Ultrason destekli ekstraksiyon sistemi ucuz ve basit olması nedeniyle geleneksel ekstraksiyon tekniklerine iyi bir alternatiftir. Ultrasonun katı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmasının başlıca yararı, verim artışı sağlamasıdır. Ayrıca ultrason, düşük sıcaklıklarda da etkin olarak uygulanabildiğinden sıcaklığa duyarlı maddelerin ekstrakte edilmesini mümkün kılmaktadır. Mikrodalga destekli ve benzeri yeni ekstraksiyon sistemleriyle karşılaştırıldığında

ultrason sistemi daha ucuz ve kullanımının kolay olması nedeniyle daha avantajlıdır (Ebringerová and Hromádková, 2010; Hromádková et al., 2002; Patist and Bates, 2008).

Tez kapsamında kullanılan istatistiksel yöntemler birçok sektörde yaygın olarak başvuru teknikler olup deney tasarımlarının oluşturulması ve sonuçların değerlendirilmesinde bu yöntemlere gerek duyulmaktadır. Üretim verimini arttırmak ve maliyetleri azaltmak amacıyla deney tasarımlarının doğru oluşturulması ve optimum koşulları sağlamak oldukça önem taşımaktadır. Optimizasyon yaparken en düşük maliyetle ve en kısa zamanda sonuca ulaşmak gerekmektedir. Çoklu cevapların optimizasyonu için çeşitli teknikler kullanılmakta ve bu amaçla çoklu varyans analizi, yüzey eğrileri gibi yöntemler uygulanmaktadır. Sonucun doğruluğunu test etmek için de uygunluk miktarı, istenebilirlik değeri gibi ifadeler üzerinden irdelemeler yapılmaktadır. Bu anlamda hem tasarımların oluşturulması hem de istatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesinde cevap yüzey yöntemi (RSM) tercih edilen yöntemler arasındadır (Liu et al., 2009; Mei et al., 2009; Milić et al., 2013; Zhu et al., 2013).

Fındık (*Corylus avellana* L.) popüler bir meyve türü olup polifenollerce zengin içeriğe sahiptir. Ayrıca gıda sanayisinde çikolata, şekerleme, fırıncılık ürünleri gibi birçok alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye fındığın en büyük üreticisi olup yıllık 0.6-0.9 milyon ton olan dünya fındık üretiminin %70-85'i ülkemiz tarafından karşılanmaktadır (Aydemir et al., 2014). Fındığın, ülkemizde bolca üretilmesi ve işlenmesi sırasında oluşan fındık zarının zengin bileşimine karşın kullanım alanının bulunmaması, fındık zarının tez kapsamında materyal olarak tercih edilme sebebidir. Literatürdeki bilgiler fındık zarında yüksek oranda polisakkarit bulunduğunu doğrulamaktadır (Montella et al., 2013a). Ülkemiz için önemli bir atık materyal olan fındık kabuklarından ve zarından polisakkaritlerce zengin biyokütle ekstraksiyonunun optimizasyonu üzerine detaylı bir çalışmaya literatürde rastlanmamış olması bu çalışmada fındık zarının seçilmesinin temel nedenini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada polisakkaritlerin, bitkisel kaynaklı atık olan fındık zarından ultrason destekli ekstraksiyonu araştırılırken, ultrasonun polimer yapı üzerine etkilerinin ve bir ultrason sisteminin optimum koşullarının belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu kapsamda polisakkaritlerin karakterizasyonu ve yapısal özellikleri araştırılmıştır.

2 LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Gıda Atıkları Hakkında Genel Bilgiler

Farklı gıda işleme prosesleri sırasında ortaya çıkan atıklar çevre açısından oldukça büyük sorun oluşturmaktadır. Çevre ile ilgili sorunları gidermek için atıkların bertaraf edilmesi sırasında ise yüksek miktarda enerji, para ve zaman harcamak gerekmektedir. Ancak gıda atıkları, içerdikleri kıymetli bileşenler sebebiyle geri kazanılabilir yan ürünler olarak düşünülebilirler. Günümüzde gıda yan ürünlerinin geri kazanımında, atıklardan kıymetli bileşenlerin ekstraksiyonunda ve bu bileşiklerin gıda işleme döngüsüne katılmasında umut vaat eden yeni teknikler geliştirilmektedir. Bu teknikler, mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrason destekli ekstraksiyon, elektro ozmotik işlemler, plazma uygulamaları, vurgulu elektrik alan, membran yöntemleri şeklinde sıralanabilmektedir (Chemat et al., 2011; Galanakis, 2012; Patsioura et al., 2011; Picó, 2013).

2.1.1 Gıda Atıklarının Kullanım Olanakları

Polimer grubunda yer alan polisakkaritlerin büyük bir kısmı doğal, modifiye ya da doğrudan mikrobiyal kaynaklardan elde edilerek gıda sanayisinde kullanılabilmektedir. Polisakkaritler, doğal olarak tohumlarda, köklerde, ağaç sızıntılarında, su yosunlarında, selüloz türevlerinde ve nişastalarda bulunmaktadır (Cheng and Neiss, 2012; Hromádková and Ebringerová, 2003). Bitkisel kaynaklı atıklar çoğunlukla hücre duvarı bileşenlerinden oluşmaktadır. Bunlar; selüloz, hücre duvarı matris dolgusu olan pektin ve hemiselüloz gibi maddelerdir. Bu maddeler gıda sanayisinde kıvam arttırıcı, stabilize edici, emülsifiye edici, yapı iyileştirici ve diyet lifi kaynağı olarak kullanılabilmektedir (Montella et al., 2013; Rivas et al., 2013). Bitkilerin, özellikle tahılların, meyve kısımları un eldesinde kullanılırken diğer kısımları da içerdikleri biyoaktif polisakkaritler sebebiyle kıymetli olup çiçekleri ve yeşil yaprakları da doğal antioksidan ve biyoaktif eldesi açısından önemlidir (Ebringerová et al., 2005; Hromádková and Ebringerová, 2003).

Son yıllarda hidrokolloidlerin tarımsal ürünlerin işlenmesi sırasında oluşan bitkisel kaynaklı atıklardan ekstraksiyonu üzerine uygulamalar yoğunlaşmıştır.

2.1.2 Literatürde Gıda Kaynaklı Atıkların Değerlendirme Yöntemleri ile İlgili Araştırmalar

Literatürde, atıklarda bulunan kıymetli bileşenlerin varlığı ve ekstraksiyonu konusunda çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Özellikle ülkemiz için de ticari öneme sahip olabilecek birçok atık hakkında araştırmalara ulaşmak mümkündür.

Yakılan ya da hayvan yemi olarak kullanılan ayçiçeği tablalarının içerdikleri pektin ekonomik açıdan kayda değer bir kaynaktır (Bektaş et al., 2002). İçerdiği yüksek miktardaki selüloz, hemiselüloz ve lignin sebebiyle zeytin çekirdekleri değerlendirilebilir bir kaynak oluşturmaktadır. Bunun yanısıra prinada yüksek miktarda zeytin çekirdeği olması ve özellikle ülkemizde yıllık yaklaşık 200.000 ton katı prinanın ciddi çevre kirliliği riski oluşturduğu düşünüldüğünde prinanın araştırılmaya değer bir konu olduğu görülmektedir (Başkan 2010). Keçiboynuzu çekirdekleri içerdiği yüksek kalitedeki gam sebebiyle geri kazanılabilir bir atıktır. Bu gamlar su ve asit varlığında ekstrakte edilebilmektedir (Dakia et al., 2008). Badem kabukları da içerdiği %30 hemiselüloz, lignin ve fenolikler sayesinde kıymetli bir atık olarak kabul edilmektedir (Gullón et al., 2010; Rivas et al., 2013). Tahıllardaki ve dolayısıyla tahıl işleme yan ürünlerindeki ksilan bileşenleri diyet lifi olarak bilinmektedir ve gıda gamı olarak kullanılabilirler. Ayrıca bu bileşikler kolesterol düşürücü ve kalorisi olmayan bileşiklerdir. Bu tip maddelerin yapıları kaynaklarına göre değişiklik göstermektedir. Mısır koçanı önemli miktarda lignin ve hemiselüloz içeren yaygın bir tahıl işleme atığıdır (Ebringerová and Hromádková, 1999). Un işleme sırasında ortaya çıkan polisakkaritlerce zengin buğday kepeği günümüzde kepekli ürünlere ve tam buğdaya olan ilginin artmasıyla bir miktar geri kazanılabilir de çoğunlukla hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir (Bataillon et al., 1998). Pirinç çeltiği de içerdiği değerlendirilebilir nitelikteki ksilo-oligosakkarit sayesinde önemli bir atık olarak tanımlanabilmektedir (Gullón et al., 2010).

Hemiselüloz ve pektin kaynağı olan bileşikler, ağırlıklı olarak bitkisel kaynaklı atıklardan elde edilmektedir. Özellikle üretimi çokça yapılan tarım ürünlerinin atıkları sanayiye kazandırılabilir zengin kaynaklar olarak düşünülmektedir. Bu ürünlerden biri de ülkemizde bolca yetişen fındık olup fındık işlenmesi sırasında atık olarak zar gibi değerlendirilebilir kısımlar ortaya çıkmaktadır.

2.2 Gıda Polisakkaritleri

Polimerlerin büyük çoğunluğunun gıdalarda doğrudan kullanımına izin verilmektedir ve bunların çoğu doğal, bir kısmı modifiye ve bir kısmı da mikrobiyel kaynaklıdır. Çoğu polimer, polisakkarit veya türevleridir. Bunlar “gıda gamları” veya “gıda hidrokoloidleri” olarak tanımlanırlar. Gıda polisakkaritleri orijinlerine göre gruplandırılmaktadır ve elde edildiği üç temel orijin şu şekildedir; bitkisel (tohum, kök, zamburak, deniz yosunu, meyve), mikroorganizma (fermentasyon), selüloz ve nişasta türevleri. Diğer bir kategori ise hayvansal kaynaklı polimerlerdir (Ai et al., 2012; Cheng and Neiss, 2012).

Bitkilerde bulunan birçok gam ve zambak-müsilaj tipi bileşikler doğal hidrojel olup mükemmel su tutma kapasitesine sahiptirler. Bu bileşikler doku bilimi, gıda teknolojisi, eczacılık alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca bu maddeler güvenli, biyo-bozunur ve biyo-uyumlu olmaları sebebiyle de oldukça popülerdir. Bu özelliklerinden dolayı uygulama alanları hakkında çeşitliliği arttırmak için kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılmasına olan ilgi artmıştır (Bothara and Singh, 2012; Cheng and Neiss, 2012; Iqbal et al., 2013).

2.2.1 Polisakkaritlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

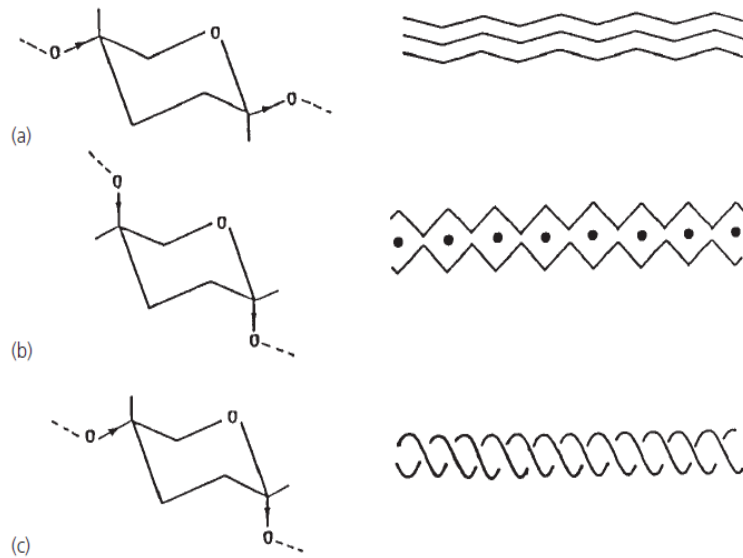
Polisakkaritler, çok sayıda (n tane) monosakkaritin “n-1” adet su molekülü kaybetmesiyle meydana gelen büyük molekülü bileşiklerdir. Bu bileşiklere “Kompleks karbonhidratlar” da denir. Polisakkaritler lineer yapıda olup oldukça uzun diziler ve tekrar eden bileşiklerden oluşmaktadır. Tekrar eden gruplar monosakkarit olduğu gibi disakkarit de olabilmektedir. Zincir birimlerinin uzunluğu polisakkarit grupları arasında oldukça farklılık göstermektedir. En küçük birimler 8-20 birim arasında değişmektedir (McCleary and Prosky, 2001; Singthong et al., 2009).

Çizelge 2.1 Karbonhidratların sınıflandırılması (McCleary and Prosky, 2001)

Sınıf	Alt Grup	Bileşen	Tipik monomer	Sindirilebilirlik (Bağırsakta)
Şeker (DP=1-2)	Monosakkarit	Glikoz		+
		Galaktoz		+
		Fruktoz		+
	Disakkarit	Sakkaroz	Gli, Fru	+
		Laktoz	Gli, Gal	+(-)
		Maltoz	Glikoz	+
Oligosakkarit	Malto-oligo sakkarit	Maltodekstrin	Glikoz	+
	Diğer oligosakkaritler	α -Galaktositler	Gal, Gli	-
		Frukto-oligo-sakkaritler	Fru, Gli	-
Polisakkaritler	Nişasta	Amiloz	Glikoz	+(-)
		Amilopektin	Glikoz	+(-)
		Modifiye nişasta	Glikoz	+(-)
	Nişasta dışı polisakkaritler	Selüloz	Glikoz	-
		Hemiselüloz	Çeşitli	-
		Pektin	Üronik asit	-
		Hidrokoloidler	Çeşitli	-
Yeni karbonhidratlar gıda katkıları	Polidekstroz		Glikoz	-
	Pirodekstrin		Glikoz	-

Karbonhidratlar polimerizasyon derecesine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada 3 temel grup ortaya çıkmaktadır. Bunlar; şekerler, oligosakkaritler ve polisakkaritlerdir. Şekerler, monosakkarit, disakkarit, polyollar olarak; oligosakkaritler, malto-oligosakkaritler ve diğer oligosakkaritler olarak; polisakkaritler ise nişastalar ve nişasta dışı polisakkaritler olarak gruplandırılmaktadır. Çizelge 2.1'de karbonhidratların sınıflandırılması detaylı olarak verilmiştir (McCleary and Prosky, 2001; Cho et al., 1999). Beslenme açısından bakıldığında şeker kavramı mono ve disakkarit ile tanımlanmaktadır. Oligosakkaritlerin kapsadığı grup ana hatları ile inülin, frukto-oligosakkaritleri, malto-oligosakkaritler ve nişasta hidrolizi ile oluşan bileşikler olarak bilinmektedir. Polisakkaritler ise nişastalar (amiloz ve amilopektin) glikoz homo-polimerleri (α -glukan) ve nişasta dışı polimerler şeklinde gruplanmaktadır. Polisakkaritler yaygın olarak 10 ve daha fazla monomer içeren bileşikler olarak bilinmektedir. Hetero-polimerler, selüloz (lineer β -glukan), hemiselüloz, pektin ve hidrokolloidlerden oluşan lineer ve dallanmış, çeşitli polimerizasyon derecelerine ve monomer kompozisyonuna sahip geniş bir gruptur. Nişasta dışı bileşenlerin monomerik farklılıklarına göre sınıflandırılması sonucunda arabinoksilan, galaktan, galaktomannan ve arabinan sınıfları ortaya çıkmaktadır. Hetero-polisakkaritlerin, çözünürlükleri genel anlamda homo-polisakkaritlere göre daha iyidir. Ancak homo-polisakkaritlerin tanımlanması hetero-polisakkaritlere göre daha kolay olmaktadır. Bunun yanında birçok önemli oligosakkarit (DP=2-25) hetero-polisakkaritlerin parçalanması sonucu elde edilmektedir (McCleary and Prosky, 2001; Cho et al., 1999).

Farklı şeker gruplarının benzer şekilde bağ oluşturduğu polisakkaritler (pektin ve aljinat) benzer fiziksel özellik gösterirken aynı şeker gruplarının farklı şekilde bağ oluşturduğu polisakkaritler (selüloz, amiloz, amilopektin gibi sadece glikoz birimi taşıyan polisakkaritler) ise tamamen farklı özellikler gösterebilmektedir (McCleary and Prosky, 2001; Cho et al., 1999). Bu fark Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 Farklı zincir yapılarında olan aynı bileşime sahip polisakkaritler. a) lineer zincir, b) burgulu zincir, c) boşluklu zincir (McCleary and Prosky, 2001)

Bitkiler aleminde yaygın olan polisakkarit grubu fruktanlardır. Bu grup, içinde bir veya daha fazla fruktozil-fruktoz bağı bulundurur ve genel anlamda bağı tipine bağlı olarak inülin, levan ve graminan olmak üzere gruplandırılır. İnulinler polimerizasyon seviyesi 2-60 aralığında olan karbonhidratlardır ve lineer yapı göstermektedirler. İnsan vücudundaki hidroliz enzimleri ile sindirilemeyen inülin ancak kalın bağırsakta fermente olabilmektedir ve diyet lifleri ile benzer fizyolojik özellik göstermektedir. Fruktanlar, depo karbonhidratlar olarak vakuollerde çözünür formda bulunur. Fruktanların bağ özellikleri ve boyutları oldukça çeşitlidir. Bu durum bitkide konumlandıkları yerle ilgilidir. Frukto-oligosakkaritler indirgen olmayan oligosakkaritler oldukları için Maillard reaksiyonlarına katılmazlar. Fruktanlar %80'lik alkolde büyük oranda çözünebilirler ve diyet lifi analiz metotları ile tayin edilememektedirler. Geliştirilen metotlar oligofruktoz ve inülinlerin fruktoz ve glikoza tamamen hidroliz edilmesine dayanır. Bu parçalanma sonrasında fruktan, sakkaroz, glikoz ve nişasta kromatografik olarak analiz edilebilmektedir (Roberfroid ,2004; Pontis, 1990).

Fruktanlar gibi bileşiklerin fizyolojik etkileri de dikkate alındığında karbonhidratlarla ilgili yapılan epidemiyolojik ve klinik çalışmalar yeni sınıflandırmaların yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Yakın zamanda karbonhidratların beslenme açısından etkileri daha önemli hale gelmiş olup bu konuda tavsiye edilen sınıflandırma biçimi Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de verilmiştir (McCleary and Prosky, 2001).

Çizelge 2.2 Karbonhidratların sindirilebilirliklerine göre sınıflandırması (McCleary and Prosky, 2001)

Birincil sınıflandırma	İkincil karakteristikler	Fermantasyon özellikleri
Glisemik karbonhidratlar (İnce bağırsakta sindirilebilir)	Sindirilme oranı (GI) Oran (Fruktoz/Glikoz)	Fermente olmazlar
Diyet lifi (İnce bağırsakta sindirilemez)	Viskozite Su bağlama İyon, organik molekül ve mikroorganizma bağlama özelliği Fermantasyon	Fermantasyon hızı Fermantasyon ürünleri

Çizelge 2.3 Fizyolojik etkilerine göre karbonhidratlar (McCleary and Prosky, 2001)

Fizyolojik Etki	Ticari diyet lifi
Su tutma kapasitesi (Şişme) -Hidrofilik grup içeren diyet lifleri -Kılcal yüzeyli	Karboksimetilsellüloz, metilselüloz Meyve lifleri, buğday lifleri
Jel oluşturma veya yüksek kıvam	Pektin, agar, karragenan, guar, ksantan,
Katyon bağlama -Asidifiye polisakkaritler -Lignin -Fitik asit	Pektin, aljinat, karragenan
Sterol bağlama -Hidrofobik gruplu polisakkaritler -Yüzey aktifler -Yüksek viskoziteli	Yüksek metoksilli pektin Arabik gam Guar
Mikrobiyal kullanılabilirlik di-, oligo-, polisakkaritler	Pektin, inülin, arabik gam, pentozan

Doğal karbonhidrat türevleri günlük diyetle önemli bir yere sahiptir. Bunlar birçok meyve ve sebzede bulunan düşük molekül ağırlıklı mono, oligosakkaritler ile tahıl ve tohumlarda bulunan yüksek molekül ağırlıklı polisakkaritler şeklinde ifade edilebilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidratlar glikozit bağları içeren depo karbonhidratlardır. α geometrisi insan sindirim sisteminde sindirilebilirken β geometrisi gibi yapısal dokularda bulunan karbonhidratlar sindirilememektedir. Doğal kaynaklardan elde edilen bazı polisakkaritlerin anti-tümör, bağışıklık sistemini düzenleyici ve iltihap sökücü gibi önemli etkileri vardır. Bu etkiler polisakkaritlerin kimyasal yapıları ve zincir konformasyonu ile ilgilidir (Forgo et al., 2013; Yang and Zhang, 2009).

Karbonhidratlar gıda, eczacılık ve kozmetik alanlarında yaygın kullanım alanına sahiptir. Gıda alanındaki beslenme ve sağlık açısından kullanımı daha çok bağırsak mikro-florasını destekleme, kolon stabilitesini sağlama, sağlıklı bileşimlerin vücuda alımını kolaylaştırma, metabolik prosesleri destekleme amaçlarını taşımaktadır. Kalın bağırsak bakterilerinin aktivitelerini arttırmaya yönelik etkisi prebiyotik etki olarak ifade edilmektedir. Fonksiyonel özellik göstermeleri sebebiyle bu bileşiklerin gıda sanayisinde kullanımı oldukça önemlidir (Forgo et al., 2013; Yang and Zhang, 2009).

İnülin, bitkisel kaynaklı polisakkarit olup kalsiyum ve magnezyum emilimini arttırmakta, kan şekerini düzenlemekte, kolesterol ve serum lipid seviyesini düşürmektedir. Glikoz her bir fruktoz zincirine sakkarozda olduğu gibi (α -1,2) bağlıdır. Uzun zincirli inülinlerin çözünürlüğü düşüktür ve sulu ortamlarda mikro kristaller oluştururlar. Yarattığı kremi yapı sebebiyle fırıncılık ürünlerinde, dolgu malzemelerinde ve tatlılarda yağ ikamesi olarak kullanılmaktadır (López-Molina et al., 2005).

Polisakkaritler sağlık etkilerinin yanında ürünlerde gösterdikleri kıvam verici ve tatlandırıcı özelliklerinden dolayı, gıda sanayisinde kullanılmaktadır. Çizelge 2.4'te bazı gıdalarda kullanılan polisakkaritlerin kullanım amacı gösterilmektedir (Roberfroid, 2004).

Çizelge 2.4 Karbonhidratların bazı gıdalarda kullanım amaçları (Roberfroid, 2004)

Gıda	Kullanım amacı
Süt ürünü	Yapı ve ağız hissi Köpük stabilitesi Şeker ve yağ ikamesi Tatlandırıcılarla sinerjik etki
Donmuş tatlı	Tekstür iyileştirme Şeker ve yağ ikamesi Tatlandırıcılarla sinerjik etki
Margarin	Yağ ikamesi Tekstür ve sürülebilirlik Emülsiyon stabilitesi
Fırıncılık	Şeker ikamesi Nem tutma kapasitesi
Kahvaltılık tahıl	Gevreklik ve şişme
Meyve bazlı püreler	Yapı ve ağız hissi Şeker ikamesi Tatlandırıcılarla sinerjik etki
Et ürünleri	Yağ ikamesi Tekstür ve stabilite
Çikolata	Şeker ikamesi Sıcaklık direnci

Kabuklu yemişler, tam buğday unu, meyve ve sebzeler gibi çeşitli kaynaklardan lif alımı, düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL)'nin ve kolesterolün düşürülmesinde, insülin ihtiyacının azaltılmasında, dışkı hacminin artmasında önemli etki göstermektedir. Bunların yanısıra liflerin laksatif etkileri, kilo kontrolünde etkilidir. Avrupa Parlamentosu da konu hakkında sağlık ve beslenme beyanları ile ilgili düzenlemeler yapmıştır (McCleary and Prosky, 2001).

Diyet lifleri çözünür ve çözünmez olmak üzere 2 gruba ayrılır. Çözünmeyen lifler yaygın olarak hücre duvarı bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bu bileşikler kalın bağırsak bakterilerince de kullanılamamaktadır. Çözünür lifler grubundaki potansiyel prebiyotikler, pentozanlar, pektinler, gamlar ve müsilajlar kalın bağırsakta faaliyet gösterebilmektedir. Diyet lifleri ana hatları ile bitkilerin tüketilebilir kısımlarındaki sindirime dirençli ancak kalın bağırsakta fermente olabilir karbonhidratlar olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde probiyotiklerle kombine edilen prebiyotikler veya diyet lifleri marketlerde yerlerini almaktadır. Bu tip ürünlerdeki lifler, gıdalara uygulanan işlemlerde probiyotikleri koruduklarından dolayı ayrı bir önem kazanmaktadırlar. Probiyotik ve prebiyotiklerin etkin kullanımı sonucu oluşturulan simbiyotikler önemli ve gelişen bir alandır (Montella et al., 2013a).

Bitkisel dokulardaki polisakkaritler hücre duvarı malzemesi olup başta selüloz olmak üzere hemiselüloz ve pektinden oluşmaktadır. Bu gruplara ait bileşimler Çizelge 2.5'de verilmektedir (Cho et al.,1999).

Çizelge 2.5 Diyet liflerinin yapısal sınıflandırılması (Cho et al.,1999)

Genel Kategori	Yapısal Sınıflandırma
Selüloz Pektik bileşikler	β -D-Glukan (4-bağı) Galakturonanlar ve rhamnogalaktronanlar Arabinanlar, Galaktanlar ve arabinogalaktanlar
Hemiselülozlar	Ksilanlar, arabinoksilanlar β -D-Glukan (3 ve 4-bağı) Ksiloglukanlar
Diğer polisakkaritler	Arabinogalaktanlar Glikuronomannanlar

Yapılan çalışmalara göre bitkisel kaynaklı dokularda üç grup polisakkaritten bahsetmek mümkündür. Bunlar yağı, renk maddeleri ve oligosakkaritleri uzaklaştırılmış ve kurutulmuş hammaddenin ekstraksiyona tabi tutulmasıyla elde edilmektedir. İlk grup polisakkaritler su ile

ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktların süzülmesi, üst fazın etanolle çöktürülmesi ve kurutulması ile elde edilmektedir. Diğer grup ise su ekstraksiyonu sonrasında kalan çöküntünün alkali çözelti ile ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Süzildükten sonra kalan son kısım ise çözünmeyen polisakkarit olarak kabul edilmektedir. Tüm örnekler “Sevag” (Bölüm 3.2.2) yöntemi ile de-proteinize edilir, suda çözülür, diyaliz edilir ve konsantre edildikten sonra liyofilize edilerek ya da vakum altında kurutularak kullanılabilir (Ai et al., 2012; Ebringerová et al., 2005).

Selülozdan sonra bitkisel yapı ve odunsu gövdelerde en yaygın bulunan biyo-polimerler β -(1-4)-D-ksilan tip hemiselülozlardır. Yakın zamanda hemiselülozlar kağıt yapımı, tekstil, gıda ve eczacılıkta kullanım alanları keşfedilmiş olup araştırmalar devam etmektedir. Tahıllardaki ksilan bileşenleri diyet lifi olarak bilinmektedir ve gıda gamı olarak kullanılabilirler. Ayrıca kolesterol düşürücü ve kalorisiz bileşiklerdir. Bu tip bileşiklerin yapıları kaynaklarına göre değişkenlik göstermektedir. Glikozil yan zincir içerebilirler ve dallanma gösterebilirler. Ksilanlar, diğer bitkisel yapılarla (lignin, protein, pektik polisakkaritler) kovalent veya başka tür bağlar kurabilmektedirler. Ayrıca düşük miktardaki fenolik bileşiklerin bağlanması ile de çözünürlük veya farklı fonksiyonel özellikler kazanabilirler (Kacurakova et al., 1999; Wellner et al., 1999).

Hemiselüloz gibi polisakkaritler hakkında literatürdeki bilgiler nişastaya göre oldukça az olmasına karşın gıda kalitesi üzerinde önemli etkileri vardır. (Ebringerová et al., 2005; Hromádková and Ebringerová, 2003). Hemiselülozlarla ilgili yapılan çalışmalar, hemiselülozu şekere dönüştürerek biyokütle, kimyasal madde, yakıt ya da enerji kaynağı eldesi için kullanmak şeklinde sınırlı tutulmuştur. Ancak hemiselülozlar, yapısal çeşitliliklerinden kaynaklanan özellikleri sebebi ile günümüzde ilgi duyulan polimerler haline gelmişlerdir. Hemiselülozların doğal ve modifiye formları gıda ve gıda dışı olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Hemiselülozlar farklı yapıları sebebi ile temel dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar; 1) Ksilanlar, 2) Mannanlar, 3) Beta-glukanlar ve 4) Ksiloglukanlar şeklinde sıralanmaktadır. Ksiloglukanlar sıcak su uygulaması ile elde edildiklerinde gam grubunda yer alırlar (Ebringerová et al., 2005; Hromádková and Ebringerová, 2003).

Bir diğer yaygın polisakkarit ise pektindir. Pektinler nötral ve asidik karbonhidratları bünyelerinde bulunduran ve genel anlamıyla galaktronik asit içeren polimerlerdir. Pektinler, polisakkarit grupları içerisinde en karmaşık yapıda olanlardır. Ancak temel yapısal form farklı pektik yapılar arasında benzerlik göstermektedir. Bilindiği gibi pektinler, bitkisel yapıların hücreleri arasında ve primer hücre duvarlarında bulunan malzeme olup biyoaktif özelliğede sahiptir (Paulsen and Barsett, 2005).

Pektinler genel anlamda gıdalarda jel oluşturma, stabilize etme ve koyulaştırma özelliklerinin yanında diyet lifi özelliği de göstermektedir. Bu sebeple pektinler gıda

endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir polisakkarit türüdür (Hromádková et al., 2008). Pektinlerin hidrokolloid olarak gıda sanayisinde kullanımı, reolojik özelliklerinden ileri gelmektedir (Paulsen and Barsett, 2005; Rodríguez et al., 2008). Pektin, endüstriyel olarak çoğunlukla elma püresi ve limon kabukları başta olmak üzere şeker pancarı pulpu ve ayçiçeği tablalarından ekstrakte edilmektedir. Ayçiçeği tablaları düşük metoksilli pektin açısından önemli bir bitkisel kaynaktır (Quemener et al., 2000). Pektinler, gıda endüstrisinde hidrokolloid olarak kullanılmasının yanısıra; pektik polisakkaritler kardiyovasküler ve gastrointestinal hastalıklar, obezite ve diyabet riskinin azaltılmasında rol oynayan diyet lifi özelliği de göstermektedir (Hromádková et al., 2008). Düşük metoksilli pektin, yüksek şeker konsantrasyonuna sahip olmayan ancak jelleşme ve koyulaşmanın arzu edildiği gıdalar için uygun bir katkı maddesidir (Wiesenborn et al., 1999).

Önemli farmakolojik etkilerin yanında sanayide getirdikleri avantajlar sebebiyle bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kaynaklardan elde edilen polisakkaritler yakın zamanda oldukça önem kazanmıştır.

2.2.2 Gıda Atıklarında Bulunan Bitkisel Polisakkaritler

Polisakkaritler çözünür ve çözünür olmayan lif formunda birçok bitkisel ve hayvansal dokuda depo karbonhidrat olarak bulunmaktadır. Farklı bitkisel atıklarda çeşitli formlardaki polisakkaritlere ulaşmak mümkündür. Bitkisel kaynaklı atıkların diyet lifi dağılımı Çizelge 2.6'da verilmiştir. Çizelge 2.6'da da görüldüğü gibi atık grubunda yer alan tahıl kepekleri ile ticari diyet lifi olan Vitacel karşılaştırılmış ve atıkların lif kaynağı olarak kullanılabilirlikleri ortaya konmuştur. Bitkisel kaynaklı atıkların hücre duvarı bileşimleri ise Çizelge 2.7'de verilmektedir. Çizelge 2.7'de ifade edildiği gibi atıklardaki ligninin düşük seviyelerde olduğu görülürken atıkların, ticari anlamda öneme sahip selüloz ve hemiselülozca zengin oldukları görülmektedir (McCleary and Porsky 2001).

Çizelge 2.6 Bazı ürünlerin diyet lifi bileşimleri (%KM) (McCleary and Prosy, 2001)

Bitkisel Kaynak	Toplam Diyet lifi	Çözünmez	Çözünür	Nişasta (α -Glukan)	Protein	Yağ	Toplam Şeker	Kül
Buğday kepeği	48.2	47.1	1.1	16.3	18.4	5.2	5.0	6.0
Yulaf Kepeği	21.2	12.7	8.5	421.0	20.5	10.5	3.9	3.8
Arpa kepeği	19.9	15.9	4.0	52.8	15.9	4.5	3.4	3.0
Acı kabak	81.9			0.2	17.6			1.8
Bezelye	76.3			12.3	10.6			2.3
Vitacel	76.3			0.2	0.2			0.7

Örnek olarak inülin eldesine bakılırsa, bugün gıda endüstrisinde ya sakkarozdan sentezlenmekte ya da hindiba köklerinden ekstrakte edilmektedir. Hindiba botanikte *Cichorium intybus* olarak bilinen bir bitkidir ve yaygın olarak kahve alternatifi olarak kullanılmaktadır. Kökleri %15-20 oranında inülin ve %5-10 oligofruktoz içermektedir. İnülin üretimi, şeker pancarından şeker elde edilmesi ile benzerdir. Kökler toplanır, temizlenir ve yıkanır. Elde edilen inülin tozu %6-10 oranında glikoz, fruktoz ve sakkaroz içeren şekerlerden oluşmaktadır (McCleary and Porsky, 2001, Roberfroid, 2004).

Çizelge 2.7 Bazı bitkisel atıkların polisakkarit bileşimleri (McCleary and Prosy, 2001)

Lif kaynağı	(% dağılım)		
	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Buğday kepeği	37.3	55.2	10.5
Bira posası	35.2	49.8	15.0
Mısır kepeği	23.8	79.9	2.4
Soya zarı	79.9	2.4	12.2

2.2.3 Gıda Polisakkaritlerinin Ekstraksiyonu

Kullanılabilir polisakkaritlerin özellikle atık materyallerden eldesi için kısmi hidroliz gerekmektedir. Çeşitli kaynaklara göre fındık zarı gibi atıklar ağırlıklı olarak pektik polisakkaritler ve hemiselülozdan oluşmakta ve bu materyaller hücre duvarında oldukça heterojen yapıda bulunmaktadır. Bu polisakkaritler içerdikleri asetil benzeri gruplar vasıtasıyla selüloz ve lignin ile hidrojen bağları ve kovalent bağlar kurarak kompleks oluşturmaktadır. Dolayısıyla polisakkaritlerin hücre duvarı matrisinden ayrılması için bağların kırılması gerekmektedir. Bu amaçla kısmi hidrolizasyon sağlamak için alkali uygulamalar veya buhar uygulaması, sonikasyon, mikrodalga gibi teknikler kullanılmaktadır (Seyedi et al., 2014; Sun and Tomkinson, 2002a; Sun et al., 2013; Ye and Huang, 2012; Zhu et al., 2013). Literatürde farklı bileşimlerde polisakkarit eldesi için uygulanan bazı yöntemler Çizelge 2.8’de verilmektedir (Cui, 2005).

Polisakkaritlerin ekstrakte edilebilirlikleri üzerine çeşitli faktörler etki etmektedir: Nötral polisakkaritler (selüloz ve nişasta gibi) kümeleşme eğiliminde olup iyonik değişimler çözünürlüğü desteklemektedir (McCleary and Prosy, 2001). Anyonik polisakkaritler nötral polisakkaritlerden, heterojen polisakkaritler homojen polisakkaritlerden, (β 1-4) bağı içeren β -glukan bileşikler selülozdan, çok dallanmış polisakkaritler lineer olanlardan, iyonize edici gurup içeren polisakkaritler ise içermeyenlerden daha iyi suda çözünür özellik göstermektedir. Ayrıca polisakkaritler fenolik bileşiklerin bağlanması ile de farklı fonksiyonel özellikler kazanabilmektedir (Guo et al., 2011; Kacurakova et al., 1999; Singthong et al., 2009).

Çizelge 2.8 Literatürde geçen bazı ekstraksiyon yöntemleri (Cui, 2005)

Yöntem	Etki	Kazanılan Polisakkaritler
Farklı sıcaklıklarda su varlığında maserasyon	- Suda çözünür polisakkaritler ekstrakte edilir. - Bazı H bağları ve Van der Waals bağları kırılır.	Nötral ve suda çözünür β -glukanlar, arabinoksilanlar ve arabinogalaktanlar
50 mM Cyclohexane Diamine Tetraacetic Acid (CDTA) ile 20°C'de maserasyon	- Pektinlerden kalsiyum uzaklaşır. - İyonik bağlar kırılır.	Orta katmandaki asidik polisakkaritler ve hafif dallanmış polisakkaritler
Na ₂ CO ₃ , 50 mM; + 20 mM NaBH ₄ , 1°C ve 20°C'de maserasyon	- Kalsiyumun duvar matrisinden uzaklaşır. - İyonik bağlar kırılır. - Ester bağları açılır.	Yüksek seviyede dallanmış pektik polisakkaritler
KOH, 1M; + 20 mM NaBH ₄ ile maserasyon	- Fenol-karbonhidrat esterlerinde ve protein-karbonhidrat bağlarında açılma gözlenir. - H bağlarında kırılma gerçekleşir.	Yüksek seviyede dallanmış pektik polisakkaritler, suda çözünmeyen β -glukanlar, arabinoksilanlar glukuronoarabinoksilanlar, dallanmış yapıda ksiloglukanlar
KOH, 4M; + 20 mM NaBH ₄ ile maserasyon	- Selülozda şişme gerçekleşir. - H bağları kırılır.	Ağırlıklı olarak düşük seviyede dallanmış ksiloglukanlar
Klor/asetik asit (%0.3 w/v; %0.12 v/v) ile 70°C'de maserasyon	- Fenolik çapraz bağlarda kırılma ve kısmi delignifikasyon gerçekleşir.	Hidroksiprolince zengin glikoproteinler ve yüksek seviyede dallanmış polisakkaritler

Özellikle atıklar ele alındığında, materyalin gıda işleme sırasında karşılaştığı proseslerin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Gıda maddesi işlenirken yüksek sıcaklığa maruz kaldıysa ya da farklı fiziksel, kimyasal etki söz konusu ise atıktaki, yan ürünlerdeki polisakkarit kazanım miktarı ve özellikleri değişkenlik gösterebilmektedir. Birçok gıda prosesi (buhar uygulaması, pişirme, fırınlama, ekstrüzyon ve mikrodalga) polisakkarit (diyet lifi) özellikleri üzerine oldukça büyük etki göstermektedir. Bu etkiler çözünür ve çözünür olmayan formlar üzerinde ekstrakte edilebilirliği etkilediği için bazı durumlarda elde edilen diyet lifi miktarını artırırken bazen de azaltmaktadır. Yapılan çalışmalar bitkisel yapılara uygulanan sıcaklığın lif üzerine etkisinin kompleks olduğunu ancak genel anlamda polisakkaritleri parçalayıcı yönde olduğunu ortaya koymaktadır. Havuç üzerinde yapılan çalışmalarda suda çözünür polisakkaritlerin

polimerizasyon derecesinin ve moleküller arası bağların sıcaklık etkileşimi ile doğrudan ilişkili olduğu ortaya konmuştur (Svanberg et al. 1990). Sıcaklık etkisiyle özellikle fırıncılık sanayisinde polisakkaritlerde zincir konformasyonları oluşmaktadır. Zincirlerin kırılması ile oligosakkaritler ve bazı durumlarda monosakkaritler oluşabilmektedir. Ancak selüloz gibi dayanıklı polisakkaritlerin ısı dayanımı oldukça yüksek olup 260°C'nin üzerinde değişime uğramaktadırlar (Forgo et al., 2013). Tahıl işleme proseslerinin, buğday, yulaf ve çavdardaki çözünür lif miktarını arttırdığı tespit edilmiştir (Plaami and Kumpulainen, 1993). Benzer şekilde fırında pişirme işleminin ksilan bileşiklerinin çözünürlüğünü arttırdığı belirtilmiştir (Autio et al 1996).

Bitkisel polisakkaritler gibi biyolojik materyallerin ekstraksiyonu için çok sayıda yöntem uygulanabilmektedir. Bu yöntemler arasında yaygın olarak uygulanan sıcak su ile maserasyonun yanısıra çözgen ekstraksiyonu, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, kritikaltı su ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ya da ultrason destekli ekstraksiyon veya bunların kombinasyonları şeklinde sıralanabilmektedir. Yöntemler arasında ultrason destekli ekstraksiyon, çözgen miktarında azalma sağlama, işlem süresini kısaltma, enerji tasarrufu sağlama gibi avantajlar getirmenin yanında verimi de arttırması sebebiyle daha cazip bir yöntem haline gelmiştir. Kimyasal kullanımında sağladığı avantaj ve enerji tasarrufu sayesinde ultrason destekli ekstraksiyon çevre dostu olarak bilinen “Yeşil Kimya” yöntemleri arasında yerini almaktadır (Chemat et al., 2011; Chen et al., 2011; Ebringerová and Hromádková, 2002; Hromádková et al., 1999).

2.2.4 Polisakkarit Karakterizasyon Teknikleri

Hücre duvarı polisakkaritleri (selüloz, hemiselüloz) alkali çözeltiler ya da kısmi hidrolizasyon sağlayan teknikler ile ekstrakte edilebilmektedir. Sonrasında diyet lifi ve toplam polisakkarit miktarı gravimetrik yöntemle belirlenebilmektedir. DP=2-10 seviyesindeki polisakkaritlerin analizi için Gaz Kromatografisi (GC) önerilmektedir. Monosakkarit analizlerinde Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) yaygın kullanılan yöntemlerdendir. İnülin analizinde fruktozil-fruktoz bağlarının zarar görmemesi (kimyasal ve enzimatik hidroliz) için nötral pH (5.5-8.5)'da kaynar suda ekstraksiyon yapılır. Fruktoz, glikoz, sakkaroz ve inülin oligomerleri (DP=5) HPLC ile analiz edilebilmektedir.

Birçok gıda polisakkariti suda çözünabilir ya da suda dağılılabılır özelliğindedir. Bu özellik viskozite artışı, stabilize etme gibi avantajlar sağlamaktadır. Çoğu polisakkarit jel oluşturmaktadır (agar, aljinat, karragenan, jelatin, pektin, nişasta). Reoloji ve jel oluşturma yeteneği pH, konsantrasyon, sıcaklık, tuz ve çözügene ait çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Gıda alanında polisakkaritlerin tercihen tatsız, kokusuz, renksiz ve sağlık açısından güvenilir olması gerekmektedir (Cheng and Neiss, 2012; McCleary and Prosky, 2001; Narain, 2011).

Birçok arzu edilen özellik molekül ağırlığı, tip, şeker moleküllerinin çeşitliliği ve dağılımı, molekülde dallanma, yüklü fonksiyonel grup varlığı veya yokluğu gibi yapısal özelliklerden etkilenmektedir. Molekül ağırlığı, çözünme gerçekleştiğinde viskozite üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Molekül ağırlığı arttıkça viskozite de artmaktadır. Şeker moleküllerinin çeşitliliği ve dağılımı polisakkarit molekülünün sertliğini ve çözünme davranışlarını etkilemektedir. Benzer şekilde dallanma da önemli bir parametredir. Düz zincirli homo-glukanlar son derece düşük çözünürlük göstermekte olup topaklanma, kristalleşme eğiliminde olurken dallı yapıdaki bileşikler stabil ve çökmeyen çözeltiler oluştururlar. Bu farklı özellikler polisakkaritlerin karakterize edilmesinde son derece büyük önem taşımaktadır (Cheng and Neiss, 2012; McCleary and Prosky, 2001; Narain, 2011).

Polisakkarit analizinde kimyasal özelliklerine, spesifik yapıların ve alt birimlerin bulunduğu yerlere veya moleküllerin uyarılara verdiği tepkilere bağlı olarak çeşitli analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Fiziksel ya da yapısal olarak benzerlik gösteren birçok bileşik çoğu reaksiyonda aynı sonuçları verdiği için spesifik davranış göstermez. Bu sebeple polisakkaritlerin kalitatif ve kantitatif analiz yöntemleri benzer prensiplere dayanmaktadır. Literatürde karşılaşılan çeşitli yöntemler, bileşim analizi, zeta potansiyeli ile yük tespiti, şeker bileşeni analizi, ortalama molekül ağırlığının tespiti, spektroskopik yöntemler, termal stabilite analizleri şeklinde sıralanmaktadır (McCleary and Prosky, 2001; Navarini et al., 1999; Walter, 1998).

Elementel analiz: Ekstraktların karakterizasyonunda ilk yapılan işlem, bileşimi belirlemektir. Özellikle protein varlığı ekstrakt özellikleri üzerinde oldukça önemli etkiye sahiptir. Bu amaçla hızlı yöntemlerden olan elementel analiz tercih edilmektedir. Elementel analiz cihazı kullanılarak örnekler yüksek sıcaklıklarda yakılmakta ve böylece oluşan gazlar üzerinden bileşiğin içerdiği C, H, N ve S elementleri tespit edilebilmektedir. Sistemde C, H ve S infrared absorpsiyon ile belirlenirken N termal iletkenlik dedektörü ile tayin edilmektedir. Oksijen elementinin yüzde değeri ise C, H, N ve S elementlerinin yüzde değerlerinin toplanıp yüzden çıkarılması yoluyla bulunmaktadır (Walter, 1998).

Moleküler ağırlık üzerinden karakterizasyon: Bu yöntem çerçevesinde Yüksek Performans Boyut Ayırma Kromatografisi (High Performance Size Exclusion Chromatography - HPSEC) kullanılan yaygın bir yöntem olup literatürde guar, nişasta, polidekstroz, pektin ve diğer anyonik gamlar üzerine uygulamalar yapılmıştır. Ancak ayırım DP=10'a kadar mümkün olmaktadır. DP=30'a kadar ayırım yapabilmek için de çeşitli adaptasyonlar gerekmektedir. Bu yöntemde farklı molekül ağırlığındaki dekstranlar ile kalibrasyon yapılmaktadır (5200-1482000 Da) (Zhang et al., 2013; Walter, 1998).

Zeta potansiyel ve yük tespiti üzerinden karakterizasyon: Nötral ve iyonik polisakkaritler birbirlerinden yükleri (asidik gruplarının çözünme özelliği, iyonik liganlarla oluşturdukları kompleksler veya iyon absorblama özelliği) farklı oldukları için ayrışırlar. Bu tip bir karakterizasyon için polianyonların elektroforezdeki elektriksel yanıtları incelenmekte ve bu amaçla iyon değiştirme (anion exchange chromatography) kromatografisi kullanılmaktadır (Walter, 1998).

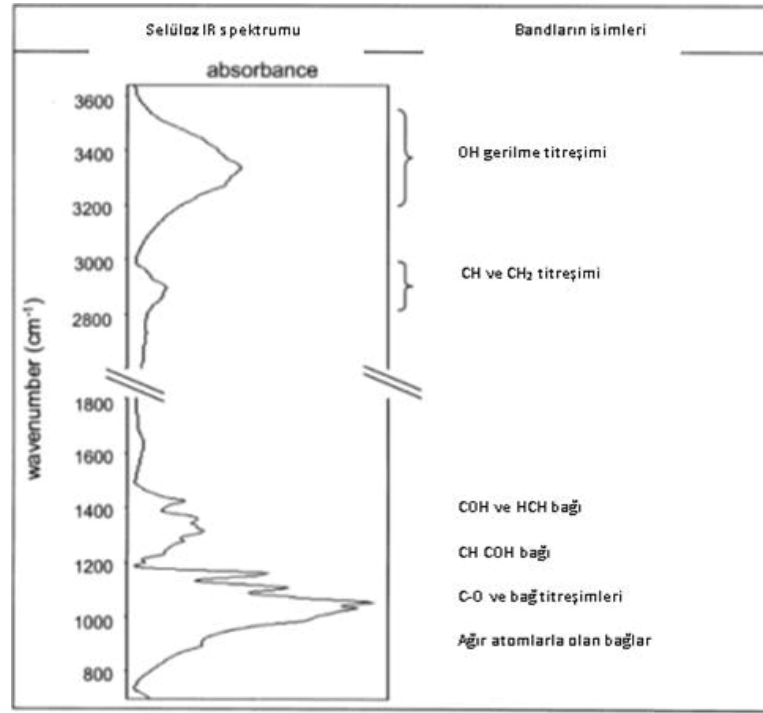
Toplam şeker tayini: Toplam şeker miktarı prensip olarak kuvvetli asit ile hidroliz edilen şekerin fenol ile reaksiyonu sonucu verdiği rengin spektroskopik olarak tayini prensibine dayanan fenol sülfürik yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Dubois et al., 1956).

Monosakkarit kompozisyonu: Bir diğer adı ile şeker bileşenleri analizi olarak da bilinen bu yöntem kağıt kromatografisi ya da Gaz Kromatografisi (GC) ile gerçekleştirilmekte olup ekstraktlardaki polisakkaritlerin monosakkarit kompozisyonu tayini için kullanılan bir yöntemdir. Polisakkarit örneği hidroliz edilir türevlendirilir ve analiz yapılır (Zhang et al., 2013)

Termal Analiz: Karbonhidratların termal stabiliteleri hem özellikleri hakkında bilgi vermekte hem de kullanım alanları bakımından yardımcı olabilmektedir. Özellikle biyo-bozunur ambalaj olarak kullanılabilen bu tip polimerlerin işlem sıcaklıklarına karşı dayanıklılıkları hakkında bilgi edinmek proses açısından oldukça önemlidir. Materyalin fiziksel özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak verildiği sistemlerde incelenen özellikler; ısıl dayanım (termal stabilite), nem içeriği, camsı geçiş sıcaklığı ve diğer termodinamik özellikleridir. Bu özellikler yaygın olarak Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçülmektedir. Termogravimetrik (TG) yöntemlerde örneğe sabit hızda sürekli artan şekilde sıcaklık uygulanırken kütledeki değişim ve gaz çıkışı takip edilir. Kütle kaybına neden olan gerekçeler öncelikle su kaybı ve daha sonra sıcaklıktaki artış sebebiyle örnek kütleindeki bozunmaya bağlı kayıplardır. Kütle değişimi için sıcaklığa bağlı çizilen grafiğe “termogram” denilmektedir ve bu grafikteki değerler kalitatif/kantitatif amaçla kullanılmaktadır. Bu analizler sayesinde materyalin safsızlığı, kimyasal kinetiği ve ısıl dayanımları belirlenmiş olmaktadır (Bothara and Singh, 2012; Iqbal et al., 2013; Sun et al., 2013).

Fonksiyonel grup tespiti üzerinden karakterizasyon: Bu kapsamda spektroskopik yöntemlere başvurulmaktadır. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır. Bilindiği gibi spektroskopi, örneğin molekül, atom veya iyonlarının enerji düzeyi değişimleri sırasında yaydıkları ya da absorpladıkları elektromanyetik ışınımın ölçülmesi prensibine dayanan bir yöntemdir. Bileşenlerin, aldıkları enerjiye bağlı olarak gösterdikleri dönme, titreşim ve enerji değişimleri önemli ölçüm verilerini oluşturmaktadır (Walter, 1998).

a) Fourier Transform Spektroskopisi: Infrared (IR) Spektroskopisi kullanılarak 400-4000 cm^{-1} infrared radyasyonunda iyonize olabilen grupların organik kimyasal yapıları ortaya çıkarılmaktadır. FTIR spektroskopisi, karbonhidrat tanımlamalarında kullanılan yöntemlerden biri olup yapılan tez çalışmalarda hemiselüloz ve pektik bileşiklerin tanımlanmasında da kullanılmıştır. Prensip olarak bir tür titreşim spektroskopisi olan IR absorpsiyon spektroskopisi, IR ışınlarının molekül titreşim hareketleri tarafından soğurulmasına bağlıdır. Işıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Bu yöntem ile bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağlanma yerleri belirlenebilmektedir. Karbonhidratlara ait tipik bir kromatogram Şekil 2.2'deki gibidir (Dole et al., 2011; Kajiwara and Miyamoto, 2004).

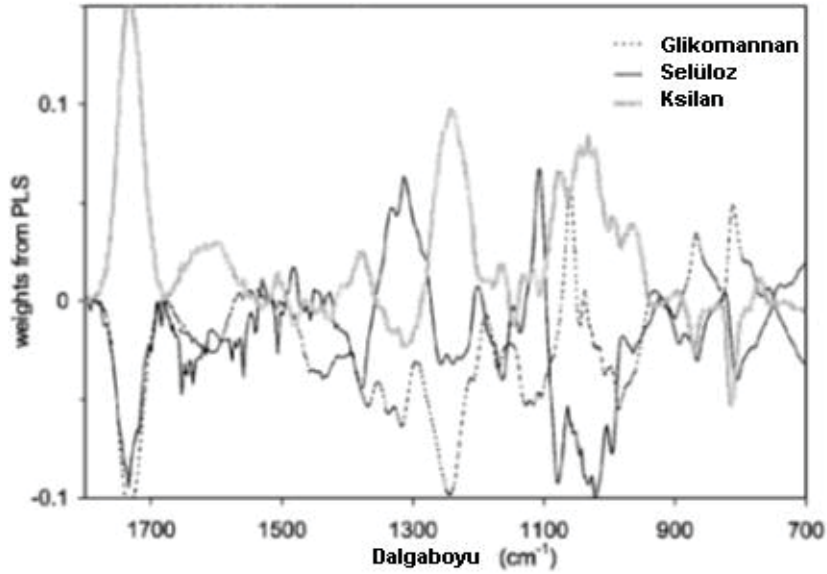


Şekil 2.2 Polisakkarit bileşiğe ait tipik bir FTIR spektrumu (Kajiwara and Miyamoto, 2004)

Genel bantlar 578-528 cm^{-1} yapı iskeleti ile ilgili olup halkanın düşük frekanslı titreşimlerini göstermektedir. 2850 cm^{-1} CH_2 grubuyla 1463 cm^{-1} OCH ve CH_2 grubu ile ilgilidir. Titreşimin düşük olması fonksiyonel grup mobilitesindeki azalmayı gösterirken pikteki artış yeni moleküler etkileşimleri ifade etmektedir. Karbonhidratlar 1160-1000 cm^{-1} arasında yüksek titreşim vermektedir ve bunlar C-O-C gruplarındaki C-O bağı ile ilgilidir. 3000-3350 cm^{-1} arasındaki kuvvetli absorpsiyon O-H bağı ile ilgilidir ve eğrinin yapısı doğrudan hidrojen bağının yapısından etkilenmektedir. C-H bağı orta-zayıf olarak 2900 cm^{-1} dalga boyunda iken orta seviyede 1460-1200 cm^{-1} arasında olup bu aralık CH_2 deformasyonu, CH ve CH_2 titreşimi ile

ilgilidir. 960-730 cm^{-1} arası farklı karbonhidratların karakterizasyonunda çalışılan rezonanstır. Alfa ve beta izomerler sırasıyla 844 ve 891 cm^{-1} bantlarındadır. Söpürge darısı (*Sorghum alnum*) sapında yapılan bir çalışmada 2893 ve 1647 cm^{-1} sinyallerinin bir arada olması absorblanan su ile ilişkilendirilmektedir. 1037 cm^{-1} 'deki sinyalin glikozidik bağdan kaynaklandığı ifade edilmektedir. 1592-1410 cm^{-1} bandının 4-O-metil- α -D-glukuronik asit ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. 1244 cm^{-1} bandı asetil grupları ile ilişkilendirilmiştir. 1160-980 cm^{-1} arası ise arabinofuronosil varlığından kaynaklanmaktadır. 1038 cm^{-1} bandı ise ksilan grubundaki glikozidik bağları temsil etmektedir (Coimbra et al.,1999; Sun et al., 2013).

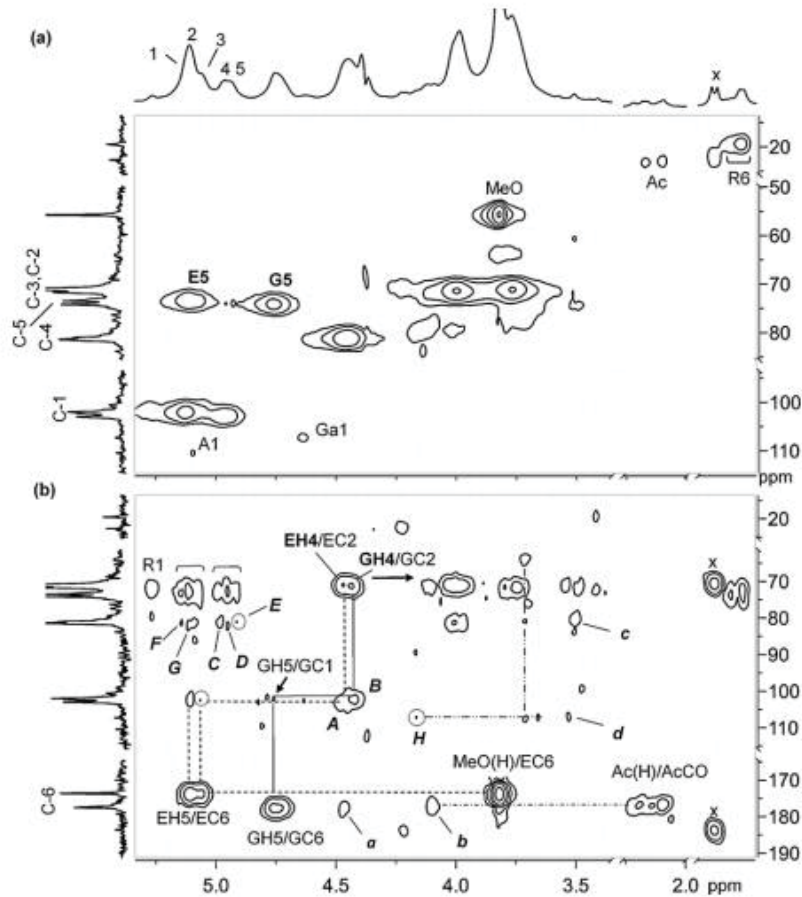
Yapılan başka bir çalışmada nişastalı endospermilerin dışını saran kepek kısmında bulunan arabinoksilan FTIR yöntemi ile incelenmiştir. Arabinoksilanlar ksilan ile bağlı arabinofrunoz yan zinciri içeren bileşiklerdir. 1650 ve 1550 cm^{-1} bandı protein ile bağlı kısımları (amit 1, amit 2), 2958-2854 cm^{-1} bandı yağ ile bağlı alkil gruplarını, 1045, 985, 898 cm^{-1} bandı tipik ksilanları, 1155, 1080, 1026, 850 cm^{-1} bandı ise nişastayı ifade etmektedir. Yüksek şiddetteki 1165 ve 898 cm^{-1} bandı ve 1120-1000 cm^{-1} aralığındaki pik sıklığı karakteristik olarak az substitute olmuş arabinoksilanı ifade etmektedir. 3008 ve 1541 cm^{-1} bandındaki pik ise fenolik bileşik varlığını ifade etmektedir (Hromádková et al., 2008). Glukomannan, selüloz ve ksilan grupları içeren polisakkaritlere ait karşılaştırmalı bir kromatogram Şekil 2.3'de verilmektedir.



Şekil 2.3 Atıklarda bulunan farklı tip polisakkaritlere ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu (Hromádková et al., 2008)

b) Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR): NMR spektroskopisi polimer çalışmaları için oldukça önemli bir analitik tekniktir. NMR ile elde edilen detaylı yapısal bilgilerin diğer analitik yöntemlerle elde edilmesi mümkün olamamaktadır. NMR bu özelliği sebebi ile rutin bir analiz haline gelmiştir. Çözelti NMR'ı polimerlerin yapı/özellik çalışmalarında oldukça önemlidir. Bu yöntem ile fonksiyonel grupları, minör bileşenleri, safsızlıkları tespit etmek mümkündür. Ayrıca kompozisyon, dağılım, yer değiştirme ve molekül ağırlığı hakkında da bilgi edinilmektedir. Polisakkaritlerin yüksek molekül ağırlıkları sebebiyle NMR rezonansları oldukça geniş olmaktadır. Ayrılmış spektrumlar için yüksek sıcaklık ve yüksek manyetik alan olumlu sonuç vermektedir. Asit, enzim ile kısmi hidrolizin yanı sıra alternatif olarak ultrasonikasyon ile molekülün küçültülmesi önerilmektedir (Cheng and Neiss, 2012; Narain, 2011; Sroková et al., 2004; Sun et al., 2013).

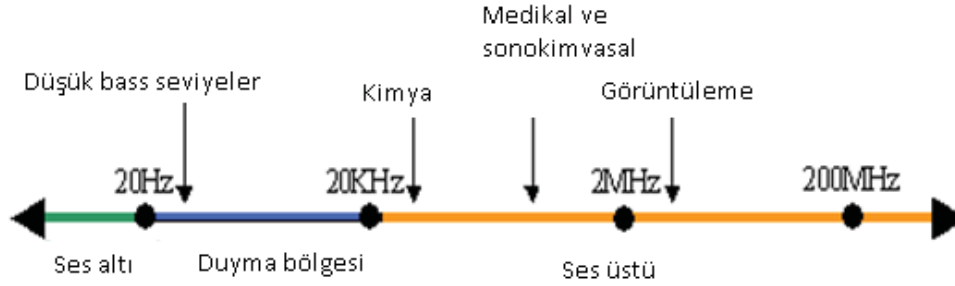
Su kabağından su ile ekstrakte edilen pektin bazlı polisakkarit karışımına ait tipik bir iki ve üç boyutlu NMR spektrumu Şekil 2.4'de verilmektedir (Košťálová et al., 2013).



Şekil 2.4 Pektik bir polisakkarite ait 2 ve 3 boyutlu NMR spektrumu (Košťálová et al., 2013)

2.3 Ultrason Hakkında Genel Bilgiler

“Ultrason (Sesüstü)” kelime anlamı olarak duyma eşiğinden yüksek frekansta titreşim gösteren ses dalgalarını, “Infrason (Sesaltı)” ise duyma eşiğinden düşük frekansları ifade etmektedir. İnsan duyma eşiği için 20 Hz – 20 kHz aralığı belirlenmiş olup 20 kHz - 1 MHz aralığındaki sesler ticari olarak çalışılan ultrason frekans aralığını tanımlamaktadır (Mason and Lorimer, 2002). Şekil 2.5’de değişen frekansa bağlı olarak ses bölgeleri ve o bölgelerdeki ses dalgalarının kullanım alanları gösterilmektedir (Mason and Lorimer, 2002).



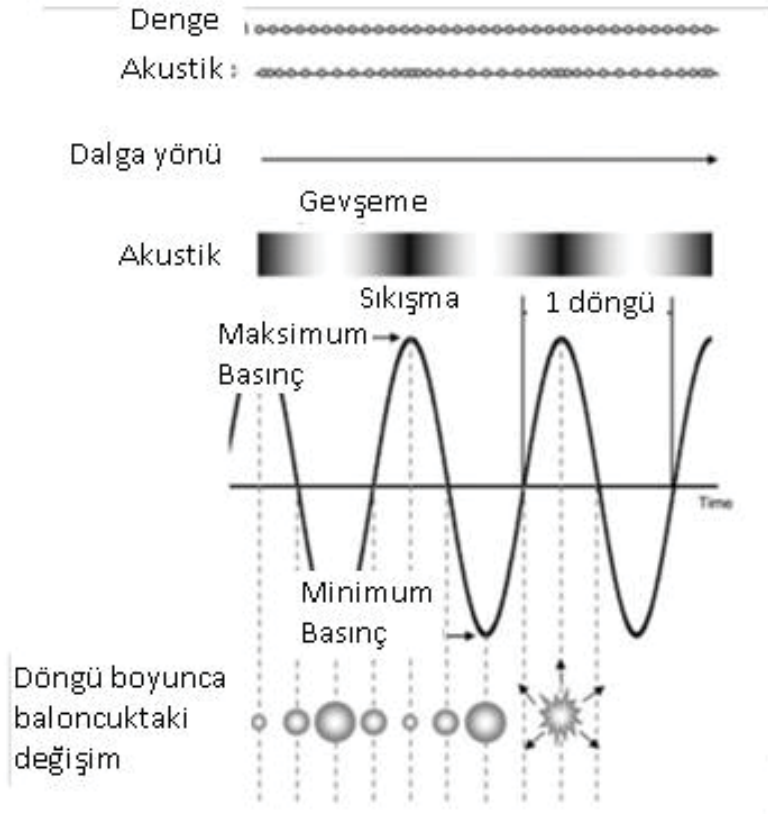
Şekil 2.5 Farklı ses frekanslarına karşılık gelen ifadeler ve uygulama alanları (Mason and Lorimer, 2002)

Ses dalgalarının yayılımı ile içinden geçtiği ortamda basınç dalgalanmaları ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda düşük ve yüksek basınç bölgeleri oluşmaktadır. Bu basınç farklılıkları sisteme uygulanan enerji ile doğrudan ilişkilidir. Düşük frekanslarda dalgalanmalar düzenli ve düşük seviyede enerji birikimi oluştururken yüksek frekanslarda yüksek enerji birikimleri oluşmaktadır. Ultrasonik uygulamaların sınıflandırılmasında, oluşturulan ses dalgalarının enerji miktarı en önemli kriterdir. Bu enerji miktarı; ses gücü (W), ses şiddeti (W/m^2) ya da ses enerji yoğunluğu (J/cm^3) olarak ifade edilmektedir. Ultrason genel anlamıyla düşük ve yüksek enerji (güç) uygulamaları olarak sınıflandırılmaktadır. Düşük enerjili ultrasonik uygulamalar genellikle $1 W/m^2$ ’den düşük şiddet değerlerinde ve 100 kHz’den yüksek frekans seviyelerinde olmaktadır. Yüksek enerjili ultrason uygulamalarında ise frekans 20 kHz seviyelerindedir (Mason and Lorimer, 2002).

2.3.1 Ultrasonun Etki Mekanizması ve Kullanım Alanları

Özellikle elastik olmayan ortamlarda veya sıkıştırılmayan sıvılarda yeterli enerji birikimi oluştuğunda mikro baloncukların oluştuğu gözlenmektedir. Teorik olarak bu baloncukların oluşması için 3000 MPa seviyesinde basınçların oluşması gerekirken düşük akustik basınçlarda bile mikro balonların oluşması, sıvılarda hali hazırda bulunan gaz boşlukları ya da nano baloncukların varlığı ile açıklanmaktadır (Lianfu and Zelong, 2008; Mason and Lorimer, 2002).

Yüksek enerjili ultrason sıvı ortamda dalgalar halinde yayılım göstermektedir (Şekil 2.6). Bu durumda ortam molekülleri sıkışmakta veya birbirinden uzaklaşmaktadır. Sonuçta değişen basınç sebebiyle kavitasyon baloncukları oluşmaktadır. Baloncuklar genleşme aşamasında maksimum boya ulaşmakta ve içeriğindeki gaz miktarını arttırmaktadır. Kritik noktada basınç döngüsüne girildiğinde ise hızlı bir çöküş oluşmakta ve kimi kaynaklara göre 5500°C sıcaklık ve 50MPa seviyesinde şok dalgaları ortaya çıkmaktadır. Böylece ortamda şiddetli bir karışma oluşmaktadır. Bu durum ortamın kimyasal reaktivitesini büyük oranda etkilemektedir. Yüzeye yakın yerde çöken balonlar mikro jetler oluşturmakta ve bu sayede yakın yüzeylerde tahribata sebep olmaktadır (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).



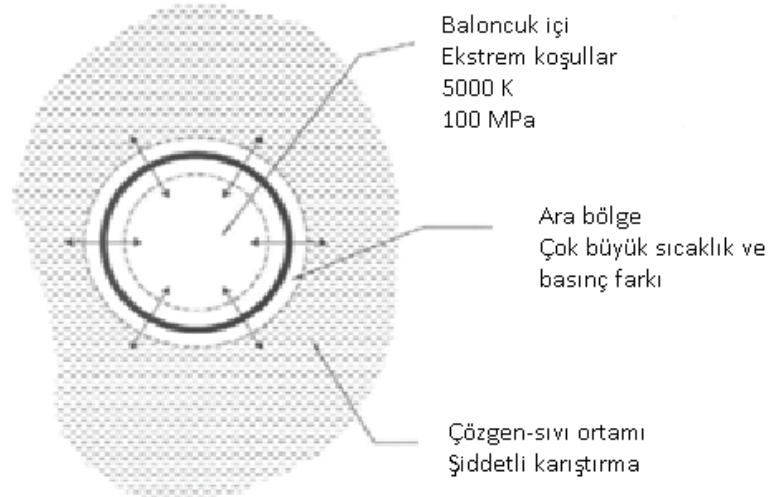
Şekil 2.6 Ultrason dalgalarının sıvı ortamdan geçişi sırasında baloncuk oluşumu (Mason and Lorimer, 2002)

Baloncuk oluşumu “kavitasyon” olarak tanımlanmaktadır ve oluşmaya başladığı en düşük basınca “Blake eşiği” denir. Yüksek genlikli (yüksek akustik basınçlı) ortamlarda kavitasyon baloncukları çok daha kolay oluşmaktadır. 1 MHz’den daha yüksek frekanslarda ise

akustik basınç düşük olmakta ve bu enerji ortamda yeterli etki oluşmadan kaybolmaktadır. Dolayısıyla Blake eşiği aşılmadığı için kavitasyon gözlenememektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

20 kHz gibi düşük frekanslarda baloncuklar daha büyük boyutlarda oluşmakta ve sönmeleri sırasında daha yüksek enerji açığa çıkmaktadır. Ancak yüksek frekanslarda ise baloncuk oluşumu zorlaşmaktadır. Baloncuk oluşumuna etki eden bir diğer faktör ise genliktir. Genlik arttıkça kavitasyon olasılığı da artan güce bağlı olarak artmaktadır. Bunun yanında sıcaklık ve ortam viskozitesi de oldukça önemli faktörler olup sıcaklık arttıkça balon oluşumu hızlanmakta ancak sönmeye şiddetleri azalmaktadır (Picó, 2013).

Akustik etki boyunca baloncuklar oluşmakta, büyümekte ve patlamakta-sönmektedir. Bu hareket sinüzoidal ve akustik dalgaları takip eder niteliktedir (Şekil 2.6). Belirli büyüklüğe ulaşan baloncuklar akustik basınç altında şiddetle söner ve küçülür. Bu durum içe kavitasyon olup tekrar eden, geçiş kavitasyonu olarak tanımlanır ve yüzlerce akustik döngü boyunca devam eder. Baloncukluk bazı durumlarda başlangıç hacminin ($0.5 \mu\text{m}$) otuz katına çıkar ve aynı hacme döner. Bazı durumlarda ise akustik genlik yüksek ve frekans düşükse (20-100 kHz) oluşan baloncuklar çok daha kısa sürede söner ve oluşan baloncukların boyutları ve davranışları daha da düzensizleşir. Kavitasyon eşiğinin altında olan durumlarda bile baloncuk popülasyonu içinde çeşitli oluşumlar gerçekleşebilmektedir (Mason, 1996; Mason, 1999; Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

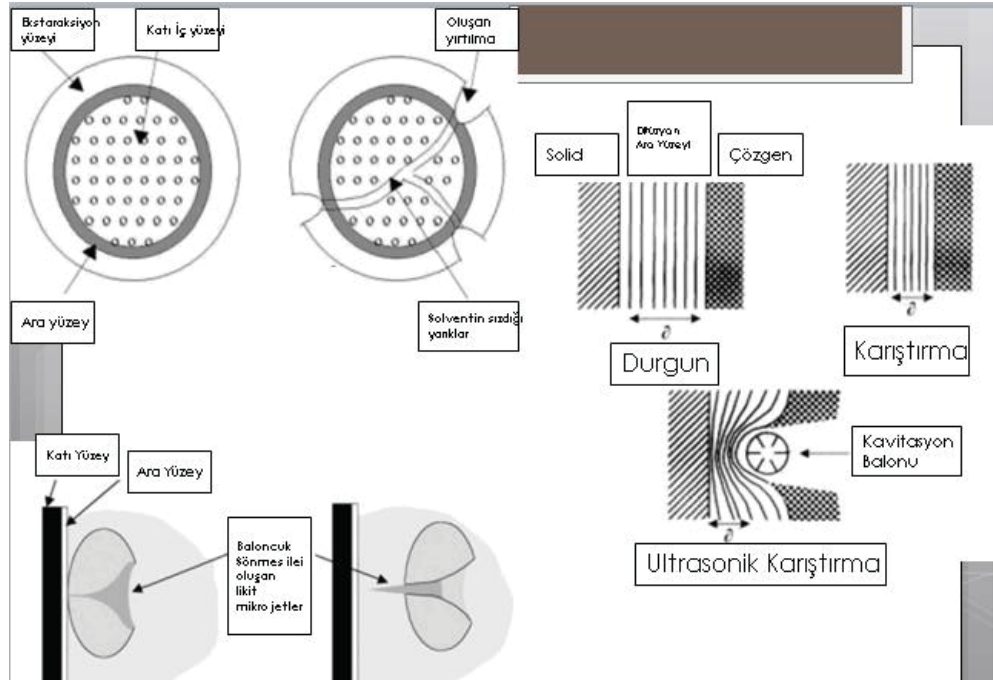


Şekil 2.7 Homojen bir ortamda kavitasyon (Mason, 1999)

Baloncuklar küçük olduklarında hızla çözünürler. Ancak genel anlamda kütle aktarım sınır tabakası çok ince, genişleme ve çökme sırasında ise ara yüzey alanı geniş olmaktadır. Bu durum baloncuk içine çok miktarda gaz giriş çıkışına olanak sağlamaktadır. Bu durumda akustik

döngüler içerisinde daha büyük baloncukların oluşumu desteklenmektedir ve bu süreç “düzenlenmiş difüzyon” olarak tanımlanır. Bazı durumlarda büyük baloncuklar, küçük olanların bir araya gelmesi sonucu da oluşabilmektedir. Salınım halindeki baloncuk, bulunduğu ortamın hızında ve basıncında dalgalanmaya sebep olmaktadır. “Kavitasyon mikro akışı” olarak tanımlanan bu durumda akışkan içinde mikro düzeyde türbülanslar oluşmaktadır (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

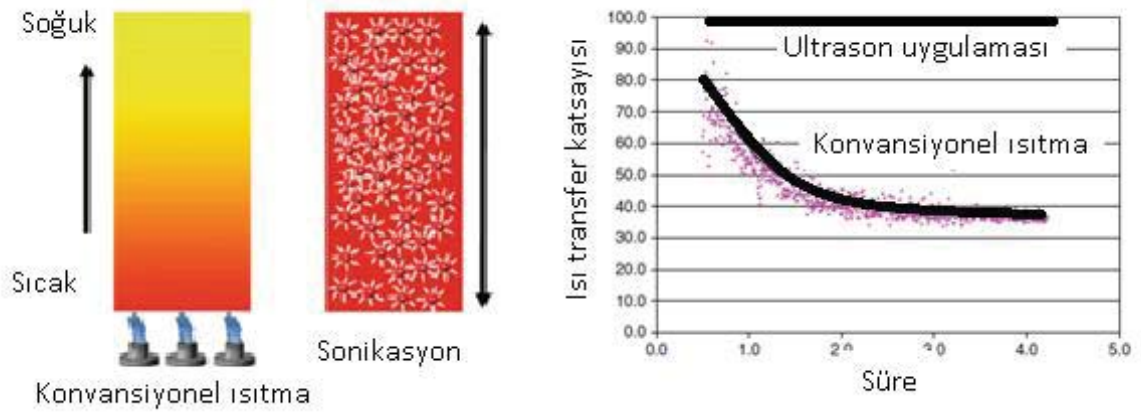
Baloncukların tekrar eden kavitasyonlar sonucunda çökmesi sırasında ekstrem koşullar oluşmaktadır. Basınç 70-100 MPa seviyesine çıkar ve balonların sönmeleri sırasında şok dalgalarının oluşumuna sebep olur (Şekil 2.7-2.8). Sonuçta sönmeye olayına hemen yakın bölgelerde şiddetli karıştırma oluşur. Bu mikro seviyedeki şiddetli durum polimer zincirlerde kırılmalara veya bitkisel ve hayvansal hücre duvarlarında parçalanmalara sebep olabilmektedir. Yapılan çalışmalar tek bir baloncuk tarafından salınan enerjinin küçük olmasına karşın saniyede milyonlarca baloncuğun sönmesi ile oluşan kümülatif etkinin oldukça büyük olduğunu ortaya koymaktadır. Katı yüzeylerin yakınında gerçekleşen bu etki kütle ve ısı aktarımına olumlu etki sağlamakta, direnç oluşturan sınır tabakayı azaltmaktadır. Bu bakımdan benzer etki gösteren yüksek hızlı karıştırıcılar ve mikro akışkan cihazlardan daha etkilidirler. Ultrason sistemlerine ait bu yüzey etkisi homojenizasyon ve ekstraksiyon açısından son derece önemlidir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).



Şekil 2.8 Ultrason etki mekanizmaları (Mason and Lorimer, 2002)

Dış basınçtaki artış kavitasyon eşiğini arttırarak baloncuk oluşumunu azaltır. Ancak baloncukların çökme basıncı da artan dış basınç ile artmaktadır. Bu durumda daha şiddetli kavitasyon oluşmaktadır. Buna karşılık sıcaklıktaki artış kavitasyon balonlarındaki suyun buhar basıncını arttırır. Böylece sönme kolaylaşır ancak şiddeti azalır. Yüksek sıcaklığın baloncuk oluşumunu arttırdığı ancak ultrason etkinliğini düşürdüğü ifade edilmektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

Ultrason ile enerji; karıştırma, mikro karıştırma, kavitasyon, mikro jetler oluşturma (Şekil 2.8) şeklinde ortama yayılmış olsa da sonuç olarak ısıya dönüşmektedir. Tüm ultrason uygulamaları ortam sıcaklığını yükseltmektedir. Bu sebeple ortamdaki sıcaklık artışını hesaba katmamak son derece sakıncalı olmaktadır. Ultrasonun bir diğer önemli etkisi ısı aktarım hızını arttırmasıdır. Ultrason uygulanan sistemlerde düşük seviyelerde bile konvektif ısı aktarım katsayısının yaklaşık 3 kat arttırılabileceği ortaya konmuştur. Isı aktarımının sıvı viskozitesi ve parçacık konumu ile de doğrudan ilişkili olduğu belirtilmesine karşın ultrason sayesinde yüksek viskoziteli ortamlarda bile ısı aktarım katsayısının arttığı ve ısıl sınır tabaka direncinin azaltılabildiği belirtilmektedir (Şekil 2.9) (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011). Konvansiyonel bir sistem ile ultrason sisteminin ısı aktarım üzerine etkinlikleri Şekil 2.9'da özetlenmekte olup ultrasonun ısı aktarımı üzerinde oldukça olumlu etki gösterdiği görülmektedir.



Şekil 2.9 Klasik ısıtma yöntemi ile ultrason uygulamasının karşılaştırılması (Feng et al., 2011)

Ses dalgalarının oluşturulması sırasında güç kaynağından alınan enerji “transducer” isimli dönüştürücüler kullanılarak yüksek frekanslı ses dalgalarına dönüştürülür. Dönüştürücüler dört grup altında toplanmakta olup bunlar; gazlı, sıvılı, elektromanyetik sistemler ya da manyetik olarak titreşim kazandırılan çubuklar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Yapılan tez çalışmasında, üretilen boyamsal mekanik titreşim piezoelektrik dönüştürücü kullanılarak elde edilmiştir. Bu tip sistemlerde kristal materyallerin (kuartz) piezoelektrik özelliğinden

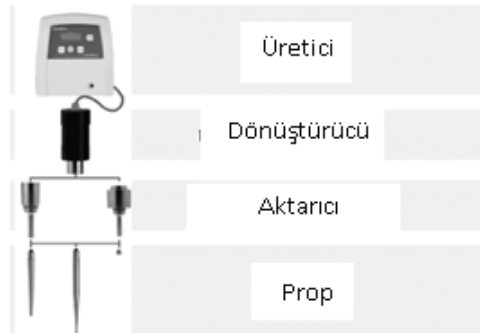
faaydalanılmaktadır (Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002). Üretilen enerji ortama aktarılırken bir kısım enerji daha sıvı ortama aktarılamadan ısıya dönüşmekte ve cihaz verimliliğine bağılı olarak sonokimyasal reaksiyonların oluşumunu sağlayacak enerjide azalmalar meydana gelmektedir. Tipik bir cihazın yaklaşık enerji verimliliği Şekil 2.10'daki gibidir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).



Şekil 2.10 Tipik bir ultrason sisteminde enerji kayıpları (Mason and Tiehm, 2001)

Laboratuvar tipi ultrasonik ses üreten cihazlar dört ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar whistle (ısıklı) reaktör (mekanik olarak ultrasonik enerji üreten cihaz), ultrasonik banyo, prop ve cup-horn (elektromekanik yolla ultrason üreten cihazlar) olarak sınıflandırılmaktadır (Mason and Lorimer, 2002). Elektromekanik ultrasonik cihazlar arasında ultrasonik banyo ve prop sistemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ultrasonik banyolar genel anlamda ekonomik ve kolay elde edilebilir cihazlardır. Enerjinin homojen yayılımına olanak sağladığı için de bu cihazlar birçok alanda tercih edilmektedir. Ancak prop sistemlere göre uygulanabilen enerji düşük olmakta ve düzeneğin pozisyonu sonikasyon şiddetini etkilemektedir.



Şekil 2.11 Ultrason prop sisteminin elemanları (Mason and Tiehm, 2001)

Ultrason proplar ise (Şekil 2.11) özellikle şiddetli ultrason uygulanmak istenen sistemlerde tercih edilmektedir. Ultrasonik banyolardaki gibi ara bariyer olmayışı ultrasonik enerjideki kayıpları azaltmaktadır. Arzu edilen ultrasonik şiddetlere ulaşmak için propta değişiklikler yapılabilir. Bunun yanında sıcaklık kontrolünde yaşanan sıkıntılar, serbest radikallerin oluşumu ve prob yüzeyinde oluşan erozyon ise sistemle ilgili olumsuzluklardır. Tüm zorluklarına ve bazı dezavantajlarına karşın prop kullanımı birçok esneklik ve avantaj sağlamaktadır. Probun salınımı (genlik) kontrol edilebildiği için sisteme verilen güç ayarlanabilmektedir. Prop sistemler genel anlamda ultrasonik enerji kullanımındaki en verimli sistemlerdir (Mason and Lorimer, 2002).

Sanayide ve gıda teknolojisinde 20 kHz ile 10 MHz aralığındaki frekanslarda çalışan sistemler kullanılmakta olup uygulama amacı ve frekansa göre 2 tip ultrason sistemi bulunmaktadır. Bunlar “yüksek şiddetli ultrason” ve “düşük şiddetli ultrason” olarak gruplanmaktadır. 1-10 MHz frekans aralığındaki düşük enerji-yüksek frekanslı ultrasonlar görüntüleme amaçlı kullanılır. Bu sistemlerde uygulanan güç seviyesi de düşük olmakta ($<1 \text{ W/cm}^2$) ve ortamda herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim oluşturmamaktadır. 20-100 kHz frekans aralığındaki yüksek enerjili-düşük frekanslı ultrasonlar ise temizleme, kimyasal reaksiyon tetikleme ve ekstraksiyon gibi alanlarda kullanılmaktadır. Uygulanan güç seviyesi ($>1 \text{ W/cm}^2$) yüksek olup yüksek frekanslı uygulamalarla kıyaslandığında ortamda fiziksel ve kimyasal açıdan ciddi değişikliklere sebep olmaktadır. Bu sebeple oluşan kavitasyon sebebiyle sonokimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır (Picó, 2013).

Ultrason, sağlık alanından, biyokimyaya, mühendislikten jeolojik araştırmalara kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Hücre dağılımını homojenize etme, kesme, sondaj, lehimleme, diş temizliği, sonar, dispersiyon, kas tedavileri ve kanser teşhisi, tıbbi görüntüleme gibi uygulamalar ultrasonun ticari olarak kullanıldığı alanlardır (Mason and Lorimer, 2002).

Ultrason destekli sistemler gıda sanayisinde temizleme, homojenizasyon, emülsifikasyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, pastörizasyon, gaz giderme, köpük giderme, enzimlerin aktivasyon ve inaktivasyonu, parçacık küçültme, viskozite değiştirme gibi işlemlerde kullanılabilir (Patist and Bates, 2008; Picó, 2013). Ultrason ayrıca farklı birçok kimyasal reaksiyonun hızını ve seçiciliğini etkilemektedir. Çizelge 2.9’de ultrasonun mevcut ve potansiyel uygulamaları özetlenmiştir (Patist and Bates, 2008; Toma et al., 2001; Vilku et al., 2008).

Çizelge 2.9 Ultrasonun mevcut ve potansiyel uygulamaları (Patist and Bates, 2008)

Ultrason Uygulaması	Gösterdiği Etki
Ekstraksiyon	Ekstraksiyon hızı ve etkinliğinin artırılmasında rol oynar.
Katı yağların ve şekerlerin kristalizasyonu	Kristalizasyon akısını artırır, nükleasyonu düzenler.
Karıştırma ve emülsifikasyon	Ticari olarak uygulanmaktadır. Aynı zamanda emülsiyonu kırmak için kullanılabilir.
Ultrason destekli kurutma	Sıcak havayla kurutmada kuruma etkinliğini artırarak daha düşük sıcaklıklarda ve düşük hava hızlarında yüksek verimle kurumayı sağlar.
Enzim aktivitesinin inhibisyonu	Sakkaroz inversiyonunu ve pepsin aktivitesini durdurabilir; oksidazlar sonikasyonla inaktive edilebilir.
Ultrason destekli filtrasyon	Filtre ortamından geçişte debide artış meydana getirebilmektedir.
Köpük kırma	Sıvıların pompalanması sırasında oluşan köpüğü gidermede kullanılır.
Alkollü içeceklerin olgunlaşması ve oksidasyonu	Alkollü içeceklerin hızlı okside olmasını sağlar.
Etin olgunlaşması	Etlerde miyofibriller proteinlere etki eder.
Nemlendirme ve sisleme	Havanın nemlendirilmesinde kullanılan sistemlerde sıvı pülverizasyonu sağlar.
Temizleme ve yüzey dekontaminasyonu	Ekipmaların temizlenmesinde ve özellikle mevcut yöntemlerle kolay temizlenemeyen boru iç temizliğinde kullanılır.
Kesme	Çok yumuşak/sert/kırılgan özellikteki zor ürünlerin kesilmesinde kullanılabilen daha hijyenik, daha az kayıplı ve daha hızlı olan uygulamalar arasındadır.
Atık işleme	Pestisit kalıntılarının giderilmesinde uygulanır.
Gaz giderme	Fermentasyon sonrası CO ₂ gazını giderir.
Havadaki tozların çöktürülmesi	Duvar tipi sistemlerle havadaki tozların ve atık gazların giderilmesinde kullanılır.
Canlı hücrelerin uyarılması	Düşük güçteki sonikasyon hücre duvarı zarar görmeksizin hücrelerin etkinliğini artırır. Yoğurt üretiminde <i>Lactobacillus</i> etkinliği %40 arttırılmaktadır. Ayrıca tohum çimlenmesi ve balık yumurtası oluşumunda da etkilidir.
Ultrason destekli dondurma	Donmada kristal büyüklüğü kontrolüne ve buz kristal oluşum bölgesinde geçen sürenin kısaltılmasına olanak sağlar.
Mikrobiyal inaktivasyon	Sıcaklık ve basınçla kombine olarak uygulanan sonikasyon mikrobiyal inaktivasyonu daha da etkinleştirir. Bunun sonucunda aynı işleme yöntemlerindeki letaliteyi sağlamak için gerekli işlem süresi kısılır ve/veya işlem sıcaklığı azaltılabilir.

Ultrasonun gıda alanında tercih edilmesindeki en önemli faktörlerden biri ise tüketici açısından zararsız olduğu algısıdır (Feng et al., 2011). Ultrason uygulamaları konusunda yapılan çalışmalar gıda alanında kullanıma potansiyeli nedeniyle son yıllarda artış göstermiştir. Yapılan çalışmalarda ultrasonun diğer yöntemlerle beraber kullanıldığı da görülmektedir. Ayrıca

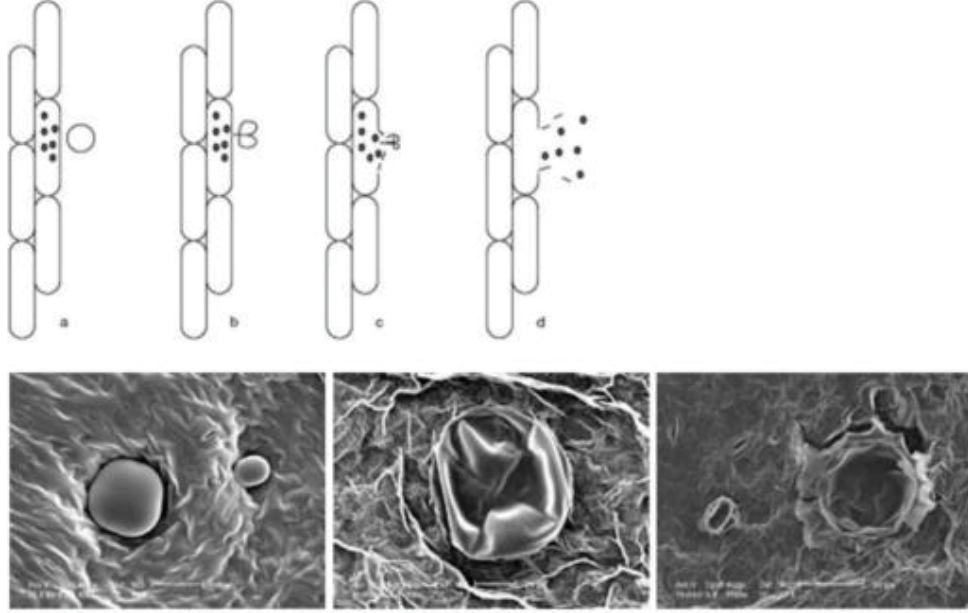
yapılan bir çok çalışma ultrason destekli ekstraksiyon yöntemiyle ekstraksiyon işleminin hızlandığını ve biyoaktif bileşenlerin ekstrakte edilebilirliğini arttırdığını ortaya koymuştur (Zhao et al., 2013).

2.3.2 Ultrasonun Polimerler Üzerine Etkileri

Prensip olarak akustik enerji doğrudan molekül tarafından absorplanamamaktadır. Bu sebeple kimyasal olarak kullanılabilir form olan kavitasyon sürecinin gerçekleşmesi gerekmektedir. Kavitasyon, su içinde gerçekleştiğinde hidrojen peroksit ve hidroperoksil radikalleri oluşmaktadır. Ayrıca oluşan şok dalgaları molekülde kırılmalara ve radikal oluşumuna sebep olmaktadır. Sıvı-sıvı sistemlerde emülsiyon oluşumu, katı-sıvı sistemlerde ise parçalanma gözlenmektedir. Ultrason varlığında reaksiyonun yönünde ve yapısında da değişim oluşabilmektedir. Yüksek frekanslı ultrason uygulamalarında polisakkaritlerden daha kısa zincirli polisakkaritler oluşurken düşük frekanslarda (1-15kHz) indirgen şekerler oluşabilmektedir. Oda sıcaklığında uygulanan ultrason ile nötral koşullarda, istenmeyen reaksiyonlar oluşmaksızın oligosakkaritler ve ardından monosakkaritler elde edilebilmektedir. Parametreler açısından bakıldığında ise kavitasyon eşiğinin altındaki ultrasonik enerji reaksiyonlar üzerinde etki göstermezken yüksek enerjinin de zayıf etki gösterdiği, bazı durumlarda ise oluşan çok sayıda kavitasyon balonunun etkisiz olduğu belirtilmektedir. Sıcaklığın etkisi ultrasonik sistemlerde daha kompleks olup, sıcaklık arttıkça ultrason etkisi azalmaktadır. Ancak sıcaklık kimyasal reaksiyonlar için önemli olabilmektedir (Sakkarozun hidrolizi 75°C'de 50°C'ye göre daha hızlı olmaktadır). Yüksek frekanslarda serbest radikal oluşumu daha fazlayken düşük frekanslarda mekanik etki daha fazladır (Chemat et al., 2011; Kardos and Luche, 2001; Luo et al., 2013; Luque de Castro and Priego-Capote, 2007).

İçerdikleri yüksek sıcaklık sebebiyle sönen baloncukların içinde birincil radikaller oluşmaktadır. Eğer ortamda su bulunuyorsa H ve OH birincil radikalleri oluşacaktır. Üretilen radikaller, sıcaklığın büyüklüğü düşünüldüğünde oldukça fazla olmaktadır. Baloncuktaki bu sıcaklık ultrasonik gücün artırılması, dış basıncın artırılması ve ortam sıcaklığının düşürülmesi ile artırılabilir. Baloncukta oluşan sıcaklık baloncuk büyüklüğü ile de ilişkilidir. Düşük frekanslı sistemlerde yüksek frekanslara göre balon başına daha çok radikal üretimi meydana gelmektedir. Ancak tüm baloncuklar göz önüne alındığında yüksek frekanslarda oluşan baloncuk sayısındaki artışa bağlı olarak radikal üretimleri de yüksek olmakta ve oluşan bu radikaller analitik yöntemlerle de tespit edilebilmektedir. İkincil radikallerin üretimi ise çözelti ortamının bileşimi ile ilişkilidir. Oluşan radikallerin ekstrakte edilen biyoaktif bileşiğin antioksidan kapasitesinde azalmaya sebep olduğu da göz ardı edilmemelidir. Ayrıca oksidasyon gibi reaksiyonların da oluşumu önemli sonokimyasal etkilerdendir (Chemat et al., 2011; Kardos and Luche, 2001; Luo et al., 2013; Luque de Castro and Priego-Capote, 2007).

Ultrasonun bahsi geçen etkileri gıda alanında ekstraksiyon işlemi için oldukça olumlu sonuçlar oluşturmaktadır. Özellikle çözgen penetrasyonunu arttırması ve hücreleri parçalaması ekstraksiyon verimi açısından oldukça önemlidir (Şekil 2.12) (Toma et al., 2001).



Şekil 2.12 Ultrasonun bitki dokusu üzerine etkileri (Toma et al., 2001)

Botanik açıdan bakıldığında bitkisel dokular hücre ve etrafını sarmalayan ara katmanlardan oluşmaktadır. Ara katmanlar (lamella) pektik bileşikler olup tuğlalar arasındaki beton görevini üstlenmiştir. Hücreler, membran ve hücre duvarları ile çevrelenmiştir. Canlı hücrede duvar yapısı kristalin selüloz mikrofibril ağları ile çeşitli çapraz bağlı polisakkaritlerin iç içe geçtiği, protein ve fenolik madde içeren, difüzyonun da mümkün olduğu gözenekli bir yapıdır. Kurutma işlemi ile bu yapıda birçok kimyasal ve fiziksel değişim oluşmaktadır. Kurutulan hücrenin difüzyon ve ozmoz kapasitesinde azalma olmaktadır. Rehidrasyon ise ara katmanlar ve hücre duvarındaki hidroksil grubu içeren bileşikler sayesinde gerçekleşmektedir. Islanma indeksi ile ilgili yapılan incelemelerde ultrason uygulanan sistemlerde polisakkaritçe zengin yapıların daha iyi sonuç verdiği -daha çok rehidre olduğu- ortaya konmuştur (Toma et al., 2001; Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

Çalışmalarda düşük frekanslı ultrasonun kuru ürünlerin ıslanma özelliğinde önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon etkinliği ile ilgili olarak ise kısa sonikasyon sürelerinde referansa kıyasla verimde artış olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar bunu ultrasonun etkin hidrasyon özelliğine ek olarak hücre materyalindeki parçalanmaya bağlamaktadır.

Mikroskopla yapılan incelemeler, ultrasonun hücre duvarı bileşenleri üzerine etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ultrason ile sağlanan hidrasyon, pektik bileşiklerde yumuşama sağlamaktadır. 500 kHz gibi frekanslar daha çok yumuşama ve hidrasyon sağlarken 20 kHz seviyesindeki uygulamalar yüksek mekanik etki sağlayarak orta katmanlar ve hücre duvarı üzerine öğütme etkisi yaratmaktadır. Orta katman yapısının bozulması ile bitkisel hücrelerde çözgen ekstraksiyonu süreci kolaylaşmaktadır. Hücrenin farklı katmanlarına ayrışması ile yüzey alanı oldukça artmakta ve ekstrakte edilebilir maddenin eldesi kolaylaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda belirtilen sürelerde çözücü ortamda kimyasal değişiklik olmadığı belirlenmiş, ayrıca ekstrakte edilen bileşiğin de yapısının korunduğu tespit edilmiştir (Toma et al., 2001; Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

Polisakkaritler genelde lineer yapıya sahip sıkı ve sağlam yapıli bileşiklerdir. Su tuttuklarında hacimlerinde büyük artış gözlenmektedir. Ancak ultrason varlığında mekanik ve yapısal özelliklerinde ciddi değişiklikler oluşabilmektedir. Literatür çalışmalarında yüksek enerjili ultrasonun bitkisel ve hayvansal dokulardaki polisakkarit ekstraksiyonunu arttırdığı belirtilmektedir. Şok dalgaları ile oluşan şiddetli karıştırma, hareketli olmayan polisakkaritlerin bölünmesine sebep olmakta ve sönen balonlar sayesinde yüzeyden küçük partiküller koparılabilmektedir (Kardos and Luche, 2001). Ultrason varlığında bitkisel yapılarda boyut küçültme sağlanırken moleküler bileşim ise korunmaktadır. Örneğin, ksiloglukan bileşiğinin ultrason varlığındaki depolimerizasyonu ile temel yapısı bozulmadan moleköl boyutu küçültülebilmıştır (Hromádková et al., 2006).

Heterojen sonokimyasal etkiler, polisakkarit yapılarında önemli değişim yaratma potansiyeline sahiptir. Bu sonokimyasal reaksiyonlar kapsamında glikosilasyon, asetilasyon, oksidasyon, C-D, C-heteroatom ve C-C bağı konformasyonu oluşabilmekte ve polimerlerin bağlarını kopartabilmektir (Kardos and Luche, 2001; Feng et al., 2011; Mason and Tiehm, 2001).

Ultrasonun çözünürlük üzerine etkisi: Birçok polisakkarit suda çözünür özellik göstermemesine rağmen hidrolize edilerek daha küçük bileşikler haline getirilmeleri durumunda çözünürlükleri arttırılabilmektedir. Bazı polisakkaritler ise başka bileşiklerin varlığında (tuz vb) su ile bağ oluşturabilmektedir. Ultrason etkisiyle polisakkarit çözünürlüğü değiştirilebilmektedir. Bu etki kuvvetli bir dispersiyon sağlayarak, kristal yapıyı parçalayarak ya da enzim ve asit varlığında hidroliz etkinliğini arttırarak sağlanmaktadır (Feng et al., 2011).

Ultrasonun reaktivite üzerine etkisi: Polisakkarit reaktivitesi polimerize şeker gruplarına bağlı fonksiyonel grupların çeşit ve sayısı ile ilişkilidir. Kavitasyon balonları varlığında H, OH ve azot oksit (NO_x) oluşmaktadır. OH organik bileşiklerle reaksiyona girerek H_2O_2 , NO_x de su ile etkileşime girerek nitrat ve nitrat iyonlarını oluşturmaktadır. H, OH radikalleri karbonhidratlardaki karbonlardan H atomunu koparmakta ve küçük sakkarit gruplarında (monosakkarit ve disakkarit) $\text{C}_1\text{-H}$ ve $\text{C}_6\text{-H}$ bağlarına rastgele etki etmektedir (Feng et al., 2011).

Kuvvetli ultrason etkisiyle büyük moleküllerin degradasyonunun yanı sıra önemli bir başka etki ise oksijen varlığında küçük sakkarit moleküllerinden 4.000 Da'a kadar büyüklükteki moleküller sentezlenebilmektedir. Ayrıca sakkaritlere bağlı aktif grupların modifikasyonu sağlanarak çözünürlük ve reaktivite özellikleri değiştirilebilmektedir (Feng et al., 2011).

Ultrasonun kıvam üzerine etkisi: Molekül büyüdükçe şişme arttığı göz önünde bulundurulduğunda yüksek şiddetli ultrason uygulaması sonrasında molekül boyutlarındaki küçülmeye bağlı olarak viskozitede azalma meydana gelmektedir. Bu sebeple ultrason varlığında daha zayıf jel oluşumu söz konusudur (Feng et al., 2011).

Ultrasonun sindirilebilirlik üzerine etkisi: Ultrason varlığında molekül boyutlarında küçülme olması ile sindirilebilirlik olumlu etkilenmektedir. Ultrasonun biyoaktif polisakkaritler üzerine etkisi ise henüz araştırma aşamasındadır (Feng et al., 2011).

Yapılan çalışmalarda özellikle nişasta gibi yüksek polisakkaritlerin hidrolizi ultrason varlığında daha düşük sıcaklıklarda ve istenmeyen reaksiyonlar oluşmadan gerçekleştirilebilmektedir. Oligosakkaritler nötral koşullarda elde edilebilmekte ve oda sıcaklığında 90 dakikada monosakkaritlere parçalanabilmektedir. Ultrasonun önemli etkisi molekül bağlarında ve kimyasal yapısında değişim oluşturmaksızın yapıda küçültme sağlamasıdır (Kardos and Luche, 2001).

Ultrasonun karbonhidratlar üzerine etkinliği, verilen enerji, sıcaklık, frekans ve sonikatör özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Ultrason uygulamasında etkinliğin artırılması için sıcaklığın düşürülmesi önerilmektedir. Ancak gerçekleşmesi istenen reaksiyonlar için gerekli olan sıcaklık değerinin göz ardı edilmemesi gerekir. Frekansın yüksek seçilmesi radikal oluşumu için önemliyken depolimerizasyon için düşük frekanslar daha etkili sonuçlar vermektedir (Kardos and Luche, 2001).

2.3.3 Ultrason Destekli Ekstraksiyon İşlemleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Ultrasonun doğal ürünlerin ekstraksiyonunda kullanılabilir olması, enerji tasarrufu sağlaması, ekstraksiyon süresini kısaltması, verimi artırması gibi avantajları sebebiyle kullanım alanı son yıllarda yaygınlaşmaktadır. Ultrasonun katı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmasının başlıca yararı, sağladığı verim artışıdır. Ayrıca ultrason, düşük sıcaklıklarda da etkin olarak uygulanabildiğinden sıcaklığa duyarlı maddelerin ekstraksiyonunu mümkün kılmaktadır. Mikrodalga destekli ekstraktörler ve benzeri yeni tip ekstraksiyon sistemleriyle karşılaştırıldığında ultrason sistemi daha ucuz ve kullanımının kolay olması nedeniyle daha avantajlıdır. Günümüzde ekstraksiyon ve rafinasyon proseslerinde ultrason kullanımı büyük önem kazanmıştır (Kardos and Luche, 2001; Feng et al., 2011; Mason and Tiehm, 2001).

Ekstraksiyon açısından ultrasonun temel etkileri partiküllerin çözgeni emmesini sağlamak ve çözünabilir bileşiğin partikülden ortama geçişini hızlandırmak şeklinde tanımlanmaktadır. Ultrasonun mekanik etkisi hidrate ederek yumuşatma, çözgen penetrasyonu sağlama, aktarım hızını artırma, doku parçalanması ve polisakkarit salınımını sağlama şeklinde sıralanabilmektedir (Ebringerová and Hromádková, 2010).

Özellikle kurutulmuş ürünlerle ilgili işlemlerde ultrasonun sadece mekanik etkisinin önemli olduğu düşünülmektedir. Bunun sebebi kuru üründe ekstraksiyonun 2 adımda gerçekleşmesidir. Bu adımlar kuru materyalin ıslanması, su çekmesi ve çözünabilir bileşiğin çözgene difüze olmasıdır. Özellikle 2. adımda uygulanan enerjinin (sıcaklık artırma, karıştırma) prosese önemli etkisi olmaktadır (Feng et al., 2011).

Ekstraksiyon süreçlerinde parametrelerin optimizasyonu oldukça önemli olup özellikle konvansiyonel yöntemlerle ilgili literatürde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Bölüm 2.7.1). Ancak çalışmalarda ultrason destekli ekstraksiyonun mekanizması kesin olarak tanımlanmamıştır. Bunun yanında ultrasonun ekstraksiyona olası katkısı; kütle aktarımına etki, hücre duvarı parçalanması, çözgen penetrasyonu ve kılcal etkinin geliştirilmesi şeklinde sıralanabilmektedir.

Ultrason destekli ekstraksiyon ile ilgili yapılan çalışmalar, polisakkaritlerin yüksek bitkilerden, biyoaktif polisakkarit içeren baharatlardan ve mantarlardan eldesi üzerinde odaklanmıştır. Çalışmaların temel amacı ikincil tarım ürünleri ve sürdürülebilir kaynaklardan hemiselüloz ve pektik polisakkaritlerin elde edilmesidir. Yapılan çalışmalarda kullanılan ekipmanlar ağırlıklı olarak laboratuvar tipi ultrasonik prop veya ultrasonik banyodur (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10 Ultrason destekli karbonhidrat ekstraksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Ekstrakte edilen bileşik	Uygulama parametreleri	Karakterizasyon yöntemi	Sonuç	Bitkisel kaynak	Kaynak
Glikoz, Galaktoz, Arabinoz Ksilan	20 kHz, 600 W, prop, klasik ekstraksiyon, 2 saat	FTIR	%5-17 verim artışı	<i>Salvia officinalis</i> L (adaçayı)	(Hromádková et al., 1999)
Ksilan, Glukan, Mannan	20 kHz, 600 W, prop, klasik ekstraksiyon, 2 saat	FTIR FT-NMR	Çözünmez liflerde %21-120 kazanç Çözünür liflerde %37-57 kayıp	<i>Valeriana officinalis</i> L. (kedi otu)	(Hromádková et al., 2002)
Ksilan	20 kHz, 100 W, prop, klasik ekstraksiyon, 2 saat	HPGPC	Sıcaklık ve süreden kazanç	Mısır koçanı	(Hromádková et al., 1997)
Lignin	0.5 M KOH ile 25°C'de 5-35 dakika	GC FT-IR NMR DSC	Sıcaklık ve süreden kazanç	Buğday samanı	(Sun and Tomkinson, 2002b)
Lignin	Klasik ekstraksiyon	HPAEC FTIR HSQC	lignin miktarında artan süre ve ultrason gücüne bağlı olarak artış	Bambu	(Li et al., 2012)
β-Glukan	400 W, 55°C, 3 dakika	HPSEC	Ekstraksiyon süresinden kazanç	Arpa	(Benito-Román et al., 2013)
Pektin tipi diyet lifi	70 W, 70°C, 23 dakika	Gravimetrik yöntem	Sıcaklık ve süreden kazanç	<i>Cucurbita moschata</i> (bal kabağı)	(Prakash Maran et al., 2013)
Lignin, Selüloz, Hemiselüloz, Holoselüloz	420 W, 50/ 60 Hz ultrasonik banyo 50°C'de farklı sürelerde	Gravimetrik yöntem HPLC FTIR-ATR TGA	%5-10 verim artışı	Zeytin ağacı gövdesi	(García et al., 2011)
Toplam Polisakkarit	680 W, 4.5 dakika	Çöktürme ve tartma	Optimizasyon	<i>D. longan Lour</i> (kedi gözü)	(Zhong and Wang, 2010)
Çözünür Polisakkarit	56°C, 1:55 çözgen katı oranı farklı sürelerde	Çöktürme ve tartma	Optimizasyon	<i>Boletus edulis mycelia</i> mantar	(Chen et al., 2012b)

Košťálová et al. (2010) klasik ve ultrason destekli ekstraksiyon metotları arasındaki farkları incelemek üzere gerçekleştirmiş oldukları çalışmada yağ ekstraksiyonu sonrasında elde edilen bal kabağı filtre kekinin pektik polisakkaritlerce zengin bir materyal olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada ultrasonik ekstraksiyon uygulamasının daha yüksek verimle pektik polisakkarit eldesi sağladığı tespit edilmiştir (Košťálová et al., 2013).

Literatürde yapılan çalışmalar ultrasonun polisakkarit ekstrakt verimi üzerine olumlu etki gösterdiği şeklindedir. Ultrason etkisiyle yapılan ekstraksiyonlarda ekstrakte edilebilir pektik ve nişasta polisakkaritleri parçalanırken daha zor ekstrakte edilen çözünmez liflerin miktarı artmıştır (Hromádková et al., 2002).

Ultrason destekli ekstraksiyonun diğer yöntemlerden ayrılmasındaki en önemli faktörler ise kısa ekstraksiyon süresi, düşük sıcaklık ve yüksek verimdir (Zhang et al., 2013).

2.3.4 Ultrason Teorisi

Sonikasyon proseslerinde çözgen tipi, süre, enerji, frekans, sıcaklık ve basınç, model üzerinde önemli etkilere sahip parametrelerdir. Bu sebeple doğru hesaplamalarla anlamlı ilişkilerin kurulması gerekmektedir. Literatürde sonikasyon parametreleri ile ilgili çeşitli hesaplamalar bulunmaktadır. Ultrason kapsamında ilk denklem, sisteme verilen enerjinin hesaplanmasıdır. Bunun için literatürde yapılan çalışmalarda prop daldırılmış sistemlerin, verilen hacimdeki suyu 5 dakika içerisinde ulaştırdığı sıcaklık dikkate alınarak hesaplama Denklem 2.1 kullanılarak yapılmıştır (Cheung and Wu, 2013). Prop sistemleri tarafından üretilen ultrason gücünün kesin bir ifadeyle hesaba katılması için ultrasonun adyabatik ortamda uygulanması ve muamele edilen sıvının miktarının, ısı kapasitesinin ve sonikasyon süresince ortamdaki sıcaklık değişim verilerinin ölçülerek polinoma fit edilmesi ve integral alınarak hesaplama yapılması gerekmektedir (O'Donnell et al., 2010). Burada P , ultrason tarafından verilen güç, m , sıvı kütlesi ve C_p ısı kapasitesini ifade etmektedir. Proba ait şematik gösterim ile prop alanı, enerji akış yönü Şekil 2.13'de verilmektedir.

$$P = C_p m \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad (2.1)$$

Bir diğer önemli ultrason parametresi olan şiddet I (W/cm^2) ise farklı kaynaklarda Denklem 2.2 veya 2.3 kullanılarak hesaplanmaktadır. Denklem 2.2'deki $\pi r^2(A)$, prop alanını ifade etmektedir. Denklem 2.3'de ise E , enerji yoğunluğu (J/cm^3) ve c , sesin sıvı içindeki hızı (m/s) olarak tanımlanmaktadır. “ dx ” ise probun genliğini ifade etmektedir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Ultrason probundan çıkan ses dalgalarının şematik gösterimi (Mason and Lorimer, 2002)

$$I = \frac{P}{\pi r^2} \quad (2.2)$$

$$I = E c \quad (2.3)$$

Ultrason sistemlerindeki önemli boyutsuz sayılarından biri kavitasyon sayısıdır (C_n) ve bu sayı, sıvının buhar basıncı (P_v), moleküllerin-kavitasyon baloncuklarının (parçacıkları) salınım hızı (v_o), ortam dış basıncı (P_o), ses basıncı (P_A) ve sıvı yoğunluğu (ρ) ile ilişkili bir kavramdır. Dolayısıyla hem sıcaklık, hem çözgen tipi hem de ultrason şiddeti bu değer altında toplanabilmektedir. Kavitasyon sayısının hesaplanabilmesi için öncelikle ultrason etkisiyle oluşan maksimum basınç genliğini ve ardından baloncuk salınım hızını hesaplamak gerekmektedir. Ultrason basınç genliği Denklem 2.4 ile baloncuk hızı Denklem 2.5 ile ve sonuç olarak kavitasyon sayısı Denklem 2.6 ile hesaplanabilmektedir (Mason and Lorimer, 2002, Feng et al., 2011).

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2.4)$$

$$v_o = \frac{P_A}{\rho c} \quad (2.5)$$

$$C_n = \frac{P_o - P_v}{\frac{1}{2} \rho v^2} \quad (2.6)$$

Kavitasyon sayısı akışın kavitasyona karşı direncini ifade etmekte olup bu değer akışkana ait kritik seviyenin altına düştüğünde kavitasyon gerçekleşmektedir (Mason and Lorimer, 2002, Feng et al., 2011). Dolayısıyla kavitasyon sayısı ile ultrason etkinliği ters orantılıdır.

Ultrason ile sıvı ortamda oluşan karıştırma etkisi moleküler yapıda kırılmalara sebep olmaktadır. Burada parçacık hızı oldukça önemli bir parametredir. Oluşan momentumun molekül üzerinde etkisini hesaplamak amacıyla Shmid tarafından geliştirilen iki yaklaşım bulunmaktadır. İlk yaklaşım molekülün sıvı içinde hareketsiz olduğu ancak çözgenin süpürme etkisi uyguladığı yaklaşımdır. İkinci yaklaşımda ise molekül çözgen ile hareket halindedir. Bu iki yaklaşım için molekülün küre kabulü üzerinden Stokes denklemi temel alınarak (Geankoplis, 2003) türetilen sürüklenme-sürtünme kuvveti denklemleri her iki yaklaşım için sırasıyla Denklem 2.7 ve 2.8'de verilmektedir. Yapılan çalışmalar çözelti seyreltikleştikçe moleküllerin daha rahat hareket etmesine bağlı olarak depolimerizasyon etkisinin azaldığını ortaya koymaktadır (Mason and Lorimer, 2002)

$$F = 6. \pi. \mu. r. v_o. n \quad (2.7)$$

$$F = (n. Mw. \omega. v_o) / N_A \quad (2.8)$$

Denklem 2.7 ve 2.8'de geçen F, sürtünme kuvvetini; μ , sıvı viskozitesini; r, molekül (ekstrakte edilen) yarıçapını; n, polimerdeki molekül sayısını; Mw, molekülün molar ağırlığını; ω , açısal frekansı ve N_A , Avogadro sayısını ifade etmektedir.

2.4 Fındık Hakkında Genel Bilgiler

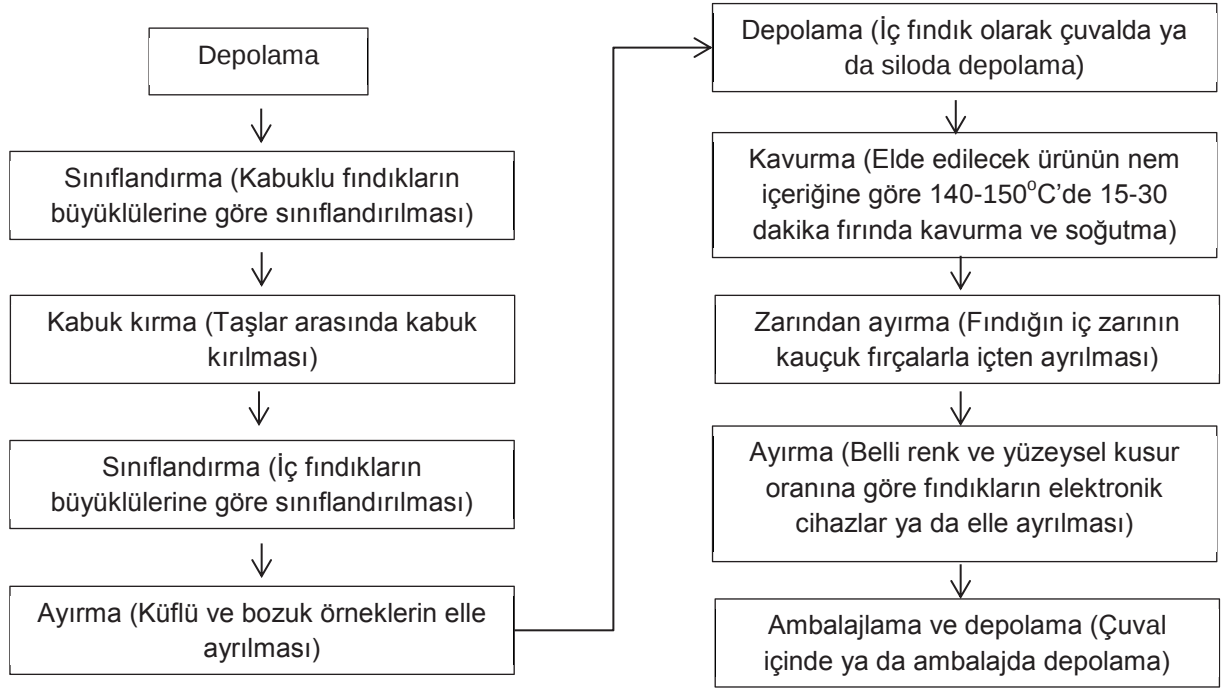
Sert kabuklu yemişler sınıfından sayılan fındık (*Corylus avellana L.*) *Betulaceae* familyasında yer alan bir meyve olup içerdiği fenolik maddeler ve biyoaktif bileşenler gibi değerli besin öğeleri sebebiyle dikkat çeken bir üründür. Sadece Türkiye'de geleneksel olarak tüketilmenin yanında tüm dünyada yaygın bir kullanımı olan fındık, hamur işi, pastane ürünleri, çikolata ürünleri, dondurmacılık ve benzeri birçok gıda ürününde kullanılmaktadır (Anil, 2007; Özdemir et al., 2014). Dünyadaki yıllık 0.6-0.9 milyon ton fındık üretiminin yaklaşık %70-85'i, en büyük fındık üreticisi olan Türkiye'de gerçekleştirilmektedir (Aydemir et al., 2014). Ülkemizde değişik türlerde fındık yetişmekte ve içerdikleri besin öğeleri de farklılık göstermektedir. Genel anlamda Türkiye'de yetiştirilen fındıklar yıllık değişkenlikler de dikkate alındığında % 55 – 66 yağ ve % 11 – 14 protein içermektedir (Bakisgan et al., 2009; Contini et al., 2008; Demir and Cronin, 2005; Saklar et al., 2003).

Fındık, yapı olarak fıstık, ceviz ve badem gibi diğer kabuklu yemişlere benzeyen özellik göstermekte ve zarımsı, damarlı ve parankima dokusu içeren hücrelerden oluşmaktadır. Bu hücreler yüksek miktarda protein, yağ ve nişasta içermektedir. Fındıkta çok sayıda bulunan protein kristalcikleri dokuda dağılmış halde yer almaktadır. Fındığın, zengin mineral (fosfor, kalsiyum, magnezyum, mangan, potasyum, çinko ve demir) folik asit bileşimi yanında kötü kolesterolü önleyici yapısı fındığın tercih edilen bir gıda olmasında önemli rol oynamaktadır.

Düzenli fındık tüketen bireylerde iyi kolesterolde artış gözlenmekte, damar tıkanıklığı riski ve kalp yetmezliğine bağlı ölümler azalmaktadır (Montella et al., 2013a).

2.4.1 Fındığa Uygulanan İşlemler ve Fındık Ürünleri

Dünya çapında fındık ticareti ana hattıyla kabuklu ve iç fındık olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Gıda sanayisinde tercih edilen ise kabuksuz iç fındıktır. İç fındığın %80'i çikolata sanayisinde, %15'i şekerleme, bisküvi ve pastacılıkta kullanılmakta ve %5'i ise doğrudan tüketime sunulmaktadır. Çeşitli fındık tiplerinin üretimi için kabuklu fındığa temel anlamda Şekil 2.14'deki adımlar uygulanmaktadır (Anon, 2014). Bu adımları talep edilen ürüne göre beyazlatma, kesme, tatlandırma, kavurma, öğütme gibi işlemler takip etmektedir (Demir and Cronin, 2005).



Şekil 2.14 Kabuklu fındığa uygulanan işlemler (Anon, 2014)

Elde edilen fındıklar beyazlatılmış, kavrulmuş, tuzlanmış veya yağda kızartılmış, kıyılmış, kübik, dilinmiş fındıklar olarak gruplandırılmaktadır. İhracatı en çok olan fındık ürün grupları; kabuklu/kabuksuz fındık, fındık ezmesi, fındık unu, fındık püresi, fındık yağı ve işlenmiş fındık şeklinde sıralanmaktadır. Burada en büyük paya %60'lık oran ile işlenmemiş iç fındık sahiptir. Kullanım alanlarına göre fındık ürünleri Çizelge 2.11'de verilmektedir (Bakisgan et al., 2009; Contini et al., 2008; Demir and Cronin, 2005; Saklar et al., 2003; Anon, 2014).

Çizelge 2.11 Ticari şekilde bulunan işlenmiş fındık çeşitleri ve kullanım alanları (Bakisgan et al., 2009; Contini et al., 2008; Demir and Cronin, 2005; Saklar et al., 2003; Anon, 2014)

Form	Tanımı	Kullanım alanı
Doğal	Kabuklu ya da kabuksuz	Çerez
Beyazlatılmış	Zardan ayrılmış bütün iç	Endüstri hammaddesi
Kavrulmuş	Kavrulmuş iç fındık (maksimum %3 nem içerikli)	Çerezlik ve endüstri hammaddesi
Küçük parçalara bölünmüş	Kavrulmuş iç fındık (2-10 mm boyutlarına bölünmüş hali)	Endüstri hammaddesi
Dilimlenmiş	Dilimli beyazlatılmış iç	Endüstri hammaddesi
Öğütülmüş	Kavrulmuş iç fındık (maksimum 2 mm boyuta parçalanmış)	Endüstri hammaddesi
Püre haline getirilmiş	Kavrulan iç fındığın preslenmiş ve şurup katılmış hali	Endüstri hammaddesi, özellikle çikolata sektörü
Ezilmiş	Kavrulan iç fındığın şeker ve vanilya ile karıştırılmış hali	Doğrudan tüketici kullanımı

2.4.2 Kavurma İşlemi

Fındığa uygulanan işlemler arasında son ürün kalitesine en büyük etkiyi gösteren adımlardan biri olan kavurma işlemi yüksek sıcaklıkta uygulanan bir işlem olarak üründe birçok fizikokimyasal değişime sebep olmaktadır. Aynı zamanda nem kaybı oluşturma yanı sıra kavurma işlemi, tetiklediği kimyasal reaksiyonlar ile renk, aroma ve yapı üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Yaygın olarak kavurma işlemi konvektif ısıtıcı sistemler olan sıcak havalı kavurucularda sürekli veya kesikli işlemler halinde çeşitli sıcaklık-süre kombinasyonlarıyla gerçekleştirilmektedir (Alamprese et al., 2009; Ozdemir and Devres, 2000a).

Kavurma işlemi sayesinde son ürüne arzu edilen renk kazandırılmaktadır. Bunlar; beyaz, altın sarısı, koyu kavrulmuş ve çok koyu kavrulmuş renk şeklinde sıralanmaktadır. Genellikle kullanılan kavurma parametreleri 100-160°C'de 10-60 dakikadır. Ancak tavsiye edilen sıcaklık 150°C'nin altındadır (Ozdemir and Devres, 2000a). Kavurma işleminin bir diğer önemli avantajı ise her bir fındığın merkezindeki sıcaklığın arzu edilen seviyeye ulaşmasını sağlayarak olası toksin ve alerjenleri yok etmesidir. Yapılan çalışmalar 100-185°C'de 15 dakikalık bir kavurma işlemi ile birçok fındık alerjeninin ortadan kaldırılabilirliğini göstermektedir (Cronin and Abodayeh, 2002; Ozdemir and Devres, 2000b).

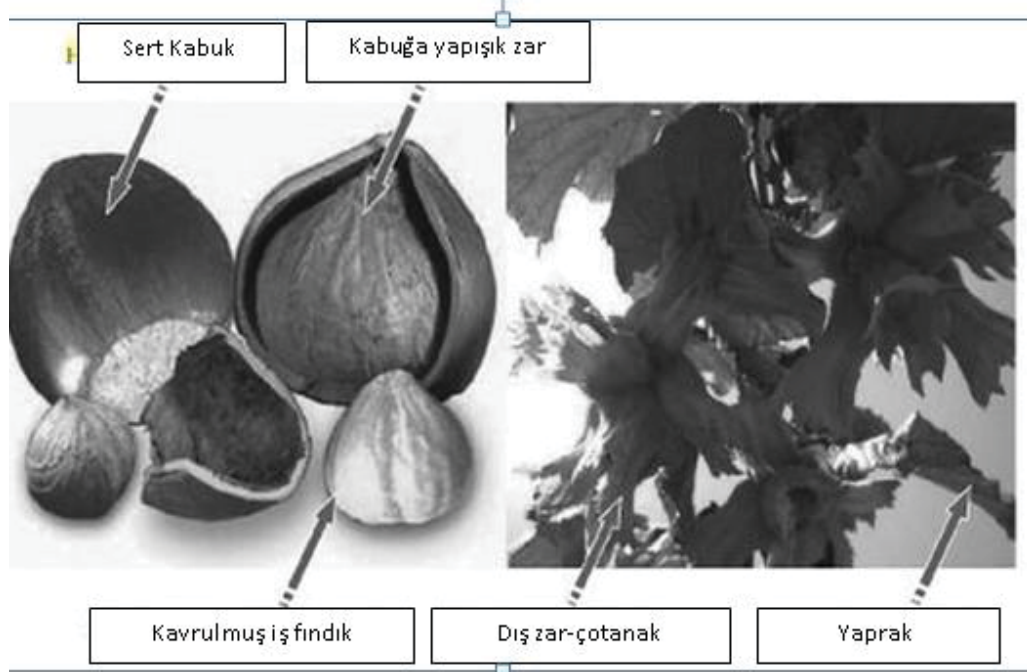
İndirgen şekerlerin karboksil grupları ile serbest protein ya da amino asitlerin yüksüz amin gruplarının bir mol su kaybı sonucunda oluşan reaksiyonu literatürde enzimatik olmayan “Maillard” reaksiyonu olarak geçmektedir. Bu reaksiyon fındık gibi fazla miktarda karbonhidrat ve protein içeren gıdaların yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlem görmesi sırasında gerçekleşmektedir. Bilindiği üzere bu tip reaksiyonlar protein sindirilebilirliğini azaltmanın yanında esansiyel amino asitlerin de kaybına sebep olduğu için arzu edilmemektedir. Diğer yandan kahverengileşme reaksiyonları ile oluşan bileşiklerin antioksidan özellikleri de bulunmaktadır. Antioksidan özelliğin ortaya çıkması oluşan melanoidin fenolik yapısı ve metal bağlama özelliği ile açıklanabilmektedir (Ozdemir and Devres, 2000a).

Kavurma sırasında oluşan enzimatik olmayan Maillard reaksiyonları ile üründe gözlenen kahverengileşmenin yanı sıra ortaya çıkan pirazin sayesinde tipik aroma oluşumu sağlanmaktadır (Alamprese et al., 2009). Dokudaki gevrekliğin yanında doğal yapıda bozulma, hücreler arası yağ geçişine bağlı gözeneklenme ve hücre yapısında değişimler oluşmaktadır. Kavurma işlemi sırasında yağ oksidasyonu riskinin yükselmesine ilave olarak yağ globülleri kümelenmekte ve yüzeye yaklaşmaktadır. Bu durumda ileriki aşamalarda ürünün okside olma riski artmakta ve raf ömrü kısalmaktadır (Alamprese et al., 2009; Ozdemir and Devres, 2000a; Saklar et al., 2003). Bu etkiler dışında kavurma işlemiyle fındıkta enzim inhibisyonu da sağlanmakta, böylece mikrobiyolojik ve enzimatik bozulmalar önlenmektedir (Cronin and Abodayeh, 2002; Fallico et al., 2003).

Bahsedilen etkilerin yanında kavurma işlemi sonrasında bu çalışmanın hammaddesi olan fındık zarları fındık içinden ayrılabilir bir hal kazanmaktadır. Bilindiği gibi fındık yapı itibariyle katmanlı zardan oluşmaktadır ve katmanlar arasında ağırlıklı olarak pektik polisakkaritlerden oluşan dolgu malzemesi bulunmaktadır. Kavurma ile uygulanan ısıtılma işlem sayesinde pektik yapı kısmen denatüre edilerek katmanları bağlama özelliği ortadan kaldırılmakta ve hücre bütünlüğündeki bozulma sonucu ayrılma sağlanmaktadır (Saklar et al., 2003). Ayrılan dokuların daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmaları da karamelizasyona sebep olmaktadır (Ozdemir and Devres, 2000a).

2.4.3 Fındık Zarı Hakkında Bilgiler

Fındığın işlenmesi sırasında uygun bulunmayan bütün ve işlenmiş fındıklar hariç çeşitli tiplerde atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar ana hatlarıyla yeşil yapraklardan oluşan dış kılıf, sert kabuk ve zar kısmıdır (Şekil 2.15) (Alasalvar and Shahidi, 2009).



Şekil 2.15 Fındık kabuğu ve fındık kısımları (Alasalvar and Shahidi, 2009)

İç fındığın kavrulması sonucunda ortaya çıkan fındık zarı bu tez çalışmasının temel malzemesi olup bu ürün hakkında literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. İç fındığın yaklaşık %2.5'ini oluşturan fındık zarı diyet lifi ve fenolik bileşenlerce zengindir. Fındık zarının yaklaşık bileşimi Çizelge 2.12'de verilmektedir (Anil, 2007; Locatelli et al., 2010; Montella et al., 2013a). Major bileşenlerin yanında fındık zarında 233 mg GAE/g fenolik bileşik ve yağında ise 2.77 ppm tokoferol ve %75.50 oleik asit bulunmaktadır (Alasalvar et al., 2006; Contini et al., 2008).

Çizelge 2.12 Fındık zarı bileşimi (Alasalvar et al., 2006; Contini et al., 2008)

Bileşen	% Miktar
Nem	7 - 12
Kül	2.0 - 4.5
Protein	7 - 9
Yağ	9 - 39
Toplam diyet lifi	58 - 64
Çözünür lif	3.3
Çözünmeyen lif	52.7

Fındıktan ayrılan sert kabuğun çoğunlukla yakıt olarak değerlendirildiğine dair veriler bulunmasına karşın önemli bileşenleri bulunan fındık zarı yağ eldesi için ve biyoaktif karbonhidrat kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir (Montella et al., 2013b; Özdemir et al., 2014).

Çizelge 2.13 Fındık zarı diyet lifi içeriğinin diğer atıklarla karşılaştırılması

Atık	Toplam Lif (%)	Suda Çözünür Lif (%)	Lignin (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Kaynak
Fındık Zarı	58.30±1.86	3.30±0.66	52.70±1.86			(Montella et al., 2013b)
Buğday Kepeği	55.40	0.90-2.40	8.00	19.00	26..00	(Nandini and Salimath, 2001)
Zeytin Çekirdeği	80.30	-	26.50	31.90	21.90	(Rodríguez et al., 2008)
Mısır Koçanı	83.80	-	14.00	35.00	34.80	(Yang et al., 2005)

Fındık zarının diyet lifi bileşimi diğer bazı bitkisel atıklarla karşılaştırıldığında (Çizelge 2.13) yüksek oranda lif içerdiği ve bu lifin suda çözünür kısmının diğerlerine göre nispeten yüksek olduğu görülmektedir (Anil, 2007; Montella et al., 2013; Alasalvar and Shahidi, 2009). Fındık zarının, fındığın diğer kısımlarından daha yüksek antioksidan özellik gösterdiği ve bu etkinin doğal bir antioksidan olan kateşine yakın olduğu Çizelge 2.14'de görülmektedir (Alasalvar et al., 2009; Locatelli et al., 2010; Montella et al., 2013a).

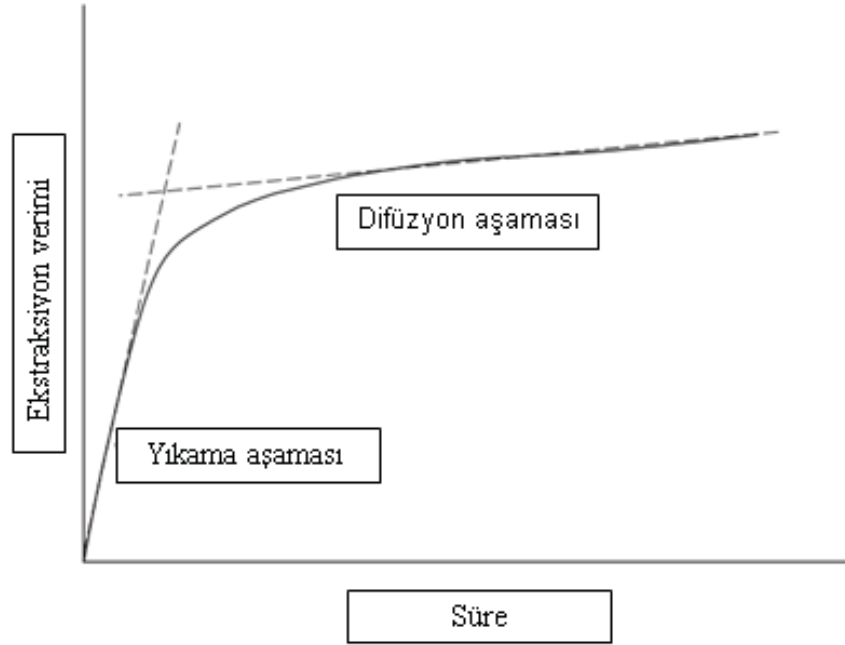
Çizelge 2.14 Fındık kısımlarına ait antioksidan özellikleri (Locatelli et al., 2010; Alasalvar et al., 2009)

Fındık kısımları	Superoksitlere karşı aktivite (%)	Superoksitlere karşı aktivite (%)	DPPH aktivitesi (%)
Çiğ fındık içi (zarlı)	60.0±3.0	82.0±1.0	92.2±0.1
Fındık zarı	95.0±1.0	88.0±1.0	99.5±0.2
Fındık sert kabuk	94.0±3.0	88.0±2.0	99.4±0.2
Yeşil yaprak kılıf (çotanak)	85.0±2.0	86.0±2.0	99.5±0.1
Fındık yaprağı	93.0±2.0	87.0±2.0	99.4±0.2
Kateşin	91.0±1.0	90.0±2.0	100.0±0.0

Fındık zarından elde edilen polisakkaritlerin uygulama alanları ile ilgili ticari amaçlı sonuçlar olmamasına karşın yeni yöntemlerle ekstraksiyonu ve saflaştırma üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk adımda eter ve etanol uygulaması ile zardaki safsızlıklar ve yağ uzaklaştırılmaktadır. Sonraki adımlarda kullanılan çözügenlere ve yöntemlere bağlı olarak uygulanan çoklu prosesler ve saflaştırma işlemleri zaman ve enerji açısından kayıplara sebep olmaktadır. Bu sebeple avantajlı ve yüksek verimli ekstraksiyon süreçlerinin ortaya konması ekonomik anlamda önemlidir (Bölüm 3.2).

2.5 Ekstraksiyon İşlemi ve Kütle Aktarımı

Bitkisel dokudaki ekstrakte edilebilir bileşiğin çözügene doğru kütle aktarımı farklı aşamalarda gerçekleşmekte olup bitkisel yapının kuru veya nemli olması önemli bir parametredir. Basitleştirilmiş bir kütle aktarım mekanizması kabaca iki temel adımdan oluşmaktadır. Bunlar çözünabilir materyalin hızlı yıkanması ve hücre içindeki kısmın yavaş difüzyonudur. Kural olarak materyalin hücre içinden dışarı doğru difüzyonu belirleyici bir parametredir. Bu durum Şekil 2.16'daki grafikte de görülmektedir (Chan et al., 2013; Kitanović et al., 2008).



Şekil 2.16 Tipik bir ekstraksiyon eğrisi (Chan et al., 2013)

Ekstraksiyon mekanizması, çözgenin bitkisel materyalle teması ile başlamaktadır. Bu şekilde aktif bileşenin çözgen içinde çözünme süreci başlamaktadır. Sürecin başlangıcı hızlı olup “sabit ekstraksiyon hızı” olarak ifade edilmektedir ve çok hızlı olduğu durumda bu adımı tanımlamak zor olabilmektedir. “Yavaş ekstraksiyon süreci” olarak tanımlanan difüzyon aşamasında çözgenin iç bölgelere geçişi söz konusu olup bu aşamadaki verim yıkama aşamasından sonra bozulmamış olarak kalan hücre miktarına bağlıdır. Esas anlamıyla yıkama ve difüzyon aşamalarının özellikleri örnek hazırlama (öğütme gibi) sonrasındaki parçalanmış ve bozulmamış hücre oranları ile ilişkilidir. Bu sebeple yapı parçalayıcı ön işlemler ekstraksiyon kinetiğini olumlu etkilemektedir. Böylece yıkama aşaması hızlandığı gibi çözünür maddenin difüzyonu da hızlanmaktadır (Chan et al., 2013).

Ultrason uygulaması sayesinde yıkama aşaması yapıdaki parçalanmaya bağlı olarak kolaylaşmaktadır. Ancak bazı çalışmalara göre parçalamanın difüzyon aşamasında etkili olmadığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada yağlı tohumlardan ekstraksiyon işleminde kullanılan ultrason, parçalanmamış tohumlarda olumlu etki gösterirken öğütülmüş tohumlarda etkili olamamıştır (Milić et al., 2013). Bunun yanında ultrasonun mekanik çalkalamaya kıyasla daha etkili olduğu ve kütle aktarımında oluşan dış direnci daha etkin olarak azalttığı tespit edilmiştir (Chan et al., 2013). Klasik yöntemde ekstraksiyon verimini etkileyen temel faktörler çözgen tipi, çözgen katı oranı, parçacık boyutu, şekli ve sıcaklık iken; ultrason destekli ekstraksiyonda uygulama gücü de önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

2.6 Ekstraksiyon Kinetiği

Kinetik modeller genel anlamda kullanışlı bir mühendislik yaklaşımı olup proses tasarımını oldukça kolaylaştırmakta, sistemlerin optimizasyon ve simülasyonunu gerçekleştirirken enerji, çözgen ve zamandan tasarruf sağlamaya yardımcı olmaktadır. Kinetik modeller fiziksel ve deneysel olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

2.6.1 Fiziksel Denklemler

Fiziksel denklemlerin temelini difüzyon kavramı oluşturmaktadır. Difüzyon aşaması iki temel mekanizmadan etkilenmekte olup bunlar iç difüzyon ve dış difüzyondur. İç difüzyon aşaması Fick kanunu ile açıklanabilmektedir (Denklem 2.9). Kanuna göre sürükleyici kuvvet bitki materyali ve yığın çözgen arasındaki konsantrasyon farkıdır.

$$N = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.9)$$

Burada N, çözünen maddenin kütle akısını ve C, çözünen maddenin katı içindeki konsantrasyonunu ifade etmektedir. D ise difüzyon hızı veya çözünen maddenin çözgen içindeki difüzyon katsayısı olarak ifade edilmekte olup x, aktarım yönündeki mesafeyi ifade etmektedir. Dış difüzyonda ise çözünen madde katı yüzeyinden yığın çözgene doğru difüze olmaktadır. Etkin bir ekstraksiyon için dış direncin minimize edilmesi ve difüzyonun sadece iç difüzyon direnci ile tanımlanması gerekmektedir. Kütle aktarım problemlerini basitleştirmek için aşağıdaki kabullerin yapılması gerekmektedir (Chan et al., 2013; Cheung and Wu, 2013).

1. Kütle aktarımına ait dış direnç ihmal edilir.
2. Parçacıklar R yarı çaplı küreler ya da L yarı kalınlıklı levhalar halindedir.
3. Katı parçacıklar homojenimsi yapıya sahiptir. Çözünen maddenin dağılımı zaman ve mesafenin fonksiyonu olup dağılımı homojendir.
4. Çözünen maddenin çözgen içinde dağılımı homojen olup değişimi zamana bağlıdır.
5. Çözünen maddenin katıdan çözgene doğru olan kütle aktarım katsayısı sabit olup zamandan bağımsızdır.
6. Difüze olan çözgenin aynı anda difüze olan diğer bileşiklerle etkileşimi yoktur.
7. Katı parçacık içindeki çözeltinin konsantrasyonu ile yığın çözgendeki konsantrasyon eşittir.

Kütle aktarımının küresel parçacık üzerinden modellenmesi sırasında ekstrakte edilemeyen fraksiyon (katıda kalan) dikkate alınarak yapılan modifikasyon sonucunda Denklem 2.10 elde edilmektedir. Denklemin lineerleştirilmiş hali 2.11 nolu denklemdir.

$$E = 1 - \frac{C(t)}{C_{\infty}} = Ae^{-Bt} \quad (2.10)$$

$$\ln E = \ln A - Bt \quad (2.11)$$

Burada E, ekstrakte edilmemiş çözünen maddeyi ifade etmektedir. A, model sabiti, B, difüzyon hız sabiti olup bitkisel yapıdaki geometrinin değişmesi durumunda kullanımı uygun olmamaktadır.

Bir diğer alternatif ise çözünen maddenin çözeltideki konsantrasyonunun (c) zamana bağlı değişiminin hesaplanmasıdır. Denklem küresel parçacık için (R kürenin çapı olmak üzere) Denklem 2.12'deki halini almaktadır.

$$\ln \frac{c_{\infty}}{c_{\infty}-C} = 0.498 + \frac{9.87Dt}{R^2} \quad (2.12)$$

C_{∞} , çözünen içindeki çözünen maddenin maksimum konsantrasyonunu ifade etmektedir. Deneysel verilerle oluşan eğrilere uydurularak Denklem 2.12'ye ait grafikler çizildiğinde birbirini kesen 2 adet düz hat tespit edilecek olup (Şekil 2.16) çizgilerden ilkinin eğimi çok daha diktir. Kesişim noktası ise geçiş bölgesini ifade etmektedir. İlk eğri yıkama, ikinci eğri ise difüzyon adımını temsil etmektedir.

Kütle aktarımı hesaplanırken kullanılan diğer yöntem ise kütle denklemini çözgen üzerinden kurmaktır. Bu aşamada çıkış denklemi Denklem 2.13'deki gibidir. V_L , ekstraksiyon için kullanılan çözgen hacmini ifade etmektedir, $J(t)$ zaman bağlı kütle aktarım akısını göstermektedir (Çizelge 2.15).

$$V_L \frac{dc}{dt} = J(t) \quad (2.13)$$

Kütle aktarım denklemlerinin türetilmesinde sıcaklığın etkisi de dikkate alınmaktadır. Bu noktada Arrhenius eşitliği olarak bilinen Denklem 2.14 temel denklemi oluşturmaktadır. Farklı sıcaklıkların kütle difüzyon katsayısına etkisi ise Denklem 2.15'de verilmektedir. Burada D_{ref} veya k_{ref} referans sıcaklıktaki difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

$$D = A' \exp \left[\frac{-E_a}{R T} \right] \quad (2.14)$$

$$\frac{D}{D_{ref}} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.15)$$

Ekstraksiyon sırasında çözünür maddenin yapısında parçalanma olması da dikkate alınabilir. Bu durumda denklemler modifiye edilerek Denklem 2.16 ve 2.17 oluşturulmaktadır. k_{deg} , degrade olma katsayısı olup Arrhenius denklemine uygun değişim göstermektedir (Chan et al., 2013).

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{dc}{dx} - k_{deg} C \quad (2.16)$$

$$V_L \frac{dc}{dt} = J(t) - k_{deg} C V_L \quad (2.17)$$

Fiziksel modeller süreçlerin fiziksel tanımlamalarından yola çıkılarak oluşturulan oldukça karmaşık modellerdir. Verilerin işlenmesini kolaylaştırmak isteyen araştırmacılar tarafından bu modellerde özellikle dış difüzyonun da önemli olduğu ya da kütle aktarımında dış direncin söz konusu olduğu durumlarda basitleştirmeye gidilmektedir. Tüm fiziksel modellerin çıkış noktası Fick kanunu olup araştırmalarda en sık kullanılan modeller kararsız hal difüzyon modeli, film teorisi ve hız modeli "rate law" olarak belirtilmektedir (Chan et al., 2013; Kitanović et al., 2008). Kullanılan fiziksel modeller Çizelge 2.15'de verilmiştir.

Çizelge 2.15 Fiziksel modeller

Model	Eşitlik	Lineerleştirilmiş Eşitlik
Kararsız hal difüzyon (Modified Fick's Law)	$\frac{C}{C_0} = (1 - b)e^{-kt}$	b: Ekstrakte olan madde fraksiyonu k: Difüzyon hız sabiti C ₀ : Ekstrakte olan madde konsantrasyonu
Film Teorisi (Modified Fick's Law)	$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - b)e^{-kt}$	b: Ekstrakte olan madde fraksiyonu k: Difüzyon hız sabiti C ₀ : Ekstrakte olan madde konsantrasyonu
Hız modeli (Rate law)	$c = \frac{c_{\infty}^2 k t}{1 + c_{\infty} k t}$	k: 2. dereceden hız sabiti c _∞ : Çözeltideki maksimum konsantrasyon

2.6.2 Ampirik Denklemler

Deneyisel modeller, kütle aktarımı gerçekleşen bileşenin katıdaki ve çözgündeki zamana bağlı bulunma durumu dikkate alınarak oluşturulan modellerdir. Bu modeller genellikle fiziksel modellerden daha basit olmasına karşın kullanışlı modellerdir. En yaygın kullanılan deneyisel modeller ise ampirik denklem ve hiperbolik denklem olan Peleg modelidir. Yaygın olarak kullanılan deneyisel modeller Çizelge 2.16'da verilmektedir (Cheung and Wu, 2013; Kitanović et al., 2008; Orphanides et al., 2014).

Çizelge 2.16 Deneyisel modeller

Model	Eşitlik	Model Katsayıları
Ampirik denklem	$C = C_w[1 - \exp(-k_w t)] + C_d[1 - \exp(-k_d t)]$	C _w : Yıkama aşamasında çözünen madde miktarı C _d : Difüzyon aşamasında çözünen madde miktarı k _w : Yıkama reaksiyon hızı k _d : Difüzyon reaksiyon hızı
Parabolik difüzyon	$C = C_0 + C_1 t^{1/2}$	C ₀ : Başlangıç verimi C ₁ : Difüzyon katsayısı
Power law	$C = \beta x t^n$	β: Hız sabiti n: Difüzyon katsayısı
Hiperbolik (Peleg)	$C = \frac{C_1 x t}{(1 + C_2 x t)}$	C ₁ : Başlangıç hız sabiti C ₁ /C ₂ : Kapasite sabiti
Weillbull	$C = 1 - e^{(-\frac{t}{D})^m}$	m: Şekil faktörü D: Hız sabiti için parametre
Elovich	$C = E_0 + E_1 \ln t$	E ₁ e ^{E₀/E₁} : Başlangıç hız sabiti E ₀ : Başlangıç verimi
Fenomonolojik model	$\frac{J_j^{ON}}{J_j^{OFF}} = \frac{2 RT + V_m E^{II}}{2 RT} = 1 + \frac{V_m E^{II}}{2 RT}$	J : Mol akısı R : Gaz sabiti V _m : Molar hacim E ^{II} : Sonik enerji

Deneyisel modellerin geçerli olabilmesi için aşağıdaki kabullerin yapılması gerekmektedir (Cheung and Wu, 2013).

1. Parçacıklar izotropik ve eşit boyutlardadır,
2. Çözünebilir bileşik doku içinde homojen dağılmış olup miktardaki değişim sadece zamana bağlıdır,
3. Difüzyon sadece parçacık yüzeyinden dışarı doğru olmaktadır,
4. Difüzyon katsayısı sabittir.

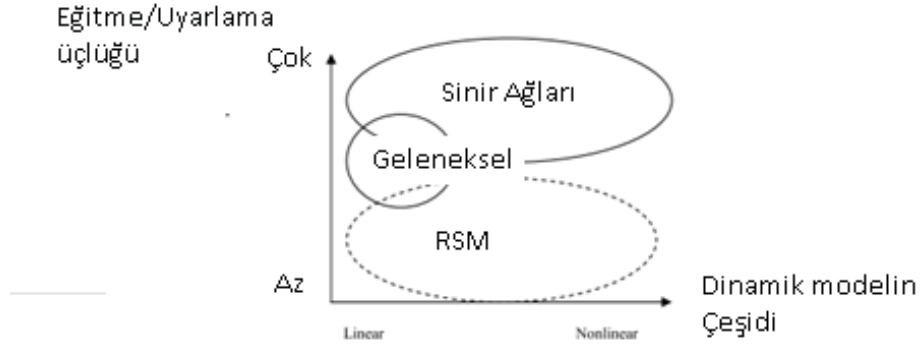
2.7 Deney Tasarımı ve Optimizasyon Teknikleri

Deneme tasarımı kavram olarak ilk kez 1920'li yıllarda tarımda verimlilik incelemeleri kapsamında geliştirilmiştir. Günümüzde ise tasarım kalitesini artırma, parametre optimize etme ve süreçlerin geliştirilmesi için başvurulmuş bir uygulamadır. Burada üç önemli bileşen söz konusu olup bunlar parametre (bağımsız değişken), model değişkenleri ve gürültüdür. Amaç gürültüden en az etkilenen model değişkenlerinin cevap üzerindeki etkilerini analiz etmektir (Ryan, 2007).

Genel anlamıyla optimizasyon, üretim maliyetlerini en aza indirirken performansı maksimize etmek üzerine kurulu bir kavramdır. Optimizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalarda bir parametrenin zamana bağlı değişimini diğer parametreleri sabit tutarak araştırma prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemdeki en büyük sorun, parametrelerin etkileşimlerinin tespit edilememesi sebebiyle proses tanımlanmasında ortaya çıkan yetersizliklerdir (Cochran and Cox, 1957; Ryan, 2007).

Gelişen bilgisayar teknolojileri sayesinde çoklu değişkenlerin tek tek ve birlikte olan etkilerini de hesaplamanın mümkün olması, yeni yöntemler geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu yöntemler arasında en popüler olan, proses parametrelerini en az sayıda deneme sayısı ile değerlendirme imkanı sunabilen cevap(yanıt) yüzey (Response Surface) "RSM" yöntemidir. Bu yöntem ilk olarak "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" tanımı ile Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ortaya konmuştur ve böylece bilimcilerin ve istatistikçilerin proseslere bakış açılarında devrim niteliğinde farklılaşma sağlayan yeni bir felsefe oluşturulmuştur. RSM'nin temelini oluşturan kavramlar ise eleme (screening), alan-bölge araştırma (steepest ascent-descent) ve optimizasyonla sonucunu oluşturma şeklinde sıralanabilmektedir. Özetle bu yöntem, deneme tasarlamayı, etkileşimleri belirlemeyi, model oluşturmaya ve uygun koşullara ulaşılabilmesi için gerekli istatistiksel yaklaşımları uygulamayı beraber irdeleyen bir sistemi ifade etmektedir (Box and Wilson, 1951; Myers and Montgomery, 1995; Erdoğan, 2009).

Biyokimyasal süreçler gibi proseslerdeki doğrusal olmama durumu ve hiperbolik ya da çan eğrisi şeklindeki fonksiyonların optimizasyonlarında karşılaşılan problemler araştırmacıları daha yeni teknikleri de kullanmaya yönlendirmektedir. Bu teknikler arasında yer alan “Yapay Zeka”, klasik uygulamaların karşılaştığı olumsuzlukların üstesinden gelmeye olanak sağlayarak modelleme ve optimizasyonda yeni imkanlar sunmaktadır. Bu sistemler ana hatlarıyla bilgisayar ortamında oluşan insan beynine benzer öğrenme sistemi sayesinde herhangi matematiksel modele gerek kalmaksızın sistemler hakkında karar verme, sonuç çıkarma ve mevcut bilgiyi kullanarak sentez yapma şeklindeki süreç-veri girişine açık algoritmalar sistemidir. Buradaki en büyük sorun sistemin öğrenmesi ile ilgili geliştirilmiş standart kuralların olmayışıdır. Bu sebeple ilk aşamada yüksek miktarda veri girişi ve çokça deneme yanılma gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Literatürde karşılaşılan farklı tekniklerin karşılaştırması Şekildeki 2.17’deki gibidir (Nobrega et al., 2013; Prakash Maran et al., 2013; Yang et al., 2008; Roy et al., 2008).



Şekil 2.17 Farklı modelleme tekniklerinin karşılaştırılması (Roy et al., 2008)

2.7.1 Yanıt Yüzey Yöntemi

RSM yöntemlerinde birbirini takip eden bir dizi matematiksel ve istatistiksel hesaplamalar bütününe rastlanmaktadır. Bir aşamada elde edilen veriler bir sonraki aşamada kullanılmaktadır. Birbirini takip eden aşamaların ilk adımı deneme parametrelerinin doğru şekilde belirlenmesidir. “Screening” olarak adlandırılan bu aşama çok sayıda parametre arasından ön denemeler yaparak en uygun olanları seçmektir. Bölge seçimi yapma aşamasında girdilerin arzu edilen optimuma yaklaştığı koşulları “seviyeleri” sağlayan bölge belirlenmektedir. Optimum noktaya yaklaştıkça cevap yüzeyindeki eğrilik netleşmektedir. Birinci dereceden modellerin sistemi tanımlamada yeterli bulunduğu durumlarda seçilen bölgenin optimumdan uzak olduğu, dolayısıyla yeni bir deneme bölgesi seçmenin ve faktörlerin seviyelerinin revize edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bu süreç yüzeylerdeki eğriliğin önemli olduğu bölgeler elde edilene kadar devam ettirilmektedir. İlk aşamada doğru faktörlerin doğru seviyeleri tespit edildikten ve yanıt fonksiyonu optimum nokta varlığını ifade edecek önemde eğrilik kazandıktan sonra oluşan eğrilerin lineer olmayan ve genellikle ikinci dereceden polinomlarla tanımlanması sağlanır ve uygun bir model elde edildiğinde bu model optimum nokta tahminleme için kullanılır.

RSM yöntemleri sistem parametrelerinin seviyeleri, etkileşimleri ve yanıtlar arasındaki etkileşimi belirlemede kullanılan deneysel modelleme teknikleri ile parametrelerin etki ettiği seviyelerin optimum noktalarını bulmada kullanılan yöntemlerdir. Sonuç olarak RSM, denemenin tasarlanması, çoklu regresyon analizi, çoklu varyans analizi ve optimizasyon adımlarını kapsamaktadır (Ryan, 2007; Erdoğan, 2009).

Tüm bu açıklamalar doğrultusunda RSM yönteminin sağladığı avantajlar; daha az deney ile daha fazla bilgi almak, parametrelerin etkileşimlerini inceleme olanağı, sistemi matematiksel bir model ile tanımlayabilmek iken dezavantajları ise doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde yaşanan sorunlar ve simetrik olmayan fonksiyonların modellenememesidir (Myers and Montgomery, 1995; Erdoğan, 2009).

Bağımlı değişkenler - yanıtlar ve bağımsız değişkenler – parametreler arasındaki ilişkinin çoğu zaman kompleks olması sebebiyle fiziksel modellerin oluşturulmasının zorlukları düşünüldüğünde birinci ve ikinci dereceden fonksiyonlar kullanarak sistemi tanımlamak en uygun yöntem olmaktadır. Tüm deneme desenlerinde olduğu gibi bu tip desenlerde de gürültünün etkisini tüm çıktıları eşit olarak dağıtabilmek amacıyla rastgeleleştirme yapılmalıdır. RSM yönteminde kullanılan iki temel desen Central Composite ve Box Behnken desenleridir (Ryan, 2007, Box and Droper, 1987, Montgomery, 2000).

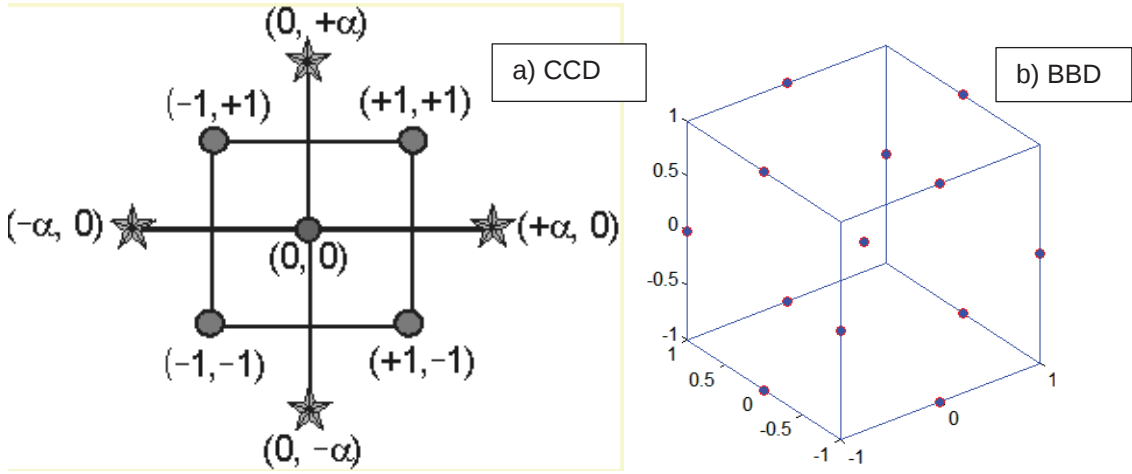
Merkez Tümlşik Desen (Central Composite Design – CCD), en popüler RSM yöntemidir. CCD'lerin amacı tüm RSM'lerde olduğu gibi ikinci dereceden modelin katsayılarını tahminlemektir ve bu desenler 3 grup desen noktasından oluşur, bunlar;

a) Faktöriyel noktalar: iki seviyeli faktöriyel kısımda +1 ve -1 seviyeler için tüm olası kombinasyonlara yer verilmektedir. 2 seviye faktör için desen noktaları (-1, -1) (+1, -1) (-1, +1) (+1, +1) şeklindedir.

b) Aksiyel noktalar: her bir parametrenin orta noktası sabit tutularak diğer parametrelere ait α değeri kadar saptığı noktalar dahil edilir. 2 faktörlü desende, desen noktaları $(-\alpha, 0)$ $(+\alpha, 0)$ $(0, -\alpha)$ $(0, +\alpha)$ şeklindedir. Burada α değeri dönebilirlik (rotatability) ve diklik (orthogonality) üzerinden hesaplanır.

c) Merkez noktalar: 0 kodu ile kodlanan değerlerden oluşmaktadır. Bu noktalar için genellikle 4-6 kez tekrar yapılarak deneysel hataların iyi şekilde tahminlenmesi hedeflenmektedir.

Özet olarak CCD deseni her faktörün 5 seviyesi kullanılarak elde edilir. Bunlar $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ ve $+\alpha$ dır (Şekil 2.18a).



Şekil 2.18 RSM desenlerine ait faktör seviyeleri (Ryan, 2007; Erdoğan, 2009)

Box-Behnken Desen-BBD'de çözüm için her bir faktörün 3 seviyesi yeterli olmaktadır (-1 , 0 , $+1$). BBD çoklu değişkenlerin ikinci seviyelerinin değerlendirildiği tamamlanmamış ya da eksikli deneme deseni olarak tanımlanmaktadır. BBD'deki parametrelerin seviye sayısının az olmasına rağmen yeterli güvenilirlikte sonuç vermesi bu yöntemin en büyük avantajı olup seviyelerin dağılımı Şekil 2.18b'deki gibidir (Erdoğan, 2009).

Yapılan çalışmalarda deneme planları ağırlıklı olarak RSM yöntemi kullanılarak oluşturulmaktadır. Özellikle üç bağımsız değişkenin yanıtlar üzerine etkilerinin değerlendirildikleri araştırmalarda BBD tercih edilmektedir. Bu yöntem önemli deneysel koşulların incelenmesinde ve yanıtların minimum ve maksimumlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İstatistiksel hesaplamalarda değişkenler Denklem 2.18'deki formüle göre kodlanmaktadır (Chen et al., 2011; Liu et al., 2011).

$$x_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i} \pi r^2 \quad (2.18)$$

Burada X_i , bağımsız değişkenin kodlanmış değeri, x_i , bağımsız değişkenin mevcut değeri, x_0 , bağımsız değişkenin merkez noktadaki değeri, Δx_i , bağımsız değişkenin değişim miktarını temsil etmektedir.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 (a_i X_i) + \sum_{i=1}^3 (a_{ii} X_i^2) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (a_{ij} X_i X_j) \quad (2.19)$$

Optimal noktaların belirlenmesi için tanımlanan kuadratik (2. Derece) model 3 parametrelili bir desen için Denklem 2.19'da verilmektedir. Burada Y tahmin edilen değer; a_0 sabit; a_0 , a_{ii} ve a_{ij} değerleri ise kesişim, lineer, kuadratik ve etkileşim terimlerinin regresyon sabitleridir. X_i ve X_j bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Elde edilen ANOVA tabloları ile katsayıların değerleri tespit edilmektedir. Faktörlerin önem derecesi güven aralıkları için hesaplanan Fisher's varyans oranı (F-value) hesaplanarak belirlenmektedir. Regresyon katsayıları bu hesaplama sonrasında kabul edilebilir hale gelmektedir. Fit edilen polinom denklemleri kullanılarak oluşturulan yüzey ve kontur grafikler ile faktörlerin seviyeleri ile ortaya çıkan yanıtların ilişkileri görselleştirilebilmektedir (Prakash Maran et al., 2013a).

Proses optimizasyonlarında çoklu yanıtların bir arada değerlendirilmesi gerektiğinde farklı tekniklere başvurulmaktadır. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan önemli tekniklerden biri istenebilirlik (Derringer Desirability) fonksiyonudur. Bu fonksiyonun amacı çok cevaplı bir sistemde matematiksel dönüşümler yardımıyla çoklu cevapları tek cevaplı bir problem şekline dönüştürmektir. Bu şekilde optimizasyon değerinin arzu edilen yanıt değerlerine yakınlığı hakkında fikir sahibi olunmaktadır (Myers and Montgomery, 1995; Derringer and Suich, 1980).

RSM yöntemi gıda bilim ve teknolojisinde yaygın kullanılan bir modelleme ve optimizasyon yöntemi olup ekstrüzyon, pişirme, biyoteknoloji, ultrafiltrasyon, ekstraksiyon, duyu analizi, formül geliştirme ve kurutma gibi birçok gıda uygulamasında tercih edilmektedir. Ekstraksiyon çalışmaları, süreçle ilgili yeterli ve kolay denklemlerin bulunmasında yaşanan zorluklardan dolayı RSM yöntemlerinin tercih edildiği alanlardan biridir ve literatürde özellikle polisakkarit ekstraksiyonu ve ultrason destekli ekstraksiyon gibi karmaşık süreçlerin modellenmesinde uygulanmaktadır. Cai ve arkadaşları (2008) kaktüsten polisakkarit ekstraksiyonu yaptıkları çalışmada BBD deseni kullanarak uyguladıkları 15 denemeli desende sıcaklık, süre ve çözgen katı oranını maksimum verim elde edecek şekilde optimize etmeye çalışmışlardır. Çalışmada, %0.694 verim için en uygun koşulların 86.1°C'de 3.61 saat ve 3.72:1 su/katı oranı olduğu belirlenmiştir (Cai et al., 2008).

Xia ve arkadaşları (2011) asidik polisakkaritlerin tıbbi bir bitki yaprağından ekstraksiyonu için BBD deseni kullanmış ve maksimum ekstrakt verimi 49.47 mg/g, polisakkarit verimi 33.25 mg/g ve üronik asit verimi 22.08 mg/g bulunmuştur.

Optimum koşullar, yapılan 29 denemeli desen sonucunda 100°C'de 3.5 saat, 4 adet ve 13.6 su/katı oranı olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar ile tahminlenen değerler oldukça yakın bulunmuştur (Xia et al., 2011). Mantar gövdesinden polisakkarit ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada BBD'de 27 deneme sonucu üzerinden ekstraksiyon süresi, su/katı oranı, ekstraksiyon sayısı ve süre optimize edilerek maksimum verim olan %63.2 deneysel olarak da doğrulanmış ve parametrelerin optimum koşulları sırasıyla 94.9°C, 22:1 su/çözgen, 4 kez ve 2.7 saat olarak tespit edilmiştir (Sun et al., 2010). Yine mantar üzerine yapılan bir polisakkarit ekstraksiyonu çalışmasında seçilen 17 denemeli BBD ile maksimum verim 50°C'de 6 saat işlem ile 3:10 katı/su oranıyla sağlanabilmiştir (Jin and Ning, 2013). Ham polisakkaritlerin deniz yosunundan ekstraksiyonunun 17 deneme içeren BBD ile optimize edildiği çalışmada elde edilen maksimum verim için (%21.8) en uygun parametreler 75.45°C, 29.89:1 su/katı oranı ve 2.05 saat olarak belirlenmiştir (Gómez-ordóñez 2010). Su yosunundan polisakkarit ekstraksiyonu yapılan başka bir çalışmada ise 30 deneme içeren CCD uygulanarak verim maksimizasyonu yapılmış olup burada sıcaklık, süre ve çözgen katı oranının yanında pH da optimize edilmiştir. Optimum koşulların pH 3.4, 83°C, 3.95 saat ve 1:23 katı/çözgen oranı olduğu belirlenmiştir (Yu and Chao, 2013). Nar kabuğu polisakkaritleri üzerine yapılan çalışmada BBD kullanılarak maksimum verim olan %10.35 oranına 1.9 saat, 37 mL/g su/katı oranı ve 98°C'de uygulama yapılarak ulaşılmaktadır (Zhu and Liu, 2013).

Stevia'dan ultrason destekli ve klasik yöntem kullanılarak toplam karbonhidrat ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada CCD deseni uygulanarak 20 deneme yapılmış ve süre, sıcaklık ve ultrason gücünün maksimum verim olan 16.9 g/100 g seviyesine ulaşmak için 68°C'de 60W ve 32 dakika olması gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca ultrason ile elde edilen ekstraktların miktar ve kalite olarak 100°C'de 120 dakikalık klasik yöntemle yapılan ekstraksiyondan daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Liu et al., 2010). Mısır püskülünden ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonunun 17 deneme içeren BBD ile modellendiği çalışmada maksimum verim olan %6.06'ya 56°C'de 17 dakikada 1:20 katı çözgen oranında ulaşılmıştır (Prakash Maran et al., 2013).

Bir diğer çalışmada tıbbi bir mantardan ultrason ve mikrodalga kombine kullanılarak yapılan polisakkarit üretiminde 20 deneme içeren BBD ile maksimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimum koşul olarak belirlenen 50 W ultrason gücü, 284 W mikrodalga gücü, 701 saniye ekstraksiyon süresi ve 11.6:1 su/katı oranı ile elde edilen verimin klasik sıcak su ekstraksiyon veriminin %215.56'sı, sadece ultrason ile yapılan ekstraksiyon veriminin ise %127.7'si olduğu belirtilmiştir (Huang and Ning, 2010). Arpadan β -glukan ekstraksiyonunun optimize edildiği bir çalışmada çıktı olarak polisakkarit veriminin yanında ortalama molekül ağırlığı da yanıtlar arasına alınmış olup %53.7 verim, 269 kDa optimum noktasına %80 genlik, 7.6 dakika 0.8 periyot ile ulaşılırken harcanan enerji 962.5 kJ/L bulunmuştur.

Burada önemli olan sonuç ise artan işlem sürelerinde verim artarken molekül ağırlığında oluşan kayıptır. Aynı şekilde süredeki azalma enerjiden de kazanç sağlamaktadır. Ayrıca elde edilen sonuçlar 3 saat, 55°C ve 1000 rpm çalkalama uygulanan klasik yöntem sonuçlarına göre de başta enerji olmak üzere avantajlı durumdadır (Benito-Román et al., 2013). Ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonu ile ilgili yapılan diğer bazı çalışmalar ise Çizelge 2.17'deki gibidir.

Çizelge 2.17 Ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonu ile ilgili RSM optimizasyon çalışmaları

Materyal	Desen tipi- Deney sayısı	Optimum koşullar	Optimum Sonuç	Kaynak
Tıbbi çay ağacı bitkisi	BBD-15	58°C, 59 dakika, 8:1 mL/g	%4.91 verim	(Xie et al., 2012)
Kedi gözü bitkisi	BBD-17	668.43 W, 4.6 dakika, 24.35 mL/g	%4.49 verim	(Zhong and Wang, 2010)
Mantar	BBD-15	56°C, 8.4 dakika, 1:55 mL/g	%15.48	(Chen et al., 2012)
Mantar	BBD-17	50°C, 30 dakika, 34 mL/g	%8.26	(Yan et al., 2011)
Mantar	CCD-30	230 W, 70°C, 62 dakika, 30 mL/g	%6.02, 158kDa	(Tian et al., 2012)
Mantar	BBD-27	8 kHz, 95°C, 3 saat, 12:1 mL/g	%72	(Chen et al., 2010)
Mantar	BBD-15	30 W, 8 saat, 1:40	%5.95	(Pan et al., 2010)
Mantar	BBD-29	25 mL/g, 620 W, 20 dakika, 45°C	%8.33	(Yang et al., 2011)
Hünnap	BBD-31	45-53°C, 31.7 W, 20 dakika, 20:1 mL/g	Klasığe göre %20.2 daha yüksek verim	(Li et al., 2007)
Balkabağı	CCRD-30	70°C, 70W, 23 dakika, 1:10 g/mL	%16.21 verim	(Prakash Maran et al., 2013)
Kuşkonmaz	BBD-17	600 W, 46 dakika, 35 mL/g	%3.134 verim, 61.8 kDa	(Zhao et al., 2011)
Aromatik bitki kökü	BBD-15	320 W, 44 dakika, 56:1 mL/g	%36.26	(Zou et al., 2011)
Dut yaprağı	CCRD-31 CCRD-27 CCRD-15	60 W, 60°C, 20 dakika, 15:1 mL/g Mikrodalga Klasik	%10.79 %9.53 %4.67	(Ying et al., 2011)

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışması kapsamında yapılan denemelerde materyal olarak fındık işleme atığı olan ve iç fındığın kavrulması sonrasında ayrılan fındık zarı kullanılmıştır. Hammadde, Karadeniz Bölgesi'ndeki yerel bir üreticiden polipropilen torbalar halinde kuru depo koşullarında muhafaza edilmek üzere temin edilmiştir.

3.2 Üretim Yöntemleri

Fındık zarından polisakkarit eldesi süresince sırasıyla ön işlem, ekstraksiyon (klasik veya ultrason destekli), ayırma ve analiz adımları uygulanmıştır.

3.2.1 Uygulanan Ön İşlemler

Temin edilen fındık zarları ilk olarak ön işleme tabi tutulmuştur (Şekil 3.1). Yapılan ön işlemin amacı fındık zarındaki yağı ayırmak ve düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlar, fenolikler ve renk bileşenlerinin uzaklaşmasını sağlamaktır. Ön işlem sonrasında kalan ise çözünür ve çözünmez lifçe zengin kısımdır. Uygulanan ön işlemler sonrasında fındık zarının bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yaklaşık %26 eterde çözünür madde (yağ, vb.) ve %16 etanolde çözünür madde (fenolik bileşikler, renk maddeleri, vb.) ön işlemlerle ayrılabilir. Bu kısımların ayrılmasındaki en temel gerekçe sonraki işlem basamaklarında karşılaşılabilecek sorunların önüne geçmektir. Ön işleme tabi tutulan zarlar, sonrasında vakum altında 60°C'de kurutularak öğütülmüş ve depolanmıştır.

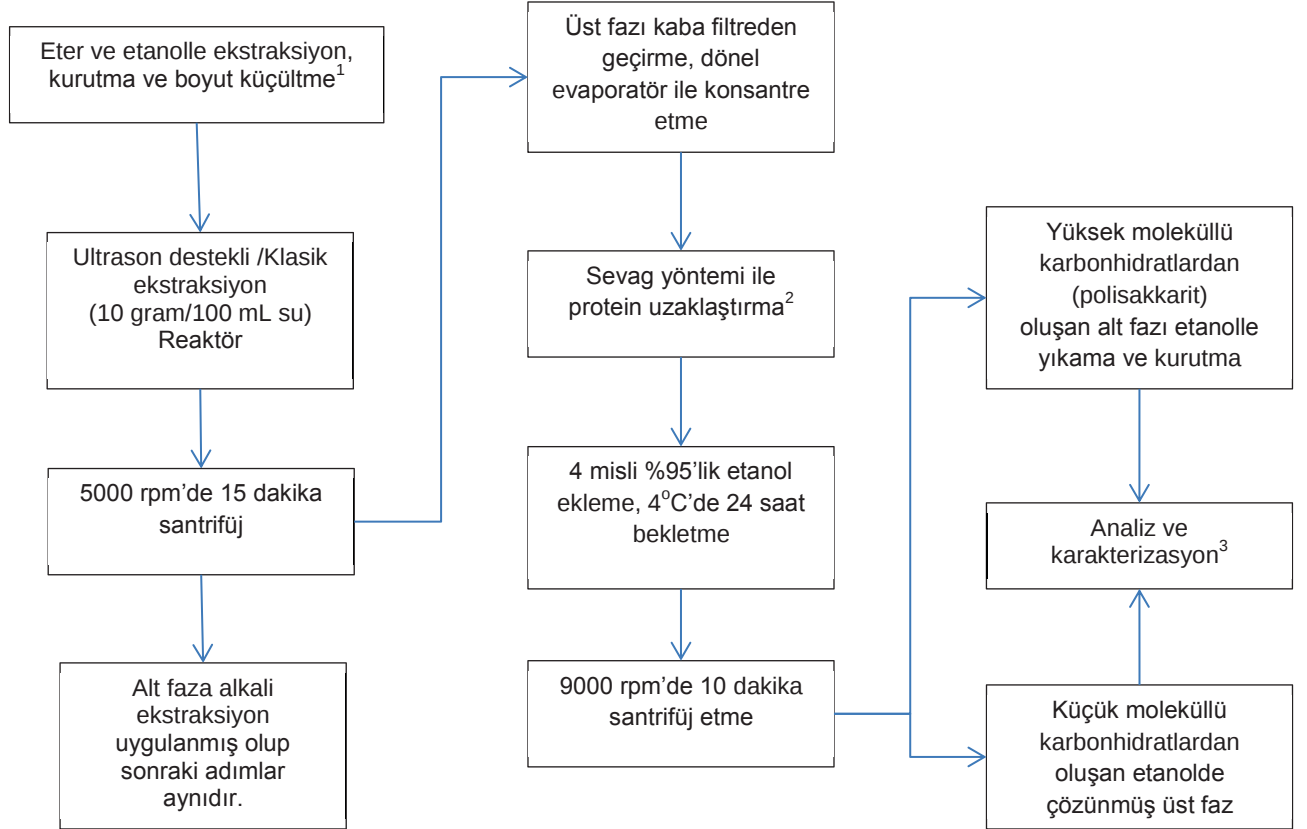
Çizelge 3.1 Kullanılan fındık zarına ait bileşim

Bileşen	Bileşim %(Yaş)
Nem	3.65 ± 0.71
Eterde çözünen madde	26.03± 0.41
Etanolde çözünen madde	16.01± 1.49
Çözünmeyen katı	54.31± 0.87

3.2.2 Klasik Ekstraksiyon Yöntemi

Klasik ekstraksiyonda ön işlem görmüş fındık zarları su (1:10 g/mL) ile ekstrakte edilmiştir. 100 rpm Sürekli karıştırma altında, 60°C'de, 60 dakika ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için ceketli ısıtıcı kullanılmış olup işlem süresince ısıtma, sirkülasyon ve karıştırma işlemleri de dahil olmak üzere ortalama 100±10 W enerji harcandığı tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi sonrasında 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj (Hettich Universal 320R, UK.) uygulanarak fazların ayrımı sağlanmış, üst faz süzölmüş ve etanol ilavesi yapılarak 24 saat 4°C'de muhafaza edilmiştir. Ardından 9000 rpm'de 10 dakika santrifüj ve vakum altında 45±5°C'de kurutma veya liyofilizasyon adımları uygulanmıştır (Şekil 3.1). Kurutulan örnekler plastik poşetlerde ışık ve nemden etkilenmeyecek şekilde oda sıcaklığında depolanmıştır.



Şekil 3.1 Üretim akış şeması

¹Soxhlet'de 75°C'de 6 saat %80 etanol ile ekstraksiyon yapılır (Liu et al.,2009) veya petrol eteri ile önce yağ uzaklaştırılır ve ardından 2 kez etanol ile muamele yapılır (Chen et al., 2012; Jie et al. 2011; Liu et al., 2009, 2011; Liu, 2010; Sun et al., 2009, 2010; Wu et al.,2007; Yongjiang et al., 2009).

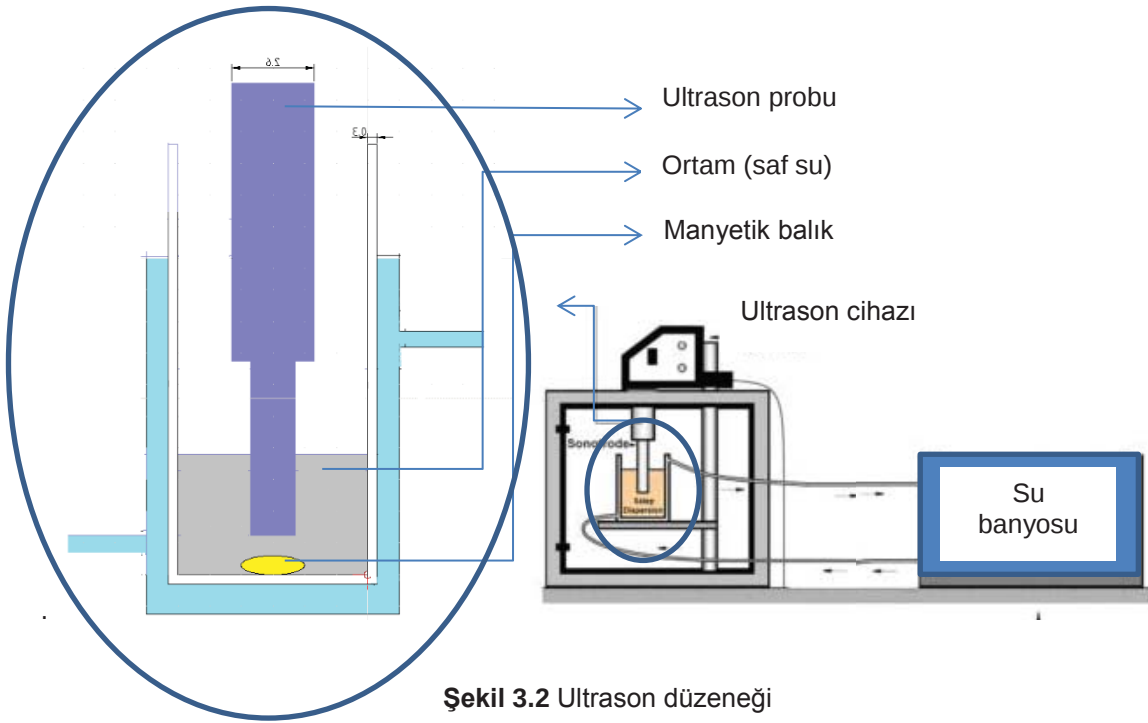
²Klorofom/bütanol karışımı (80ml/20ml) konsantre ekstrakt üzerine dökülür. Karışım 25°C'de 20 dakika çalkalanır. 3000 rpm'de 20 dakika santrifüj yapılır ve aynı işlem sıvı faza 4 sefer uygulanır (Sevag et al., 1938; Yang et al., 2008).

³ Karbonhidrat miktar tayini için Fenol-Sülfürik asit yöntemi, karakterizasyon için FTIR ve NMR kullanılmıştır.

Sonraki karakterizasyon adımlarında ve hesaplamalarda, kurutulan ham polisakkarit miktarı incelenmiş olup bu kısım "ham polisakkarit-HPS" olarak ifade edilmiştir.

3.2.3 Ultrason Destekli Ekstraksiyon Yöntemi

Ultrason destekli ekstraksiyon işleminde uygulanan adımlar klasik ekstraksiyonda olduğu gibi sırasıyla ön işlemler ve ekstraksiyon adımlarıdır. Detaylı akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir. Ultrason uygulamasının yapıldığı cam kap (reaktör) 6 cm çapındadır ve içerdiği çözücü sıvının yüksekliği 4 ± 1 cm’dir. Prob daldırma derinliği ise sıvı yüzeyinden 2 ± 0.5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 3.2). Propta topaklanma olmaması ve kaptaki homojenliğin sağlanması için kabın tabanında 2 cm uzunluktaki manyetik balık vasıtasıyla vorteks oluşmayacak şekilde karıştırma işlemi uygulanmış ve bu amaçla seçilen maksimum hız 100 rpm olarak belirlenmiştir. Sonikasyon işlemi, prob tipi ultrason cihazı (Hielscher UP400S, 24 kHz, Germany) ve H14 (14 mm diameter, 90 mm height) prob kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrason düzeneğinin harcadığı enerji (ultrason gücü) wattmetre (VOLTcraft Energy Check 3000, Germany) ile anlık olarak kayıt altına alınmıştır. Sıcaklık kontrolü için su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Ultrason düzeneği

3.2.4 Alkali Ekstraksiyon

Fındık zarı bileşiminin daha iyi tanımlanması ve ultrason etkisi ile klasik yöntemin alkali ekstraksiyon bazında da karşılaştırılması amacıyla su ile ekstraksiyon yapılan örneklerin posalarına (santrifüj sonrası kalan katı kısım- 1. posa) alkali ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla alkali çözücü olarak %3'lük NaOH ve %5'lik NaOH seçilmiştir.

Klasik ekstraksiyon parametresi olarak 40°C , 60 dakika seçilirken ultrason destekli ekstraksiyonda 15°C 'de 100 W, 5 dakika işlem uygulanmıştır. Her iki tip ekstraksiyondan sonra da 5000 rpm 10 dakika santrifüj işlemi yapılarak çözünür kısım ve katı kısım (2. posa) ayrılmıştır. Alkali ekstraksiyon işleminde pH'nın güvenilir seviye olan 7.5-8.0 seviyesine gelmesi için 0.1 N HCl ile nötralizasyon yapılmıştır. Çünkü yüksek pH seviyelerinde bağ yapısında değişiklik ve bazı reaksiyonlara bağlı kayıplar oluşma riski bulunmaktadır (Ebringerová et al., 2005). Nötralizasyon sonrasında ekstraktlar 25 mL kalana kadar evapore edilmiş ve 4 misli etanol ilave edilerek 4°C 'de 24 saat bekletilmiştir. Ham polisakkarit karışımı 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj uygulanarak ayrıldıktan sonra özellikle tuzun ve düşük moleküllü bileşiklerin uzaklaştırılması için diyaliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için selofan paketlere alınan örnekler 4 gün saf suda bekletilmiştir. Saf su ile ortamın elektriksel iletkenliği dengelendiğinde ise işlem sonlandırılmıştır. Örneklerin muhafazası için liyofilizasyon veya $45\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de vakum etüvde kurutma ve ardından 20°C 'de depolama yapılmıştır.

3.3 Hammaddeye Uygulanan Analizler

Çalışma kapsamında ham fındık zarları hammadde olarak tanımlanmıştır. Hammadde için tanımlayıcı (proximate composition) analizler olan nem, kül, protein ve yağ tayini analizi, toplam diyet lifi, klason lignin ve ham selüloz analizleri yapılmıştır. Öğütülen materyalde ise ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

3.3.1 Kompozisyon Analizi

Nem tayini: Bu amaçla, etüv yöntemi kullanılmış olup 5 gram örnek tartılmış 105°C 'de sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Sonuçlar % nem olarak ifade edilmiştir (Cemeroğlu, 2013).

Kül tayini: Krozelere alınan 1.5 gram örnek $550-575^{\circ}\text{C}$ 'de kül fırınında 3 saat yakılmış ve kalan kısım tartılarak % kül hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2013).

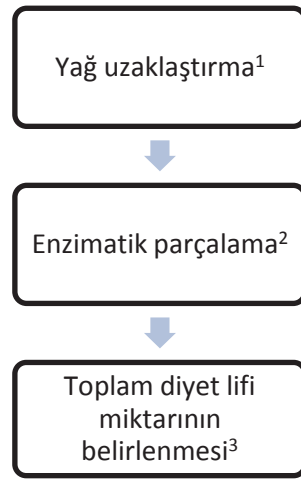
Protein tayini: Protein miktarı, elementel analiz cihazı (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, USA) kullanılarak belirlenmiş ve % protein miktarı azot miktarı üzerinden ($\% \text{N} \times 6.25$) hesaplanmıştır (Hromádková and Ebringerová, 2003).

Yağ tayini: Yağ tayini Soxhlet yöntemi kullanılarak yapılmış ve % yağ miktarı belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2013).

Toplam diyet lifi tayini: Toplam diyet lifi ifadesi nişasta dışı polisakkaritleri ve lignin gibi birçok kompleks karbonhidratı kapsamaktadır. Diyet lifi miktarı enzimatik gravimetrik yöntemle belirlenmiştir (Garbelotti et al., 2003; McCleary and Prosky, 2001).

Prensip: Ön işlem uygulanmış örnekler sıcaklığa dayanıklı α -amilaz ile muamele edilirler ve bu aşamada nişasta uzaklaştırılır. Sonrasında proteaz ile protein parçalanır ve amiloglukosidaz ile kalan tüm nişasta uzaklaştırılır. Lifler etanol ile çöktürülüp etanol-aseton karışımı ile yıkanarak kurutulur ve tartılır.

Kimyasallar ve çözeltiler: Enzim, petrol eteri, saf su, etanol, HCl, NaOH, aseton, MES/TRIS (2.13 gram 2-morfolinoethansülfonik asit monohidrit, 1.22 gram trishidroksimetil aminometan, %0.5'lik NaOH ve su karışımı) kullanılmıştır. Yöntem akışı Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3 Deney prosedürü

¹ %5'den fazla yağ içeren örneklerde, petrol eteri ile ön işlem yapılır. 70° C'de vakum altında kurutulur.

² 1 gram örnek 400 mL behere alınır 40 mL MES/TRIS tampon çözeltisi eklenir. 50 µL α -amilaz çözeltisi eklenerek 30 dakika, 95-100°C'de tutulur ardından 60°C'ye soğutulur. 50 µL proteaz çözeltisi eklenir 30 dakika 60°C'de tutulur. 5 mL HCl (0.56 mol/l) eklenir. 150 µL amiloglukosidaz eklenir ve 30 dakika 60°C'de inkübe edilir.

³ 220 mL %95'lik etanol eklenir ve 60°C'de 1 saat bekletilir, filtreden süzülür, kalıntı kısım sırasıyla 3 x 15 mL %78'lik etanol, 2 x 10 mL %95'lik etanol ve 3 x 10 aseton ile yıkanır. 105° C'de bir gece kurutulur, soğutulur ve tartılır.

Klason lignin analizi: 0.1 gram örnek tartılır üzerine 1.5 mL %72'lik soğuk H₂SO₄ eklenir ve oda sıcaklığında 2 saat bekletilir. Üzerine 58.8 mL H₂O eklenerek geri soğutucuda 4 saat bekletilir. Örnekler, sabit tartıma getirilmiş Buchner filtrelerde vakumu altında filtre edilir. Filtreler 105°C'de etüvde kurutulup tartılarak lignin miktarı tayin edilir (Fuentes-Alventosa et al., 2009).

Ham selüloz tayini: 1 g numune alınarak balona koyulur. Üzerine 25 mL çözelti katılır ve geri soğutucuya bağlanır. 30 dakika kaynatılır ve soğumaya bırakılır. Soğuyan çözelti önceden tartılıp darası alınmış süzgeç kâğıdından süzülür. Süzgeç kâğıdı ve balon %70'lik asetik asit ile yıkanır. Tamamen süzülmesi beklendikten sonra sıcak saf su ile yıkanır. Huniden damlayan süzüntü mavi turnusol kâğıdının rengini değiştirmeyene kadar yıkama işlemine devam edilir ve aseton ile yıkanır. Aseton tamamen süzüldükten sonra eterle yıkanır ve 105°C'de etüvde kurutulur, soğutulur ve tartım alınır (Fuentes-Alventosa et al., 2009).

3.3.2 Ortalama Parçacık Çapının Belirlenmesi

Ön işleme tabi tutulmuş örnekler yüksek hızlı parçalayıcı (Knife Mill GRINDOMIX GM 200, Retsch GmbH, Haan, Germany) ile öğütülmüştür. Toz örneklerin tanımlanması için ortalama parçacık ve yığın özelliklerine bakılmıştır. Bu amaçla öğütülen örnekler eleme işlemine tabi tutulmuştur. 2000, 1000, 710, 500, 355 ve 250 µm gözenek büyüklüğüne sahip elekler kullanılmış ve 20 dakikalık eleme sonrasında toz örneğin ortalama parçacık çapı Denklem 3.1 ile belirlenmiştir. Ayrıca örneğe ait ortalama kütle aktarımı yüzey alanı ise Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Kitanović et al., 2008).

$$D_{ps} = 1 / \sum_{n=1}^n \left(\frac{X_i}{D_{pi}} \right) \quad (3.1)$$

$$\alpha = \frac{1.28\pi}{D_{ps}\rho_b} \quad (3.2)$$

Denklem 3.1 ve 3.2'de yer alan D_{ps} , D_{pi} , α , ρ_b , X_i , semboller sırasıyla; ortalama parçacık çapı (mm), fraksiyona ait parçacık çapı (mm), spesifik alan (cm^2/g), yığın yoğunluğu (kg/m^3) ve parçacık fraksiyonu (g) olarak tanımlanmaktadır. Serbest yığın yoğunluğunun belirlenmesi kapsamında toz örnekler belirli bir yüksekliğe kadar cam ölçü silindirine dökülerek örneklerin hacmi ölçülmüş ve o hacme karşılık gelen ağırlık üzerinden hesaplama yapılmıştır (Baysal et al., 2003).

3.4 Ekstraktlara Uygulanan Analizler

Kurutulan ($40 \pm 5^\circ\text{C}$) veya liyofilize edilen örneklerde toplam polisakkarit tayini (Fenol-Sülfürik yöntemi), üronik asit tayini, fenolik madde tayini, FTIR/FTIR-ATR, şeker bileşenleri analizi, NMR ve ortalama molekül ağırlığı analizleri uygulanmıştır. Örneklerin ısı özellikleri TGA analizi ile belirlenmiştir.

3.4.1 Ekstrakt Veriminin Belirlenmesi

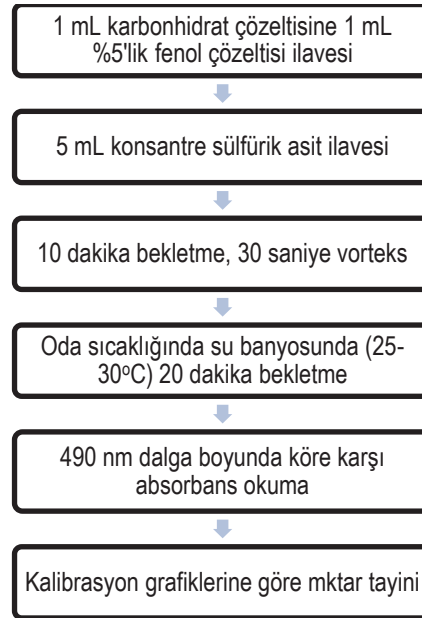
Temel optimizasyon parametrelerinden olan ekstrakt verimi ya da HPS miktarı elde edilen ekstraktın kurutulmuş ham örneğe oranı olup Denklem 3.3 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{HPS (\%Kuru ağırlık)} = \frac{\text{Kuru polisakkarit ağırlığı (g)}}{\text{Kuru ham örnek (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.4.2 Karbonhidrat ve Üronik Asit Analizi

Sulu çözeltilerdeki karbonhidrat konsantrasyonunun tespiti için kullanılan en yaygın kolorimertrik yöntem Fenol-Sülfürik yöntemi olup bu yöntem Dubois et al (1956) tarafından geliştirilmiştir (Albalasmeh et al., 2013; Dubois et al., 1956). Analize ait işlem basamakları Şekil 3.4'de gösterilmektedir.

Pektik ekstraktlarda ağırlıklı olarak asidik karbonhidratlar bulunduğu için ekstraktlarda üronik asit analizi yapılmaktadır. Üronik asit tayini 3-hydroxydiphenyl yöntemi ile yapılır ve kalibrasyon için galaktronik asit monohidrat standardı kullanılmaktadır (Liu et al., 2011).



Şekil 3.4 Toplam karbonhidrat-şeker analizi yöntemi

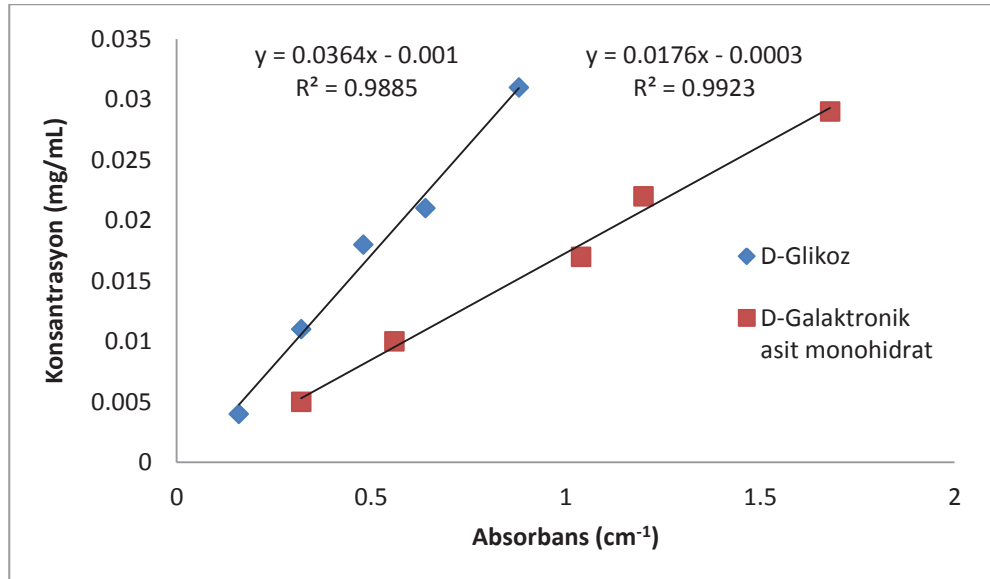
Prensip: Karbonhidrat, konsantre sülfürik asit ile dehidre edildiğinde furfural oluşmakta, furfural ile fenol reaksiyona girdiğinde ise portakal sarısı renk ortaya çıkmaktadır. Tayin için, Glikoz ve/veya Galaktronik asit kullanılarak kalibrasyon standart çözeltileri oluşturulur. Su ise kör olarak kullanılmaktadır. Kuru ağırlıkta toplam polisakkarit miktarı Denklem 3.4 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Karbonhidrat miktarı (\%)} = \frac{C \times N \times V_L}{HPS} \times 100 \quad (3.4)$$

C, kalibrasyon regresyon değeri üzerinden hesaplanan polisakkarit konsantrasyonu (mg/mL), N, dilüsyon faktörü, V_L, ekstraksiyon çözeltisinin miktarı (mL) (Zhang et al., 2013).

Çözeltiler: %95.5'lik sülfürik asit ve %5'lik Fenol çözeltisi (50 gram fenol/1000 mL su) kullanılmıştır.

Standart çözelti ve kalibrasyon grafikleri: Farklı konsantrasyonlardaki D-Glikoz çözeltisi ve D-Galaktronik asit monohidrat çözeltisi kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 3.5)



Şekil 3.5 Kalibrasyon grafikleri

3.4.3 Şeker Bileşenleri Analizi

Şeker bileşenleri analizi için kağıt kromatografisi kullanılmıştır. Ayrıca Gaz Kromatografisi (GC) ile de doğrulama yapılmıştır. Bu yöntemde 0.01 gram örnek tartılır ve üzerine 5 mL 2 M TFA (Trifluoroacetic acid) ilave edilerek geri soğutucuda 100°C'de 2 saat ısıtılır.

TFA'nın uzaklaşması için su ilave edilen örnekler dönel evaporatörde buharlaştırılır. Birkaç damla saf su içinde çözülen örnekler pipetle yaklaşık 10-20 µL alınarak hazırlanan kromatografi kağıtlarına konulur. Kağıtlar çözgen içeren ortamda (Etil asetat, pridin, su 8:2:1) bir gece bekletilip kurutulur. Ardından başka bir çözgenden (Asetat (25 mL) + 0.4 g C₈H₆O₄ + 0.25 g aniline) geçirilen kağıtlar tekrar kurutulur. Kağıt üzerinde oluşan, örneklere ait izler yine kağıt üzerindeki standartlara ait izler ile karşılaştırılarak tayin yapılır.

GC analizleri için TFA ile muamele edilmiş örnekler kullanılmaktadır. Suda çözülen örnekler süzülür ve tuz uzaklaştırma işlemi için katyon (Dowex 50 W H⁺ mesh 50) ile muamele edilir. Ardından filtrasyon yapılarak kolondan geçirilir. Filtrat, evapore edilerek üzerine su ve renk maddelerini uzaklaştıracak olan sodyum borohidrit ilave edilir. Bir gece dinlendirmeden sonra asitlendirme ve metanolde çözme işlemleri uygulanan örnekler GC-MS (Perkin Elmer, USA, kolon tipi Restek 2330, 105m, 0.32 mmID) ile analiz edilmiştir (Ebringerová et al., 1990; Ebringerová and Hromádková, 1999; Hromádková et al., 1999).

3.4.4 Toplam Fenolik Madde Analizi

Fındık zarı, yüksek oranda fenolik madde içermektedir (Locatelli et al., 2010). Bu sebeple ekstraktlardaki fenolik madde miktarı Folin–Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiştir. Standart olarak gallik asit kullanılmıştır (Luthria et al., 2006).

3.4.5 Ortalama Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

Moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesi için yüksek performans boyut ayırma kromatografisi (High Performance Size Exclusion Chromatography - HPSEC) (Angilent1100, USA) kullanılmıştır. Bu işlem için oda sıcaklığında seri bağlı iki kolon kullanılmıştır; (8 mm × 250 mm) HEMA BIO 100 ve 300 (Tessek, Prague, Czech Republic). Mobil faz 0.1 M NaNO₃ olup akış hızı 0.4 mL/min olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon için farklı molekül ağırlıklarında dekstran (Gearing Scientific, Polymer Lab. Ltd., UK) kullanılmıştır (Gullón et al., 2011; Sun et al., 2013; Tokar et al., 2012).

3.4.6 Fourier Transform Spektroskopisi

FTIR ve FTIR-ATR cihazı (Agilent Cary 600 series FTIR spectrometer, USA) kullanılarak, örneklerin 400-4000 cm⁻¹ dalga boyunda absorbanları incelenmiştir. FTIR için KBr pelletler hazırlanmış ve elde edilen spektrumlar literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır (Coimbra et al., 1999; Deveoglu et al., 2012).

3.4.7 Nükleer Manyetik Rezonans

NMR ölçümleri için D₂O (99.99 atom%) içinde çözülmüş örnek kullanılmış ve ölçüm 60°C'de spektrofotometrede (400 MHz, Varian 400 MR, USA) gerçekleştirilmiştir. ¹H spektrumlarında 3-trimethylsilyl propionic acid (TSP) iç standart olarak kullanılmıştır (Cheng and Neiss, 2012; Košťálová et al., 2013; Navarini et al., 1999; Sun et al., 2013).

3.4.8 Termal Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Hitachi, Exstar SII TG/DTA 7300, Japan) kullanılarak 20-700°C arasındaki sıcaklıklar taranmış (10°C/dakika) ve örneklerdeki kütle kaybı davranışları analiz edilmiştir (Deveoglu et al., 2012; García et al., 2011).

3.5 Deney Tasarımları ve Optimizasyon

Optimizasyon kapsamında öncelikle deneme desenleri oluşturulmuş ve istatistiksel yöntemler kullanılarak sistemin istatistiksel modellemesi yapılmıştır.

Yapılan literatür taramasında ultrason gücü, süre ve sıcaklığın polisakkarit bazlı ekstraktların verimi ve elde edilen polisakkaritin molekül ağırlığı, termal özellikleri ve bileşimi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür (Bölüm 2.7). Ayrıca bu parametrelerin enerji tüketimi üzerinde de etkili olduğu belirlenmiş olup bu üç parametre çalışmada bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiştir.

Seçilen sisteme ait bağımlı değişkenler ile bağımsız değişkenlerin ilişkileri hakkında literatürde yeterli açıklama bulunmadığı için sistemin ikinci dereceden bir polinomla tanımlanması planlanmıştır.

3.5.1 Kullanılan İstatistiksel Yöntemler ve İlgili Formüller

DeneySEL veriler ile hesaplanan değerlerin birbiri ile ne derece ilişkilendirildiğini belirlemek için varyans analizi (Analysis of variance) "ANOVA" yapılmıştır. Modele ait regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon sayısı (adj- R^2), tahminleme regresyon sayısı (pred- R^2), varyasyon katsayısı (C.V.), rastgele hata varyans tahminleyicisi (MSE), hata kareler ortalamasının kökü (RMSE) ve kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.2'de istatistiksel hesaplamalarda kullanılan denklemler özetlenmektedir. Burada "y" yanıtı ifade etmekte olup deneySEL verilerin ortalaması, " $\bar{y}$ ", model tahminleri ise, " $\hat{y}$ " olarak gösterilmektedir. "n" gözlem sayısını, "r", dizayn noktası sayısını ve "p" modeldeki katsayı adedini ifade etmektedir (Myers and Montgomery, 1995; Montgomery, 2000; Ryan, 2007; Erdoğan, 2009).

ANOVA ile her bir faktörün lineer, kuadratik ve interaksiyon etkilerinin cevap üzerindeki önemleri %95 güven aralığında Fischer's (F-Test) testi ile araştırılmıştır. Hesaplanan F (F_{cal}) değerinin tablo F (F_{tab}) değerinden büyük olduğu durumlar için H_0 hipotezi reddedilerek %5 hata payı için karar verilmiştir. Burada önemli olan, model uyumsuzluğu (lack of fit) olarak ifade edilen değer, bir diğer ifadeyle matematiksel modele ait hata payının önemsiz ve toplam varyasyondaki payının %10'dan küçük olmasıdır. Modelin önem derecesi Çizelge 3.2'deki istatistik uygulamaları ile tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2 Test istatistiğinde kullanılan denklemler

Açıklama	Denklem	Açıklama	Denklem
Kalıntı kareler toplamı	$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$	Rastgele hata varyans tahminleyicisi	$\sigma^2 = MS_E = \frac{SS_E}{n - p}$
Kalıntı hata kareler toplamı	$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$	Regresyon kareler ortalaması	$MS_{REG} = \frac{SS_{REG}}{p - 1}$
Saf hata kareler toplamı	$SS_{PE} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	Hata kareler ortalamasının kökü	$RMSE = \sqrt{MS_E}$
Regresyon kareler toplamı	$SS_{REG} = \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	Yeterli tahminleme	$Adeq - Prec = \frac{\bar{y}_{max} - \bar{y}_{min}}{\sqrt{Var(\bar{y})}}$
Model uyumsuzluğu kareler toplamı	$SS_{LOF} = \sum_{i=1}^r n_i (\bar{y}_i - \bar{y}_i)^2$	Regresyon katsayısı	$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} = 1 - \frac{SS_E}{SS_T}$
Varyasyon katsayısı	$C.V. = \frac{\sigma}{\bar{y}} \times 100$	Düzeltilmiş regresyon sayısı	$adj - R^2 = 1 - \frac{SS_E / (n - p)}{SS_T / (n - 1)}$
Kalıntı kareler toplamı	$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF}$	F-istatistiği	$F_o = \frac{SS_{REG} / (p - 1)}{SS_E / (n - p)} = \frac{MS_{REG}}{MS_E}$
Genel kareler toplamı	$SS_T = SS_{REG} + SS_E$	F-istatistiği (lack of fit)	$F_o = \frac{SS_{PE} / (r - p)}{SS_{LOF} / (n - r)}$

Çoklu yanıtların optimum noktalarını eş zamanlı bulmak için istenebilirlik fonksiyonunun 1'e en yakın sonucu verdiği değere ulaşılmaya çalışılmıştır. Deney tasarımlarının oluşturulması, gerekli analizlerin yapılması, grafiklerin oluşturulması ve optimizasyon işlemleri için Design Expert Version 7.0.3 (Statease Inc.,USA) paket programı deneme sürümü ve gerekli programların yazılması ve eğri uydurma işlemleri için MATLAB 7.0 (MathWorks, USA) programı kullanılmıştır.

3.5.2 Deneme Desenlerinin Oluşturulması

Ön denemelerde sabit sıcaklık uygulanmış ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) ve ultrason gücü %50 genlik seviyesine ($62.5 \mu\text{m}$) ve buna karşılık yaklaşık 50 W/cm^2 ultrasonik şiddete ayarlanmıştır. 5 gram örnek 100 mL saf suda ekstrakte edilmiştir. Ultrason probu batırma derinliği, 250 mL'lik beherin tabanından $2.0 \pm 0.5 \text{ cm}$ yüksekte olacak şekilde sabit tutulmuştur. Ön denemelerdeki tek değişken ultrason uygulama süresidir. 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda ekstraksiyon tekerrürlü (15, 30, 60 dakikalarda 3 adet, 45, 90 dakikalarda 2 adet ve 120 dakikada 2 adet tekerrür) olarak yapılmıştır.

Ön deneme sonuçları ve literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak parametre çeşidi artırılmış ve seviyelerde değişikliğe gidilmiştir. Optimizasyon uygulaması yapılan deneme desenleri tam faktöriyel deneme deseni, Box-Behnken Design (BBD) ve Central-Composite Design (CCD) kullanılarak yapılmış ve her noktada tekerrürler yapılarak istatistiksel analizler ortalama değer üzerinden gerçekleştirilmiştir.

3.5.3 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yapılan ön denemeler ve literatürdeki veriler dikkate alınarak ultrason parametreleri; sıcaklık ($^\circ\text{C}$), süre (dakika) ve genlik (%) olarak belirlenmiş olup minimum ve maksimum değerler sırasıyla; $15\text{-}45^\circ\text{C}$, 10-30 dakika ve 30-70% olarak seçilmiştir. Yanıtlarda beklenmedik etkilerin oluşma riskine karşılık denemeler rastgeleleştirilmiştir. Deneme planları, bağımsız değişkenlerin adedi ve seviyeleri Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3 Deneme desenlerine ait parametre seviyeleri

Desen Adı	Deneme Sayısı	Süre	Sıcaklık	Genlik
Faktöriyel	27	3	3	3
BBD	17 (Merkezde 5 adet)	3	3	3
CCD	20 (Merkezde 6 adet)	5	5	5

Çizelge 3.3'de gösterildiği şekilde uygulanan 3 deneme deseni için toplamda tekerrürler hariç 64 adet üretim yapılması gerekmektedir. Ancak denemelerin hepsinin genişletilmiş bir deneme planı çerçevesinde yapılması neticesinde 33 adet farklı kombinasyon (3 seviyeye ait tüm kombinasyon ve α seviyeleri) ortaya çıkmaktadır (Çizelge 3.4). Bu durumda merkez nokta (20 dakika 30°C, %50 genlik) için deneme desenlerindeki koşulu sağlamak adına 6 tekerrür yapılmış ve bu altı tekerrür arasındaki varyasyon dikkate alınarak diğer 32 nokta için üçer tekerrür yapılmış (Sapmadaki farka göre dördüncü tekerrürler kontrol edilmiştir) ve bu üç tekerrürün ortalamaları üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4 Genişletilmiş deneme deseni

Deney Kodu	Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)
113	10	15	30
115	10	15	50
117	10	15	70
133	10	30	30
135	10	30	50
137	10	30	70
143	10	45	30
145	10	45	50
147	10	45	70
213	20	15	30
215	20	15	50
217	20	15	70
233	20	30	30
235	20	30	50
237	20	30	70
23MA	20	30	83.64
23MI	20	30	16.36
243	20	45	30
245	20	45	50
247	20	45	70
2MA5	20	55.23	50
2MI5	20	4.77	50
313	30	15	30
315	30	15	50
317	30	15	70
333	30	30	30
335	30	30	50
337	30	30	70
343	30	45	30
345	30	45	50
347	30	45	70
MA35	36.82	30	50
MI35	3.18	30	50

Yapılan çalışmada genlik (Amplitude), ultrason cihazındaki ayarlanabilir bir ifade olup %0-100 arasında değişmektedir. Bu ifade sistemin verdiği gücün hesaplanmasında kullanılmaktadır. Denemeler sırasında her dakika ölçüm yapılarak anlık güç değerleri kaydedilmiş ve tüm değerlerin ortalaması üzerinden işlem yapılmıştır.

Çalışmada ifade edilen sıcaklık ultrasonun uygulandığı kabın dışındaki ceket sıcaklığı olup su banyosunun set etme (ayarlanmış) sıcaklığına yakın bir değeri ifade etmektedir. Modellemeler sırasında uygulanan hesaplamalarda kullanılan sıcaklık ise probun daldırıldığı haznedeki efektif sıcaklık " T_{eff} " bir diğer ifade ile istenilen süredeki reaktör içindeki ortalama sıcaklık değeridir (Bölüm 3.6.1).

3.5.4 İstatistiksel Modelleme

RSM yöntemi ile gerçekleştirilen modelleme kapsamında deneysel verilerin ne düzeyde temsil edildiğini belirlemek için ANOVA yapılmıştır. Bu şekilde her bir parametrenin her bir yanıt üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik etkileri %95 güven düzeyinde değerlendirilmiştir. Bu etkilerin dağılımları yüzde grafikleri ile şematize edilmiştir. Modelin matematiksel uygunluğunu test eden "lack of fit" kavramının etkilerini minimize eden ve maksimum regresyon katsayısını sağlayan modeller dikkate alınmış ve özellikle optimizasyon çalışmaları kapsamında kuadratik modeller tercih edilmiştir.

Regresyon katsayısı ile düzeltilmiş regresyon katsayısı arasında farkın az olması modelin güvenilirliği ile ilişkili olduğundan her iki değer de dikkate alınmıştır. Ayrıca seçilen modelin tanılayıcı-diagnostik "diagnostic" testleri yapılarak kalıntı hatalarının birbirinden bağımsızlığı ve normal dağılım göstermesi durumu araştırılmış ve bu amaçla tahminlenen değere karşı hesaplanan değer ve %normal olasılık grafiğine karşı kalıntı grafikleri kontrol edilmiştir. "Leverage" değerinin 1'den küçük olup olmadığı ve bu testteki orta değer adedi de kontrol edilmiştir. Seçilen yanıtlar üzerinden yapılan optimizasyon işlemi için ise RSM grafiklerinden faydalanılmış ve maksimum istenebilirlik değerinin ulaşıldığı değerler dikkate alınmıştır (Elksibi et al., 2014; Mei et al., 2009; Milić et al., 2013; Prakash Maran, et al., 2013, Erdoğan, 2009). Tez çalışması için seçilen yanıtlar; tortu miktarı, ham polisakkarit miktarı, toplam karbonhidrat miktarı, ortalama molekül ağırlığı, harcanan enerji olarak belirlenmiştir.

Tez kapsamında sadece uygun görülen yanıtlara karşılık en uygun model verileri ile ilgili detaylar tartışılmış olup diğer analiz sonuçları ve modeller EK olarak verilmiştir.

3.5.5 Optimizasyon

Yanıt yüzey yöntemleri arasında yer alan ve literatürde yaygın uygulama alanı olan BBD ve CCD yöntemleri kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmasına göre farklı kombinasyonlar yanıt olarak seçilmiş ve en yüksek istenebilirliği sağlayan nokta optimum koşul olarak seçilmiştir. Bu çalışmada;

1. HPS maksimizasyonu için parametrelerinin optimizasyonu,
2. HPS maksimizasyonu ve enerji sarfiyatının minimizasyonu için parametrelerin optimizasyonu,
3. HPS maksimizasyonu ve enerji sarfiyatının minimizasyonu ve Mw maksimizasyonu için parametrelerin optimizasyonu,
4. HPS maksimizasyonu ve enerji sarfiyatının minimizasyonu ve PS maksimizasyonu için parametrelerin optimum noktaları araştırılmıştır.

Tespit edilen optimum noktaların validasyonu için aynı koşullardaki ya da sistem kısıtları sebebiyle seçilen koşullara en yakın olarak ayarlanabilen koşullarda 2 adet üretim yapılmıştır. Deneysel sonuçların ortalaması ile hesaplanan değerler arasındaki % fark (% mutlak sapma) değerlendirilmiştir.

3.6 Ultrason Sisteminin Isı ve Kütle Aktarım Mekanizmaları Üzerine Etkisinin Modellenmesi

Ultrason uygulaması sırasında oluşan koşullar (kavitasyon, karıştırma) reaktör ortamındaki ısı aktarımını ve kütle aktarımını etkilemekte ve parçacık hızı, konvektif ısı aktarım katsayısı ve kütle aktarım katsayıları üzerinde etki göstermektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011).

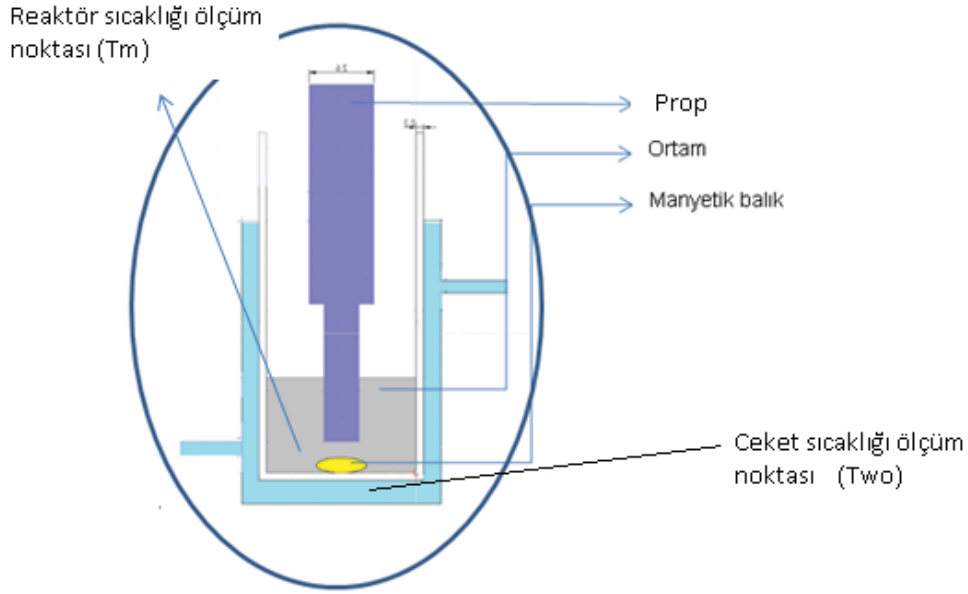
Çalışmada, oluşturulan modeller ile sistem mekanizmalarının arasındaki ilişkinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla öncelikle sistemin ısı aktarım modellemesi yapılmış ve ultrason parametrelerinin reaktör içindeki sıcaklık üzerine etkisi ve konvektif ısı aktarım katsayısı ile ultrason gücüne dönüşen elektrik gücü hesaplanmıştır. Sonraki adımda ise modellenen ısı aktarım parametreleri CCD ve BBD yöntemleri ile çözülmüş, bu değerler en yüksek korelasyonu oluşturulan kuadratik modellerle tanımlanmıştır. Seçilen modeller kütle aktarım ve ultrason parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Kütle aktarım denklemlerinin çözüm sürecinde ise daha çok veri sağlaması sebebiyle CCD desenindeki zamanın 5 seviyesi için diğer seviyeler merkez seçilerek elde edilen deneysel sonuçlar üzerinden oluşturulan eğrileri en iyi tanımlayan modellerin katsayıları incelenmiştir.

MATLAB ortamında hazırlanan programlar ve kullanıcı ara yüzleri ile momentum, ısı ve kütle aktarımı ile ilgili hesaplamalar eş zamanlı çözülerek görselleştirilmiştir (Ek.15).

3.6.1 Isı Aktarım Modellemesi

Modellemenin ilk aşamasında ultrason cihazının reaktöre aktardığı ses gücünün hesaplanması hedeflenmiştir. Bu amaçla Bölüm 2.3.4, Denklem 2.1 kullanılmış ve sabit genlikte güç kaynağından alınan enerjinin %80-90 seviyesinde reaktöre aktarıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.6 Sistemin şematik gösterimi ve reaktör sıcaklık ölçüm noktaları

Sıcaklık ölçüm noktaları ise Şekil 3.6'da gösterimi yapılan sistem üzerinde belirtilen " T_m " ve " T_{wo} " olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerin sonucuna göre set (ayarlanan) edilen sıcaklık değeri reaktör ortamında işlem süresince değişmektedir. Değişimin dikkate alınmaması, sonrasında yapılan kütle aktarımı ve ultrason hesaplamalarının sapmasına sebep olmaktadır.

Isı denklemlerinin oluşturulması sırasında kalınlığı 3 mm olan cam reaktör duvarının dış yüzey sıcaklığı (T_{wo}) sabit ve set sıcaklığı olarak kabul edilmiş olup uygulanan tüm enerjinin ceketteki suya geçtiği kabulü yapılmıştır. Proben daldırıldığı sıvı seviyesinin üst kısmındaki konvektif aktarım ihmal edilmiş ve sıvı seviyesinin üst yüzeyi adyabatik kabul edilmiştir. Ancak sonrasında yapılan hesaplamalarda (Doğal taşınım ile oluşan kayıp) yüzeyden olan ısı kaybının, ısıya dönen enerjinin (P_{heat}) %5'inden daha az olduğu tespit edilmiştir.

Sonikasyon uygulanan çözelti (zar, su karışımı) su olarak kabul edilmiş ve tüm ısısal özellikler için verilen süredeki reaktör ortalama sıcaklığında olan suyun özellikleri dikkate alınmıştır. Hesaplamalar için konvektif ısı aktarım katsayısının sonsuza gittiği varsayımı yapılmıştır. Yapılan kabuller doğrultusunda hesaplamalar, ölçümü alınan reaktör içi sıcaklık (T_m) ve hesaplanan ceket iç yüzey duvar sıcaklığı (T_{wi}) üzerinden yapılmıştır. Çıkış denklemi Denklem 3.5 ve 3.6'da verilmektedir. Burada "s" indisi olan ifadeler zar-su karışımına ait özellikleri temsil ederken "g" indisi ise reaktör malzemesi olan camın özelliklerini tanımlamaktadır.

$$P_{heat} = \frac{T_m - T_{wi}}{\frac{1}{hA}} + m_s x c p_s x \frac{dT}{dt} \quad (3.5)$$

$$P_{heat} = \frac{T_{wi} - T_{wo}}{\frac{\Delta x}{kAlm}} + m_g x c p_g x \frac{dT}{dt} \quad (3.6)$$

Denklemden "t", dakika cinsinden süreyi ifade etmektedir. Verilen denklemler analitik olarak çözülerek Denklem 3.7 ve 3.8 elde edilmiştir. Burada R_3 , $1/hA$ 'yı, R_2 ise $\Delta x/kAlm$ 'yi ifade etmektedir. Çözüm sınır koşulları ise; $t=0$, $T=T_m$ (1), $t=t$, $T=T_m$ Denklem 3.5 için, $T=T_{wi}$ Denklem 3.6 için tanımlanan sınır koşullarıdır.

$$T_m = T_{wi} + R_3 x P_{heat} + (T_1 - T_{wi} - R_3 x P_{heat}) x \exp\left[\frac{-tx60}{(R_3 x A_1)}\right] \quad (3.7)$$

$$T_{wi} = T_{wo} + R_2 x P_{heat} + (T_1 - T_{wo} - R_2 x P_{heat}) x \exp\left[\frac{-tx60}{(R_2 x A_2)}\right] \quad (3.8)$$

Denklem 3.7'de bulunan T_{wi} terimi yerine Denklem 3.8 yazılarak elde edilen yeni denklem MATLAB ortamında lineer olmayan eğri uydurma yöntemi için kullanılmıştır. Bu amaçla yazılan model fonksiyon ve istenen katsayılar Şekil 3.7'de gösterilmekte olup programın tam hali Ek.4'de verilmektedir.

```
modelFun=@(p,x)(T+R2*p(1)+(T1-T-R2*p(1))*exp(-t*60/(R2*A2)))+p(2)*p(1)+(T1-
(T+R2*p(1)+(T1-T-R2*p(1))*exp(-t*60/(R2*A2)))-p(2)*p(1)).*exp(-t.*60/(p(2)*A1));
startingVals=[50,0.5];
[coefEsts,r ,cov,sigma]=nlinfit(t,Tm, modelFun,startingVals);
minmax = nlparci(coefEsts,r,'covar',sigma);
Pheat=coefEsts(1)
R3=coefEsts(2);
hA=1/R3
```

Şekil 3.7 Isı aktarımı için geliştirilen program

Elde edilen P_{heat} ve hA değerleri kullanılarak Denklem 3.5 ve 3.6 numerik olarak Euler yöntemi ile de çözülmüştür. Mevcut sistem için yapılan hesaplamalarda konvektif ısı aktarım katsayısı olan h ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$) ifadesi, aktarım alanı ultrason için kesin olarak belirtilemediği için hesaplamalarda efektif ısı aktarım katsayısı " hA " (W/K) ifadesi kullanılmıştır. Sistemin ortalama sıcaklığı ise " T_{eff} " Denklem 3.7'nin istenen zamana göre integralinin alınarak verilen zamana bölünmesi sonucu hesaplanmıştır (Ek.4).

3.6.2 Ultrason Parametreleri İle İlgili Hesaplamalar

Ultrason mekanizması ile ilgili yapılan hesaplamalar kapsamında öncelikle ısı aktarım modellemesi ile hesaplanan P_{us} , Q ve T_{eff} değerleri BBD ve CCD yöntemleri ile oluşturulan kuadratik modellerle tanımlanmıştır. Sonrasında seçilen model denklemler kullanılarak farklı sıcaklık, genlik ve süreler için türetilen değerler Bölüm 2.3.4'de denklemleri verilen enerji şiddeti (W/m^2)-Denklem 2.2, enerji yoğunluğu (J/m^3), parçacık hızı (v_o)-Denklem 2.5 ve kavitasyon sayısı (C_n)-Denklem 2.6, değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Burada parçacık hızı, Bölüm 2.3.4 Denklem 2.7 ve 2.8'de ifade edilen sürtünme kuvvetini (F), bir diğer ifade ile ultrasonun sıvı ortamda oluşturduğu momentum etkisini temsil etmek için kullanılmıştır.

3.6.3 Kütle Aktarım Modellemesi

Kütle aktarımının modellenmesi kapsamında öncelikle BBD ve CCD yöntemleri kullanılarak elde edilen ham polisakkarit (HPS) sonuçlarını en iyi temsil eden kuadratik model belirlenmiştir. Sonrasında seçilen model denklem kullanılarak farklı sıcaklık ve süreler için türetilen HPS değerleri ile deneysel sonuçlar literatür özeti Bölüm 2.6'da belirtilen fiziksel ve deneysel modellere fit edilmiştir (Çizelge 2.15, Çizelge 2.16).

Kütle aktarım denklemlerinde konsantrasyon ifadesi (g/cm^3) kullanılmasına karşın çalışmadaki mevcut değerler % kuru madde şeklinde verilmektedir. Bu sebeple tüm üretimlerin aynı çözügen hacminde yapılması dikkate alınarak hesaplamalarda HPS (%g/g) değeri modellemede doğrudan kullanılmıştır.

Yapılan tez çalışması kapsamında kütle aktarım denklemlerinde kullanılan difüzyon ifadesi dış difüzyonu bir diğer ifade ile partikül yüzeyinden çözügene doğru olan "kütle aktarım hızını" tanımlamaktadır. Bunun sebebi, ultrason uygulaması sebebiyle gerçekleşen parçalanmaya bağlı olarak hali hazırda boyut olarak oldukça küçük ve yeterli seviyede homojen olmayan partiküller için güvenilir ölçüde iç difüzyon katsayısının hesaplanamayacağı düşüncesidir. Bu durum ultrason ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalarda da karşılaşılan bir belirsizliktir (Milić et al., 2013; Chan et al., 2013).

Bilindiği gibi, yıkama ve difüzyon aşamalarının özellikleri örnek hazırlama (öğütme gibi) sonrasındaki parçalanmış ve bozulmamış hücre oranları ile ilişkilidir. Bu sebeple yapı parçalayıcı ön işlemler ekstraksiyon kinetiğini olumlu etkilemektedir. Böylece yıkama aşaması hızlandığı gibi çözünür maddenin difüzyonu da hızlanmaktadır (Chan et al., 2013).

Çalışma kapsamında en yüksek korelasyon ve en düşük RMSE ve SSE değerlerini veren denklemler arasından, kütle aktarım katsayıları hesaplanarak ultrason etkinliğini ortaya koyabilen denklemler seçilmiştir. Bu amaçla film teorisi (Denklem 3.9), ve kütle aktarımını iki kademeli inceleyen (yıkama ve difüzyon) deneysel denklem (Denklem 3.10) incelenmiştir (Chan et al., 2013; Milić et al., 2013). Denklemlerin uygulanması için Bölüm 2.6'daki kabuller göz önüne alınmış ve sıcaklık ifadesi, verilen süre için hesaplanan efektif sıcaklık olarak dikkate alınmıştır.

$$c=c-(1-b)\exp(-k \cdot t) \quad (3.9)$$

$$c=c_1(1-\exp(-k_1 \cdot t))+c_2(1-\exp(-k_2 \cdot t)) \quad (3.10)$$

Bu aşamada set değerlerine karşılık gelen efektif sıcaklıklar ve deneysel olarak elde edilen verim değerleri kullanılmıştır. Denklem 3.9'daki "k" katsayısı ile Denklem 3.10'daki "k2" katsayıları yakın değerler vermekte olup (Ek.12) yıkama aşamasını temsil eden "k1" katsayısı ise "k2'den çok büyük olduğu için (yaklaşık 10 kat) modellemeyi Denklem 3.9 ile sürdürmek uygun bulunmuştur (Milić et al., 2013; Chan et al., 2013). Bu amaçla yazılan program ve aranan katsayılar Şekil 3.8'de verilmektedir.

```
modelFun1 = @(p,t)p(2)-(p(2).*(1-p(3))).*exp(-p(1).*t);
startingVals=[1,1,1];
[coefEsts1,r ,cov,sigma]=nlinfit(x,HPS, modelFun1,startingVals);
minmax = nlparci(coefEsts1,r,'covar',sigma)
k=coefEsts1(1)% reaksiyon hızı
c=coefEsts1(2)% eşik değer
b=coefEsts1(3)% ekstrakte edilebilir madde fraksiyonu
```

Şekil 3.8 Kütle aktarım katsayısı (k) ve denklem sabitlerinin hesaplandığı program

Elde edilen reaksiyon hızlarına ait daha kapsamlı bir karşılaştırma için reaksiyon hız sabiti korelasyonları irdelenmiş ve aktivasyon enerjileri üzerinde ultrason genliğinin etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla yazılan programda Arrhenius denkleminde yola çıkılmıştır (Bölüm 2.6.1, Denklem 2.14-15). Burada “k” reaksiyon hızı, “R” reaksiyon sabiti, “T” sıcaklık (T_{eff} değeri Kelvin cinsinden kullanılmıştır) ve “Ea” aktivasyon enerjisidir. Bu amaçla yazılan model fonksiyon ve istenen katsayılar Şekil 3.9’da verilmektedir.

```
modelFun2 = @(p,T)p(1).*exp(-p(2)./(8.314E-3*T)) ;
startingVals=[1,10];
[coefEsts2,r ,cov,sigma]=nlinfit(T,k2, modelFun2,startingVals);
minmax = nlparci(coefEsts2,r,'covar',sigma)
A= coefEsts2(1)% min-1
Ea=coefEsts2(2)% kJ/mol
```

Şekil 3.9 Arrhenius katsayılarının hesaplandığı program

Elde edilen verilere göre ilk aşamadaki (hızlı yıkama) reaksiyon hızı lineerleştirilen denklemde çözüme uygun olmadığı için ve taşınım ile kütle aktarım aşamasına göre çok daha hızlı gerçekleştiği için hesaplamalarda taşınım ile kütle aktarım hızı bir diğer ifadeyle kütle aktarımındaki ikinci aşama dikkate alınmıştır.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Hammadde Analizleri

Ham ve ön işleme tabi tutulmuş (işlenmiş) fındık zarlarına ait bileşimler (% , yaş ağırlık) Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Ham ve ön işleme tabi tutulmuş fındık zarlarının yaş temel bileşimi

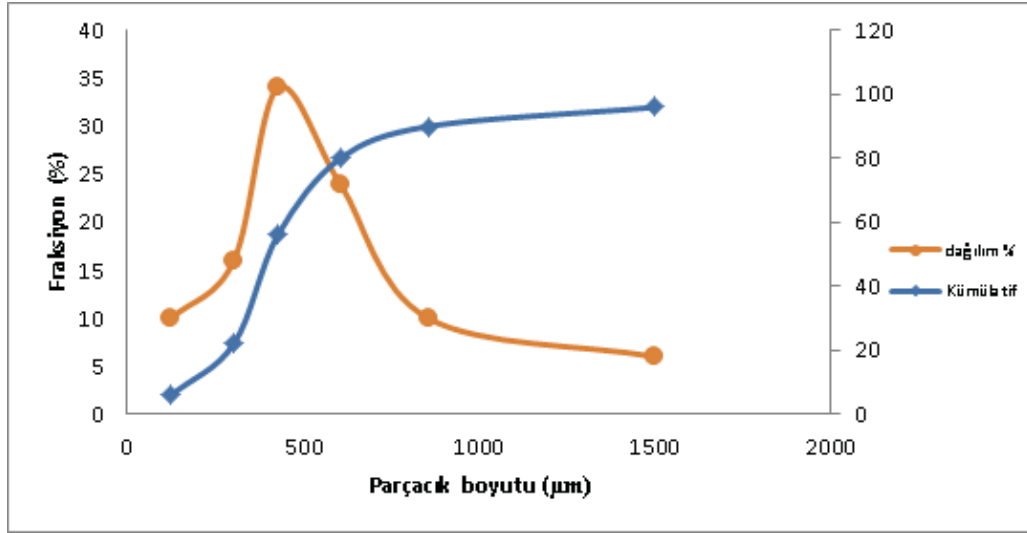
Bileşen(%)	Ham Zar	İşlenmiş Zar
Nem	7.51± 1.15	17.36± 0.96
Kül	1.84± 0.50	2.60± 0.39
Yağ	18.86± 0.85	1.73± 0.72
Protein	5.88± 0.48	8.49± 0.69
Ham selüloz	16.83± 1.76	19.04± 2.03
Diyet lifi	62.25± 3.68	63.69± 4.12
Lignin	67.20± 5.06	50.78± 4.65

Ön işlemde geçirilen fındık zarları ekstraksiyona tabi tutulmadan önce öğütülmüştür. Öğütülmüş örneklerin parçacık fraksiyon dağılımları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Elek çapına göre toz örnek fraksiyon dağılımları

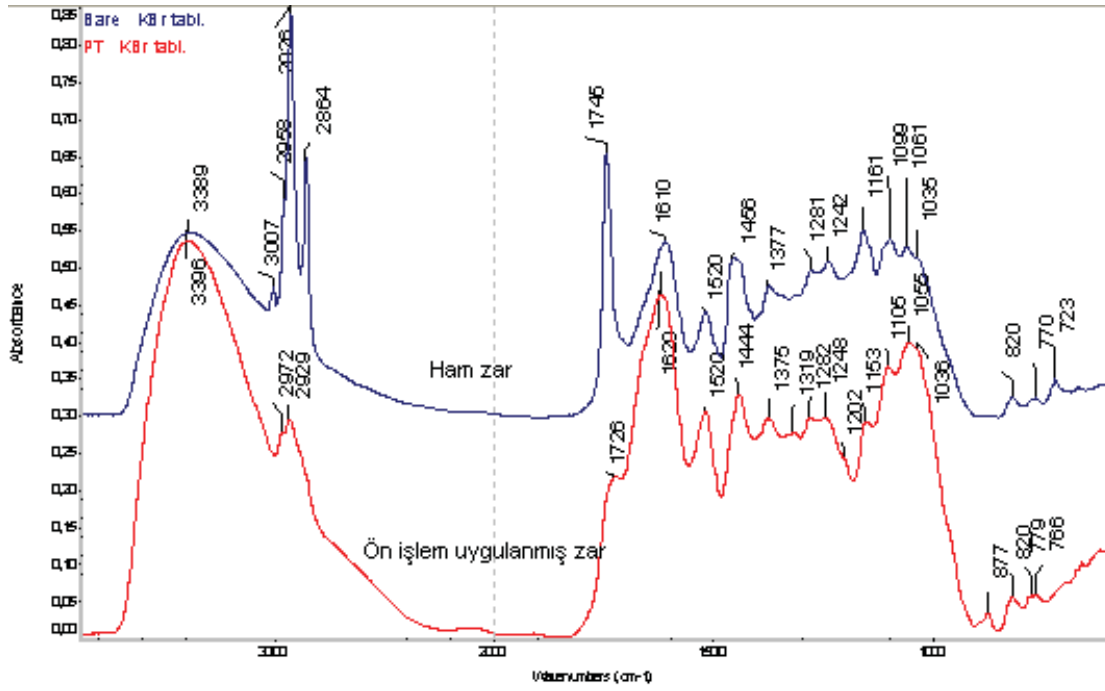
Elek Çapı (µm)	Fraksiyon (%)
2000	6
1000	10
710	24
500	34
355	16
250	10

Elek analizi sonuçlarına göre toz örneklerin ortalama parçacık çapı 0.373 mm, yığın yoğunluğu 23.81 kg/m³ ve spesifik alanı 452.27 cm²/g olarak hesaplanmıştır. Elek analizi ile ilgili sonuçları Şekil 4.1’deki grafikte verilmektedir.



Şekil 4.1 Toz örneklerine ait parçacık fraksiyon dağılım grafiği

Ham ve işlem görmüş fındık zarlarında karakterizasyon amacıyla FTIR analizleri yapılmış ve bu iki tip örnek arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Tüm FTIR analizleri Bölüm 4.2.1'de tartışılacaktır.



Şekil 4.2 Ham ve ön işlem uygulanmış fındık zarlarına ait FTIR spektrumu

4.2 Elde Edilen Ekstraktların Tanımlanması

Deneme desenleri uygulanarak oluşturulan plan çerçevesinde elde edilen suda çözünen ve çözünmeyen ekstraktlar tartılmış (tortu miktarı), $45\pm5^{\circ}\text{C}$ 'de vakum etüvde veya liyofilizatörde kurutulmuş, elde edilen kısım olan HPS (g) üzerinde analizler yapılmıştır. Suda çözünme özellikleri açısından iki farklı kurutma yöntemi arasında önemli fark tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Ekstraktların tanımlanması kapsamında metot bölümünde belirtilen şeker bileşenleri analizi, toplam karbonhidrat analizi, üronik asit analizi, toplam fenolik madde analizi, ortalama molekül ağırlığı tayini, FTIR ve FTIR-ATR analizleri, NMR ve TGA analizleri uygulanmıştır.

Üretilen tüm ekstraktlarda yapılan analizlere ait özet bilgi Çizelge 4.3'de verilmektedir. Çizelge verileri arasında yer alan alkali uygulamalar fındık zarının tanımlanması için yapılmış fakat bu sonuçlar optimizasyon yanıtı olarak değerlendirilmemiştir. Ultrason uygulamasında alkali ekstraksiyon açısından bakıldığında klasik yöntemle göre zaman ve sıcaklık yönünden avantaj sağladığı belirlenmiştir. Ekstraktlardaki toplam karbonhidrat yüzdelerinin ve üronik asit miktarının farklı üretim koşulları için farklı olmadığı ($p>0.05$) tespit edilmiştir. Bunun nedeninin fındık kavurma işlemi sırasında fındık zarında meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişimler olduğu düşünülmektedir (Bölüm 2.4.2). Farklı üretim koşullarının ön işlem uygulanmış fındık zarındaki HPS verimi üzerine olan etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.3 Tüm üretim koşullarına ait sonuçların ortalaması

Bileşen	Miktar
Elde edilen suda çözünür ekstrakt "Tortu" miktarı (%97-98 nemli)	$5.93 \pm 1.01 \text{ g/10 g örnek}$
Su ile ekstraksiyon sonrasında kalan posa miktarı (%79-81 nemli)	$8.42 \pm 0.63 \text{ g/10 g örnek}$
Posadan alkali (%3 NaOH) ekstraksiyonla elde edilen çözünmez ham polisakkarit miktarı	$2.05 \pm 0.81 \text{ g/10 g örnek}$
Posadan alkali (%5 NaOH) ekstraksiyonla elde edilen çözünmez ham polisakkarit miktarı	$3.46 \pm 1.02 \text{ g/10 g örnek}$
HPS'de toplam karbonhidrat miktarı (%PS)- kalibrasyon (Galaktronik asit)	$\% 85.46 \pm 7.58 \text{ g/g}$
HPS'de toplam karbonhidrat miktarı – kalibrasyon (Glikoz)	$\% 75.50 \pm 8.96 \text{ g/g}$
HPS'de toplam üronik asit miktarı	$\% 79.20 \pm 5.88 \text{ g/g}$
HPS'de toplam fenolik madde miktarı	$\%13,42 \pm 2.55 \text{ g/g}$
HPS'de protein miktarı	$\% 6.90 \pm 1.29 \text{ g/g}$
HPS ortalama molekül ağırlığı "Mw"	$18.21 \pm 2.57 \text{ kDa}$

4.2.1 Şeker Bileşenleri Analizi

Kağıt kromatografisi ve GC-MS ile gerçekleştirilen bileşen analizi uygulanarak ekstraktlardaki nötral şeker kompozisyonu incelenmiştir. 3 paralel şekilde yapılan analiz sonuçlarına göre farklı üretim koşullarında nötral şeker kompozisyonunda önemli bir farklılık oluşmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$). Tüm ekstraktlardaki nötral şeker bileşenlerinin ortalama molar kompozisyonu Çizelge 4.4'de verilmektedir. Çizelgedeki bileşenlerin yanısıra GC-MS ile yapılan analizlerde HPS'de ayrıca 2-OMe-Fucose, 2-OMe-Xylose ve Apioz şekerleri de tespit edilmiştir. Yüksek galaktoz içeriği ekstraktların pektik polisakkaritlerce zengin olduğunu işaret etmektedir (Košťálová et al., 2013).

Çizelge 4.4 Ekstraktlardaki ortalama nötral şeker kompozisyonu

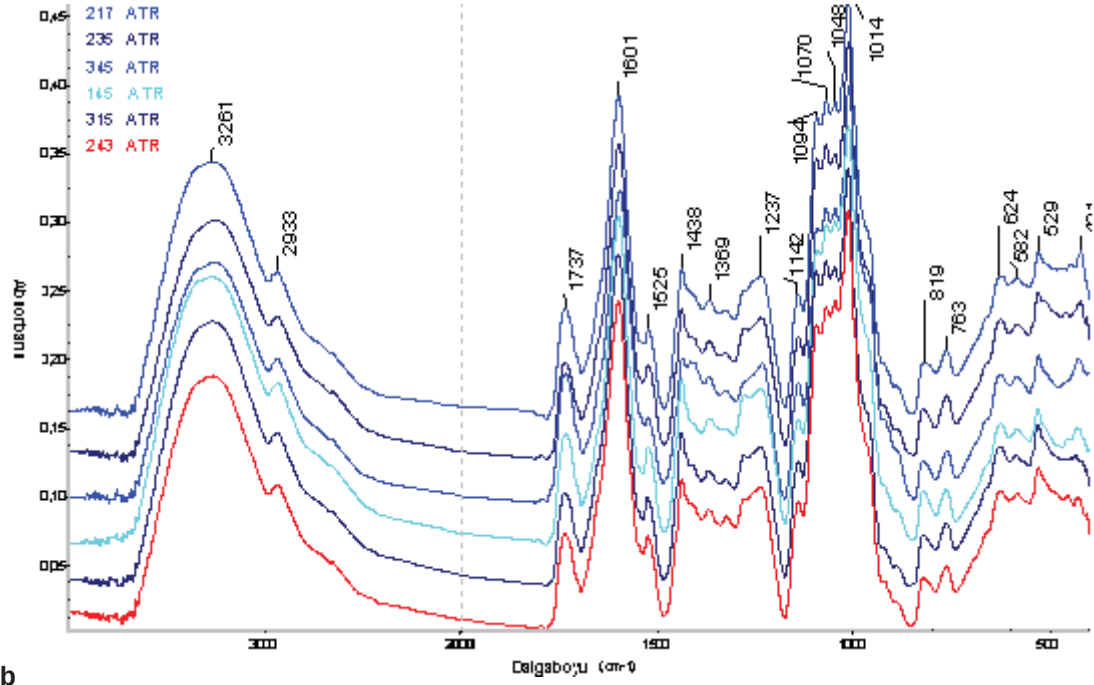
Şeker Türü	Rhamnoz	Fukoz	Riboz	Arabinoz	Ksiloz	Mannoz	Galaktoz	Glikoz
Mol Yüzdesi	14.64±2.42	2.15±1.33	0.68±0.56	32.71±7.49	8.85±1.20	4.74±1.15	26.10±5.86	10.13±4.13

4.2.2 Spektroskopik Analizler

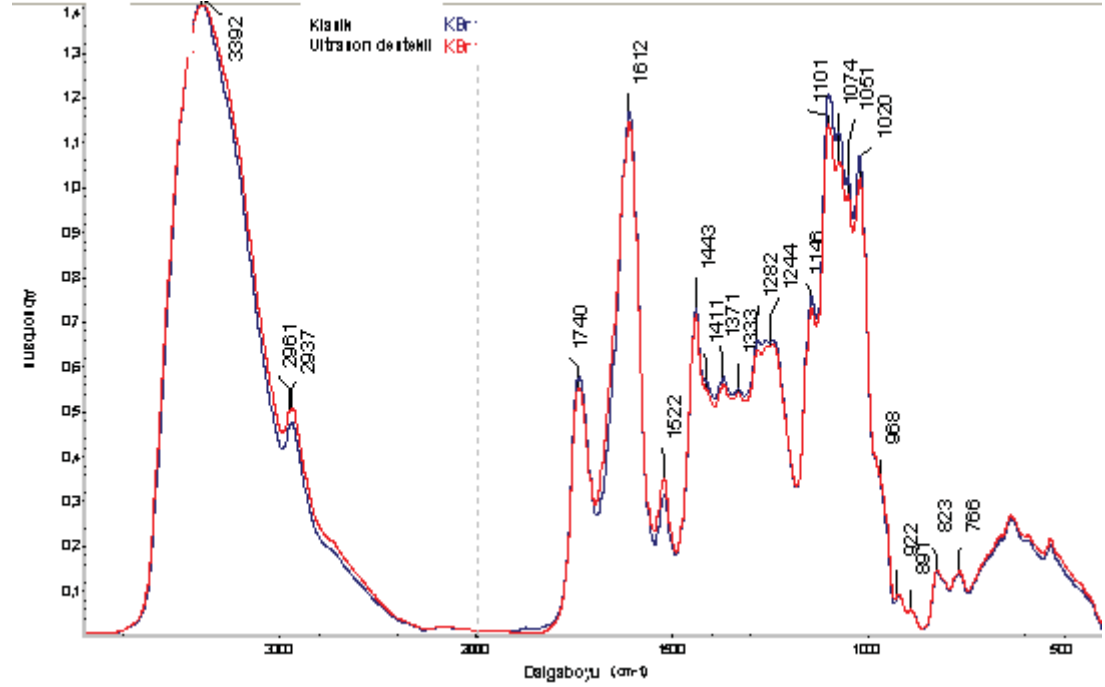
Polisakkaritler, içerdikleri farklı gruplar, farklı zincir yapıları ve diğer bileşiklerle yaptıkları tepkimelere bağlı olarak farklı fonksiyonel özellikler göstermektedir (Bölüm 2.2.4). Bu sebeple ekstraktlardaki toplam karbonhidrat ve üronik asit miktarlarının tespiti ve şeker bileşenleri analizlerinin dışında bileşim hakkında daha detaylı bilgi veren, HPS'lerin içerdiği bağları da aydınlatan spektroskopik yöntemlere başvurulmuştur. Bu amaçla tüm ekstraktların FTIR analizleri yapılmıştır.

Celal Bayar Üniversitesi DEFAM Laboratuvarları'nda ve Slovakya Bilimler Akademisi'nde gerçekleştirilen FTIR (KBr) ve FTIR-ATR analizleri neticesinde farklı işleme koşullarının ekstraktlardaki kimyasal yapı üzerinde önemli etki oluşturmadığı belirlenmiştir. Seçilen HPS'lere ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.3a'da gösterilmiştir. Şekil 4.3b'de ise ultrason uygulaması ve sıcak su ekstraksiyonu uygulanarak elde edilen HPS'lere ait KBr spektrumları verilmektedir.

a



b



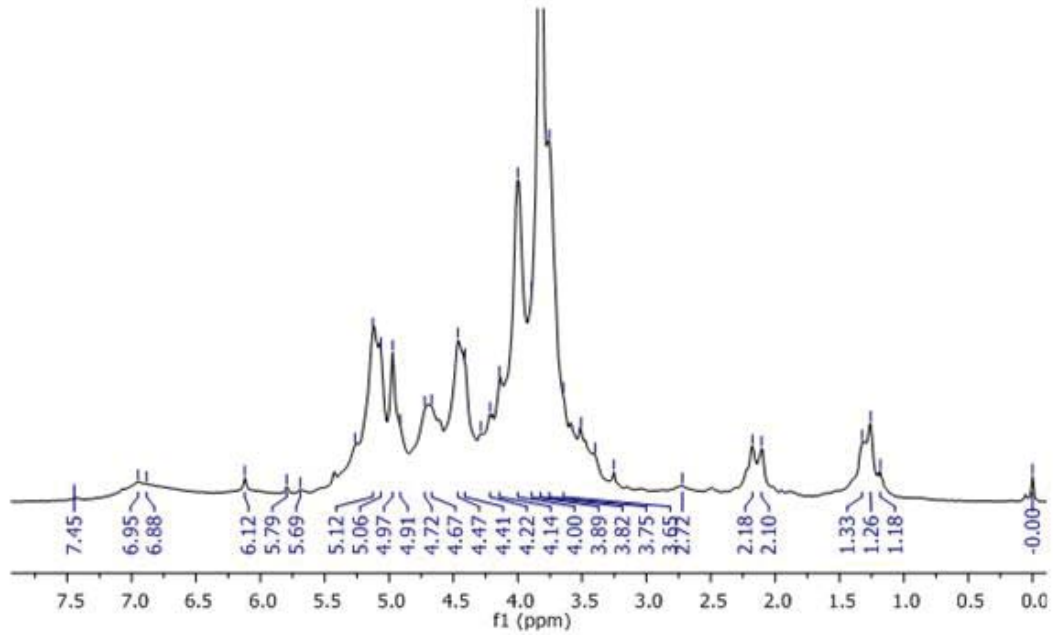
Şekil 4.3 Farklı üretim koşulları sonrasında elde edilmiş olan HPS'lere ait FTIR spektrumları a) ATR, b) KBr spektrumları

FTIR sonuçlarına göre fındık zarlari ve ekstraktlar arasında fark olmasına karşın (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) farklı koşullarda elde edilen ekstraktların kendi içinde farklılık tespit edilememiştir. FTIR-ATR ile yapılan ölçümler ile FTIR (KBr) yöntemleri ile elde edilen spektrumlar arasında dalga boyu bazında sapmalar olmasına karşın her iki yöntem de analiz ve kıyaslama için paralel sonuçlar vermiştir.

Şekil 4.3b'de verilen spektrum incelendiğinde HPS'deki temel piklerin 3392, 2961, 2937, 1740, 1612, 1522, 1443, 1411, 1371, 1333, 1262, 1244, 1146, 1101, 1074, 1051, 1020, 968, 922, 891, 823 ve 766 cm^{-1} dalga boylarında olduğu görülmektedir. Sonuçlar Bölüm 2.2.4'de de ifade edilen temel pikler göz önünde bulundurularak değerlendirildiğinde, özellikle 1146 ve 1101 pikleri ile 891 cm^{-1} dalga boyundaki titreşimi içermesi sebebiyle HPS'lerde temel anlamda C-OH, C-O-C, C-C ve C-H bağlarının bulunduğu görülmektedir (Kacurakova et al., 2000). Belirgin olarak gözüken pik bölgesi 1000-1200 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} dalga boyundaki pikler karbonhidratlar için spesifik olup özellikle pektik polisakkaritleri ifade etmektedir. Ayrıca piklerin bir kısmı başka piklerce gölgelenmiş olsa da şeker bileşenleri analizinde molar dağılımı gösterilen bazı nötral şekerler de spektrumda tespit edilebilmektedir. Örneklerdeki asetil gruplarının varlığı karboksil grupların metil esterifikasyonları ile ilgili olup 1740 ve 1262-1244 cm^{-1} aralığındaki piklerde gözlenmektedir. 1612 ve 1443-1411 cm^{-1} aralığındaki pikler üronik asit ile ilişkilendirilmekte, 1740-1522 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise protein ile olan bağların (proteine bağlı fenolik bileşikler) varlığını göstermekle beraber 3392 cm^{-1} bölgesindeki titreşim doğrudan proteinle ilişkili olup 2961-2937 cm^{-1} bandı yağ ile polisakkaritler arasında oluşan bağları ifade etmektedir (Coimbra et al., 1999; Deveoglu et al., 2012; Dole et al., 2011; Gullón et al., 2011; Kacurakova et al., 2000).

Ham ve ön işlem görmüş fındık zarlari ile HPS bileşimlerindeki farklılığın sebebi yağ ve protein varlığına bağlı olarak farklı bileşiklerin bulunmasının yanı sıra farklı karbonhidrat kompozisyonlarının da özellikle ham zarda bir arada bulunmasıdır (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). HPS'lere ait spektrumlar, polisakkarit karışımının ağırlıklı olarak pektik polisakkaritleri içerdiğini göstermektedir. Bu durum fındık zarının sulu ekstraktları üzerine yapılan çalışmalarla da desteklenebilmektedir (Montella et al., 2013a,b).

Karbonhidratlarla ilgili yapılan önemli analizlerden biri de NMR olup (Bölüm 2.2.4) bu yöntem, FTIR spektrumunda tespit edilen bileşiklerin daha detaylı araştırılmasına imkan vermektedir. FTIR analizine göre kimyasal yapıları oldukça benzer olan örneklerin ileri araştırması için yapılan bu analizde elde edilen iki boyutlu spektrum Şekil 4.4'de verilmektedir.



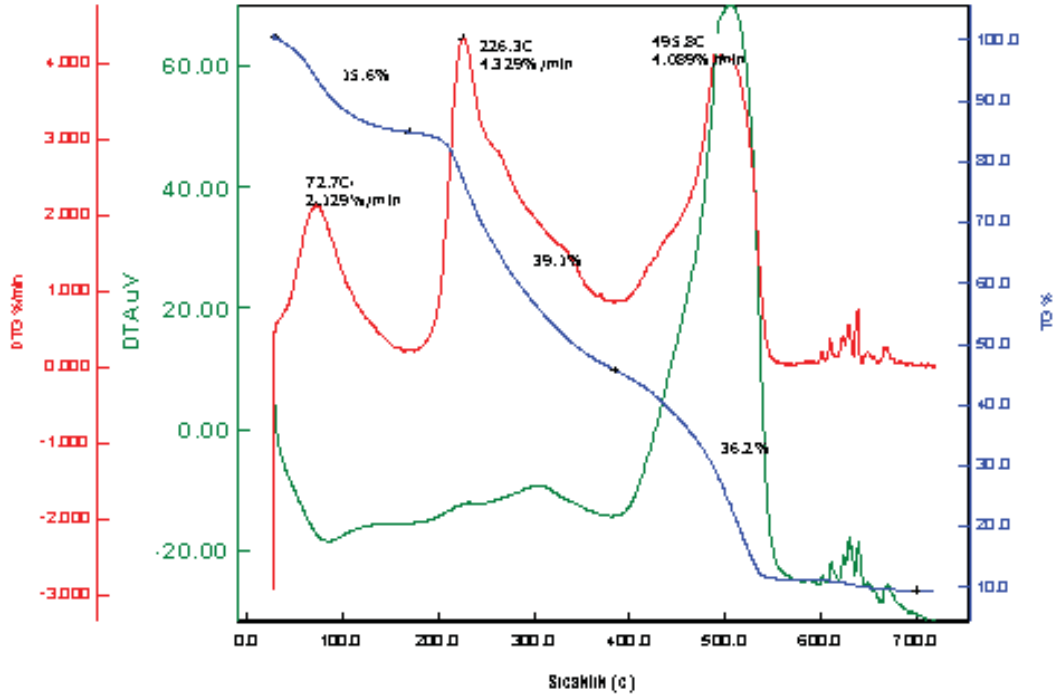
Şekil 4.4 20 dakika 45°C sıcaklıkta %70 genlikte üretilen HPS'ye ait NMR spektrumu

Literatürdeki çalışmalarla yapılan kıyaslamaya göre ana pikleri oluşturan 5.2-4.2 ppm aralığı G ve E ünitelerinin H-1, H-5 ve H-4 rezonanslarını ifade etmektedir. 4.2 (H-1), 3.9 (H-5eq), 3.6 (H-4) ppm ile minor sinyallerden 5.1 (H-1), 4.1 (H-5) (OCH₃) ppm karşılık olarak 4-O-metil-D-glukuronik asit ünitesini göstermektedir. Asetil grupları 2.1-2.2 aralığında olup metil esterlerin protonları 3.82 ppm bölgesindedir. H-4 ve H-1 protonları β-1,4-D-galaktan bağlarını temsil etmektedir. 6.5-7.5 ppm ise fenolik grupları ifade etmektedir. Mevcut pikler HPS'lerde homogalakturnan varlığını kanıtlamaktadır. 4.70 ppm deki sinyal ise çözügen olan D₂O'a aittir (Hromádková et al., 1999; Košťálová et al., 2013; Sun et al., 2013).

NMR sonuçları FTIR sonuçlarını doğrulamakta olup ekstrakttaki temel polisakkarit bileşiklerin pektik polisakkaritler olduğu tespit edilmiştir.

4.2.3 Termal Analizler ve Molekül Ağırlığı

Termal özellikler, HPS'lerin dayanıklılıkları ve molekül ağırlıkları hakkında bilgi vermektedir. Endüstriyel uygulamalar açısından bakıldığında bu analiz maksimum dayanım sıcaklarının tespiti için de önemli bir kriterdir. Bu kapsamda uygulanan TGA analizi ile farklı koşullarda üretilen HPS'lerin kütle azalma hızı ve sıcaklık grafikleri incelenmiştir. Örnek bir analiz Şekil 4.5'de verilmektedir.



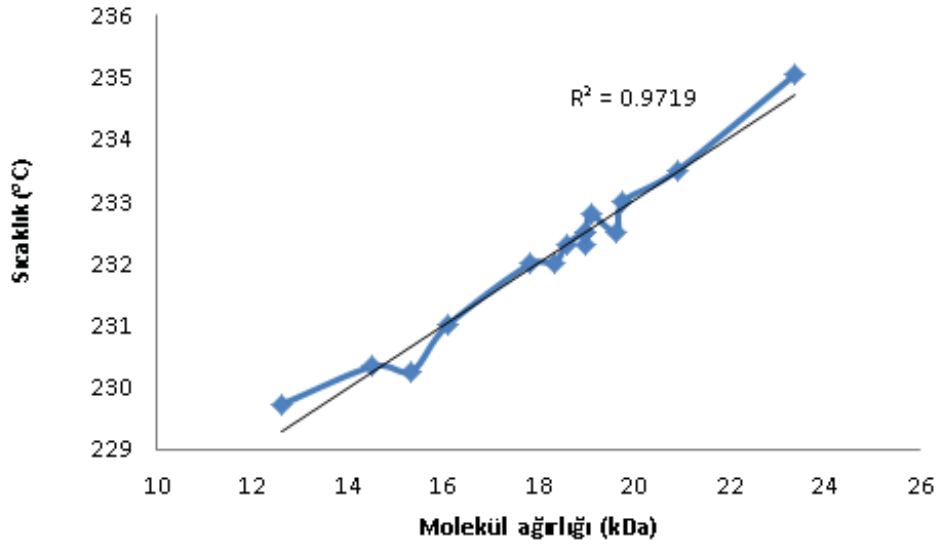
Şekil 4.5 10 dakika, 15°C'de %30 genlikte üretilen HPS'ye ait termogram

Çalışma kapsamında kütle kayıp hızı ve kütle değişim miktarı dikkate alınırken “differential thermal analysis” (DTA) olarak ifade edilen faz değişim eğrileri ise değerlendirmeye alınmamıştır.

Yapılan ölçümlere göre 100°C'ye kadar örneklerdeki nem uzaklaşmakta ve bu süreçte kütle değişimi (TG) yaklaşık %10-15 kütle kaybının gerçekleştiğini göstermektedir. Maksimum kütle kayıp hızı “differential thermogravimetric” (DTG) değerinin okunduğu diğer sıcaklık bandı olan 220-250°C ise polisakkaritlerin bozunmaya başladığı sıcaklığı (T_{max}) göstermektedir. Bu aşamada ana polisakkarit zincirlerindeki C-C ve C-O bağları kırılmakta dekarboksilasyon ve dekarbonizasyon oluşmaktadır (Deveoglu et al., 2012; García et al., 2011; Sun et al., 2013).

Tüm üretilere ait termogramlar incelendiğinde kütlelerin %35-40'ının birincil bozunma aşamasında uzaklaştığı tespit edilmektedir. 400°C'nin üzerinde gözlemlenen DTG piki ise ikincil polisakkaritlerin yıkıma uğradığı sıcaklığı ifade etmektedir (Şekil 4.5). Sıcaklık 700°C seviyelerine çıktığında CO₂ ve kül oluşmaktadır. Bu son yanma aşamasında kalan miktarın, örnek toplam ağırlığının %10'undan daha azını oluşturduğu tespit edilmiştir, benzer durum literatürdeki çalışmalarda da görülmektedir (Bothara and Singh, 2012; García et al., 2011).

Farklı sonikasyon koşullarında elde edilen HPS'ler için bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklıkta (T_{max}) oluşan artış daha yüksek ısıl stabiliteyi ve dolayısıyla daha büyük molekül ağırlığını (M_w) ifade etmektedir. Yapılan çalışmalarda da molekül ağırlığı yüksek bileşiklerin, ısıl stabilitelerinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Iqbal et al., 2013). Bu durum ortalama molekül ağırlığına karşı çizilen bozunma sıcaklığı eğrisinde de görülmektedir (Şekil 4.6). Ortalama molekül ağırlığı ile termal bozulma sıcaklığı arasında yüksek korelasyonda lineer bir ilişki bulunmaktadır.



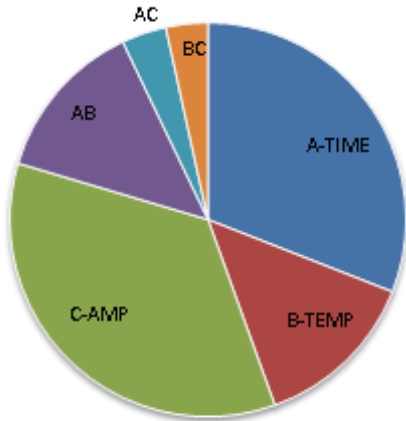
Şekil 4.6 Farklı HPS'lere ait bozunma sıcaklığına karşı molekül ağırlığının değişimi

BBD deneme deseni verileri incelendiğinde (Çizelge 4.5) sonikasyon şiddetinin ve işlem süresinin artması ile molekül ağırlığında (M_w) ve dolayısıyla TGA değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum yüzey grafikleri ve şematik grafik ile de desteklenebilmektedir (Şekil 4.7). Gerçekleşen değişim şiddetlenen sonikasyon etkisi ile daha yüksek molekül ağırlıklı polisakkaritlerin çözünür hale geçmesi şeklinde yorumlanabilmektedir. Benzer durum ultrason uygulanan bir sistemde lignoselülozik madde eldesi sırasında da gözlenmiştir (García et al., 2011). Deneme desenine ait istatistiksel analiz sonuçları Ek Çizelge 1'de detaylandırılmakta olup sistemi tanımlamak için iki faktörlü model (2FI) uygun bulunmuştur. Bunun sebebi faktörlerin sadece lineer ve interaksiyon etkilerinin yanıt üzerinde önemli olması ($p < 0.05$) (Şekil 4.7a), hem pred-R^2 hem de adj-R^2 değerlerinin diğer modellere göre yüksek olması ve PRESS değerinin en düşük olmasıdır.

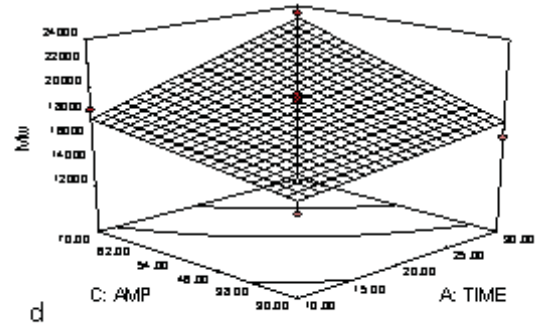
Çizelge 4.5 BBD desenine göre yapılan üretimlerde elde edilen HPS'lere ait Mw ve Tmax değerleri

A-Süre (dakika)	B-Sıcaklık (°C)	C-Genlik (%)	Molekül ağırlığı Mw (Da)	Bozunma sıcaklığı T _{max} (°C)
10	45	50	12612	229,73
10	30	30	14531	230,34
20	45	30	15342	230,26
30	30	30	16091	231,00
10	30	70	18331	232,00
20	15	30	18585	232,30
20	15	70	18974	232,50
10	15	50	19105	232,50
20	45	70	19105	232,79
30	15	50	19641	232,50
20	30	50	19650	233,50
30	45	50	19777	233,00
30	30	70	23375	235,05

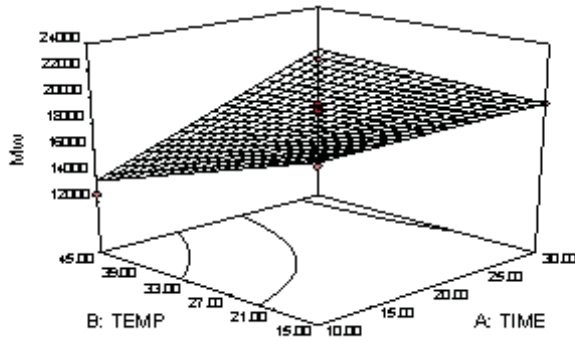
a



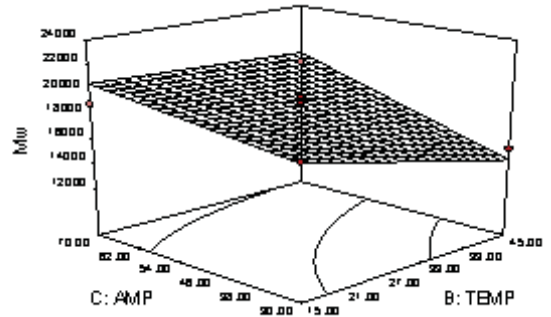
b



c



d



Şekil 4.7 Mw değerlerine ait BBD model grafikleri a) Şematik grafik, b-d) RSM grafikleri

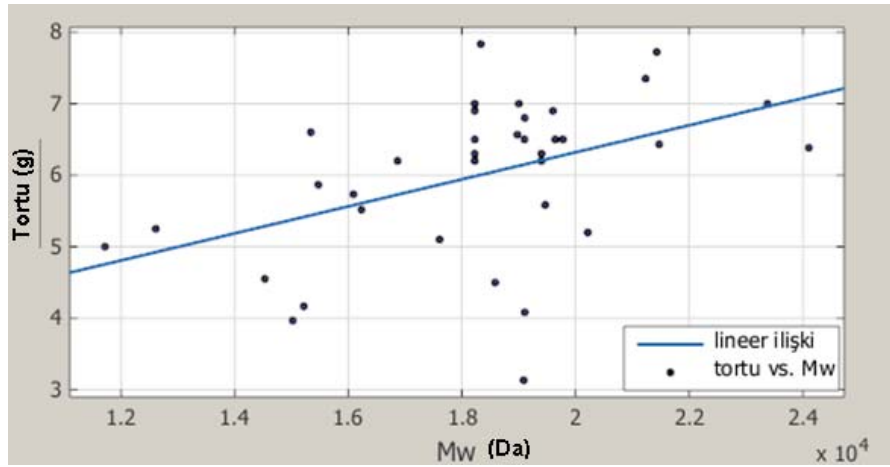
4.3 Ham Polisakkarit (HPS) Sonuçları

Sistemin kütle aktarım modellemesinin yapılması amacıyla öncelikle ultrason destekli polisakkarit ekstraksiyonu sonucunda fındık zarından elde edilen tortu (g/10g), ham polisakkarit (HPS) (%w/w) ve polisakkaritteki toplam karbonhidrat miktarları (%PS) belirlenmiştir. İstatistiksel modelleme ve optimizasyon için BBD ve CCD desenlerini kapsayan faktöriyel desen planına göre veriler toplanmıştır. Elde edilen toplu sonuçlar Ek Çizelge 2’de verilmektedir. Faktöriyel desene ait genelleştirilmiş lineer model varyans analizi tablosu (Çizelge 4.6) HPS üzerine lineer etkilerin yanı sıra ikili kombine etkilerin de önemli olduğunu gösterirken, tortu üzerine üçlü interaksiyon etkisi dışında tüm etkiler önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Çizelge 4.6 HPS ve tortu değerlerine ait ANOVA tablosu

HPS ANOVA sonuçları			Tortu ANOVA sonuçları		
Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	p-değeri	Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	p-değeri
Model	9.904	<0.0001	Model	145.244	<0.0001
A-Süre (TIME)	3.066	<0.0001	A	38.599	<0.0001
B-Sıcaklık (TEMP)	1.478	<0.0001	B	26.671	<0.0001
C-Genlik (AMP)	4.080	<0.0001	C	61.772	<0.0001
A B	0.084	0.0158	A B	3.193	0.0032
A C	0.076	0.0255	A C	7.410	<0.0001
B C	0.713	<0.0001	B C	7.284	<0.0001
A B C	0.097	0.0479	A B C	2.082	0.1400
Hata	0.449		Hata	12.734	
Toplam	10.353		Toplam	157.978	

Molekül ağırlığı ile tortu miktarı arasında linner bir ilişki kurulmadığı için tortu ile ilgili istatistiksel analizlere devam edilmemiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Farklı uygulamalar sonucunda elde edilen Mw ve tortu miktarı arasındaki ilişkisi

HPS üzerinde hangi kombinasyonların birbirinden önemli derecede farklı ($p<0.05$) olduğunu tespit etmek için yapılan Post Hoc testinde Duncan yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelge 4.7’ye göre 30 ve 36.82 dakikalık üretimler benzer HPS değeri gösterirken, 30 ve 55.23°C’de gerçekleştirilen üretimler sonunda da yakın HPS verimi elde edilmiştir. Farklı genlik seviyelerinin her biri için elde edilen HPS veriminin farklı ($p<0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7 HPS üzerine etki eden parametrelerin Post Hoc (Duncan) analizi

Süre	N	Altküme			
		1	2	3	4
3,18	3	1.0767			
10,00	27		1.3585		
20,00	42			1.6221	
30,00	27				1.7445
36,82	3				1.8250
Sig.		1.000	1.000	1.000	.073

Sıcaklık	N	Altküme			
		1	2	3	4
4,77	3	1.2417			
15,00	30		1.4382		
55,23	3			1.5500	
30,00	42			1.6115	
45,00	24				1.7254
Sig.		1.000	1.000	.169	1.000

Genlik	N	Altküme				
		1	2	3	4	5
16,36	3	1.2000				
30,00	27		1.3524			
50,00	42			1.5466		
70,00	27				1.8319	
83,64	3					2.0283
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

HPS verimi optimizasyon sürecinin temel yanıtlarından biri olması sebebiyle hem CCD hem BBD desenlerine ait seçilen modeller ve gerekçeleri detaylandırılmış olup ANOVA sonuçları Çizelge 4.8’de verilmektedir. Çizelgeye göre elde edilen kuadratik modeller yüksek R^2 değerlerine sahiptir ($0.95<$). Ancak “lack of fit” değeri BBD için önemsiz ($p>0.05$) ve gürültüye indirgenebilecek büyüklükte iken CCD desende önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Bu durum oluşturulan modelin matematiksel olarak uygunluğu konusunda şüphe duyulması gerektiği anlamına gelmektedir. Bu sorunun temel gerekçesi CCD için belirlenen $-\alpha$ ve $+\alpha$ seviyelerinin

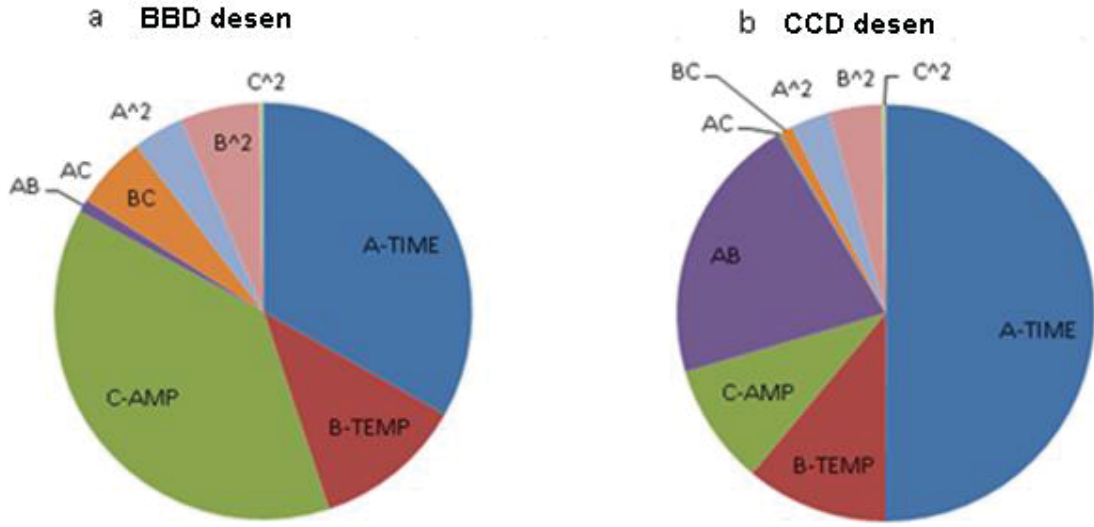
deney düzeneğinde yeterli hassasiyette ayarlanamamasıdır. Genliğin %16.36 olması gerekirken %20 olması ya da %83.64 olması gerekirken %90'a ayarlanması, sıcaklığın 4.77°C olması gerekirken 5-10°C olması ya da 55.23°C olması yerine 50-60°C aralığında tutulması gibi olumsuzluklar düzeneğin doğasından kaynaklanmaktadır ve deneysel hatalardan bağımsızdır.

Ayrıca model istatistiklerine bakıldığında BBD ile elde edilen modelin CDD'ye göre daha düşük C.V değeri gösterdiği yani gözlemler ile tahminlerin arasındaki sapmanın daha az olduğu ve de PRESS seviyesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu avantajlarından dolayı HPS ile ilgili modelleme sürecinde BBD kuadratik modeli daha güvenilir bulunmuştur.

Çizelge 4.8 HPS sonuçlarına ait kuadratik modellerin ANOVA tabloları

Varyasyon kaynağı	CCD			BBD		
	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri
Model	2.184	52.342	< 0.0001	0.931	75.001	< 0.0001
A-Süre (TIME)	0.734	158.417	< 0.0001	0.204	148.308	< 0.0001
B-Sıcaklık (TEMP)	0.257	55.528	< 0.0001	0.175	126.880	< 0.0001
C-Genlik (AMP)	0.841	181.463	< 0.0001	0.389	282.112	< 0.0001
AB	0.022	4.689	0.0556	0.003	2.076	0.1928
AC	0.000	0.088	0.7733	0.020	14.216	0.0070
BC	0.124	26.802	0.0004	0.057	41.084	0.0004
A ²	0.087	18.844	0.0015	0.077	55.554	0.0001
B ²	0.136	29.432	0.0003	0.004	3.201	0.1167
C ²	0.006	1.272	0.2857	0.000	0.361	0.5668
Kalıntı	0.046			0.010		
Lack of Fit	0.039	5.484	0.0426	0.006	2.322	0.2166
Saf Hata	0.007			0.004		
Toplam	2.230			0.940		
C.V. %	4.337			2.291		
PRESS	0.320			0.103		
R ²	0.979			0.989		
Adj R ²	0.960			0.976		
Pred R ²	0.856			0.889		
Adeq Precision	28.182			29.329		

Elde edilen modellere ait lineer, etkileşim ve kuadratik etkiler Şekil 4.9'da verilmektedir. BBD ve CCD desenlerde lineer etkinin büyük olduğu ancak interaksiyon ve kuadratik etkilerin de yanıtta varyasyona önemli seviyede katkı sağladığı görülmektedir. 5 farklı genlik seviyesinin değerlendirilebildiği CCD desende genliğin lineer etkisinin katkısı deneysel hatalar sebebiyle bir miktar kayba uğramaktadır.

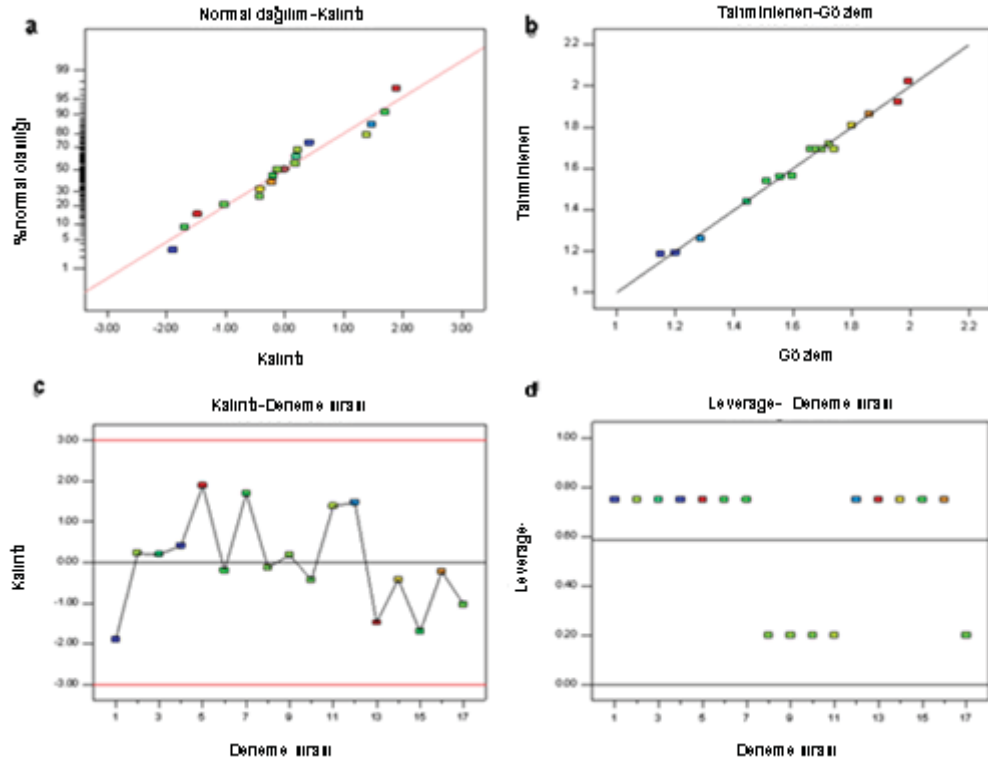


Şekil 4.9 Faktörlerin şematik gösterimi

HPS, tortu miktarı ve PS yanıtlarına ait BBD ve CCD desenlerinden elde edilen sonuçlar ve oluşturulan modellere ait deney istatistikleri detaylı olarak Ek Çizelge 3’de verilmektedir.

BBD desende kuadratik modelin seçilmesinin sebebi en büyük “lack of fit” değeri, en küçük p değeri, en büyük R^2 , adj R^2 ve pred R^2 değerleri ve en küçük PRESS değerine sahip olmasıdır (Ek.3).

Son olarak tanılayıcı analizler incelendiğinde seçilen modelin HPS verimini ifade etme noktasında yeterli seviyede güvenilir olduğu tespit edilmektedir. Bu amaçla bakılan normal dağılım grafiği (Şekil 4.10a) kalıntıların normal dağılım gösterdiğini ifade etmektedir. Tahminlenen değerlerin deneysel veriler ile 45° açı oluşturacak nitelikte örtüştüğü dolayısıyla parametrelerin yanıt üzerine etkilerinin başarılı şekilde temsil edilebildiği Şekil 4.10b’de gösterilen grafikte görülmektedir. Şekil 4.10c’de ise kalıntıların denemelere göre dağılımı verilmektedir. Burada kalıntıların kabul edilebilir bir seviyede değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.10d’deki Leverage testinde sapmaların 1’den küçük olması modelin deneysel verilerle uyumluluğunu kanıtlamaktadır.



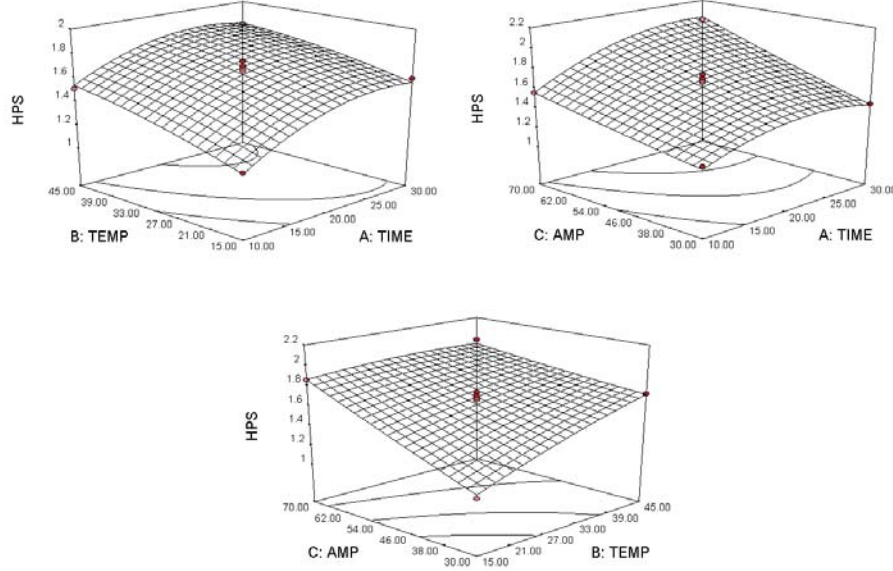
Şekil 4.10 HPS için seçilen modele ait diagnostik grafikler

Yapılan değerlendirmeler sonunda uygun görülen model için hesaplanan katsayılar Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9 HPS yanıtına ait kuadratik model fonksiyonu

HPS	
Sabit	1.694
A-Süre	0.160
B-Sıcaklık	0.148
C-Genlik	0.220
AB	-0.025
AC	0.070
BC	-0.119
A^2	-0.135
B^2	-0.032
C^2	0.011

Parametrelerin etkileri açısından bakıldığında RSM grafikleri olarak ifade edilen yüzey grafikleri ve kontör grafikleri süre, sıcaklık ve genliğin verim üzerinde ne yönde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11 HPS modeli için RSM grafikleri

Polisakkaritler genelde lineer yapıya sahip sıkı ve sağlam yapıli bileşiklerdir. Su tuttuklarında hacimlerinde büyük artış gözlenmektedir. Ancak ultrason varlığında mekanik ve yapısal özelliklerinde ciddi değişiklikler oluşabilmektedir. Literatür çalışmalarında yüksek enerjili ultrasonun bitkisel ve hayvansal dokulardaki polisakkarit ekstraksiyonunu arttırdığı belirtilmektedir. Şok dalgaları ile oluşan şiddetli karıştırma, hareketli olmayan polisakkaritlerin bölünmesine sebep olmakta ve sönen balonlar sayesinde yüzeyden küçük partiküller koparılabilmektedir (Kardos and Luche, 2001). Ultrason varlığında bitkisel yapılarda boyut küçültme sağlanırken moleküler bileşim ise korunmaktadır (Hromádková et al., 2006).

Süre HPS üzerinde hem lineer hem kuadratik etkiye sahiptir. Uygulama süresi HPS verimini bir noktaya kadar artırırken sonrasında azalmaya sebep olmaktadır. Dönüm noktasını oluşturan sürenin, yüzey grafikleri incelendiğinde 20 dakika civarında olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere ekstrakte edilebilir materyalin büyük kısmı, ultrason etkisiyle parçalanmış hücrelerden, kütle aktarımının hızlı olduğu yıkama aşamasında elde edilmektedir. Sonraki aşamada ise ekstrakte olmuş materyalin daha küçük parçalara bölünmesi sebebiyle alkolde çözünür hale gelmesine bağlı olarak verimde düşüş olabileceği düşünülmektedir.

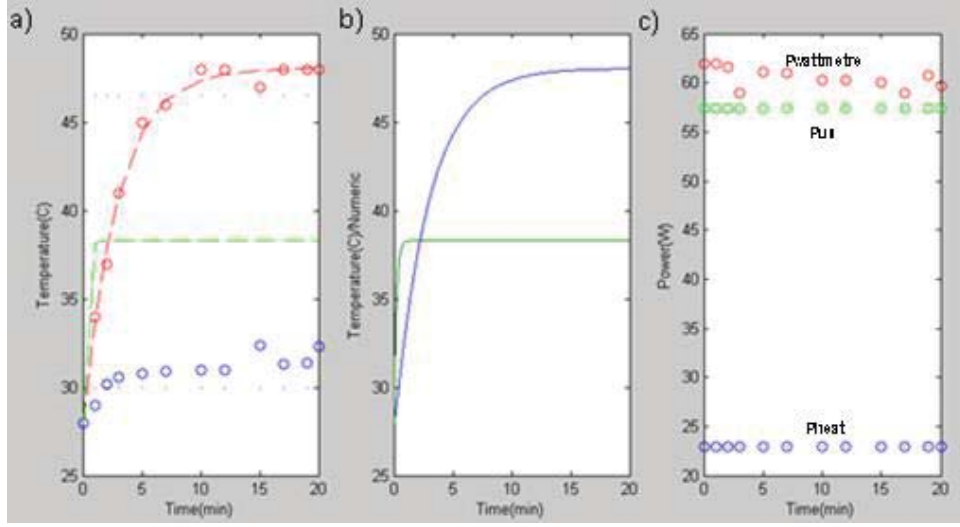
Bu durum polisakkarit üzerine yapılan viskozite çalışmalarıyla paralellik göstermektedir (Karaman et al., 2012). Literatürde yapılan çalışmalar da ultrasonun polisakkarit ekstrakt verimi üzerine olumlu etki gösterdiği yönündedir. Ancak ultrason etkisiyle yapılan ekstraksiyonlarda ekstrakte edilebilir pektik ve nişasta polisakkaritleri parçalanırken daha zor ekstrakte edilen çözünmez liflerin eldesi artış göstermektedir (Hromádková et al., 2002; Hromádková and Ebringerová, 2003; Jie et al., 2011; Prakash Maran et al., 2013c; Xu et al., 2014).

ANOVA tabloları ve yüzey grafikleri, ekstraksiyon sıcaklığının HPS üzerinde pozitif kuadratik etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması ile HPS miktarı da artmıştır. Bu durum artan sıcaklık ile kavitasyonun kolaylaşmasına bağlı olarak oluşan yüksek miktarda kavitasyon baloncuğu ile ilişkilendirilebilmektedir. Sıcaklığın diğer önemli etkileri ise çözgen yüzey geriliminde azalma, viskozitede azalma ve çözgenin çözünürlüğünü artırma ve böylece çözgenin katı matris içine penetrayonunu kolaylaştırmasına bağlı olarak hem kütle aktarım hızının arttırması hem de moleküler seviyede oluşabilecek reaksiyonları hızlandırması şeklinde sıralanabilmektedir (Prakash Maran et al., 2013b).

Sıcaklığın önemli etkileri olmasına karşın kütle aktarımındaki asıl etki kavitasyona bağlı olarak hücre yapısında oluşan değişimlerdir (Toma et al., 2001). Genlik ayarlaması ile kontrol edilen ultrason gücü ekstraksiyon işlemi üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Bu etki artan ultrason etkisiyle oluşan kavitasyonun daha kuvvetli olması şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu şekilde oluşan mikro jetler daha şiddetli ve dolayısıyla mikro karıştırma etkisi daha yoğun olmaktadır. Bu durum da kütle aktarımı sınır tabakasını daha da incelterek kütle geçiş hızını arttırmaktadır (Sivakumar et al., 2009).

4.4 Isı Aktarım Modelinin Oluşturulması

Ultrason uygulaması ile sistemin ısı aktarım mekanizmalarında değişim gözlemlendiği bilinmektedir (Bölüm 2.3.1). Bu çalışmada ultrason destekli ekstraksiyon işlemi için uygulanan enerji, ısıya dönüşen güç ve reaktördeki sıcaklık değişimi modellenmiştir. Bu amaçla sıcaklık ölçüm noktalarından alınan verilerle oluşturulan veri setleri kullanılarak numerik ve analitik yöntemlerle çözülen ısı denkleminin katsayıları eğri uydurma yöntemi kapsamında uygulanan çoklu doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Çalışmada, elde edilen konvektif ısı aktarım katsayısı ile parçacık hızı ve kütle aktarım hızı arasındaki ilişkinin tanımlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla MATLAB ortamında çalıştırılan model için örnek bir veri kümesine ait çıktılar Şekil 4.12'de verilmekte olup tüm sonuçlar Ek Çizelge 5'de yer almaktadır. Şekil 4.12a'da daire ile gösterilen ifadeler deneysel verileri, üstte yer alan kesikli noktalar efektif sıcaklığı, altta yer alan kesikli noktalar set sıcaklığını, kesikli çizgiler ise modele ait sonuçları göstermektedir.



Şekil 4.12 30°C Set sıcaklığında % 16.36 genlikte işlem uygulanan sistem a) Analitik çözümün deneysel verilerle karşılaştırılması, b) Numerik çözümün sonucu, c) Sırasıyla üstte wattmetreden okunan değer, ısıya dönüşen enerji üzerinden hesaplanan ultrason gücü ve reaktör içinde ısıya dönüşen enerjiden hesaplanan güç

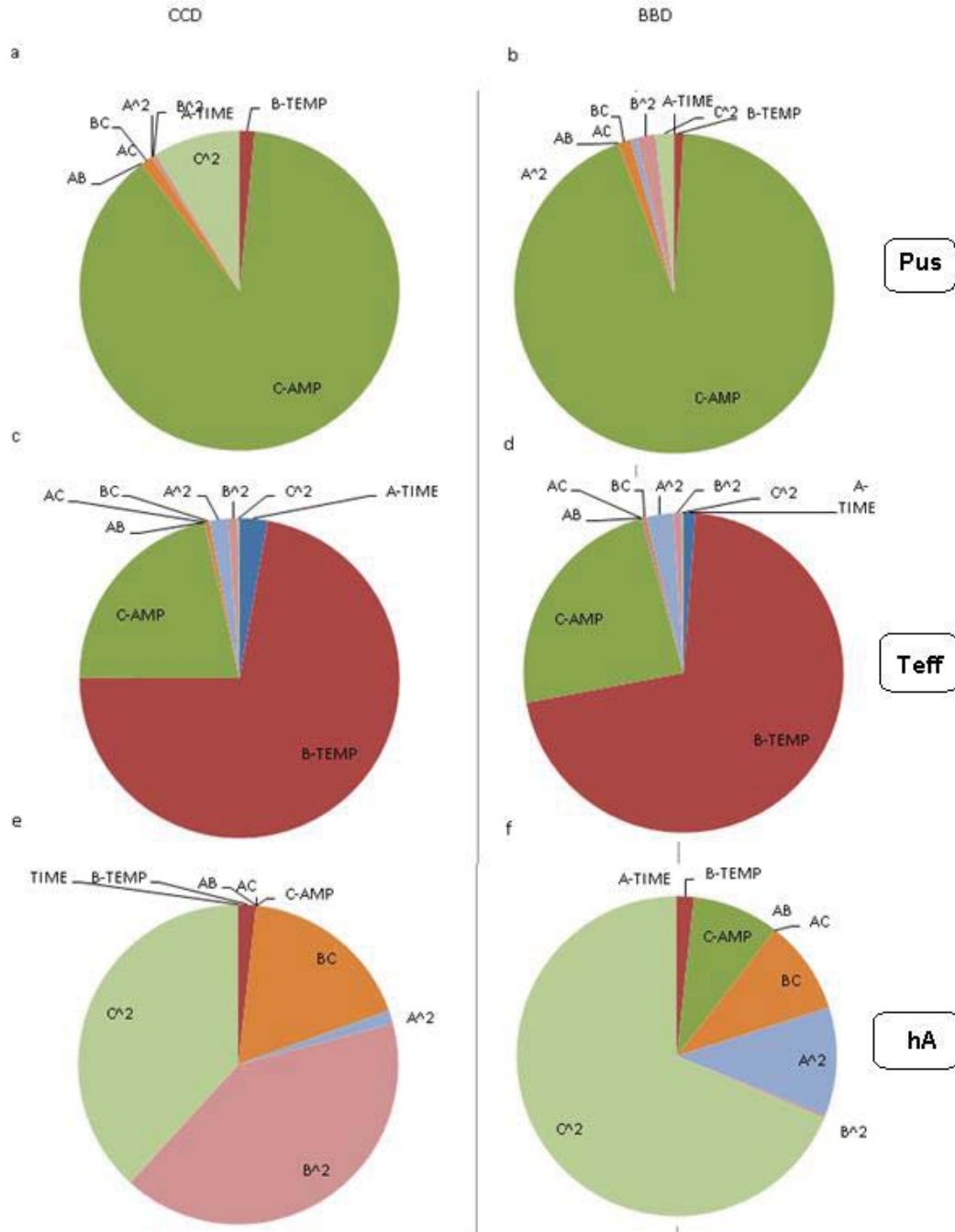
Yapılan tüm üretimlerin sonucunda 15°C'de uygulanan işlemlerde ısıya dönüşen gücün toplam ultrason enerjisinin %45'ini oluşturduğu; 30°C'de bu oranın %40 ve 45°C ve üstünde ise %30 seviyelerine gerilediği tespit edilmiş ve bu durum üretilen modele adapte edilmiştir (Ek.4). Güç kaynağından çekilen güç ise wattmetreden okunan deneysel verilerin ortalaması olarak hesaba katılmıştır.

Bilindiği gibi sonikasyon işlemleri için güç kaynağından çekilen enerjinin bir kısmı daha sıvı ortama aktarılmadan ısıya dönüşmekte ve cihaz verimliliğine bağlı olarak sonokimyasal reaksiyonların oluşumunu sağlayacak enerjide azalmalar meydana gelmektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011). Bu sebeple deney düzeneğinde enerjinin ne kadarının ultrason enerjisine dönüştüğünü belirlemek modelleme için önemli bir adımdır. Yapılan çalışmada ultrasona dönüşen enerji ısıya dönüşen enerji üzerinden hesaplanmıştır. Tüm üretilere ait model çıktılarını (Ek Çizelge 5 ve Ek Şekil 6) girdi parametreleriyle tanımlanabilir hale getirmek için, hesaplanan sonuçlar CCD ve BBD desenlerinde ayrı ayrı değerlendirilmiş ve en iyi temsil eden model sonraki hesaplamalarda kullanılmıştır. Seçilen modeller, verileri üretmek için gerekli temeli oluşturmuştur. Çizelge 4.10'da T_{eff} , P_{us} ve hA için CCD ve BBD desenleriyle oluşturulan kuadratik modellere ait ANOVA tabloları verilmiştir.

Çizelge 4.10 Isı aktarım denklemlerinin sonuçlarına ait kuadratik modellerin ANOVA tabloları

Varyasyon kaynağı	CDD						BBD					
	P _{us}			T _{eff}			P _{us}			T _{eff}		
	Kareler Toplamı	F- değeri	p- değeri	Kareler Toplamı	F- değeri	p- değeri	Kareler Toplamı	F- değeri	p- değeri	Kareler Toplamı	F- değeri	p- değeri
Model	6806.86	37.64	<0.001	2117.08	102.42	<0.001	3667.88	140.55	<0.001	1244.18	395.86	<0.001
A-Süre	0.00	0.00	1.00	59.59	25.95	<0.001	0.00	0.00	1.00	15.02	43.02	<0.001
B-Sıcaklık	104.17	5.18	0.05	1529.35	665.88	<0.001	34.66	11.95	0.01	877.95	2514.02	<0.001
C-Genlik	6002.65	298.76	<0.001	452.78	197.14	<0.001	3424.61	1181.08	<0.001	293.74	841.13	<0.001
AB	0.00	0.00	1.00	0.50	0.22	0.65	0.00	0.00	1.00	0.83	2.38	0.17
AC	0.00	0.00	1.00	0.61	0.26	0.62	0.00	0.00	1.00	1.26	3.61	0.10
BC	86.11	4.29	0.07	10.43	4.54	0.06	46.95	16.19	0.01	4.91	14.05	0.01
A^2	0.27	0.01	0.91	39.48	17.19	<0.001	22.18	7.65	0.03	33.74	96.62	<0.001
B^2	30.77	1.53	0.24	20.80	9.06	0.01	70.19	24.21	<0.001	10.84	31.05	<0.001
C^2	599.23	29.82	<0.001	3.76	1.64	0.23	69.33	23.91	<0.001	2.02	5.78	0.05
Kalıntı	200.92			22.97			20.30			2.44		
Lack of Fit	200.92			22.97			20.30			2.44		
Saf Hata	7007.78			2140.04			3688.17			1246.62		
Toplam	4.48			1.52			1.70			0.59		
C.V. %	79.87			52.98			77.15			52.12		
PRESS	5.61			2.86			2.21			1.13		
R ²	1526.29			174.21			324.75			39.11		
Adj R ²	0.97			0.99			0.99			1.00		
Pred R ²	0.95			0.98			0.99			1.00		
Adeq Precision	0.78			0.92			0.91			0.97		
Model	22.25			34.40			37.60			72.97		

Elde edilen modellere ait lineer, etkileşim ve kuadratik etkiler Şekil 4.13'de verilmektedir. Burada hem BBD hem de CCD desenlerde lineer etkinin T_{eff} ve P_{us} için büyük olduğu ancak hA için özellikle kuadratik etkilerin önemli seviyede katkı sağladığı görülmektedir. P_{us} üzerinde genliğin, T_{eff} üzerinde ise set sıcaklığının en temel varyasyon kaynağı olduğu görülmektedir.

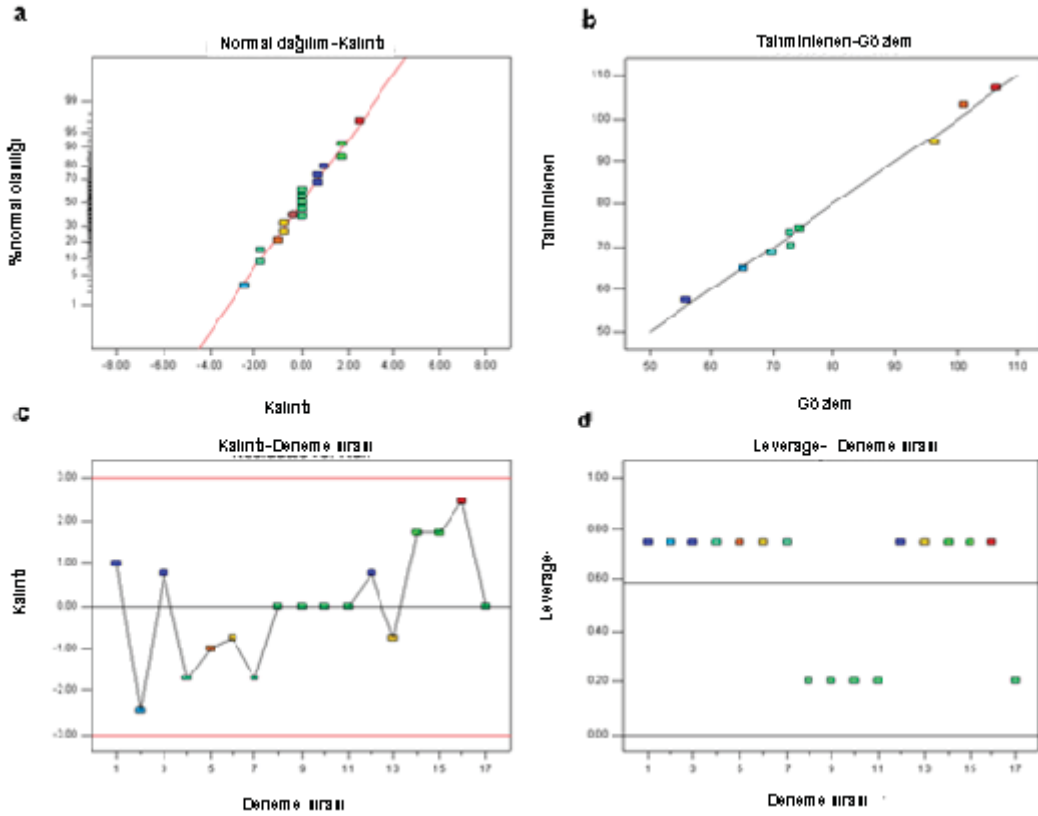


Şekil 4.13 CCD ve BBD desenlere ait şematik gösterim

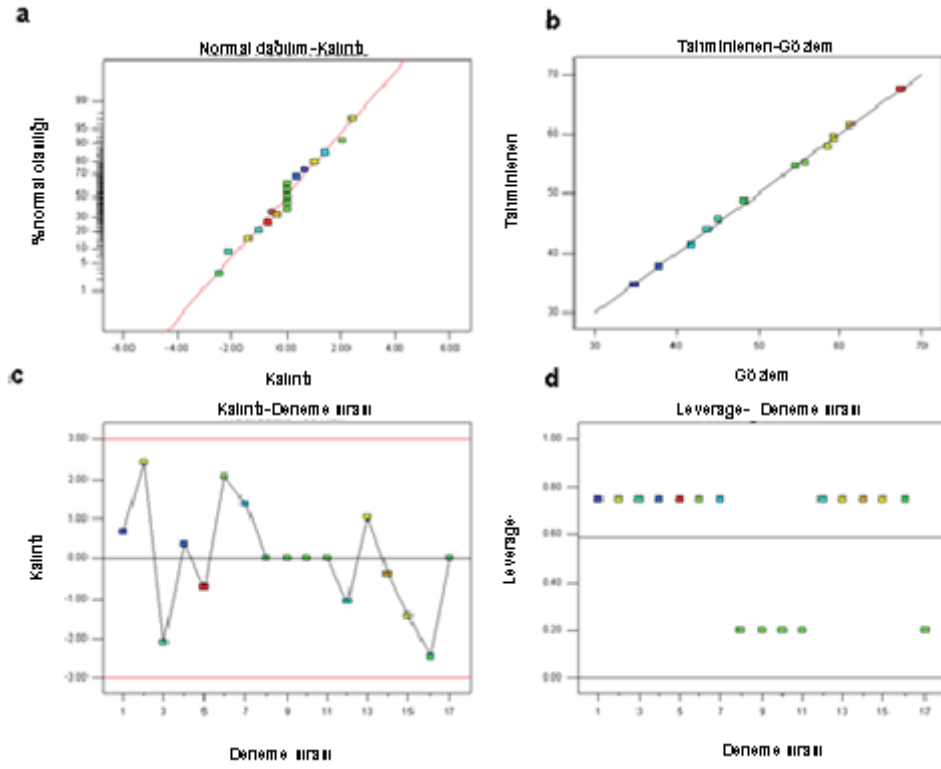
Üretimler sırasında harcanan enerji (Q) ve ısıya dönen güç (P_{heat}) ile ilgili BBD ve CCD desenleri uygulanarak elde edilen modellere ait istatistik detayları Ek Çizelge 7’de verilmektedir.

Çizelge 4.10’da verilen sonuçlara göre P_{us} ve T_{eff} için BBD kuadratik modeli seçilirken hA için CCD kuadratik modeli tercih edilmiştir. Bunun sebebi seçilen modellerin diğer modellerden elde edilen sonuçlara kıyasla parametrelerin yanıtlar üzerine etkilerini daha yüksek güvenilirlikte göstermiş olmalarıdır. Genel anlamda CDD desenin yeterli güvenilirlikte olmamasının nedeni, HPS modellerinde de olduğu gibi hesaplanan parametre α seviyelerinin düzenek kısıtlarından dolayı doğru şekilde uygulanamamış olmasıdır.

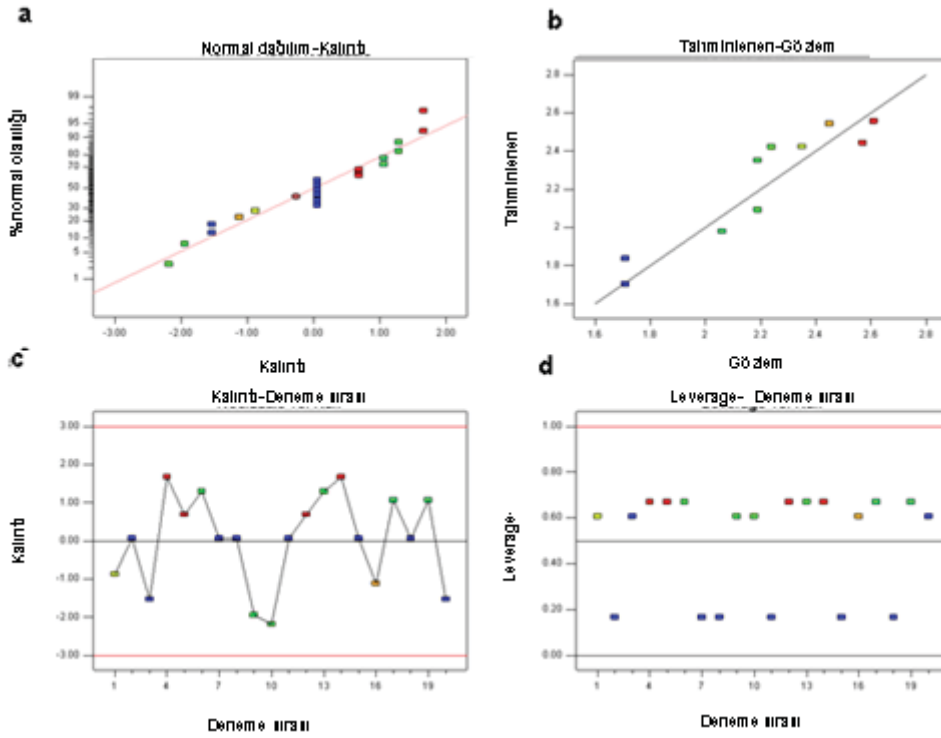
Seçilen desenlerde kuadratik modelin öne çıkmasının sebebi bu modelin diğer modellere kıyasla, en küçük p değeri, en büyük R^2 , $\text{adj } R^2$ ve $\text{pred } R^2$ değerleri ve en küçük PRESS değerine sahip olmasıdır (Ek.7).



Şekil 4.14 P_{us} için seçilen BBD kuadratik modele ait diagnostik grafikler



Şekil 4.15 T_{eff} için seçilen BBD kuadratik modele ait diagnostik grafikler



Şekil 4.16 h_A için seçilen CCD kuadratik modele ait diagnostik grafikler

Seçilen kuadratik modellerin güvenilirliğini test etmek için yapılan tanıyalıcı testler her bir yanıt için Şekil 4.14-4.16'de verilmiştir. Kalıntılar normal dağılım göstermekte (4.14a-4.16a), hA için bir miktar sapma oluşsa da deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında 45° oluşturacak seviyede örtüşme sağlanabilmekte (4.14b-4.16b) ve kalıntılar denemelere göre kabul edilebilir seviyede sapma göstermektedir (4.14c-4.16c ve 4.14d-4.16d). Bu şartlar altında seçilen modeller parametrelerin etkilerini özellikle P_{us} ve T_{eff} için güvenilir seviyede temsil edebilmektedir. Seçilen modellere ait kodlanmış değerlerle oluşturulan denklemler Çizelge 4.11'de verilmektedir.

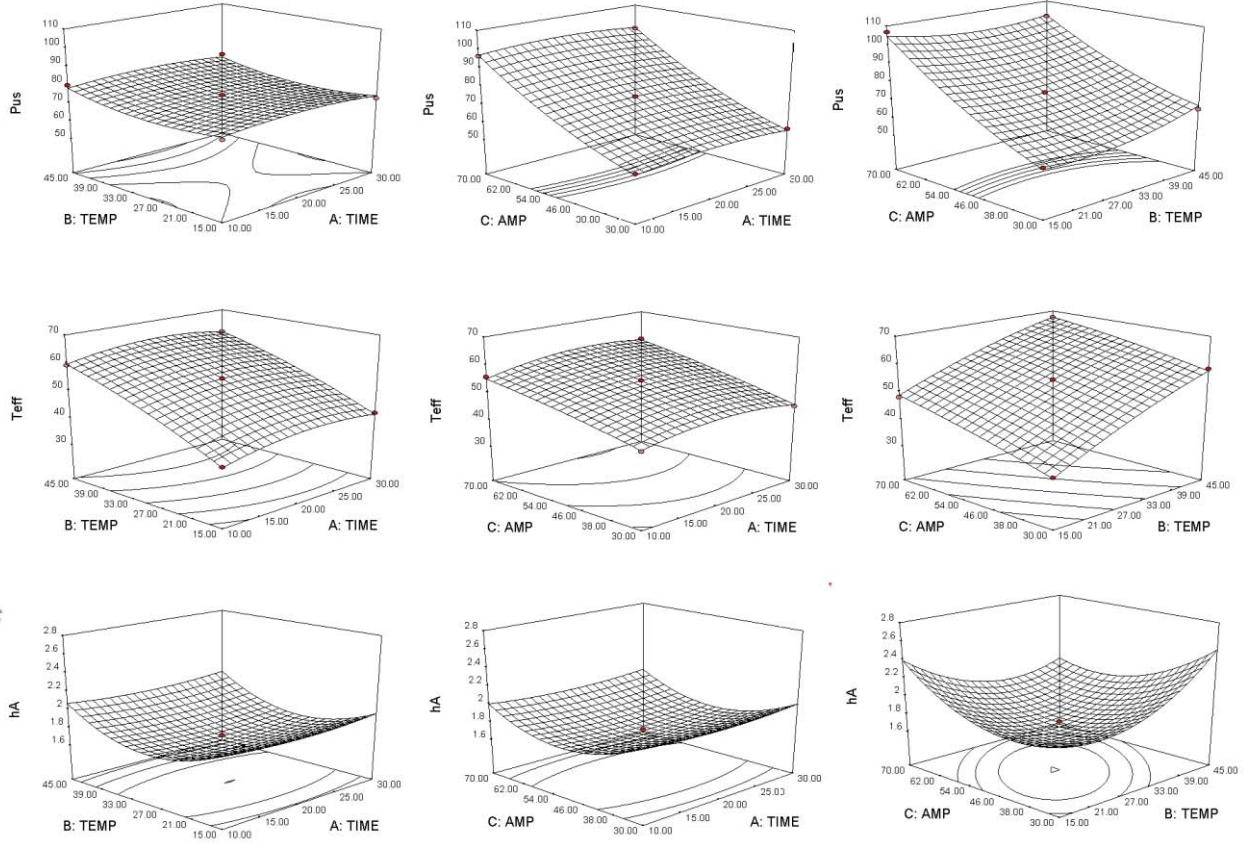
Çizelge 4.11 Isı aktarım denklemlerine ait model fonksiyonu

	P_{us}	T_{eff}	hA
Sabit	74.400	54.530	1.703
A	0.000	1.370	0.000
B	2.082	10.476	0.057
C	20.690	6.060	0.000
AB	0.000	-0.456	0.000
AC	0.000	0.562	0.000
BC	-3.426	-1.108	-0.233
A ²	-2.295	-2.831	0.047
B ²	4.083	-1.605	0.263
C ²	4.058	-0.693	0.254

Süre, sıcaklık ve genlik olarak seçilen parametrelerin P_{us} , T_{eff} ve hA yanıtları üzerindeki etkilerini tanımlayan grafikler incelendiğinde (Şekil 4.17) farklılığa etki eden temel faktörlerin Şekil 4.13 ile paralellik gösterdiği tespit edilmektedir. Ancak şematik grafik ile etkilerin yönü tespit edilemediği için RSM grafiklerine ihtiyaç duyulmaktadır. P_{us} 'ye ait RSM grafikleri incelendiğinde en belirgin etkinin, genlik tarafından pozitif yönde olduğu görülmektedir. T_{eff} için ise sürenin etkisi pozitif yönde ancak zayıf iken, sıcaklığın ve genliğin etkileri yanıt üzerinde artırıcı yönde ve önemli derecededir. Isı aktarım hızı üzerine etkilerin artış sağlayıcı yönde olduğu söylenebilmektedir.

Modellerin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlardan ilki sistemin ortalama sıcaklığının, uygulanan genliğe ve ultrason uygulama süresine bağlı olarak ilk 5 dakikada çok hızlı olmak üzere sürekli artmasıdır (Şekil 4.12). Bu durum, set sıcaklığını çözgen sıcaklığı ve sabit kabul ederek işlem yapmanın uygun olmadığını göstermektedir. P_{us} ve hA ile ilgili hesaplamalar zamandan bağımsız koşullar için yapılmaya çalışılmıştır. Ancak zamanla, özellikle sıcaklıkta, oluşan değişimler ve gerçek durumda işlem süresi ilerledikçe sistemin daha az güç kullanımına ihtiyaç duyması ve bu sebeple birim hacme uygulanan gücün de azalması gibi gerekçeler hesaplamalar için hata payı oluşturabilmektedir.

Her ne kadar ultrason uygulamasının ısı aktarım hızını artırıcı yönde olduğuna dair çıkarımlar yapılmış olsa da (Feng et al., 2011) farklı ultrason güçlerine bağlı olarak gerçekleşen değişim çözgen sıcaklığındaki artış ve ultrason etkinliğindeki kayıplar sebebiyle net bir şekilde tespit edilememiştir.



Şekil 4.17 Isı aktarımında seçilen modeller için RSM grafikleri

Ultrason düzeneğinde, reaktörde homojen dağılım sağlanması için manyetik karıştırma uygulanmıştır (Şekil 3.5). Manyetik karıştırıcıya ait özellikler ve hesaplamalar için hazırlanan program Ek.8'de verilmektedir. Çözüm için paletli karıştırıcı tipi seçilerek hesaplama yapılmıştır (Geankoplis, 2003). Ultrason uygulanmayan durumda sabit dönüş hızı (100 rpm) için farklı sıcaklıklarda suyun özelliklerindeki değişime bağlı olarak ısı aktarım katsayısındaki değişim Denklem 4.1'de verilmektedir. Bu durumda 20-70°C çözgen (su) sıcaklığı için ısı aktarım hızı 474.14-826 W/m²K aralığında değişmektedir.

$$y = 6.9857x + 331.52 \quad R^2 = 0.999 \quad (4.1)$$

Bir diğer önemli kısıt ise ultrason uygulaması sırasında ısı aktarım yüzey alanının kesin ifadesinin yapılamamasıdır. Bu sebeple hesaplamalar “alanla çarpılmış konvektif ısı aktarım katsayısı” olarak verilmektedir. Isı aktarım alanı ultrason şiddetinin de hesaplanmasında kullanılan prob taban yüzey alanı olarak seçilmesi durumunda hesaplanan ısı aktarım katsayıları 11000 ile 17000 W/m²K aralığında değişmiş olacaktır. Ancak ısı aktarım alanının, kavitasyon baloncuklarının dağılımı ve bu baloncukların sönmeleri neticesinde oluşan koşullar sebebiyle farklı şekilde ifade edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Literatürdeki çalışmalar, ultrasonik enerjinin; karıştırma, mikro karıştırma, kavitasyon, mikro jetler oluşturma şeklinde ortama yayılmış olsa da sonuç olarak ortamda ısıya dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmalara göre ultrasonun verim artışı sağlama dışındaki önemli bir diğer etkisi ısı aktarım hızını arttırmasıdır. Ultrason uygulanan sistemlerde düşük seviyelerde bile konvektif ısı aktarım katsayısının yaklaşık 3 kat arttırılabileceği ortaya konmuştur. Isı aktarımının sıvı viskozitesi ve parçacık konumu ile de doğrudan ilişkili olduğu belirtilmesine karşın ultrason sayesinde yüksek viskoziteli ortamlarda bile ısı aktarım katsayısının arttığı ve ısıl sınır tabaka direncinin azaltılabildiği belirtilmektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011). Bu durum yapılan tez çalışmasında da ortaya çıkmaktadır.

Oluşturulan model kapsamında reaktör duvarının iç yüzey sıcaklığına ait deneysel verilerin bulunmaması, alınan sıcaklık değerlerinin duvara yakın bölgelerde olmasının yanısıra ısı aktarımının reaktör içinde sadece konveksiyonla olduğu ve sıcaklık dışındaki tüm özelliklerin zamandan bağımsız olduğu kabulleri sebebiyle konvektif ısı aktarım katsayısı yeterli güvenilirlikte belirlenememiştir. Ancak geliştirilen model, reaktör içindeki ortalama sıcaklık ve ısıya dönen enerji üzerinden hesaplanan ultrason gücü verilerini hesaplamaya olanak sağlayarak sistemin genel modelinin oluşturulmasında önemli katkı sağlamıştır.

4.5 Ultrason Parametrelerinin Hesaplanması

Isı aktarım modeli oluşturulurken elde edilen ultrason gücü (P_{us}) ve efektif sıcaklık (T_{eff}) değerleri yüzey yanıt yöntemlerinin sonuçları olarak hesaba katılmıştır. Bunun yanısıra ısı aktarım model çıktıları ultrason düzeneğini tanımlayan önemli kavramlardan olan enerji şiddeti (W/m²) enerji yoğunluğu (J/m³), parçacık hızı (v_o) ve kavitasyon sayısı (Cn) hesaplamaları için de kullanılmıştır. Ultrason hesaplamaları için hazırlanan program Ek.9'da verilmekte olup ileriki süreçte kullanılmış olan denklem çıktıları Ek Çizelge 10'da özetlenmektedir. Elde edilen sonuçlar girdi parametreleriyle (süre, sıcaklık, genlik) tanımlanabilir hale getirilmek adına CCD

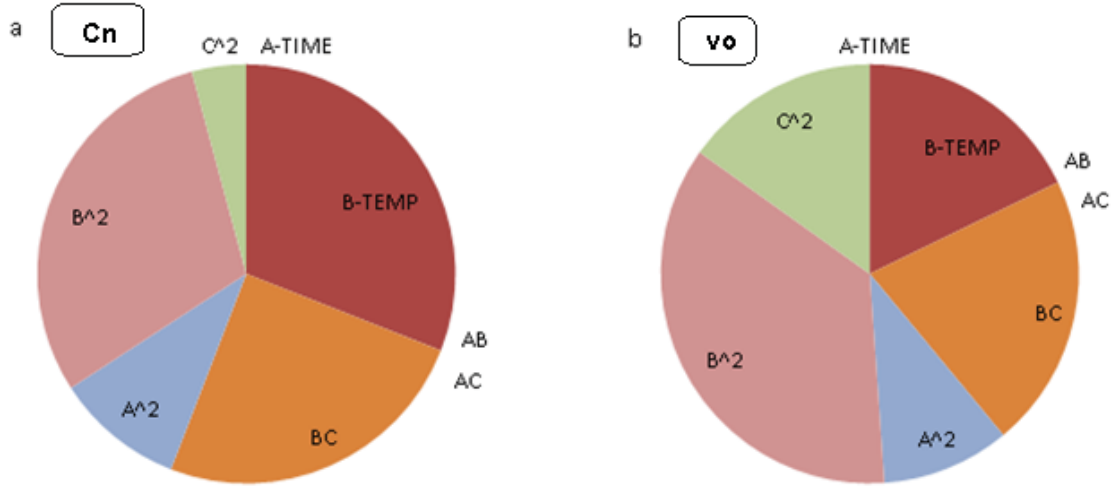
ve BBD desenlerinde yerine yazılarak en iyi tanımlayan model belirlenmiş ve seçilen modeller sonraki hesaplamaların temelini oluşturmuştur.

Yapılan hesaplamalarda CCD ile kuadratik bir model oluşturulamadığı için BBD ile modellemeye devam edilmiştir. CCD ile başarılı modelleme yapılamamasının nedeni ısı aktarım modellemesinde de karşılaşıldığı gibi parametre seviyesinin denemeye yeterli düzeyde yansıtamamasıdır. Tüm modellere ait istatistiksel değerlendirmelere Ek Çizelge 11'de yer verilmiştir. Elde edilen model sonuçları hız ve kavitasyon sayısı için Çizelge 4.12'deki gibidir. Çizelge 4.12'ye göre kavitasyon sayısı ve parçacık hızı için en büyük etki genlikten kaynaklanmaktadır. Her iki yanıt için de seçilen model düşük C.V., yüksek R^2 değerlerine sahip olmasından dolayı uygun bulunmuştur. Ancak her ne kadar kuadratik etkiler önemli gözükse de yanıtlar üzerindeki en büyük etki genliğinin lineer etkisi olup varyasyonun %93-94'ü bu parametreden kaynaklanmaktadır.

Elde edilen modellere ait genliğin lineer etkisi dışındaki lineer, etkileşim ve kuadratik etkiler Şekil 4.18'de verilmektedir. Hem C_n hem de v_o üzerinde kuadratik etkiler önemli olup modelin doğası gereği sürenin yanıtlar üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

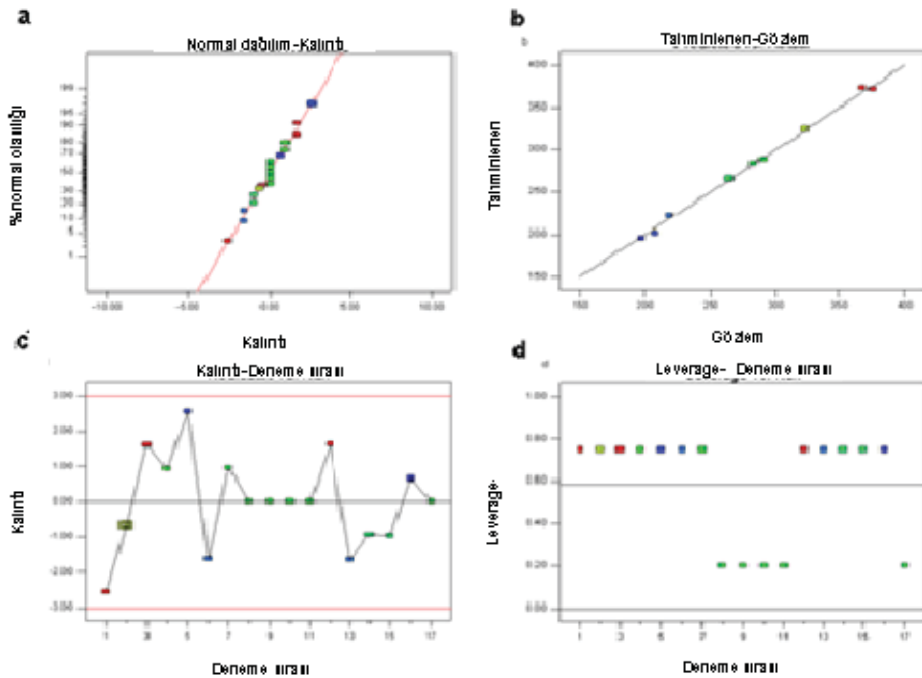
Çizelge 4.12 C_n ve v_o değerlerine ait kuadratik modellerin ANOVA tablosu

Varyasyon kaynağı	Kavitasyon Sayısı (C_n)			Parçacık hızı (v_o)		
	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri
Model	47867.190	269.608	<0.001	0.098	223.685	<0.001
A-Süre	0.000	0.000	0.996	0.000	0.003	0.955
B-Sıcaklık	953.289	48.324	<0.001	0.001	20.654	0.003
C-Genlik	44856.204	2273.836	<0.001	0.093	1897.727	<0.001
AB	0.039	0.002	0.966	0.000	0.008	0.932
AC	0.012	0.001	0.981	0.000	0.000	0.984
BC	767.058	38.883	<0.001	0.001	24.562	0.002
A ²	306.574	15.541	0.006	0.001	11.506	0.012
B ²	922.315	46.754	<0.001	0.002	41.735	<0.001
C ²	129.495	6.564	0.037	0.001	17.566	0.004
Kalıntı	138.090			0.000		
Toplam	48005.280			0.099		
Standart sapma	4.442			0.007		
Ortalama	282.937			0.808		
C.V. %	1.570			0.866		
PRESS	2209.436			0.005		
R^2	0.997			0.997		
Adj R^2	0.993			0.992		
Pred R^2	0.954			0.945		
Adeq Precision	52.093			47.599		

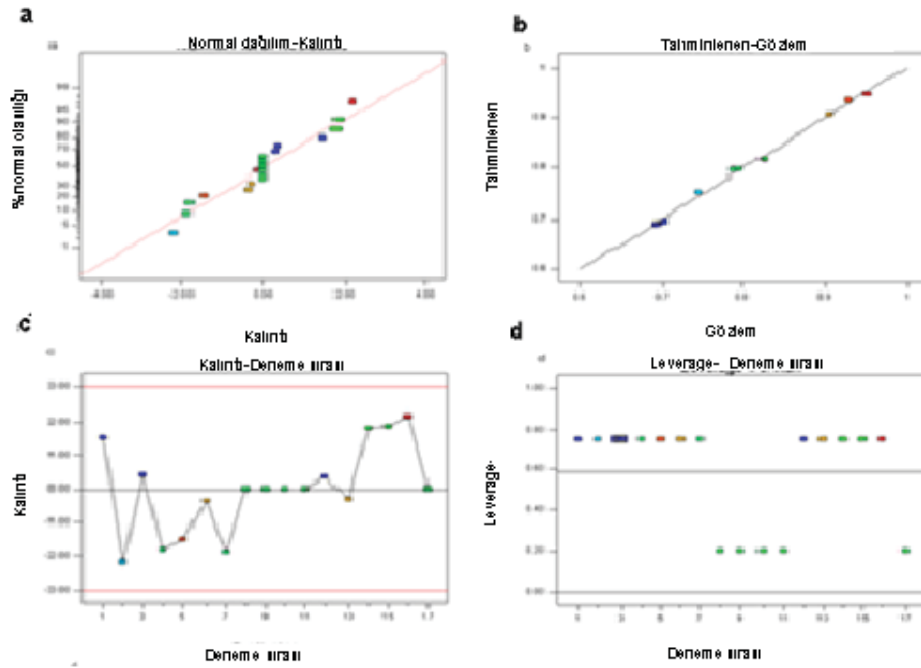


Şekil 4.18 Genliğin lineer etkisi dışındaki etkilerin şematik gösterimi

Parametrelerin yanıtlar üzerindeki etkilerini tanımlamak için kuadratik modelin öne çıkmasının sebebi bu modelin diğer modellere kıyasla, en küçük p değeri, en büyük R^2 , adj R^2 ve pred R^2 değerleri ve en küçük PRESS değerine sahip olmasıdır (Ek.11).



Şekil 4.19 Kaviteasyon sayısı için seçilen BBD modele ait diagnostik grafikler



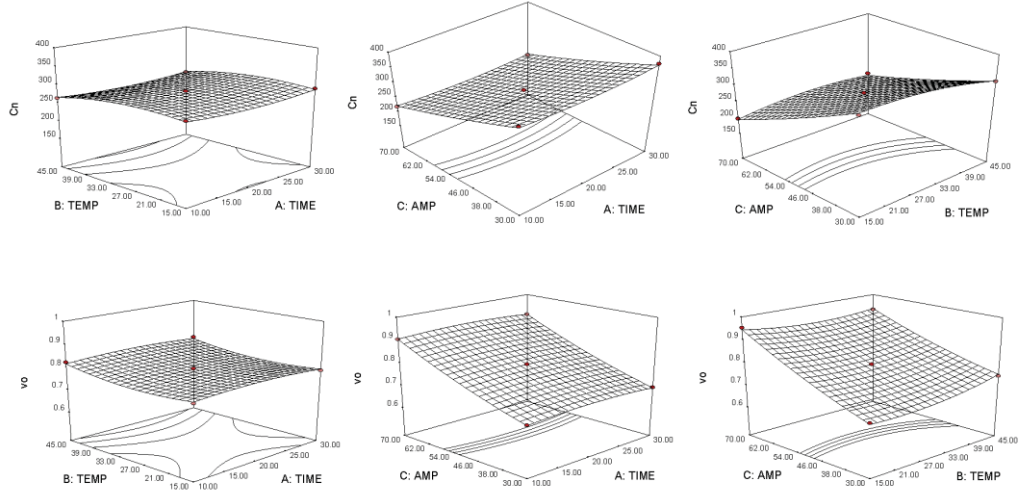
Şekil 4.20 Parçacık hızı için seçilen BBD modele ait diagnostik grafikler

Seçilen kuadratik modellerin güvenilirliğini test etmek için yapılan tanıyalıcı testler her bir yanıt için Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir. Kalıntılar normal dağılım göstermekte (4.19a-4.20a) ve deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında 45° oluşturacak seviyede örtüşme sağlanabilmektedir (4.19b-4.20b). Ayrıca kalıntılar denemelere göre kabul edilebilir seviyede sapma göstermektedir (4.19c-4.20c ve 4.19d-4.20d). Bu şartlar altında seçilen modeller, parametrelerin etkilerini C_n ve v_o için güvenilir seviyede temsil edebilmektedir. Seçilen modellere ait kodlanmış değerlerle oluşturulan denklemlere ait katsayılar Çizelge 4.13'de verilmektedir.

Çizelge 4.13 C_n ve v_o değerlerine ait model fonksiyonları

	C_n	v_o
Sabit	283.277	0.796
A-Süre	-0.008	0.000
B-Sıcaklık	-10.916	0.011
C-Genlik	-74.880	0.108
AB	-0.098	0.000
AC	-0.054	0.000
BC	13.848	-0.017
A ²	8.533	-0.012
B ²	-14.800	0.022
C ²	5.546	0.014

Süre, sıcaklık ve genlik parametrelerinin v_0 ve Cn üzerine etkileri varyans analizi ile tanımlanmıştır. Etkinin yönünü belirlemek için ise yüzey grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 Ultrason bileşenleri için seçilen modellere ait RSM grafikleri

Reaktör sıcaklığındaki değişime paralel olarak çözgen olan suyun viskozitesi, buhar basıncı ve yoğunluğu gibi özelliklerindeki değişime rağmen, parçacık hızı genlik artışı ile belirgin bir artış göstermektedir. Bilindiği gibi sonikasyon sırasında baloncuk oluşumuna etki eden en önemli faktör genlik yani ortama aktarılan enerjidir. Genlik arttıkça kavitasyon olasılığı da artan güce bağlı olarak artmaktadır. Bunun yanında sıcaklık ve ortam viskozitesi de oldukça önemli faktörler olup sıcaklık arttıkça balon oluşumu hızlanmakta ancak sönme şiddetleri azalmaktadır (Picó, 2013). Ayrıca kavitasyon sayısı akışın kavitasyona karşı direncini ifade etmekte olup bu değer akışkana ait kritik seviyenin altına düştüğünde kavitasyon gerçekleşmektedir (Mason and Lorimer, 2002, Feng et al., 2011). Dolayısıyla kavitasyon sayısı ile ultrason etkinliği veya parçacık hızı ters orantılıdır ve bu değer genliğin artması ile beraber azalmaktadır (Şekil 4.21).

4.6 Kütle Aktarım Modelinin Oluşturulması

Kütle aktarım modellerinin oluşturulması için deneysel sonuçlar ile hesaplanan-tahminlenen değerlerin en yüksek uyumu sağladığı (minimum RMSE, maksimum R^2) kinetik modeller seçilerek reaksiyona ait kütle aktarım kinetik katsayıları lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen model değişkenleri BBD desen kullanılarak ana

parametreler üzerinden tekrar modellenmiş ve bu istatistiksel modeller üzerinden kütle aktarım katsayılarının farklı sonikasyon koşullarındaki davranışları hesaplanmıştır. Böylece ultrasonun farklı koşullarda kütle aktarımı üzerine etkinliğinin tanımlanması hedeflenmiştir.

Çizelge 4.14 BBD modelinde kullanılan kütle aktarım model katsayıları

Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	k (dk ⁻¹)	c (%)	b
20	15	30	0.124	1.202	0.294
20	45	30	0.155	1.682	0.590
30	30	30	0.138	1.472	0.479
10	15	50	0.096	1.630	0.335
20	45	70	0.092	2.067	0.447
10	30	70	0.084	2.121	0.413
30	15	50	0.096	1.630	0.335
20	30	50	0.106	1.769	0.440
20	30	50	0.106	1.769	0.440
20	30	50	0.106	1.769	0.440
20	30	50	0.106	1.769	0.440
10	30	30	0.138	1.472	0.479
30	30	70	0.084	2.121	0.413
30	45	50	0.116	1.847	0.512
10	45	50	0.116	1.847	0.512
20	15	70	0.078	2.115	0.360
20	30	50	0.106	1.769	0.440

Kütle aktarım modellemesi için öncelikle BBD ve CCD desenleri kullanılarak elde edilen HPS sonuçlarını en iyi temsil eden kuadratik model belirlenmiştir. Yapılan çalışmada bu modelin BBD yöntemi ile elde edilen model olduğu tespit edilmiştir (Bölüm 4.3). 5 noktada (3.18, 10, 20, 30, 36.82 dakika) veri alınan 30°C'de %50 genlik seviyesindeki denemeler üzerinden araştırılan fiziksel ve deneysel modellere (Bölüm 2.6) ait sonuçlar Ek Çizelge 12'de verilmektedir.

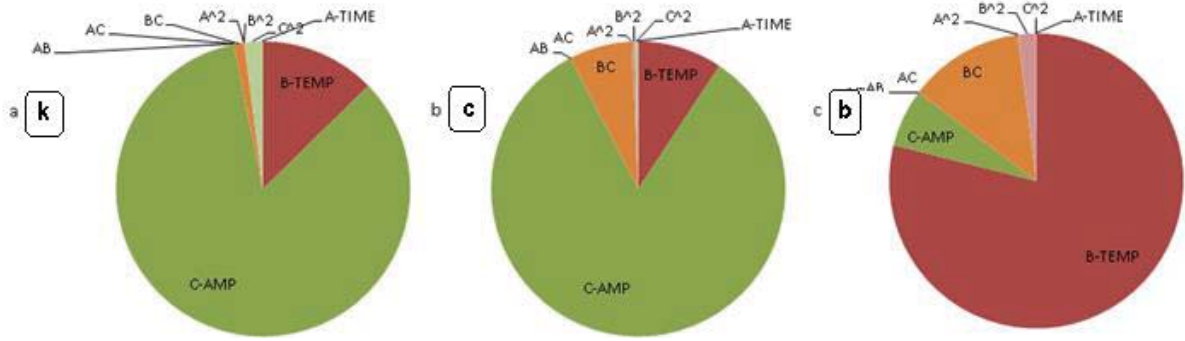
Tüm sıcaklık ve genlik değerlerine ait model çıktıları (Çizelge 4.14) girdi parametreleriyle tanımlı hale getirmek için BBD ve CCD deseninde değerlendirme yapılmıştır. Elde edilen model sonraki hesaplamalarda kullanılmış ve verileri türetmek için gerekli temeli oluşturmuştur.

Çizelge 4.15 Kütle aktarım katsayılarına ait kuadratik modellerin ANOVA tablosu

Varyasyon kaynağı	k			c			b		
	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	F-değeri	p-değeri
Model	6.95E-03	1646.11	< 0.0001	1.01	2.30E+06	< 0.0001	0.086	136.08	< 0.0001
A-Süre	0	0	1	0	0	1	0	0	1
B-Sıcaklık	8.82E-04	1879.45	< 0.0001	0.094	1.91E+06	< 0.0001	0.068	965.31	< 0.0001
C-Genlik	5.84E-03	12450.42	< 0.0001	0.84	1.72E+07	< 0.0001	5.46E-03	77.79	< 0.0001
AB	0	0	1	0	0	1	0	0	1
AC	0	0	1	0	0	1	0	0	1
BC	8.10E-05	172.6	< 0.0001	0.07	1.42E+06	< 0.0001	0.011	157.67	< 0.0001
A ²	2.37E-08	0.05	0.8287	6.58E-10	0.013	0.9109	4.41E-05	0.63	0.4536
B ²	3.22E-06	6.87	0.0344	3.77E-03	76997.97	< 0.0001	1.65E-03	23.51	0.0019
C ²	1.40E-04	299.23	< 0.0001	3.28E-03	66925.71	< 0.0001	2.45E-05	0.35	0.573
Kalıntı	3.29E-06			3.43E-07			4.91E-04		
Toplam	6.96E-03			1.01			0.086		
Standart sapma	6.85E-04			2.21E-04			8.37E-03		
Ortalama	0.11			1.77			0.43		
C.V. %	0.63			0.013			1.93		
PRESS	5.26E-05			5.48E-06			7.85E-03		
R ²	0.9995			1			0.9943		
Adj R ²	0.9989			1			0.987		
Pred R ²	0.9924			1			0.9091		
Adeq Precision	142.842			5415.746			45.016		

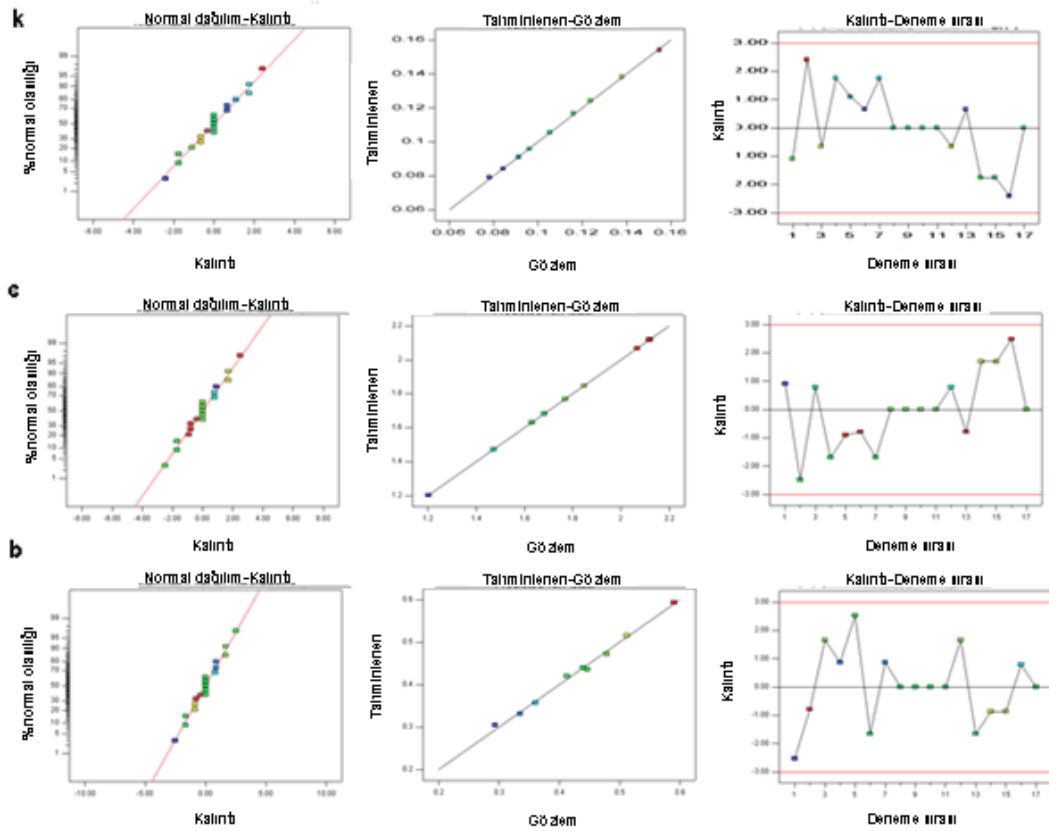
Denklem 3.9 (Bölüm 3.6.3) kullanılarak elde edilen katsayılar CCD ve BBD desenleri ile oluşturulan kuadratik modeller aracılığıyla sistem parametreleriyle ilişkilendirilmiştir. Ancak benzer seviyede fit etme özellikleri göstermeleri sebebiyle sadece BBD modele ait veriler değerlendirilmiştir. Elde edilen model sonuçları kütle aktarım parametreleri olan reaksiyon hızı (k), eşik konsantrasyon (c) ve ekstrakte edilebilir madde fraksiyonu (b) için Çizelge 4.15'deki gibidir. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.22'ye göre k ve c için en önemli etki genliğinin lineer etkisi iken b üzerindeki en büyük etki sıcaklıktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tüm modellerde lineer etkilerin dışında interaksiyon ve kuadratik etkiler de önemli ($p < 0.05$) seviyededir.

Tüm yanıtlar için seçilen kuadratik modeller düşük C.V. ve yüksek R² değerine sahip olmalarından dolayı başarılı bulunmuştur. Seçilen modellere ait uygunluk analizleri Ek Çizelge 13'de verilmektedir. Test istatistikleri incelendiğinde kuadratik modele ait p değerinin ve PRESS değerinin en küçük, R², adj R² ve pred R² değerlerinin en büyük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.22 Kütile aktarım katsayılarında faktörlerin şematik gösterimi

Seçilen kuadratik modellerin güvenilirliğini test etmek için yapılan tanıyıcı analizler her bir yanıt için Şekil 4.23'de verilmiştir. Grafiklere göre her yanıt için oluşturulan modellerin kalıntıları normal dağılım göstermekte, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında 45° oluşturacak seviyede örtüşme sağlanabilmekte ve kalıntılar denemelere göre kabul edilebilir seviyede sapma göstermektedir. Bu şartlar altında seçilen modeller, parametrelerin etkilerini k, c ve b için güvenilir seviyede temsil edebilmektedir.

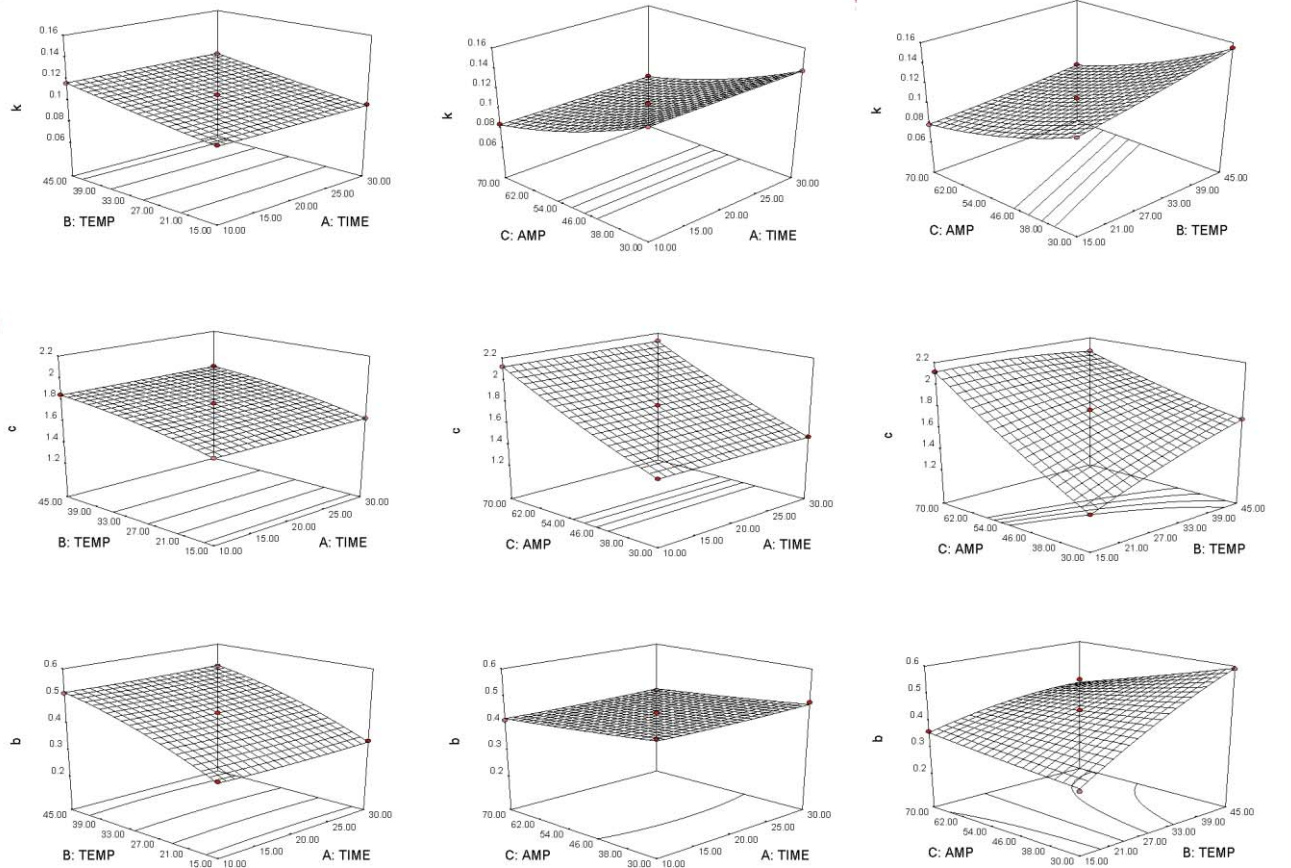


Şekil 4.23 Kütile aktarım katsayılarına ait diagnostik grafikler

Seçilen modellere ait kodlanmış değerlerle oluşturulan denklemlere ait katsayılar Çizelge 4.16'da verilmektedir.

Çizelge 4.16 Kütle aktarım parametrelerinin model katsayıları

	k	c	b
Sabit	0.106	1.769	0.440
A-Süre	0.000	0.000	0.000
B-Sıcaklık	0.011	0.108	0.092
C-Genlik	-0.027	0.324	-0.026
AB	0.000	0.000	0.000
AC	0.000	0.000	0.000
BC	-0.005	-0.132	-0.053
A ²	0.000	0.000	0.003
B ²	0.001	-0.030	-0.020
C ²	0.006	0.028	0.002



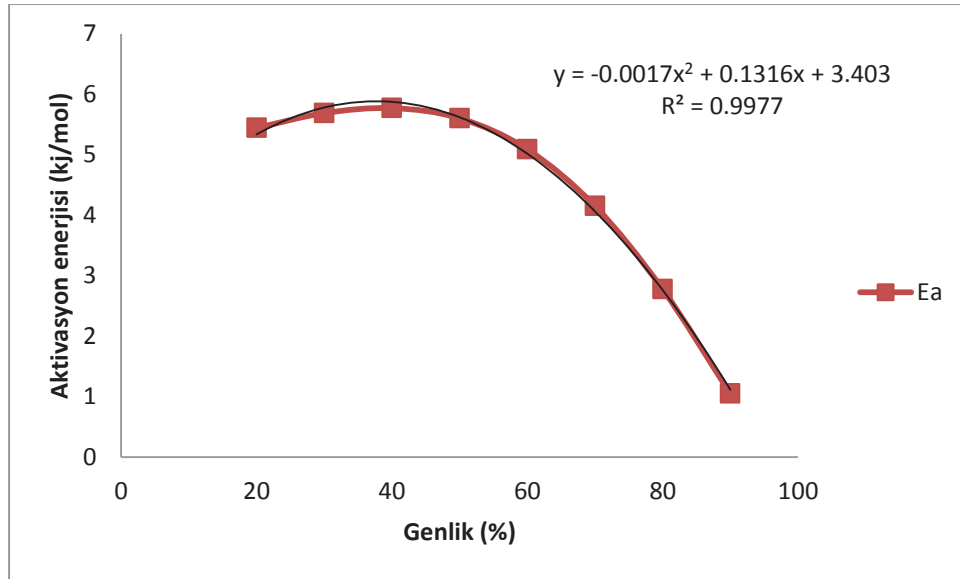
Şekil 4.24 Kütle aktarım bileşenlerine ait seçilen modeller için RSM grafikleri

Kütle aktarım bileşenlerinden k, c ve b üzerine sıcaklık ve genliğin etkilerinin yönü Şekil 4.24'deki yüzey grafiklerinde görülmektedir. Zamanla efektif sıcaklıktaki değişim model kapsamında dikkate alınmadığı için süre etkisiz bir parametre olarak görülmektedir. Sistem set sıcaklığı arttıkça reaksiyon hızı, ekstrakte edilebilir madde miktarı ve parçalanmış madde fraksiyonu artış göstermektedir. Bu etki genlikteki artışla beraber daha şiddetli olmaktadır.

Sıcaklıktaki artış kavitasyon balonlarındaki suyun buhar basıncını arttırmaktadır, böylece sönme kolaylaşır ancak şiddeti azalır. Yüksek sıcaklığın baloncuk oluşumunu arttırdığı ancak ultrason etkinliğini düşürdüğü ifade edilmektedir (Mason, 1996; Mason 1999, Mason and Tiehm, 2001; Mason and Lorimer, 2002; Feng et al., 2011). Ultrasonun karbonhidratlar üzerine etkinliği, verilen enerji, sıcaklık, frekans ve sonikatör özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Ultrason uygulamasında etkinliğin artırılması için sıcaklığın düşürülmesi önerilmektedir. Ancak reaksiyonları hızlandırması sebebiyle sıcaklığın göz ardı edilmemesi gerekir (Kardos and Luche, 2001).

Ultrason uygulaması sırasında oluşan kavitasyon etkisiyle partikülde oluşan parçalanma, çözünür madde fraksiyonunda artışa sebep olurken ortamdaki çözünen madde miktarı da artmaktadır. Bu durumda artan genliğe bağlı olarak kütle aktarım hızında göreceli bir azalma meydana gelmektedir.

Farklı genlik seviyeleri için hesaplanan aktivasyon enerjilerine ait sonuç grafiği Şekil 4.25'de verilmektedir.



Şekil 4.25 Farklı genlik değerleri için difüzyon reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri

Şekil 4.25’de görüldüğü gibi aktivasyon enerjisi artan genliğe bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum ultrason şiddetinin artmasıyla çözünme ve parçalanmanın daha hızlı olduğunu göstermektedir (Milić et al., 2013). Yapılan çalışmalar ultrasonun, ekstraksiyon etkinliğini arttırdığını ortaya koymaktadır. Bu etki; kavitasyon kabarcıklarının çökmesi sırasında elde edilen enerjinin çözgen penetrasyon gücünü artırarak kütle aktarımını arttırdığı şeklinde ifade edilmektedir (Chen et al., 2010a; Yan et al., 2011; Zhong and Wang, 2010).

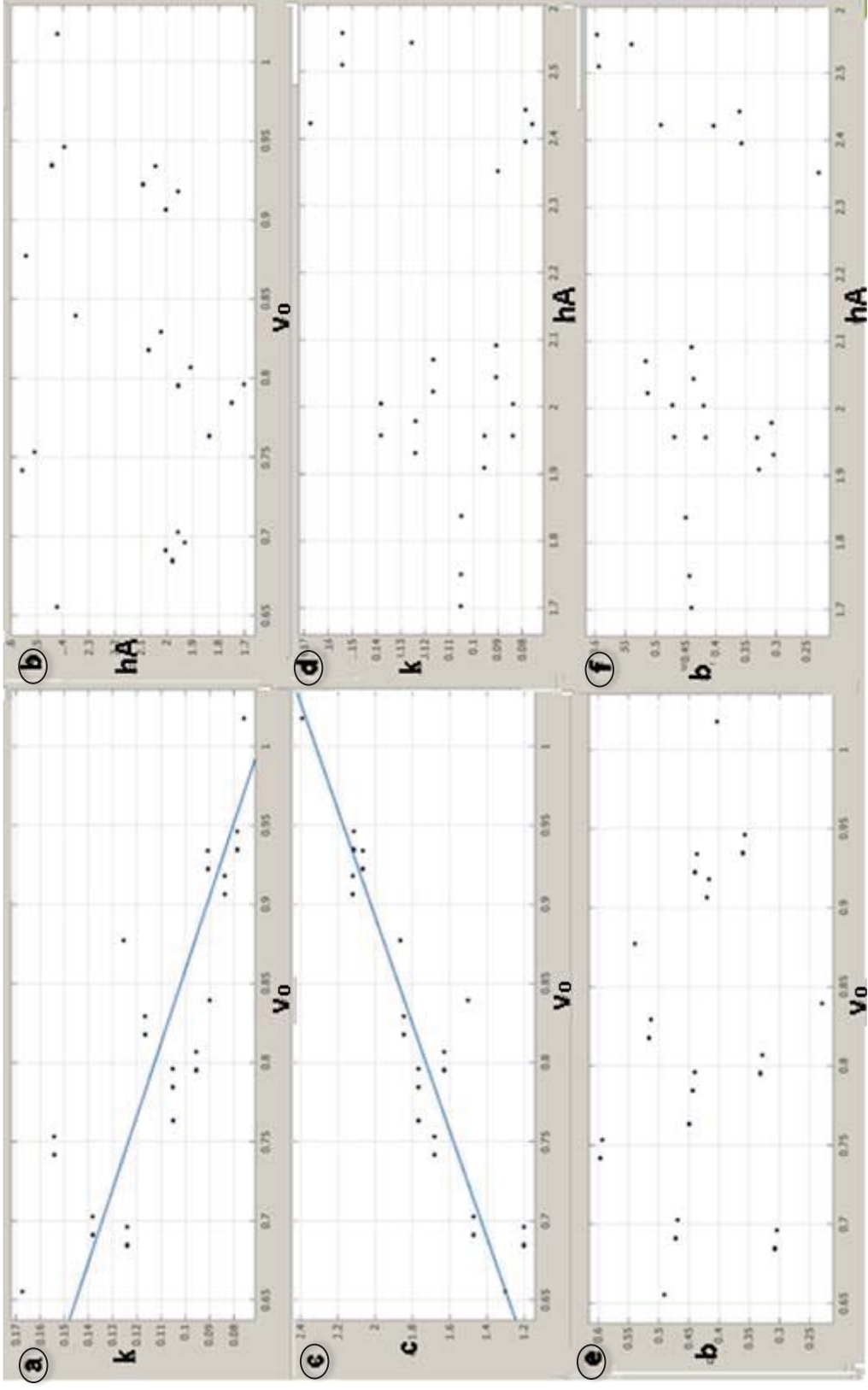
4.7 Ultrason Parametrelerinin Ekstraksiyon Süreçlerine Etkisi

Ekstraksiyon açısından ultrasonun temel etkileri partiküllerin çözgeni emmesini sağlamak ve çözünebilir bileşiğin partikülden ortama geçişini hızlandırmak şeklinde tanımlanmaktadır. Ultrasonun mekanik etkisi hidrate ederek yumuşatma, çözgen penetrasyonu sağlama, aktarım hızını artırma, doku parçalanması ve polisakkarit salınımını sağlama şeklinde sıralanabilmektedir (Ebringerová and Hromádková, 2010).

Ultrason ile sıvı ortamda oluşan karıştırma etkisi moleküler yapıda kırılmalara sebep olmaktadır. Burada parçacık hızı oldukça önemli bir parametredir (Mason and Lorimer, 2002). Parçacık hızının ultrasonun temel parametresi olan genlikten etkilendiği bilindiğinden ultrason sistemini temsilen bu yanıt üzerinden araştırma yapılmıştır. Isı aktarım mekanizması ise efektif ısı aktarım katsayısı ile temsil edilmektedir. Çalışmanın odağını oluşturan kütle aktarım sürecinde temel anlamda üç katsayı (k , b , c) kullanılmıştır.

MATLAB ortamında yapılan hesaplama göre tüm deneme desenlerine ait sonuçlar (Ek.14) incelenmiş ve (Şekil 4.26) hız (v_o), ısı aktarım katsayısı (h_A) ve kütle aktarım bileşenleri (k , c , b) arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Şekil 4.26a ve 4.26c ile gösterilen v_o - k ve v_o - c kısmen lineerlik göstermektedir. Bu ilişki ultrason parametresi olan parçacık hızı ile kütle aktarım parametrelerinden reaksiyon hızı ve ortam eşik konsantrasyonu arasında gözlenmektedir.



Şekil 4.26 Sistem katsayıları arasındaki ilişki

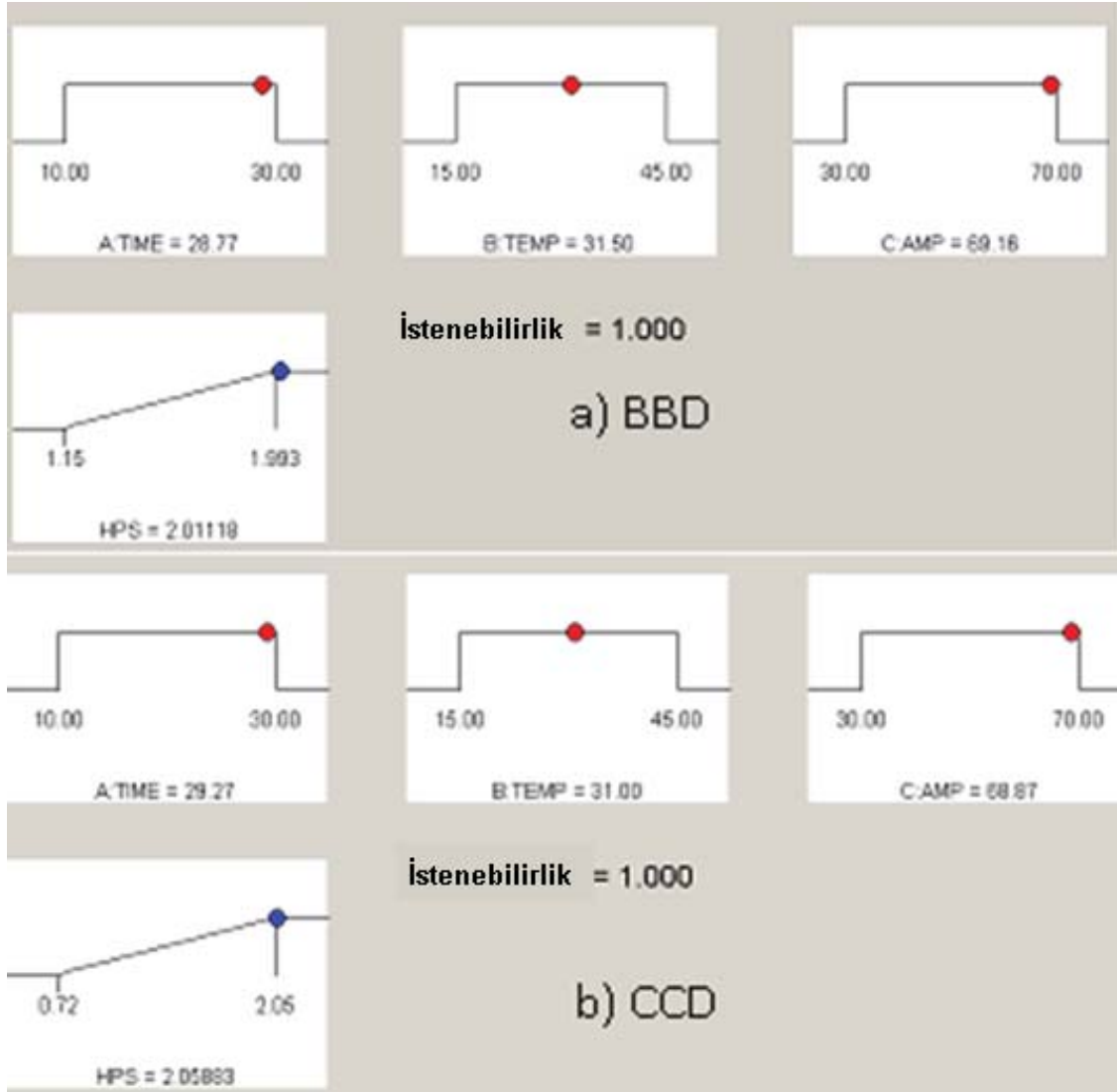
Oluşan lineer ilişkiler için elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.66 ile 0.86 olarak hesaplanmıştır. İlişkiler incelendiğinde, artan parçacık hızı ile denge konsantrasyonunun arttığı, parçacık hızının artmasıyla da reaksiyon hızının azaldığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.25'deki gösterime istinaden artan genliğin aktivasyon enerjisini de düşürdüğü bilinmektedir. Şu aşamada parçacık hızı ile ekstrakte olabilir fraksiyon (Şekil 4.26e) arasında lineer ilişki bulunmamasına karşın artan ultrason gücü ya da artan parçacık hızının kütle aktarımını olumlu etkilediği görülmektedir. Parçacık hızı ile ekstrakte edilebilir fraksiyon miktarında belirli bir ilişkinin oluşturulamaması, kavitasyon olayının verilen genlik aralığının tamamında benzer şiddette gerçekleşmesi sonucunda partikül parçalanma performansının farklı üretim koşullarında dahi birbirlerine yakın olması şeklinde yorumlanabilmektedir.

Şekil 4.26b, 4.26d ve 4.26f'de ısı aktarım değişkeni olan ısı aktarım katsayısı ile ultrason parametresi olan parçacık hızı ve kütle aktarım hızı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Isı aktarım olayı ile gerek parçacık hızı gerekse de kütle aktarımı arasında ($R^2 < 0.10$) zayıf bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu aşamada ortaya çıkan sonuç sistemi salt konvektif ısı aktarım mekanizması üzerinden tanımlamaya çalışmanın yeterli olamayacağını göstermektedir.

Mevcut sistem için, ultrason parametreleri olarak seçilen süre, genlik ve sıcaklığın ısı aktarım katsayısı, parçacık hızı ve kütle aktarım hızı üzerine etkileri modellenmiştir. Yapılan kabuller çerçevesinde seçilen koşullar için sadece ultrason gücü olarak da ifade edilebilen genlik ile parçacık hızı arasında kuvvetli lineer bir ilişki kurulabilmektedir. Parçacık hızı ile aktivasyon hızının ters orantılı olmasının dışındaki diğer tüm ilişkiler, zamanla sıcaklıkta ve viskozitede meydana gelen değişimlerin ihmal edilmesi ve sistem stabilitesindeki sapmalar yüzünden kesin olarak ifade edilememektedir.

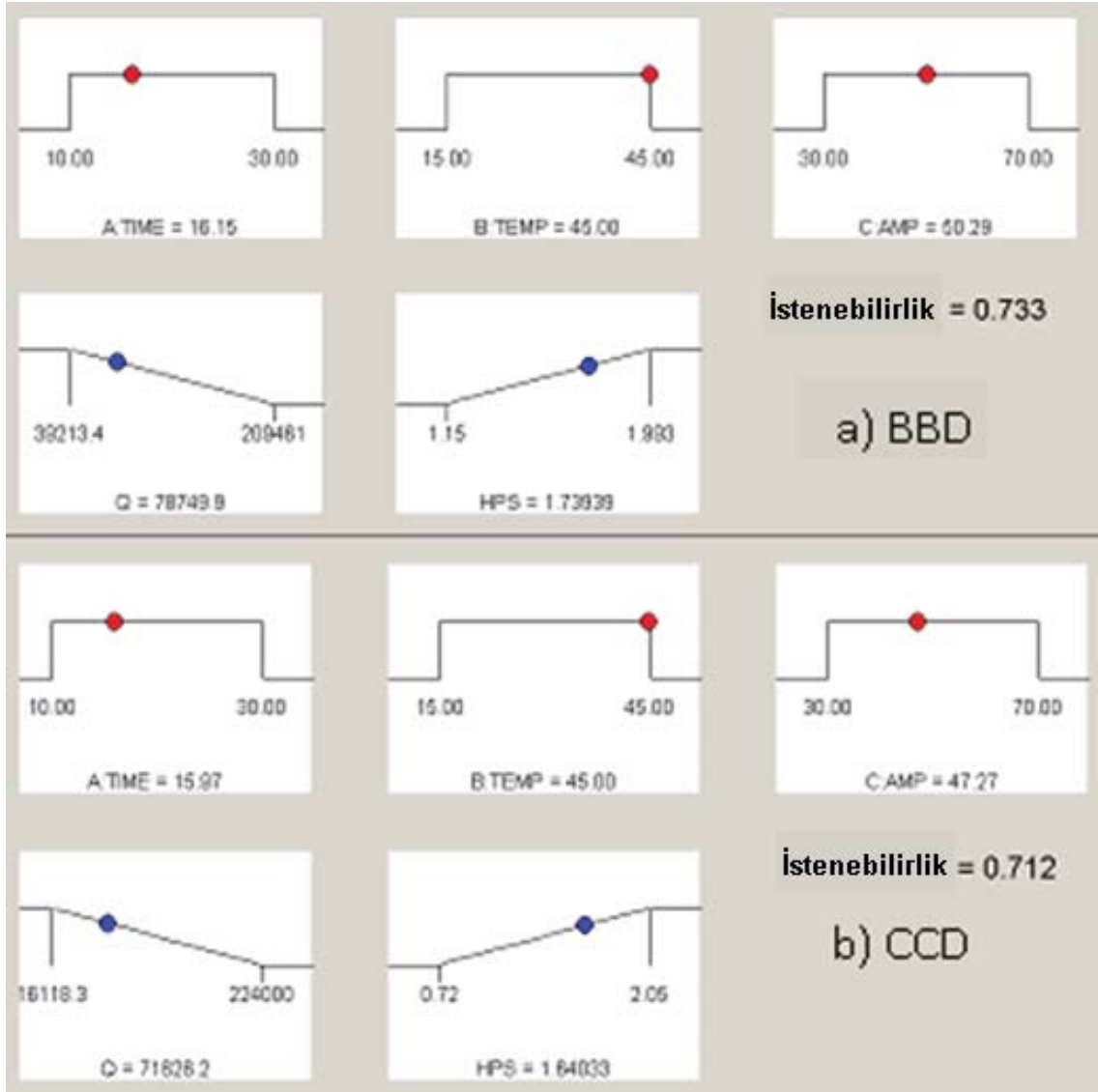
4.8 Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Optimum Noktaların Karşılaştırılması ve Sonuçların Validasyonu

İlk optimizasyon parametresi olarak maksimum HPS üzerinden kıyaslama yapılmıştır (Şekil 4.27). Sadece tek bir yanıt olarak HPS maksimizasyonu araştırıldığında CCD ve BBD modelleri yakın sonuçlar vermekte olup aynı istenebilirlik seviyesinde çok sayıda kombinasyon olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.27'deki koşullar, deneme deseni üretim koşulları olan 30 dakika 30°C ve %70 genlik ile uyumlu olduğu için validasyon amacıyla ek bir üretime gerek duyulmamıştır. Deneysel olarak bu noktaya karşılık gelen HPS miktarı 1.99 ± 0.049 'dur ve bu değer %2.01 ve %2.06 değerlerine oldukça yakındır. Deneysel olarak elde edilen değerlere göre sapmalar ise BBD için %1. ve CCD için %3.5 oranlarındadır. Bu sebeple BBD ile elde edilen optimum noktanın deneysel değere daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27 Maksimum HPS için optimum koşullar

Diğer optimizasyon koşulu olarak maksimum HPS ve minimum enerji tüketimi belirlenmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen optimizasyon sonucunda (Şekil 4.28) optimum koşul olarak tespit edilen benzer seviyede parametreler için BBD ve CCD modellerine ait HPS değerleri sırasıyla %1.74 ve %1.64 olarak bulunmuştur. Validasyon amacıyla 15 dakika, 45°C ve %50 genlikte yapılan 2 üretimin ortalaması 1.69 ± 0.06 olup hesaplanan değerlerin mutlak sapmaları %3 seviyesindedir. Deneysel sonuçtan oluşan mutlak sapmalar her iki yöntem için de benzer olduğu için her iki yöntemin de bu optimizasyon koşulunu sağlamada benzer seviyede uygun olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.28 Maksimum HPS ve minimum enerji sarfiyatı için optimum koşullar

Diğer uygulamada HPS maksimizasyonu, enerji sarfiyatının minimizasyonu ve aynı zamanda maksimum Mw için parametrelerin optimizasyonu hedeflenmiştir (Çizelge 4.17). Her iki modelde de hesaplanan molekül ağırlığı 19 kDa civarında olup hesaplanan enerji ve HPS miktarları BBD ve CCD için sırasıyla 126.99 kJ ve %1.89, 111.04 kJ ve %1.82'dir. Validasyon amacıyla 15 dakika 40°C ve %70 genlikte yapılan 2 üretim sonucunda HPS miktarı 1.92 ± 0.03 , 15 dakika 30°C ve %70 genlikte yapılan üretimlerin ortalaması ise 1.76 ± 0.09 bulunmuştur. Bu sonuç BBD ile yapılan tahminlemenin deneysel verilere kıyasla %1.6 sapma göstermesi sebebiyle daha yakın olduğunu göstermiştir. CCD ile yapılan tahminlemede ise mutlak sapma %3.4 oranındadır.

Çizelge 4.17 Maksimum HPS, minimum enerji sarfiyatı ve maksimum Mw için optimum koşullar

Yöntem	Süre (dakika)	Sıcaklık (C°)	Genlik (%)	İstenebilirlik	HPS (%)	Enerji Sarfiyatı (kJ)	Molekül ağırlığı (kDa)
BBD	18.55	35.97	70.00	0.655	1.89	126.99	19.64
CCD	16.45	29.17	68.77	0.663	1.82	111.04	19.71

Son olarak HPS maksimizasyonu, enerji sarfiyatının minimizasyonu ve PS maksimizasyonu için parametrelerin optimizasyonu yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.18’de özetlenmiştir. Validasyon amacıyla BBD için 10 dakika 40°C ve %70 genlikte yapılan üretim, optimum noktaya ait yanıtlarla karşılaştırılmıştır. HPS için %1.71 değerinin deneysel olarak elde edilen %1.67’e yakın (%2.5 sapma) olduğu görülmüştür. Ancak CCD için kıyaslaması yapılan 10 dakika 30°C ve %70 genlikte elde edilen sonuç olan %1.56 değerinin hesaplanan değer olan %1.63’den bir miktar daha farklı (%4.5 sapma) olduğu görülmektedir. Bu durum, CCD modelinin istenebilirlik seviyesinin daha yüksek olmasına karşın BBD modeli ile hesaplanan optimum koşulun yapılan deneysel çalışmaya daha yakın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.18 Maksimum HPS, minimum enerji sarfiyatı ve maksimum PS için optimum koşullar

Yöntem	Süre (dakika)	Sıcaklık (C°)	Genlik (%)	İstenebilirlik	HPS (%)	Enerji Sarfiyatı (kJ)	PS (%)
BBD	12.92	38.04	70.00	0.678	1.711	88.49	80.89
CCD	10.00	30.72	70.00	0.769	1.631	68.77	81.40

Çizelge 4.17-4.18’de ve Şekil 4.27-4.28’de de görüldüğü gibi beklenen yanıtların sayısına ve özelliğine bağlı olarak farklı optimum koşullar ortaya çıkmaktadır. Bu aşamada istenebilirlik değerinin maksimum olması, arzu edilen seviyeye ne kadar yakın olunduğu ortaya koymaktadır. Gerek BBD gerekse de CCD modelleri seçilen parametrelerin etkilerinin tanımlanması konusunda yakın sonuçlar vermektedir. Bu durum her iki yöntemin de birbirine alternatif olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir. Ancak gerek modellerin oluşturulması sırasında gerekse de optimizasyon sürecinde BBD desen, çalışılan sistem için daha başarılı bulunmuştur.

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde üretimi yaygın bitkisel bir ürün olan fındığın işlenmesi sırasında oluşan fındık zarlari içerdiği biyo-aktif bileşenlerce zengin bir yan ürün olup ticari anlamda değerlendirebilir niteliktedir. Ayrıca atık değerlendirme amacıyla uygulanan çeşitli ekstraksiyon işlemleri neticesinde biyoaktif polisakkaritlerin eldesi mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmada polisakkarit ekstraksiyonuna odaklanılmış olsa da ham zarda yüksek oranda yağ, fenolik bileşikler ve renk maddelerinin bulunmuş olması bu bileşiklerin eldesi üzerine de araştırma yapılabilirliğini göstermektedir. Çalışmada bahsi geçen bu maddeler polisakkarit ekstraksiyonu sırasında sorun oluşturdıkları için ön işlem basamaklarında uzaklaştırılmış ve üzerlerinde detaylı bir araştırma yapılmamıştır.

Yapılan çalışmada ekstraksiyon amacıyla uygulanan ultrason işleminin proses verimini artırdığı ve aynı amaca yönelik olarak konvansiyonel yöntemlere göre zaman ve enerji sarfiyatı açısından avantaj sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca uygulanan sistem sayesinde birçok bitkisel kaynağa ya da atığa ait biyo-aktif polisakkaritin benzer şekilde elde edilebileceği düşünülmektedir. Çalışma kapsamında sadece saf su ile yapılan ekstraksiyonlar incelenmiştir. Ancak gerek yapılan alkali ekstraksiyonlar gerekse de literatürden edinilen bilgilere göre alkali çözeltiler kullanıldığında polisakkarit veriminde önemli artış sağlanabilmektedir, bu sebeple ultrason destekli ekstraksiyonda alkali çözenlerin de kullanımı araştırmaya değer bulunmaktadır.

Ultrason uygulaması ile sağlanan verim artışının yanısıra elde edilen ürünün kimyasal yapısında değişim olmadan (FTIR sonuçları ve şeker bileşimi) son ürünün molekül ağırlığı gibi arzu edilen özelliklerinde artış olması sistemin önemli avantajları arasındadır. Yapılan çalışmada hem KBr ile hazırlanan örneklerin kullanıldığı FTIR yöntemi hem de daha yeni, pratik ve ekonomik bir versiyonu olan FTIR-ATR yöntemi kullanılmıştır. Sonuç olarak FTIR-ATR yönteminin de örneklerin incelenmesinde yüksek performans göstermesi, yapılacak bu tip araştırmalarda tercih edilebilir olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak literatürde KBr yöntemi kullanılarak yapılan daha fazla sayıda araştırma bulunması örneklerin tanımlanması noktasında bu yöntemi avantajlı kılmaktadır.

Ortalama molekül ağırlığı tespiti kromatografik bir yöntem olması sebebiyle birtakım zorlukları beraberinde getirmektedir, ancak termal özellikler ile ilişkisinin yüksek oluşu daha basit olan TGA analizleri gibi yöntemler kullanılarak yapılacak çalışmalara ışık tutmaktadır. Bu çalışmada ekstrakte edilen ham polisakkaritlerin termal bozunma sıcaklığı ile ortalama molekül ağırlıkları yüksek korelasyon göstermektedir. Bu sebeple benzer çalışmalar için TGA analizi, ortalama molekül ağırlığı hakkında çıkarım yapmak için önerilen bir analiz yöntemidir.

Sistemin modellenmesi kapsamında ele alınan aktarım denklemleri sayesinde sistemin daha verimli şekilde geliştirilebilmesine olanak sağlanabilmektedir. Örneğin ısı aktarım modeli sayesinde ultrason gücünün yaklaşık %30-45'inin reaktör içinde ısıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum prob daldırma derinliğinin değiştirilebileceğini ve mevcut ultrason düzeneğinin, parçacık hızında ve sıcaklık dağılımında kayıp yaşanmadan, daha büyük hacimli (daha derin) sistemlerde de kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca parçacık hızı ile kütle aktarım bileşenleri arasında ilişkinin olması ultrason gücündeki değişimlerin reaksiyon aktivasyon enerjisi ve ekstrakte edilebilir madde miktarı üzerine olumlu etkisini ortaya koymaktadır.

Sistemin istatistiksel modellemesi incelendiğinde RSM yönteminin özellikle deney sayısı bakımından avantaj sağladığı görülmektedir. Bunun yanında RSM kullanılarak parametreler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi denklem bazında kurmanın oldukça kullanışlı olduğu tespit edilmiştir. CCD desen, ultrason sisteminin daha çok veri ile temsil edilmesine olanak sağlamasına karşın α seviyesindeki parametrelerin deneylere uyarlanması aşamasında yaşanan yetersizliklerden ötürü BBD desen mevcut sistem için daha kullanışlı bulunmuştur. Bu sebeple BBD yöntemiyle elde edilen kuadratik modellerin kullanımı uygun görülmüştür.

Sistemin optimum seviyede çalıştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda yanıtlar konusunda uygulanan kısıtlara bağlı olarak optimum üretim parametrelerinin değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Optimum noktanın başarısı bu koşullarda yapılmış üretimler üzerinden kontrol edilmiştir. Ancak BBD desenin sistem modellemesinde daha başarılı olduğu tespit edilmiş olsa da optimum koşulların belirlenmesinde CCD'nin de başarılı sonuç verdiği görülmüştür. Bunun yanında ham polisakkarit verimi maksimizasyonu açısından bakıldığında BBD ile elde edilen nokta (28.7 dakika, 31.5°C, %69.1 genlik) hem yüksek istenebilirlik seviyesine sahip (istenebilirlik=1) hem de validasyon için yapılan deney sonucuna göre en düşük mutlak sapma (%1) göstermesi sebebiyle en başarılı optimum koşul olarak ifade edilebilmektedir.

Tez çalışması sonucunda tüm parametrelerin yanıtlar üzerindeki etkileri istatistiksel modeller ile ifade edilmiştir. Elde edilen modeller kullanılarak, mevcut sistemdeki ilişkilerin görselleştirildiği bir de kullanıcı arayüzü geliştirilmiştir. Bu kapsamda oluşturulan program; süre, sıcaklık, genlik ve fındık zarı miktarı değerlerine karşılık polisakkarit verimi, toplam polisakkarit yüzdesi, molekül ağırlığı ve tüketilen enerjiyi hesaplamaktadır. Ayrıca oluşturulan arayüz sayesinde tüm zaman aralıkları için, genlik-efektif sıcaklık, genlik-güç, genlik-verim, parçacık hızı-ısı aktarım hızı, aktivasyon enerjisi-parçacık hızı ve aktivasyon enerjisi-ısı aktarım hızı grafikleri eş zamanlı olarak elde edilmektedir (Ek.15).

KAYNAKLAR

- Ai, L., Wu, J., Che, N., Wu, Y., and Cui, S. W., 2012. Extraction, partial characterization and bioactivity of polysaccharides from boat-fruited sterulia seeds. *International Journal of Biological Macromolecules* 51 5: 815–8.
- Alamprese, C., Ratti, S., and Rossi, M., 2009. Effects of roasting conditions on hazelnut characteristics in a two-step process. *Journal of Food Engineering* 95 2: 272–279.
- Alasalvar, C., Karama , M., Amarowicz, R., and Shahidi, F., 2006. Antioxidant and Antiradical Activities in Extracts of Hazelnut Kernel *Corylus avellana* L. and Hazelnut Green Leafy Cover. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 13: 4826–4832.
- Alasalvar, C., Karama , M., Kosi ska, A., Rybarczyk, A., Shahidi, F., and Amarowicz, R., 2009. Antioxidant Activity of Hazelnut Skin Phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 11: 4645–4650.
- Albalasmeh, A. A., Berhe, A. A., and Ghezzehei, T. A., 2013. A new method for rapid determination of carbohydrate and total carbon concentrations using UV spectrophotometry. *Carbohydrate Polymers* 97 2: 253–261.
- Anil, M., 2007. Using of hazelnut testa as a source of dietary fiber in breadmaking. *Journal of Food Engineering* 80: 61–67.
- Anon, 2014. Fındıkta hasat ve harman sonrası i lemler.
<http://arastirma.tarim.gov.tr/findik/Sayfalar/Detay.aspx?Sayfald=34> (Eri im: Mayıs, 2014)
- Autio, K., Hark nen. H., Parkkonen, T., Firdard, T., Poutanen, ., Slika-Ahol, M. and Aman, P., 1996 . Effects of purified endo- -xylanase and endo- -glucanase on the structural and baking characteristics of rye doughs, *Lebensm.-Wiss. U. Technol.* 29:18-27.
- Aydemir, L. Y., G kbulut, A. A., Baran, Y., and Yemenicio lu, A., 2014 . Bioactive, functional and edible film-forming properties of isolated hazelnut *Corylus avellana* L. meal proteins. *Food Hydrocolloids* 36: 130–142.
- Bakiskan, C., Dumanli, A. G., and Y r m, Y., 2009 . Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell. *Fuel* 88 10: 1842–1851.
- Bataillon, M., Mathaly, P., Nunes Cardinali, a.-P., and Duchiron, F., 1998. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale. *Industrial Crops and Products* 8 1: 37–43.
- Ba kan, A. E., 2010, Zeytinya ı i letmelerinin atıkları ve de erlendirme yolları, TC G ney Ege Kalkınma Ajansı.
- Baysal, T., I ier, F., Ersus, S., Yildız, H., 2003. Effects of microwae and infrared drying on the quality of carrot and garlic. *European Food Research and Technology.* 218: 68-73.
- Bekta ,  ., G ler, C., Kalayco lu, H., 2002 , Ay i e i *Helianthus annuus* L. saplarından  re-formaldehit tutkalı ile yongalevha  retimi, *KSU journal of Science and Engineering* 5 2 : 49-56.

- Benito-Román, Ó., Alonso, E., and Cocero, M. J., 2013 . Ultrasound-assisted extraction of β -glucans from barley. *LWT - Food Science and Technology* 50 1: 57–63.
- Bothara, S. B., and Singh, S., 2012 . Thermal studies on natural polysaccharide. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 2 2: S1031–S1035.
- Box, G. E. P., and Wilson, K. B., 1951. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 13, 1-45.
- Box, G. E. P., and Draper, N. R., 1987. *Empirical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley and Sons. New York, NY.
- Cai, W., Gu, X., and Tang, J., 2008 . Extraction, purification, and characterization of the polysaccharides from *Opuntia milpa alta*. *Carbohydrate Polymers*. 71 3: 403–410.
- Cemeroğlu, B., 2013 . *Gıda Analizleri, Gıda Teknolojisi Derneği*, 3. Baskı, Ankara
- Chan, C.-H., Yusoff, R., and Ngoh, G.-C., 2013. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chemical Engineering Research and Design*. 92 6: 1169-1186
- Chemat, F., Zill-e-Huma, and Khan, M. K., 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 18 4: 813–35.
- Chen, R., Li, Y., Dong, H., Liu, Z., Li, S., Yang, S., and Li, X., 2012a. Optimization of ultrasonic extraction process of polysaccharides from *Ornithogalum Caudatum* Ait and evaluation of its biological activities. *Ultrasonics Sonochemistry* 19 6: 1160–8.
- Chen, W., Wang, W.-P., Zhang, H.-S., and Huang, Q., 2012b. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from *Boletus edulis* mycelia using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 87 1: 614–619.
- Chen, X., Wang, W., Li, S., Xue, J., Fan, L., Sheng, Z., and Chen, Y., 2010a. Optimization of ultrasound-assisted extraction of Lingzhi polysaccharides using response surface methodology and its inhibitory effect on cervical cancer cells. *Carbohydrate Polymers* 80 3: 944–948.
- Chen, Y., Gu, X., Huang, S., Li, J., Wang, X., and Tang, J., 2010b. Optimization of ultrasonic/microwave assisted extraction UMAE of polysaccharides from *Inonotus obliquus* and evaluation of its anti-tumor activities. *International Journal of Biological Macromolecules* 46 4: 429–35.
- Chen, Y., Luo, H., Gao, A., and Zhu, M., 2011. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) seed by response surface methodology and their structural characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 12 3: 305–309.
- Cheng, H. N., and Neiss, T. G., 2012. Solution NMR Spectroscopy of Food Polysaccharides. *Polymer Reviews* 52 2: 81–114.

- Cheung, Y.-C., and Wu, J.-Y., 2013. Kinetic models and process parameters for ultrasound-assisted extraction of water-soluble components and polysaccharides from a medicinal fungus. *Biochemical Engineering Journal* 79: 214–220.
- Cho, S., Prosky, L., and Dreher, M. L., 1999. *Complex carbohydrates in foods*. New York: Marcel Dekker.
- Cochran, W.G., and G. M. Cox., 1957. *Experimental Designs*. Wiley, New York
- Coimbra, M. a, Barros, A., Rutledge, D. N., and Delgadillo, I., 1999. FTIR spectroscopy as a tool for the analysis of olive pulp cell-wall polysaccharide extracts. *Carbohydrate Research* 317 1-4: 145–154.
- Contini, M., Baccelloni, S., Massantini, R., and Anelli, G., 2008. Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature. *Food Chemistry* 110 3: 659–669.
- Cronin, K., and Abodayeh, K., 2002. Modelling of the kinetics of colour change in hazelnuts during air roasting. *Food Chemistry* 75: 283–292.
- Cui, S. W., 2005. *Food carbohydrates: Chemistry, physical properties, and applications*. Boca Raton: Taylor and Francis. 2005.
- Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathélet, B., Paquot, M., 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment, *Food Hydrocolloids* 22: 807-818.
- Demir, A. D., and Cronin, K., 2005. Modelling the kinetics of textural changes in hazelnuts during roasting. *Simulation Modelling Practice and Theory* 13 2: 97–107.
- Deveoglu, O., Cakmakci, E., Taskopru, T., Torgan, E., and Karadag, R., 2012. Identification by RP-HPLC-DAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of natural pigments prepared from *Datisca cannabina* L. *Dyes and Pigments* 94 3: 437–442.
- Derringer, G., and Suich, R., 1980. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *Journal of Quality Technology*, 12 4: 214-219.
- Dole, M. N., Patel, P. A., Sawant, S. D., & Shedpure, P. S., 2011. Advance applications of fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* 7 2: 159-166.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F., 1956 . Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry* 28: 350–356.
- Ebringerová, A. et al., 1997. Effect of ultrasound on the immunogenic corn cob xylan. *Ultrason Sonochem* 4 4: 311–315.
- Ebringerová, A, and Hromádková, Z., 2002 . Effect of ultrasound on the extractibility of corn bran hemicelluloses. *Ultrasonics Sonochemistry* 9 4: 225–9.

- Ebringerová, A., and Hromádková, Z., 1999 . Xylans of Industrial and Biomedical Importance. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews* 16 1: 325–346.
- Ebringerová, A., and Hromádková, Z., 2010 . An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides. *Central European Journal of Chemistry* 8 2: 243–257.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z., Petráková, E., and Hricovíni, M., 1990 . Structural features of a water-soluble l-arabino-d-xylan from rye bran. *Carbohydrate Research* 198 1: 57–66.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z., and Thomas, H., 2005 . Hemicellulose. *Adv Polym Sci.* 186: 1–67.
- Elksibi, I., Haddar, W., Ticha, M. Ben, and Mhenni, M. F., 2014 . Development and optimisation of a non conventional extraction process of natural dye from olive solid waste using response surface methodology (RSM). *Food Chemistry* 161: 345–352.
- Erdoğdu, F., 2009 . Optimization in food engineering. Boca Raton: CRC Press.
- Fallico, B., Arena, E., and Zappala, M., 2003 . Roasting of hazelnuts. Role of oil in colour development and hydroxymethylfurfural formation 81: 569–573.
- Feng H., Barbosa-Canovas G. V., Weiss, J., 2011. *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, New York: Springer.
- Forgo, P., Kiss, A., Korózs, M., and Rapi, S., 2013. Thermal degradation and consequent fragmentation of widely applied oligosaccharides. *Microchemical Journal* 107: 37–46.
- Fuentes-Alventosa, J. M., Rodríguez-Gutiérrez, G., Jaramillo-Carmona, S., Espejo-Calvo, J. A., Rodríguez-Arcos, R., Fernández-Bolaños, J., ... Jiménez-Araujo, A., 2009 . Effect of extraction method on chemical composition and functional characteristics of high dietary fibre powders obtained from asparagus by-products. *Food Chemistry* 113 2: 665–671.
- Galanakis, C. M., 2012. Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science and Technology* 26 2: 68–87.
- Garbelotti, M. L., Marsiglia, D. A. P., and Torres, E. A. F. , 2003 . Determination and validation of dietary fiber in food by the enzymatic gravimetric method. *Food Chemistry* 83 3: 469–473.
- García, A., Alriols, M. G., Llano-Ponte, R., and Labidi, J., 2011. Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material. *Bioresource Technology* 102 10: 6326–30.
- Geankoplis, C. J., 2003. *Transport processes and separation process principles: includes unit operations*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Gómez-ordóñez, E., Jiménez-escrig, A. & Rupérez, P., 2010. Dietary fibre and physicochemical properties of several edible seaweeds from the northwestern Spanish coast. *FRIN*, 43 9: 2289–2294.

- Gullón, P., González-Muñoz, M. J., Gool, M. P. van, Schols, H. A., Hirsch, J., Ebringerová, A., and Parajó, J. C., 2011. Structural features and properties of soluble products derived from *Eucalyptus globulus* hemicelluloses. *Food Chemistry* 127 4: 1798–1807.
- Gullón, P., González-Muñoz, M. J., van Gool, M. P., Schols, H. A., Hirsch, J., Ebringerová, A., and Parajó, J. C., 2010. Production, refining, structural characterization and fermentability of rice husk xylooligosaccharides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 6: 3632–41.
- Guo, Q., Cui, S. W., Wang, Q., Hu, X., Guo, Q., Kang, J., and Yada, R., 2011. Extraction, fractionation and physicochemical characterization of water-soluble polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch seed. *Carbohydrate Polymers* 86 2: 831–836.
- Hromádková, Z., Ebringerová, a, and Valachovic, P., 1999. Comparison of classical and ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Salvia officinalis* L. *Ultrasonics Sonochemistry* 5 4: 163–8.
- Hromádková, Z., and Ebringerová, A., 2003. Ultrasonic extraction of plant materials — investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. *Ultrasonics - Sonochemistry* 10: 127–133.
- Hromádková, Z., Ebringerová, A., and Valachovic, P., 2002. Ultrasound-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from the roots of valerian (*Valeriana officinalis* L.). *Ultrasonics Sonochemistry* 9 1: 37–44.
- Hromádková, Z., Košťálová, Z., and Ebringerová, A., 2008. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran 15: 1062–1068.
- Hromádková, Z., Vodenic, M., and Ebringerová, A., 2006. Xyloglucan degradation using different radiation sources : A comparative study 13: 157–164.
- Huang, S., and Ning, Z., 2010 . Extraction of polysaccharide from *Ganoderma lucidum* and its immune enhancement activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 47 3: 336–41.
- Iqbal, M. S., Massey, S., Akbar, J., Ashraf, C. M., and Masih, R., 2013. Thermal analysis of some natural polysaccharide materials by isoconversional method. *Food Chemistry* 140 1-2: 178–82.
- Jie, W., Fei, Z., and Jing, X., 2011. Optimization on the Extraction of Polysaccharides from *Fructus Corni* Using Uniform Design. *Procedia Engineering* 24: 484–489.
- Jin, X., and Ning, Y., 2013. Extraction optimization and bioactivity of polysaccharides from *Aspergillus fumigatus* AF1. *Carbohydrate Polymers* 96 2: 411–416.
- Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N., and Ebringerová, A., 2000. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 43: 195–203.
- Kacurakova, M., Wellner, N., Ebringerová, A., Hromádková, Z., Wilson, R. H., and Belton, P. S., 1999. Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. *Food Hydrocolloids* 13: 35–41.

- Kajiwara, K., and Miyamoto, T., 2004 . Progress in Structural Characterization of Functional Polysaccharides. In Polysaccharides. CRC Press.
- Karaman, S., Yilmaz, M. T., Ertugay, M. F., Baslar, M., and Kayacier, A., 2012 . Effect of ultrasound treatment on steady and dynamic shear properties of glucomannan based salep dispersions: optimization of amplitude level, sonication time and temperature using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry* 19 4: 928–38.
- Kardos, N., and Luche, J., 2001. Sonochemistry of carbohydrate compounds. *Carbohydrate Research* 332: 115–131.
- Kitanović, S., Milenović, D., and Veljković, V. B., 2008 . Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.). *Biochemical Engineering Journal* 41 1: 1–11.
- Košťálová, Z., Hromádková, Z., Ebringerová, A., Polovka, M., Einar, T., and Smestad, B., 2013 . Polysaccharides from the Styrian oil-pumpkin with antioxidant and complement-fixing activity. *Industrial Crops and Products* 41: 127–133.
- Košťálová, Z., Hromádková, Z., and Ebringerová, A., 2013 . Structural diversity of pectins isolated from the Styrian oil-pumpkin (*Cucurbita pepo* var. *styriaca* fruit). *Carbohydrate Polymers* 93 1: 163–71.
- Li, J., Ding, S., and Ding, X., 2007 . Optimization of the ultrasonically assisted extraction of polysaccharides from *Zizyphus jujuba* cv. *jinsixiaozao*. *Journal of Food Engineering* 80 1: 176–183.
- Li, J., Nie, S., Yang, C., Qiu, Z., and Xie, M., 2011 . Extraction optimization, characterization and bioactivity of crude polysaccharides from *Herba Moslae*. *Carbohydrate Polymers* 83 3: 1201–1206.
- Li, M.-F., Sun, S.-N., Xu, F., and Sun, R.-C., 2012 . Ultrasound-enhanced extraction of lignin from bamboo (*Neosinocalamus affinis*): characterization of the ethanol-soluble fractions. *Ultrasonics Sonochemistry* 19 2: 243–9.
- Lianfu, Z., and Zelong, L., 2008 . Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 5: 731–7.
- Liu, J., Li, J., and Tang, J., 2010 . Ultrasonically assisted extraction of total carbohydrates from *Stevia rebaudiana* Bertoni and identification of extracts. *Food and Bioproducts Processing* 88 2-3: 215–221.
- Liu, J., Miao, S., Wen, X., and Sun, Y., 2009 . Optimization of polysaccharides ABP extraction from the fruiting bodies of *Agaricus blazei* Murill using response surface methodology RSM . *Carbohydrate Polymers* 78 4: 704–709.
- Liu, J., Sun, Y., Liu, L., and Yu, C., 2011. The extraction process optimization and physicochemical properties of polysaccharides from the roots of *Euphorbia fischeriana*. *International Journal of Biological Macromolecules* 49 3: 416–21.

- Liu, S., 2010 . Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. *Biotechnology Advances* 28 5: 563–82.
- Locatelli, M., Travaglia, F., Coisson, J. D., Martelli, A., Stévigny, C., and Arlorio, M., 2010 . Total antioxidant activity of hazelnut skin (*Nocciola Piemonte PGI*): Impact of different roasting conditions. *Food Chemistry* 119 4: 1647–1655.
- López-Molina, D., Navarro-Martínez, M. D., Rojas Melgarejo, F., Hiner, A. N. P., Chazarra, S., and Rodríguez-López, J. N., 2005 . Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke *Cynara scolymus* L. . *Phytochemistry* 66 12: 1476–84.
- Luo, J., Fang, Z., and Smith Jr., R. L., 2013 . Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 41: 56-93
- Luque de Castro, M. D., and Priego-Capote, F., 2007 . Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. *Talanta* 72 2: 321–34.
- Luthria, D. L., Mukhopadhyay, S., and Krizek, D. T., 2006 . Content of total phenolics and phenolic acids in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) fruits as influenced by cultivar and solar UV radiation. *Journal of Food Composition and Analysis* 19 8: 771–777.
- McCleary, B. V, and Prosky, L., 2001 . *Advanced Dietary Fibre Technology*. Oxford. Blackwell Science.
- Mason T.J. Lorimer J.P., 2002 , *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH, :303, Weenheim.
- Mason, T. J., 1996 . *Advances in Sonochemistry: Volume 4*. Greenwich, Conn: Jai Press LTD.
- Mason, T. J., 1999 . *Advances in Sonochemistry: Volume 5*. Stamford, Conn: JAI Press LTD.
- Mason, T. J., and Tiehm, A., 2001 . *Ultrasound in Environmental Protection. Advances in Sonochemistry, Volume 6*. Elsevier Science and Technology.
- Mei, L., Zhen-Chang, W., Hao-Jie, D., Li, C., Qing-Gang, X., and Jing, L., 2009. Response surface optimization of polysaccharides extraction from *Liriope* roots and its modulatory effect on Sjogren syndrome. *International Journal of Biological Macromolecules* 45 3: 284–8.
- Milić, P. S., Rajković, K. M., Stamenković, O. S., and Veljković, V. B., 2013 . Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.). *Ultrasonics Sonochemistry* 20 1: 525–34.
- Montella, R., Coisson, J. D., Travaglia, F., Locatelli, M., Malfa, P., Martelli, A., and Arlorio, M., 2013a. Bioactive compounds from hazelnut skin (*Corylus avellana* L.): Effects on *Lactobacillus plantarum* P17630 and *Lactobacillus crispatus* P17631. *Journal of Functional Foods* 5 1: 306–315.
- Montella, R., Daniel, J., Travaglia, F., Locatelli, M., Bordiga, M., Meyrand, M., ... Arlorio, M., 2013b. Identification and characterisation of water and alkali soluble oligosaccharides from hazelnut skin *Corylus avellana* L. . *Food Chemistry* 140 4: 717–725.

- Montgomery, D. C., 2000 , Design and Analysis of Experiments, Fifth Edition, John Wiley and Sons, New York, NY.
- Myers, R. H., and Montgomery, D. C., 1995 , Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley and Sons, New York, NY.
- Nandini, C. D., and Salimath, P. V., 2001 . Carbohydrate composition of wheat bran, sorghum and bajra with good chapati / roti Indian bread making quality 73: 197–203.
- Narain, R., 2011 . Engineered carbohydrate-based materials for biomedical applications : polymers, surfaces, dendrimers, nanoparticles, and hydrogels. Hoboken: Wiley.
- Navarini, L., Gilli, R., Gombac, V., Abatangelo, A., Bosco, M., and Toffanin, R., 1999. Polysaccharides from hot water extracts of roasted *Coffea arabica* beans : isolation and characterization 40: 71–81.
- Nobrega, M.M., Bona, E. & Yamashita, F., 2013. An artificial neural network model for the prediction of mechanical and barrier properties of biodegradable films. Materials science & engineering. C. Materials for biological applications, 33 7: 4331–6.
- O'Donnell, C. P., Tiwari, B. K., Bourke, P., and Cullen, P. J., 2010 . Effect of ultrasonic processing on food enzymes of industrial importance. Trends in Food Science and Technology 21 7: 358–367.
- Orphanides, A., Goulas, V., and Gekas, V., 2014 . Introducing the concept of sono-chemical potential: A phenomenological model for ultrasound assisted extraction. Journal of Food Engineering 120: 191–196.
- Özdemir, M., and Devres, O., 2000a. Analysis of color development during roasting of hazelnuts using response surface methodology. Journal of Food Engineering 45 1: 17-24.
- Özdemir, M., and Devres, O., 2000b. Kinetics of color changes of hazelnuts during roasting. Journal of Food Engineering 44: 31–38.
- Özdemir, K. S., Yılmaz, C., Durmaz, G., and Gökmen, V., 2014. Hazelnut skin powder: A new brown colored functional ingredient. Food Research International. 65: 291-297.
- Pan, Y., Hao, Y., Chu, T., Li, C., Zhang, Z., and Zhou, Y., 2010. Ultrasonic-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from Yunzhi mushroom and its effect on osteoblast cells. Carbohydrate Polymers 80 3: 922–926.
- Patist, A., and Bates, D., 2008 . Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. Innovative Food Science and Emerging Technologies 9 2: 147–154.
- Patsioura, A., Galanakis, C. M., and Gekas, V., 2011. Ultrafiltration optimization for the recovery of β -glucan from oat mill waste. Journal of Membrane Science 373 1-2: 53–63.
- Paulsen B. S. and Barsett H., 2005. Bioactive pectic polysaccharides, Advances in Polymer Science, vol. 186, pp. 69–101.

- Picó, Y., 2013 . Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 43: 84–99.
- Plaami S.P., Kumpulainen J.T., 1993 . Soluble and insoluble dietary fiber and beta-glucan contents in domestic and imported breakfast cereals consumed in Finland. *J Food Composit Anal* 6 4: 307–15.
- Pontis H.G., 1990 . Fructans. In *methods in plant biochemistry*. Dey PM, Dixon RA, eds. London: .Academic Press,353-369
- Prakash Maran, J., Manikandan, S., Thirugnanasambandham, K., Vigna Nivetha, C., and Dinesh, R., 2013a. Box-Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. *Carbohydrate Polymers* 92 1: 604–11.
- Prakash Maran, J., Manikandan, S., Vigna Nivetha, C., and Dinesh, R., 2013b. Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from (*Nephelium lappaceum* L.) fruit peel using central composite face centered response surface design. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Prakash Maran, J., Mekala, V., and Manikandan, S., 2013c. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polysaccharide from *Cucurbita moschata*. *Carbohydrate Polymers* 92 2: 2018–26.
- Quemener, B., Marot, C., Mouillet, L., Da Riz, V., Diris, J., 2000 , Quantitative analysis of hydrocolloids in food systems by methanolysis coupled to reverse HPLC. Part 2. Pectins, alginates and xanthan. *Food Hydrocolloids* 14: 19-28.
- Rivas, S., Conde, E., Moure, A., Domínguez, H., and Parajó, J. C., 2013 . Characterization, refining and antioxidant activity of saccharides derived from hemicelluloses of wood and rice husks. *Food Chemistry* 141 1: 495–502.
- Roberfroid, M., 2004. *Inulin-Type Fructans: Functional Food Ingredients*. London: CRC Press.
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., and Fernández-Bolaños, J., 2008. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology* 99 13: 5261–9.
- Roy, R., Hinduja, S. & Teti, R., 2008. Recent advances in engineering design optimisation: Challenges and future trends. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 57 2.697–715.
- Ryan, T. P., 2007 . *Modern experimental design*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience.
- Saklar, S., Ugan, S., and Katnas, S., 2003. Microstructural changes in hazelnuts during roasting. *Food Research International* 36 1: 19–23.
- Sevag, M.G.; Lackman, D.B.; Smolens, J., 1938. The Isolation of The Components of Streptococcal Nucleoproteins in Serologically Active Form. *J.Biol. Chem* 124: 425–436.
- Seyedi, S., Koocheki, A., Mohebbi, M., and Zahedi, Y., 2014. *Lepidium perfoliatum* seed gum: a new source of carbohydrate to make a biodegradable film. *Carbohydrate Polymers* 101: 349–58.

- Singthong, J., Ningsanond, S., and Cui, S. W., 2009. Extraction and physicochemical characterisation of polysaccharide gum from Yanang *Tiliacora triandra* leaves. *Food Chemistry* 114 4: 1301–1307.
- Sivakumar, V., Anna, J. L., Vijayeeswarri, J., and Swaminathan, G., 2009 . Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather. *Ultrasonics Sonochemistry* 16 6: 782–9.
- Sroková, I., Tomanová, V., Ebringerová, A., Malovíková, A., and Heinze, T., 2004 . Water-Soluble AmphiphilicO- Carboxymethyl cellulose Derivatives– Synthesis and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* 289 1: 63–69.
- Sun, R. C., and Tomkinson, J., 2002a. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. *Carbohydrate Polymers* 50 3: 263–271.
- Sun, R. C, and Tomkinson, J., 2002b. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw. *Ultrasonics Sonochemistry* 9 2: 85–93.
- Sun, S.-L., Wen, J.-L., Ma, M.-G., and Sun, R.-C., 2013 . Successive alkali extraction and structural characterization of hemicelluloses from sweet sorghum stem. *Carbohydrate Polymers* 92 2: 2224–31.
- Sun, Y., Li, T., Yan, J., and Liu, J., 2010 . Technology optimization for polysaccharides (POP) extraction from the fruiting bodies of *Pleurotus ostreatus* by Box–Behnken statistical design. *Carbohydrate Polymers* 80 1: 242–247.
- Sun, Y., Li, Y., Li, M., Tong, H., Yang, X., and Liu, J., 2009 . Optimization of extraction technology of the *Anemone raddeana* polysaccharides (ARP) by orthogonal test design and evaluation of its anti-tumor activity. *Carbohydrate Polymers* 75 4: 575–579.
- Svanberg, U., Sandberg, A.-S., Andersson, R., 1990 . Bioavailability of iron in lactic acid fermented foods. In: Zeuthen, P., Cheftel, J.C., Eriksson, C., Gormley, T.R., Linko, P., Paulus, K, Eds. , *Processing and Quality of Foods. Food Biotechnology: Avenues to Healthy and Nutritious Products*. Elsevier Applied Science, London, 2116–2120.
- Tian, Y., Zeng, H., Xu, Z., Zheng, B., Lin, Y., Gan, C., and Lo, Y. M., 2012 . Ultrasonic-assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides recovered from white button mushroom (*Agaricus bisporus*). *Carbohydrate Polymers* 88 2: 522–529.
- Tokar, M.;Buksa, K.;Gambus, H.;Bojnanska, T.;Ivanisova, E., 2012 . Molecular properties of selected polysaccharides determined by sec chromatography and their impact on water absorption of wheat flour. *Potravinarstvo* 6 1: 42–44.
- Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., and Mason, T. J., 2001 . Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 8: 137–142.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., and Bates, D, 2008 . Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 9 2: 161–169.

- Walter, R. H., 1998 . Polysaccharide dispersions: Chemistry and technology in food. San Diego: Academic Press.
- Wang, L., and Weller, C. L., 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology* 17 6: 300–312.
- Wellner, N., Ebringerová, A., Hromádková, Z., Wilson, R. H., Kac, M., and Belton, P. S., 1999 . Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. *Food Hydrocolloids* 13 1: 35-41.
- Wen, L., Lin, L., You, L., Yang, B., Jiang, G., and Zhao, M., 2011 . Ultrasound-assited extraction and structural identification of polysaccharides from *Isodon lophanthoides* var. *gerardianus* (Bentham) H. Hara. *Carbohydrate Polymers* 85 3: 541–547.
- Wiesenborn, D. P., Wang, J., Chang, K. C., Schwarz, J. G., 1999 , Comparison of continuous and batch processes for pectin extraction from sunflower heads, *Industrial Crops and Products* 19: 171-181.
- Wu, Y., Cui, S. W., Tang, J., and Gu, X., 2007 . Optimization of extraction process of crude polysaccharides from boat-fruited *sterculia* seeds by response surface methodology. *Food Chemistry* 105 4: 1599–1605.
- Xia, Y., Kuang, H., Yang, B., Wang, Q., Liang, J., Sun, Y., and Wang, Y., 2011 . Optimum extraction of acidic polysaccharides from the stems of *Ephedra sinica* Stapf by Box–Behnken statistical design and its anti-complement activity. *Carbohydrate Polymers* 84 1: 282–291.
- Xie, J.-H., Shen, M.-Y., Xie, M.-Y., Nie, S.-P., Chen, Y., Li, C., ... Wang, Y.-X., 2012 . Ultrasonic-assisted extraction, antimicrobial and antioxidant activities of *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* 89 1: 177–184.
- Xu, Y., Zhang, L., Bailina, Y., Ge, Z., Ding, T., Ye, X., and Liu, D., 2014 . Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of Food Engineering* 126: 72–81.
- Yan, Y., Yu, C., Chen, J., Li, X., Wang, W., and Li, S., 2011 . Ultrasonic-assisted extraction optimized by response surface methodology, chemical composition and antioxidant activity of polysaccharides from *Tremella mesenterica*. *Carbohydrate Polymers* 83 1: 217–224.
- Yang, R. et al., 2005. Aqueous extraction of corncob xylan and production of xylooligosaccharides. *LWT - Food Science and Technology* 38: 677–682.
- Yang, B., Zhao, M., and Jiang, Y., 2008 . Optimization of tyrosinase inhibition activity of ultrasonic-extracted polysaccharides from longan fruit pericarp. *Food Chemistry* 110 2: 294–300.
- Yang, L., and Zhang, L.-M., 2009 . Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydrate Polymers* 76 3: 349–361.
- Yang, W., Fang, Y., Liang, J., and Hu, Q., 2011 . Optimization of ultrasonic extraction of *Flammulina velutipes* polysaccharides and evaluation of its acetylcholinesterase inhibitory activity. *Food Research International* 44 5: 1269–1275.

- Ye, C.-L., and Huang, Q., 2012 . Extraction of polysaccharides from herbal *Scutellaria barbata* D. Don *Ban-Zhi-Lian* and their antioxidant activity. *Carbohydrate Polymers* 89 4: 1131–1137.
- Ying, Z., Han, X., and Li, J., 2011 . Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *Food Chemistry* 127 3: 1273–1279.
- Yongjiang, W., Zhong, C., Jianwei, M., Minger, F., and Xueqian, W., 2009 . Optimization of ultrasonic-assisted extraction process of *Poria cocos* polysaccharides by response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 77 4: 713–717.
- Yu, P., and Chao, X., 2013 . Statistics-based optimization of the extraction process of kelp polysaccharide and its activities. *Carbohydrate Polymers* 91 1: 356–62.
- Zhang, D., Li, S., Xiong, Q., Jiang, C., and Lai, X., 2013 . Extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from *Amomum villosum*. *Carbohydrate Polymers* 95 1: 114–22.
- Zhao, B., Zhang, J., Guo, X., and Wang, J., 2013 . Microwave-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from (*Lilium davidii* var.) *unicolor* Salisb and its antioxidant activities evaluation. *Food Hydrocolloids* 31 2: 346–356.
- Zhao, Q., Kennedy, J. F., Wang, X., Yuan, X., Zhao, B., Peng, Y., and Huang, Y., 2011 . Optimization of ultrasonic circulating extraction of polysaccharides from *Asparagus officinalis* using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules* 49 2: 181–7.
- Zhong, K., and Wang, Q., 2010 . Optimization of ultrasonic extraction of polysaccharides from dried longan pulp using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 80 1: 19–25.
- Zhu, C., and Liu, X., 2013. Optimization of extraction process of crude polysaccharides from Pomegranate peel by response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 92 2: 1197–202.
- Zhu, M., Nie, P., Liang, Y., and Wang, B., 2013. Optimizing conditions of polysaccharide extraction from Shiitake mushroom using response surface methodology and its regulating lipid metabolism. *Carbohydrate Polymers* 95 2: 644–8.
- Zou, Y., Chen, X., Yang, W., and Liu, S., 2011. Response surface methodology for optimization of the ultrasonic extraction of polysaccharides from *Codonopsis pilosula* Nannf.var.*modesta* L.T.Shen. *Carbohydrate Polymers* 84 1: 503–508.

EKLER

EK Çizelge 1 Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) değerleri için istatistiksel model sonuçları	131
EK Çizelge 1.a. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) ANOVA tablosu	131
EK Çizelge 1.b. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model fonksiyonu	131
EK Çizelge 1.c. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model istatistikleri özet tablosu	131
EK Çizelge 1.d. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model kareler toplamı	132
EK Çizelge 1.e. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) lack of fit testleri	132
EK Çizelge 1.f. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model istatistikleri	132
EK Çizelge 2 Faktöriyel desene ait HPS, tortu ve %PS sonuçları	133
EK Çizelge 3 HPS, tortu ve %PS yanıtlarına ait BBD ve CCD desenlerinden elde edilen sonuçlar	134
EK Çizelge 3.a. HPS BBD modelleri	134
EK Çizelge 3.b. Tortu BBD modelleri	135
EK Çizelge 3.c. %PS BBD modelleri	136
EK Çizelge 3.d. HPS CCD modelleri	137
EK Çizelge 3.e. Tortu CCD modelleri	138
EK Çizelge 3.f. %PS CCD modelleri	139
EK Program 4 Isı aktarım modellemesi için hazırlanan MATLAB programı	140
EK Çizelge 5 Isı aktarımı MATLAB model çıktıları	143
EK Şekil 6 MATLAB model sonuçları (grafikler)	144
EK Çizelge 7 Teff, hA, Pus, Pheat ve Q için CDD ve BDD istatistikleri	150
EK Çizelge 7.a. Teff BBD modelleri	150
EK Çizelge 7.b. hA BBD modelleri	150
EK Çizelge 7.c. Pus BBD modelleri	151

EK Çizelge 7.d. Pheat BBD modelleri	151
EK Çizelge 7.d. Q BBD modelleri	152
EK Çizelge 7.e. Teff CCD modelleri	152
EK Çizelge 7.f. hA CCD modelleri	153
EK Çizelge 7.g. Pus CCD modelleri	153
EK Çizelge 7.h. Pheat CCD modelleri	154
EK Çizelge 7.i. Q CCD modelleri	154
EK Program 8 Manyetik Karıştırıcı için hazırlanan MATLAB programı	155
EK Program 9 Ultrason MATLAB programı	156
EK Çizelge 10 Ultrason model çıktıları	157
EK Çizelge 11 Ultrason yanıtları için oluşturulan BBD ve CCD model istatistikleri	158
EK Çizelge 11.a. Cn BBD modelleri	158
EK Çizelge 11.b. vo BBD modelleri	158
EK Çizelge 11.c. Cn CCD modelleri	159
EK Çizelge 11.d. vo CCD modelleri	159
EK Çizelge 12 Kütle aktarım modelleri	160
EK Çizelge 13 Kuadratik model istatistikleri	162
EK Çizelge 13.a. Kütle aktarım hızı (k) modelleri	162
EK Çizelge 13.b. Kapasite katsayısı (c) modelleri	162
EK Çizelge 13.c. Ekstrakte edilebilir madde fraksiyonu (b) modelleri	163
EK Çizelge 14 Tüm desenlere ait hesaplanan sistem katsayıları	164
EK Şekil 15 Program Kullanıcı Arayüzü	165

EK Çizelge 1 Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) değerleri için istatistiksel model sonuçları**EK Çizelge 1.a.** Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) ANOVA tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	8.27E+07	6	1.38E+07	9.65	0.0011	Önerilen
A-Süre	2.56E+07	1	2.56E+07	17.91	0.0017	
B-Sıcaklık	1.12E+07	1	1.12E+07	7.85	0.0187	
C-Genlik	2.90E+07	1	2.90E+07	20.32	0.0011	
AB	1.10E+07	1	1.10E+07	7.69	0.0197	
AC	3.04E+06	1	3.04E+06	2.12	0.1756	
BC	2.85E+06	1	2.85E+06	1.99	0.1884	
Kalıntı	1.43E+07	10	1.43E+06			
Lack of Fit	1.40E+07	6	2.34E+06	39	0.0017	Önerilen
Saf Hata	2.40E+05	4	60000			
Toplam	9.70E+07	16				
Standart sapma		1195.05	R ²		0.8527	
Oralama		18351.12	Adj R ²		0.7643	
C.V. %		6.51	Pred R ²		0.4393	
PRESS		5.44E+07	Adeq Precision		11.988	

EK Çizelge 1.b. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model fonksiyonu

$$\begin{aligned}
 \text{Mw} = & \\
 & +18351.12 \\
 & +1788.12 * A \\
 & -1183.63 * B \\
 & +1904.50 * C \\
 & +1657.25 * AB \\
 & +871.00 * AC \\
 & +843.50 * BC
 \end{aligned}$$

EK Çizelge 1.c. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model istatistikleri özet tablosu

Varyasyon kaynağı	p-değeri	Lack of Fit p-değeri	Adj R ²	Pred-R ²	
Lineer	0.0016	0.0007	0.6046	0.3747	
2FI	0.0431	0.0017	0.7643	0.4393	Önerilen
Kuadratik	0.2046	0.0018	0.8182	-0.2372	
Kübik	0.0018		0.9901		

EK Çizelge 1.d. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model kareler toplamı

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	5.73E+09	1	5.73E+09			
Lineer	6.58E+07	3	2.19E+07	9.15	0.0016	
2FI	1.69E+07	3	5.62E+06	3.94	0.0431	Önerilen
Kuadratik	6.57E+06	3	2.19E+06	1.99	0.2046	
Kübik	7.47E+06	3	2.49E+06	41.52	0.0018	
Kalıntı	2.40E+05	4	6.00E+04			
Toplam	5.82E+09	17	3.43E+08			

EK Çizelge 1.e. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) lack of fit testleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	3.09E+07	9	3.43E+06	57.24	0.0007	
2FI	1.40E+07	6	2.34E+06	39	0.0017	Önerilen
Kuadratik	7.47E+06	3	2.49E+06	41.52	0.0018	
Kübik	0	0				
Saf Hata	2.40E+05	4	60000			

EK Çizelge 1.f. Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Linear	1547.9	0.6787	0.6046	0.3747	6.06E+07	
2FI	1195.05	0.8527	0.7643	0.4393	5.44E+07	Önerilen
Quadratic	1049.71	0.9204	0.8182	-0.2372	1.20E+08	
Cubic	244.95	0.9975	0.9901		+	

EK Çizelge 2 Faktöriyel desene ait HPS, tortu ve %PS sonuçları

KOD	Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Tortu (g/10g)	Tortu Std	HPS (%)	HPS Std	%PS	%PS std
113A	10	15	30	3.133	0.262	0.720	0.045	74.93	1.62
115A	10	15	50	4.083	0.272	1.200	0.076	79.00	2.59
117A	10	15	70	5.583	0.301	1.420	0.070	83.07	1.88
133A	10	30	30	4.550	0.389	1.287	0.017	69.39	4.02
135A	10	30	50	5.400	0.566	1.507	0.033	84.53	3.28
137A	10	30	70	7.833	0.125	1.557	0.056	75.60	0.96
143A	10	45	30	5.000	0.163	1.350	0.045	73.16	2.15
145A	10	45	50	5.250	0.389	1.510	0.083	88.40	1.52
147A	10	45	70	5.867	0.262	1.677	0.059	81.30	2.33
213A	20	15	30	4.500	0.356	1.150	0.071	78.16	2.10
215A	20	15	50	5.533	0.309	1.455	0.039	67.25	1.29
217A	20	15	70	6.567	0.330	1.860	0.043	86.60	3.99
233A	20	30	30	5.507	0.456	1.445	0.049	93.53	2.11
2351A*	20	30	50	6.500	0.356	1.697	0.033	76.04	1.58
2352A*	20	30	50	6.633	0.189	1.713	0.034	73.59	1.02
237A	20	30	70	8.533	0.411	2.000	0.082	74.59	3.59
23MA	20	30	83.64	7.723	0.225	2.028	0.021	82.45	4.00
23MI	20	30	16.36	3.967	0.125	1.200	0.037	68.76	2.79
243A	20	45	30	6.600	0.566	1.723	0.056	66.60	1.43
245A	20	45	50	6.833	0.386	1.690	0.086	84.79	1.38
247A	20	45	70	6.800	0.294	1.957	0.102	81.50	2.78
2MA5	20	55.23	50	5.517	0.409	1.550	0.071	74.12	2.21
2MI5	20	4.77	50	5.200	0.283	1.242	0.062	77.09	3.07
313A	30	15	30	5.100	0.294	1.253	0.068	69.91	1.49
315A	30	15	50	6.500	0.294	1.597	0.086	69.30	2.26
317A	30	15	70	6.433	0.403	2.050	0.041	78.05	2.37
333A	30	30	30	5.733	0.170	1.443	0.041	75.25	1.91
335A	30	30	50	7.200	0.245	1.790	0.022	72.94	3.72
337A	30	30	70	7.000	0.408	1.993	0.049	78.26	0.79
343A	30	45	30	6.200	0.356	1.800	0.082	68.14	1.97
345A	30	45	50	6.500	0.408	1.800	0.065	69.50	2.16
347A	30	45	70	6.383	0.437	1.973	0.052	76.28	3.19
MA35	36.82	30	50	7.350	0.460	1.825	0.020	71.38	1.75
MI35	3.18	30	50	4.167	0.450	1.077	0.056	79.82	2.46

- Her koda karşılık gelen üretim 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır.
- *2351A ve 2352A ile ifade edilen üretimler de 3 adet üretimin ortalaması olup parametrelerin bu seviyeleri için toplamda 6 adet tekerrür uygulanmıştır.

EK Çizelge 3 HPS, tortu ve %PS yanıtlarına ait BBD ve CCD desenlerinden elde edilen sonuçlar

EK Çizelge 3.a. HPS BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	44.64	1	44.64			
Lineer	0.77	3	0.26	19.36	< 0.0001	
2FI	0.079	3	0.026	2.84	0.0919	
Kuadratik	0.083	3	0.028	20.11	0.0008	Önerilen
Kübik	6.13E-03	3	2.04E-03	2.32	0.2166	
Kalıntı	3.52E-03	4	8.80E-04			
Toplam	45.58	17	2.68			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	0.17	9	0.019	21.27	0.0049	
2FI	0.089	6	0.015	16.92	0.0082	
Kuadratik	6.13E-03	3	2.04E-03	2.32	0.2166	Önerilen
Kübik	0	0				
Saf Hata	3.52E-03	4	8.80E-04			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.12	0.8171	0.7749	0.6486	0.33	
2FI	0.096	0.9013	0.842	0.6232	0.35	
Kuadratik	0.037	0.9897	0.9765	0.8898	0.1	Önerilen
Kübik	0.03	0.9963	0.985		+	

EK Çizelge 3.b. Tortu BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	646.26	1	646.26			
Lineer	9.36	3	3.12	5.62	0.0107	Önerilen
2FI	2.23	3	0.74	1.49	0.2760	
Kuadratik	2.28	3	0.76	1.96	0.2081	
Kübik	2.2	3	0.73	5.77	0.0618	
Kalıntı	0.51	4	0.13			
Toplam	662.82	17	38.99			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	6.7	9	0.74	5.86	0.0520	Önerilen
2FI	4.47	6	0.75	5.87	0.0542	
Kuadratik	2.2	3	0.73	5.77	0.0618	
Kübik	0	0				
Saf Hata	0.51	4	0.13			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.74	0.5648	0.4644	0.1686	13.77	Önerilen
2FI	0.71	0.6993	0.5189	-0.2141	20.11	
Kuadratik	0.62	0.8367	0.6268	-1.1696	35.94	
Kübik	0.36	0.9693	0.8773		+	

EK Çizelge 3.c. %PS BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	97179.26	1	97179.26			Önerilen
Lineer	189.15	3	63.05	2.12	0.1464	Önerilen
2FI	34.15	3	11.38	0.32	0.8083	
Kuadratik	55.74	3	18.58	0.44	0.7319	
Kübik	283.36	3	94.45	30.07	0.0033	
Kalıntı	12.56	4	3.14			
Toplam	97754.22	17	5750.25			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	373.25	9	41.47	13.2	0.0122	Önerilen
2FI	339.09	6	56.52	17.99	0.0073	
Kuadratik	283.36	3	94.45	30.07	0.0033	
Kübik	0	0				
Saf Hata	12.56	4	3.14			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	5.45	0.329	0.1741	-0.3481	775.12	Önerilen
2FI	5.93	0.3884	0.0214	-1.9075	1671.71	
Kuadratik	6.5	0.4853	-0.1764	-6.9194	4553.34	
Kübik	1.77	0.9781	0.9126		+	

EK Çizelge 3.d. HPS CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	49.28	1	49.28			
Lineer	1.83	3	0.61	24.61	< 0.0001	
2FI	0.15	3	0.049	2.53	0.1027	
Kuadratik	0.2	3	0.068	14.7	0.0005	Önerilen
Kübik	0.029	4	7.25E-03	2.5	0.1515	
Kalıntı	0.017	6	2.90E-03			
Toplam	51.51	20	2.58			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	0.39	11	0.035	24.8	0.0012	
2FI	0.24	8	0.03	21.3	0.0019	
Kuadratik	0.039	5	7.84E-03	5.48	0.0426	Önerilen
Kübik	0.01	1	0.01	7.15	0.0441	
Saf Hata	7.15E-03	5	1.43E-03			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.16	0.8219	0.7885	0.7093	0.65	
2FI	0.14	0.8876	0.8357	0.7537	0.55	
Kuadratik	0.068	0.9792	0.9605	0.8565	0.32	Önerilen
Kübik	0.054	0.9922	0.9753	-0.0158	2.27	

EK Çizelge 3.e. Tortu CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	684.72	1	684.72			
Lineer	17.28	3	5.76	10.88	0.0004	
2FI	1.49	3	0.5	0.93	0.4559	
Kuadratik	4.72	3	1.57	6.99	0.0081	Önerilen
Kübik	1.68	4	0.42	4.41	0.0531	
Kalıntı	0.57	6	0.095			
Toplam	710.47	20	35.52			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	7.96	11	0.72	7.04	0.0215	
2FI	6.47	8	0.81	7.87	0.018	
Kuadratik	1.74	5	0.35	3.39	0.1031	Önerilen
Kübik	0.059	1	0.059	0.58	0.4815	
Saf Hata	0.51	5	0.1			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.73	0.6711	0.6094	0.4937	13.04	
2FI	0.73	0.729	0.6039	0.1516	21.85	
Kuadratik	0.47	0.9125	0.8337	0.4564	14	Önerilen
Kübik	0.31	0.9778	0.9296	0.4637	13.81	

EK Çizelge 3.f. %PS CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	1.12E+05	1	1.12E+05			
Lineer	338.12	3	112.71	49.85	< 0.0001	Önerilen
2FI	0	3	0	0	1	
Kuadratik	14.25	3	4.75	2.17	0.1554	
Kübik	4.69	4	1.17	0.41	0.7978	
Kalıntı Toplam	1.13E+05	20	5627.72			

Lack of Fit Testi

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Lineer	20.1	11	1.83	0.57	0.7984	Önerilen
2FI	20.1	8	2.51	0.78	0.6408	
Kuadratik	5.85	5	1.17	0.36	0.8544	
Kübik	1.16	1	1.16	0.36	0.574	
Saf Hata	16.08	5	3.22			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	1.5	0.9033	0.8852	0.8654	50.4	Önerilen
2FI	1.67	0.9033	0.8587	0.7682	86.77	
Kuadratik	1.48	0.9414	0.8887	0.8196	67.52	
Kübik	1.7	0.9539	0.8541	0.2538	279.32	

EK Program 4 Isı aktarım modellemesi için hazırlanan MATLAB programı

```

function model1(TIME,TEMP,data)
%Tm=Hazne içindeki sıcaklık
%Tc=Ceket sıcaklığı ya da hazne duvar dış yüzey sıcaklığı-Two
%Tw=Haznenin iç duvar sıcaklığı-Twi

t=data(:,1);
Tm=data(:,2);
Tc=data(:,3);
W=data(:,4);
T=TEMP;
T1=Tm(1);
V=100;%ml hacim
Vc=30; %ml ceketteki ortalama su debisi

To=mean(Tm);
%suyun özellikleri tablolardan körele edilen değerlerdir
cp=-0.0002*To.^3. + 0.0371*To.^2 - 2.0712*To + 4211.6; %j/kgK
g=-0.0034*To.^2-0.1035*To+1001.7; %kg/m3
A1=V/10^6*cp*g;

To2=mean(Tc);
cp=-0.0002*To2.^3. + 0.0371*To2.^2 - 2.0712*To2 + 4211.6; %j/kgK
g=-0.0034*To2.^2-0.1035*To2+1001.7; %kg/m3
Ac=Vc/10^6*cp*g;

k=1.14; % http://www.camglassblowing.co.uk/gproperties.htm
Alm=7.3E-3; %m2
Dx=3E-3 ; %m-reaktör yarıçapı
R2=Dx/(k*Alm);
D=6E-2; %m
A2=35; %J/kgK. su banyosundaki cam malzeme için kütle 46.6 gram. cp=750 J/kgK

%Tm=Tw+R3*Q+(T1-Tw-R3*Q)*exp(t*60/(R3*A1)) - Denklem hata oluşmaması için
%sadeleştirilmemiştir. Tw değeri doğrudan denklem içerisine alınmıştır
modelFun = @(p,x)(T+R2*p(1)+(T1-T-R2*p(1))*exp(-t*60/(R2*A2)))+p(2)*p(1)+(T1-
(T+R2*p(1)+(T1-T-R2*p(1))*exp(-t*60/(R2*A2)))-p(2)*p(1)).*exp(-t.*60/(p(2)*A1));
startingVals=[50.0.5];
[coefEsts.r .cov.sigma]=nlinfit(t,Tm, modelFun.startingVals);
minmax = nlparci(coefEsts.r.'covar'.sigma);
Pheat=coefEsts(1)
R3=coefEsts(2);
hA=1/R3
R1=R2+R3;

Q=Pheat;
Tw= T+R2*Q+( T1-T-R2*Q).*exp(-t.*60/(R2*A2));
Tm2=Tw+R3.*Q+(T1-Tw-R3.*Q).*exp(-t*60/(R3*A1)); %Curve fitting denklemdir

```

```

%Ortalama sıcaklık-efektif sıcaklık hesaplama adımları.
tmax=TIME;
t2=tmax*60; %Zamana göre integrasyon yapıp zamana bölünmüştür
B1=T+R2*Q;C1=T1-T-R2*Q;D1=-1/(R2*A2);
Twort=B1+C1/(D1*t2)*(exp(D1*t2)-1);

B=Twort+R3*Q;C=-R3*Q;D=-1/(R3*A1);

Tmort=1/t2*(B*t2+C/D*(exp(D*t2)-1))
%Tp=max(Tm);

%Psource değeri için türetilen deneysel döngü
if T<=15
Pus=Q/.45
elseif 15<T andand T<45
Pus=Q/.40
else
Pus=Q/.30
end
DeltaTc=Pus/Ac;

save ('model1result.mat')

Tc=data(:,3);
subplot(1,3,1)
plot(t,Tm,'or'.t,Tm2,'r--'.t,Tmort,'b--'.t,Tw,'g--'.t,Tc,'ob'.t,TEMP,'b--')
xlabel('Time(min)');
ylabel('Temperature(C)');
subplot(1,3,3)
plot(t,W,'or'.t,Qus,'og--'.t,Q,'ob--'.t,Qsource,'--r')
xlabel('Time(min)');
ylabel('Power(W)');

Qisiyadonenyuzdesi=Q/Pus*100;
Qceketegecenyuzdesi=100-Qisiyadonenyuzdesi;

%Euler yöntemi kullanılarak uygulanan numerik çözüm

load ('model1result.mat')
n=2;
xinitial=0;
yinitial=[Tm(1) Tm(1)];
step=1;
xfinal=max(t);

x=60*xinitial:step:60*xfinal;
y(1:n,1)=yinitial;
for i=1:(60*xfinal-60*xinitial)/step;
turev=fx(x(i),y(1:n,i));
y(1:n,i+1)=y(1:n,i)+step*turev';
end
%display([x' y']);
figure(1)
subplot(1,3,2)
plot(x/60,y)

```

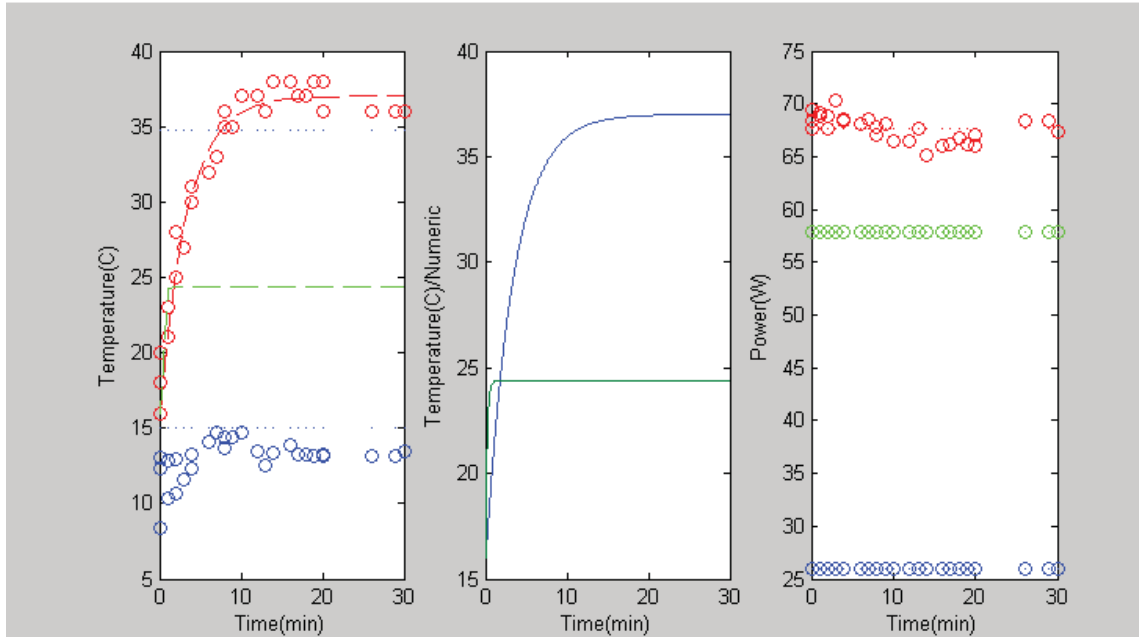
```
xlabel('Time(min)');  
ylabel('Temperature(C)/Numeric');  
end
```

```
function f=fx(xg.yg)  
    f(1) = (Q-(yg(1)-yg(2))*hA)/A1;  
    f(2) = (Q-(yg(2)-TEMP)/R2)/A2;  
end
```

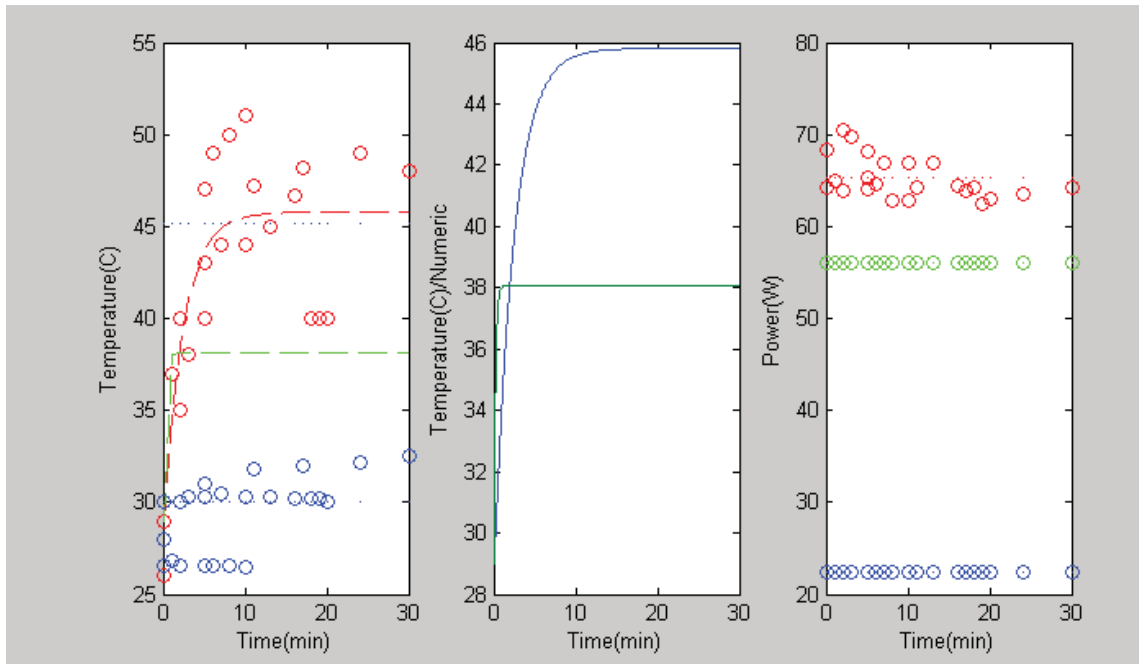
EK Çizelge 5 Isı aktarımı MATLAB model çıktıları

Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Q (J)	T _{eff} (°C)	hA (W/K)	P _{source} (W)	P _{us} (W)	P _{heat} (W)
20	30	16.36	72680	46.520	2.350	60.567	57.425	22.970
10	15	30	40593.3	32.780	2.060	67.656	57.810	26.018
20	15	30	81186.7	34.790	2.060	67.656	57.810	26.018
30	15	30	121780	35.520	2.060	67.656	57.810	26.018
10	30	30	39213.4	43.830	2.900	65.356	56.100	22.440
30	30	30	117640	45.140	2.900	65.356	56.100	22.440
10	45	30	37893.3	57.470	2.610	63.156	65.267	19.580
20	45	30	75786.7	58.480	2.610	63.156	65.267	19.580
30	45	30	113680	58.830	2.610	63.156	65.267	19.580
20	4.77	50	113920	34.920	2.190	94.933	90.422	40.690
10	15	50	53480	37.900	1.894	89.133	72.642	32.689
30	15	50	160440	41.860	1.894	89.133	72.642	32.689
3.18	30	50	16118.3	45.390	1.710	84.422	74.400	29.760
20	30	50	101307	54.530	1.710	84.422	74.400	29.760
36.82	30	50	186495	56.166	1.710	84.422	74.400	29.760
10	45	50	49700	59.240	2.090	82.833	79.733	23.920
30	45	50	149100	61.377	2.090	82.833	79.733	23.920
20	55.23	50	92266.7	69.202	2.450	70.889	65.867	19.760
10	15	70	74666.7	45.630	2.570	124.444	106.667	48.000
20	15	70	149333	48.200	2.570	124.444	106.667	48.000
30	15	70	224000	49.090	2.570	124.444	106.667	48.000
10	30	70	69820.2	55.750	2.223	116.367	96.225	38.490
30	30	70	209461	59.306	2.223	116.367	96.225	38.490
10	45	70	66493.3	65.370	2.190	110.822	101.000	30.300
20	45	70	132986	67.460	2.190	110.822	101.050	30.315
30	45	70	199480	68.215	2.190	110.822	101.000	30.300
20	30	83.64	162987	67.290	2.240	135.822	127.075	50.830

EK Şekil 6 MATLAB model sonuçları (grafikler)

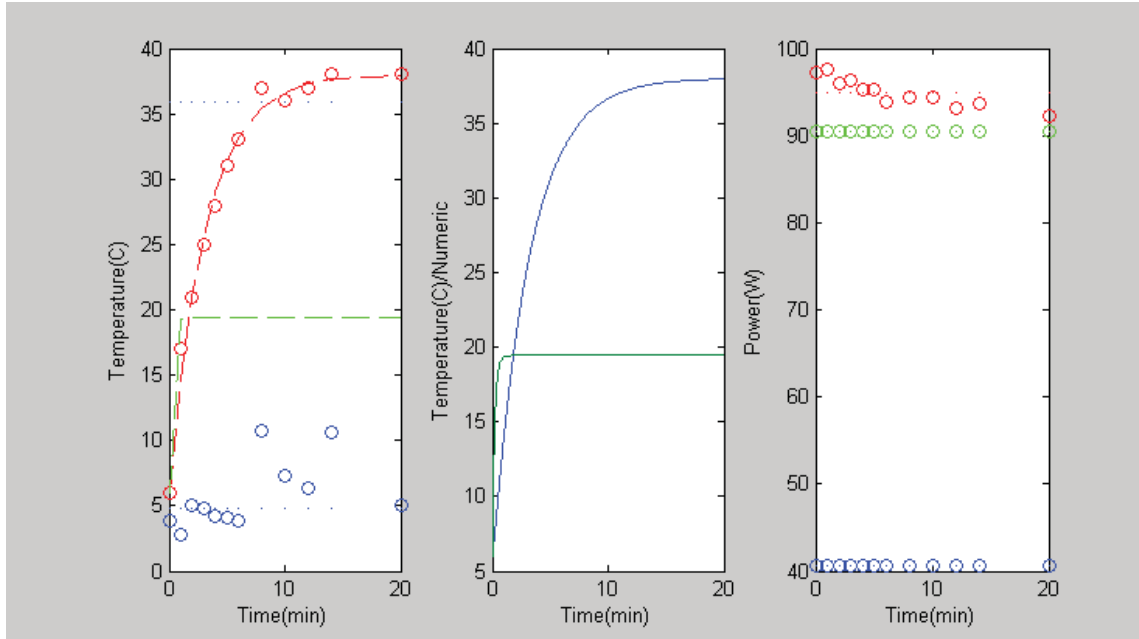


a) 15°C %30 genlikte üretim

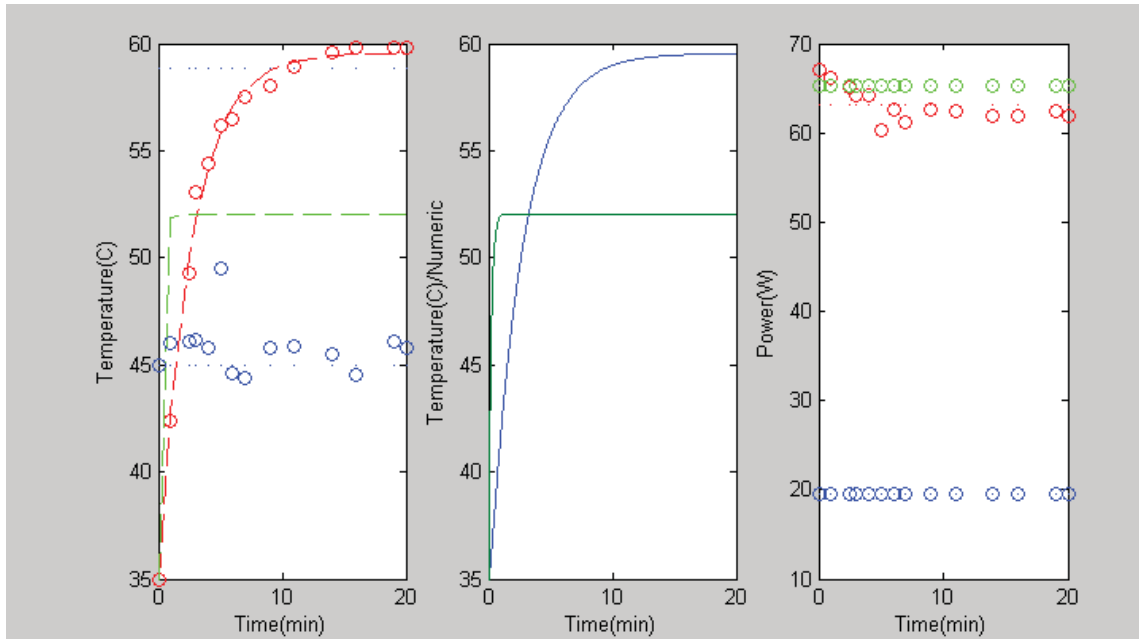


b) 30°C % 30 genlikte üretim

EK Şekil 6 (devam)

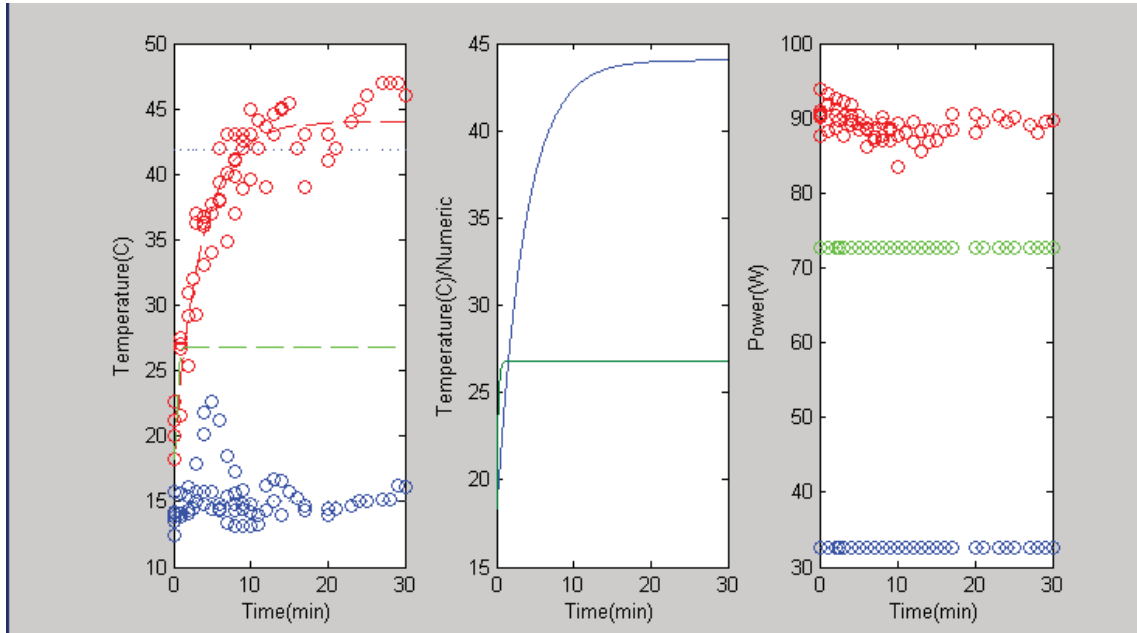


c) 4.77 °C %50 genlikte üretim

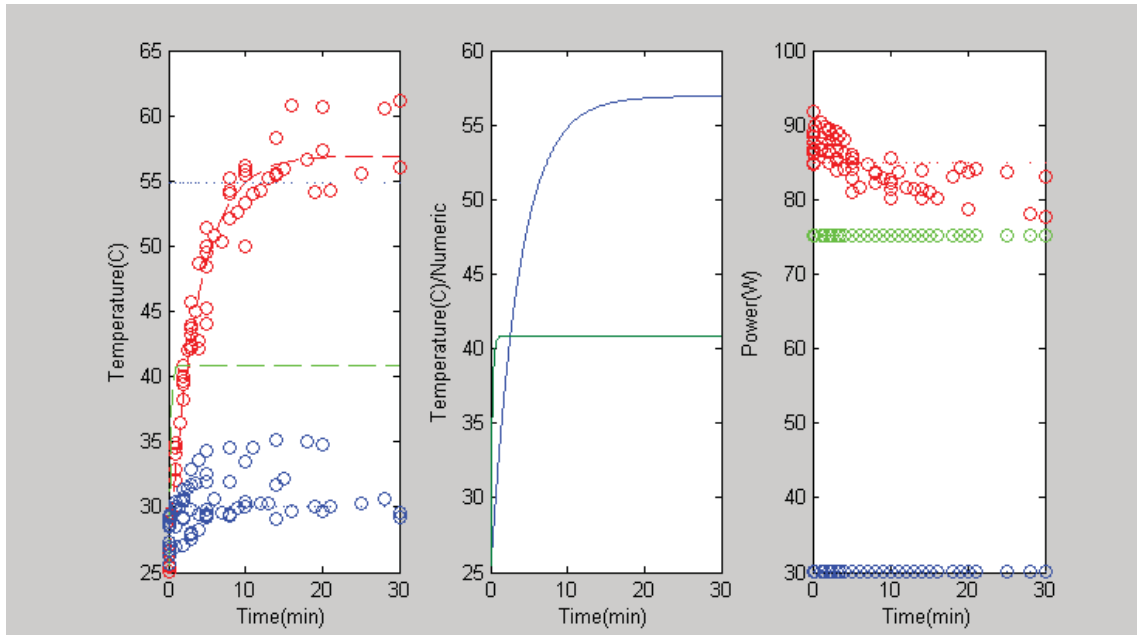


d) 45 °C %30 genlikte üretim

EK Şekil 6 (devam)

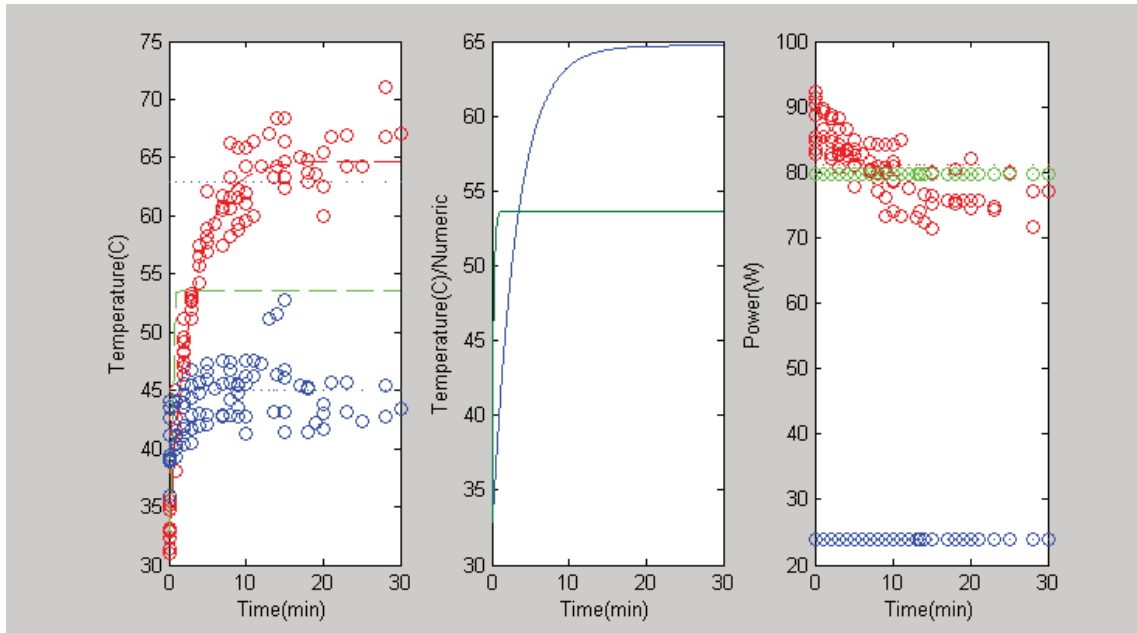


e) 15 °C % 50 genlikte üretim

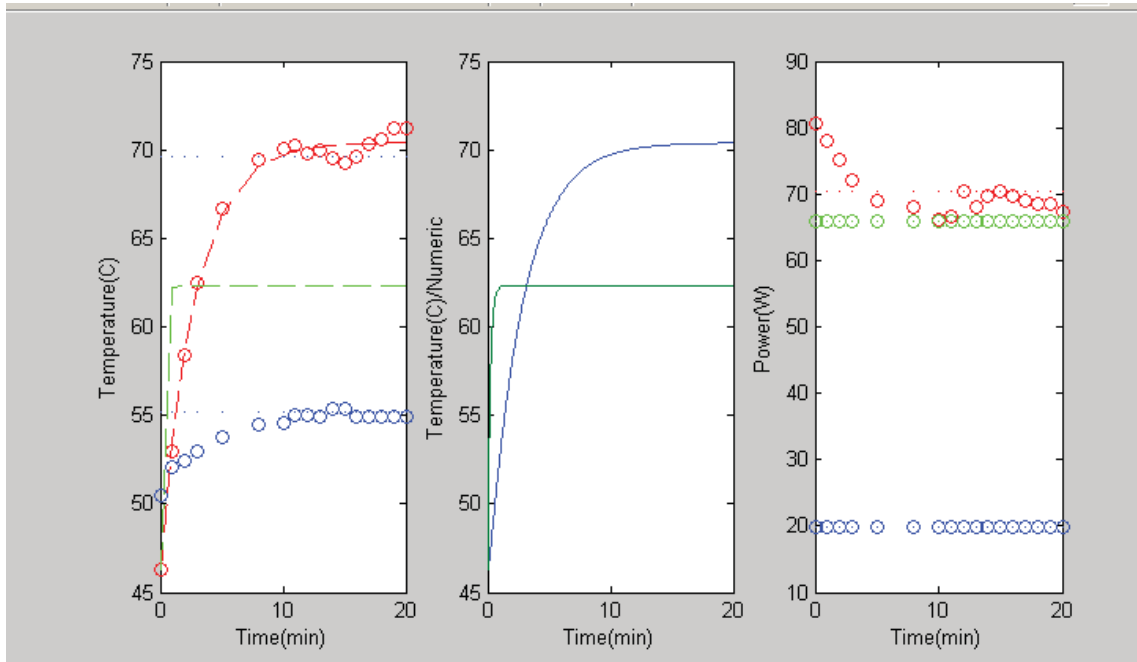


f) 30 °C % 50 genlikte üretim

EK Şekil 6 (devam)

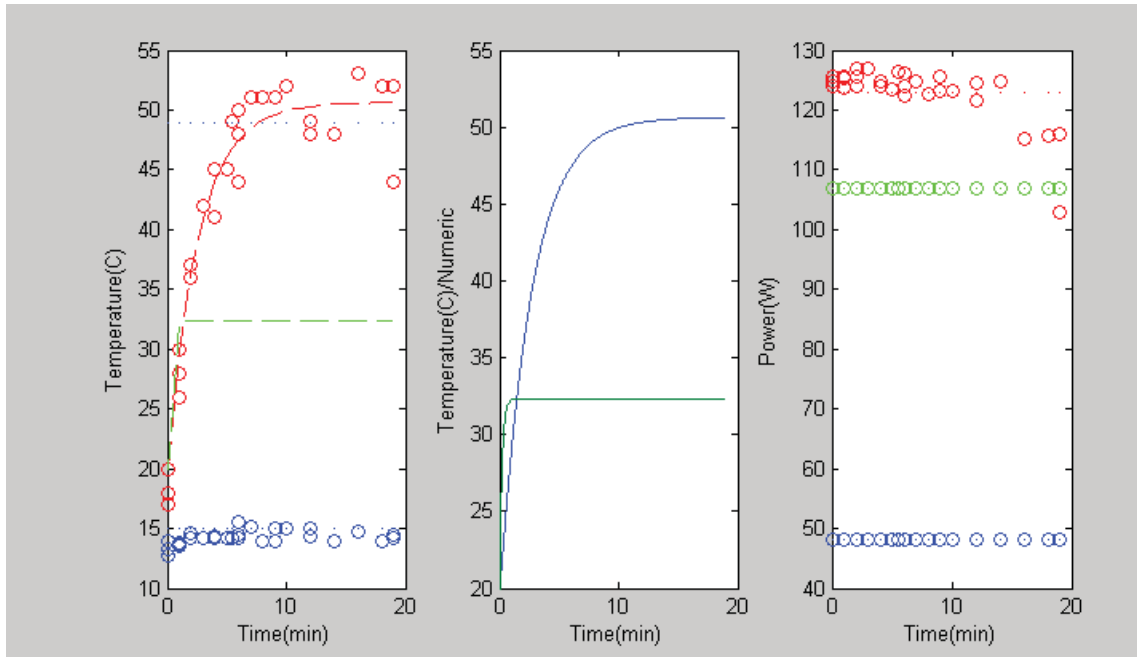


g) 45 °C % 50 genlikte üretim

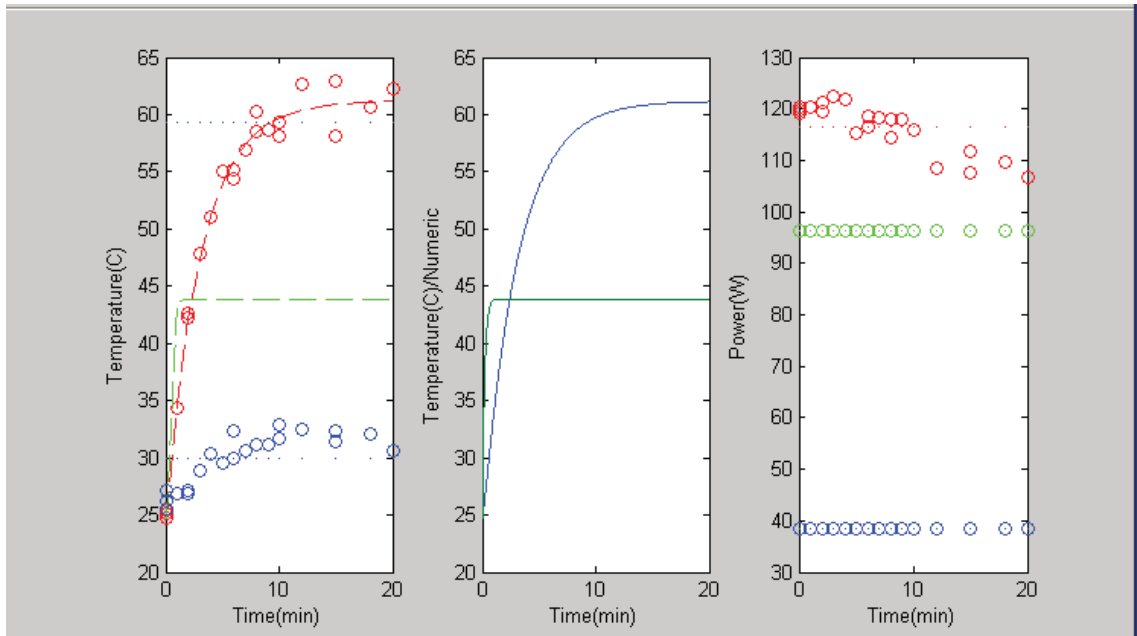


h) 52.3 °C % 50 genlikte üretim

EK Şekil 6 (devam)

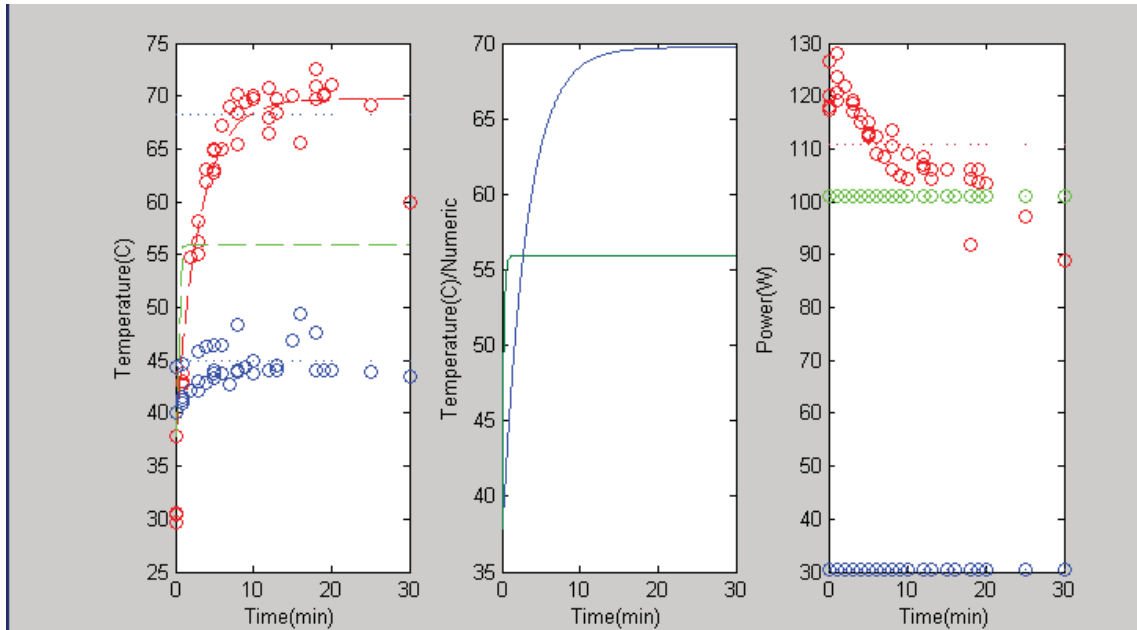


i) 15°C % 70 genlikte üretim

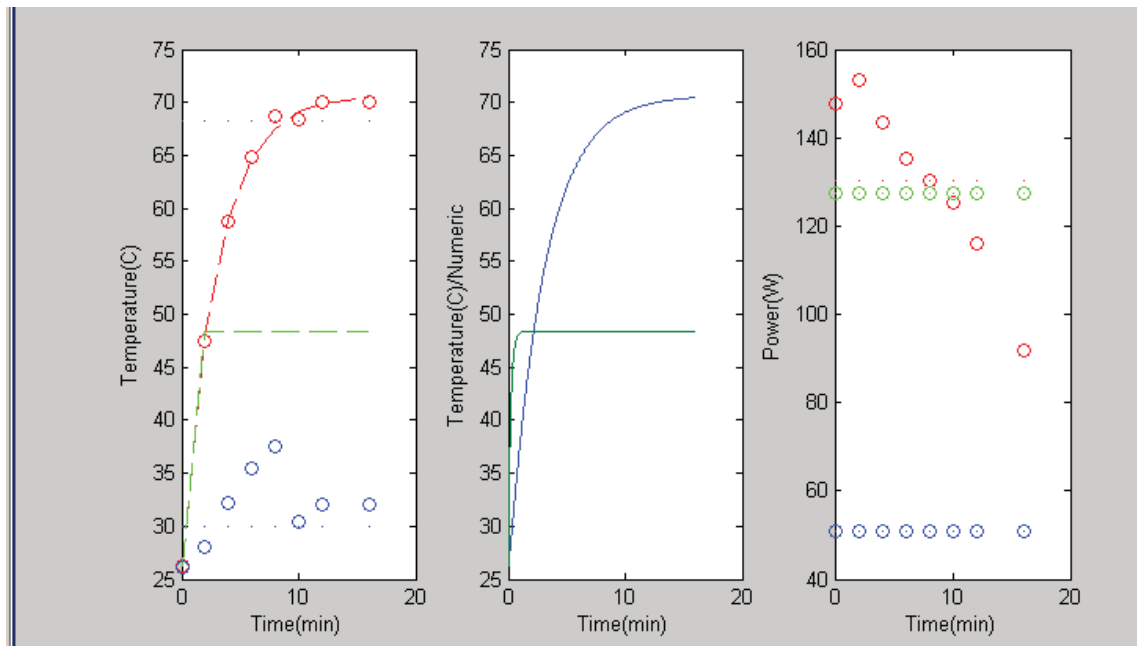


j) 30°C % 70 genlikte üretim

EK Şekil 6 (devam)



k) 45°C % 70 genlikte üretim



l) 30°C % 83.64 genlikte üretim

EK Çizelge 7 Teff, hA, Pus, Pheat ve Q için CDD ve BDD istatistikleri**EK Çizelge 7.a.** Teff BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	46174.46	1	46174.460			
Lineer	1186.715	3	395.572	85.839	<0.0001	
2FI	6.998	3	2.333	0.441	0.729	
Kuadratik	50.465	3	16.822	48.169	<0.0001	Önerilen
Kübik	2.445	3	0.815			
Kalıntı	0.000	4	0.000			
Toplam	47421.090	17	2789.476			
Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	2.146694	0.951944	0.940854	0.921934	97.31926	
2FI	2.30021	0.957558	0.932092	0.875588	155.0943	
Kuadratik	0.59095	0.998039	0.995518	0.968625	39.11285	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 7.b. hA BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	77.06	1	77.06			Önerilen
Lineer	0.24	3	0.08	0.43	0.7329	
2FI	0.22	3	0.072	0.33	0.8032	
Kuadratik	1.91	3	0.64	16.7	0.0014	Önerilen
Kübik	0.27	3	0.089			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	79.69	17	4.69			
Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.43	0.0909	-0.1189	-0.5813	4.16	
2FI	0.47	0.173	-0.3232	-1.9115	7.66	
Kuadratik	0.2	0.8986	0.7683	-0.6218	4.27	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 7.c. Pus BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	101188.3	1	101188.3			
Lineer	3459.271	3	1153.09	65.48693	<0.0001	
2FI	46.94534	3	15.64845	0.860003	0.493026	
Kuadratik	161.6611	3	53.88702	18.58459	0.001031	Önerilen
Kübik	20.29687	3	6.765624			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	104876.5	17	6169.204			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	4.196182	0.937936	0.923613	0.879977	442.666	
2FI	4.265653	0.950664	0.921063	0.787651	783.1807	
Kuadratik	1.702807	0.994497	0.987421	0.911948	324.75	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 7.d. Pheat BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	15167.75	1	15167.75			
Lineer	742.1103	3	247.3701	60.35201	<0.0001	
2FI	31.62375	3	10.54125	4.866578	0.024414	
Kuadratik	16.19263	3	5.397544	6.909976	0.016862	Önerilen
Kübik	5.467864	3	1.822621			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	15963.14	17	939.0083			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	2.024546	0.933009	0.91755	0.859844	111.4791	
2FI	1.471751	0.972768	0.956428	0.860391	111.044	
Kuadratik	0.883812	0.993126	0.984287	0.89001	87.48583	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 7.d. Q BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	1.89E+11	1	1.89E+11			
Lineer	3.04E+10	3	1.01E+10	106.2051	<0.0001	
2FI	9.81E+08	3	3.27E+08	12.68659	0.00096	
Kuadratik	2.34E+08	3	78024274	23.05916	0.000528	Önerilen
Kübik	23685596	3	7895199			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	2.21E+11	17	1.3E+10			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	9761.705	0.960798	0.951751	0.920713	2.51E+09	
2FI	5076.991	0.991843	0.986949	0.969618	9.6E+08	
Kuadratik	1839.472	0.99925	0.998287	0.988007	3.79E+08	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 7.e. Teff CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	56134.75	1	56134.75			
Lineer	2041.725	3	680.5749	110.753	<0.0001	Önerilen
2FI	11.53628	3	3.845428	0.576038	0.640865	
Kuadratik	63.81624	3	21.27208	9.261946	0.003102	Önerilen
Kübik	15.2237	4	3.805925	2.949002	0.114537	
Kalıntı	7.743483	6	1.290581			
Toplam	58274.79	20	2913.74			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	2.478907	0.954057	0.945443	0.92054	170.0485	Önerilen
2FI	2.583727	0.959448	0.940731	0.870572	276.9807	
Kuadratik	1.515493	0.989268	0.979609	0.918597	174.2053	Önerilen
Kübik	1.136037	0.996382	0.988542	0.202385	1706.931	

EK Çizelge 7.f. hA CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	87.23665	1	87.23665			
Lineer	0.044239	3	0.014746	0.099806	0.958958	
2FI	0.43245	3	0.14415	0.970171	0.436399	
Kuadratik	1.755767	3	0.585256	33.29121	<0.0001	Önerilen
Kübik	0.014111	4	0.003528	0.130908	0.965356	
Kalıntı	0.161688	6	0.026948			
Toplam	89.6449	20	4.482245			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.384384	0.01837	-0.16569	-0.55398	3.742372	
2FI	0.385463	0.19794	-0.17224	-1.68515	6.466528	
Kuadratik	0.132589	0.927002	0.861303	0.448808	1.327411	Önerilen
Kübik	0.164158	0.932861	0.787393	-13.7998	35.64163	

EK Çizelge 7.g. Pus CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	127596.4	1	127596.4			
Lineer	6106.82	3	2035.607	36.15008	<0.0001	Önerilen
2FI	86.11094	3	28.70365	0.457935	0.716301	
Kuadratik	613.9284	3	204.6428	10.18535	0.002199	Önerilen
Kübik	199.5651	4	49.89127	221.1344	<0.0001	
Kalıntı	1.353691	6	0.225615			
Toplam	134604.2	20	6730.209			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	7.503991	0.871435	0.847329	0.783021	1520.538	Önerilen
2FI	7.917105	0.883722	0.830056	0.680176	2241.258	
Kuadratik	4.482397	0.971329	0.945525	0.782201	1526.285	Önerilen
Kübik	0.47499	0.999807	0.999388	0.957419	298.4003	

EK Çizelge 7.h. Pheat CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	19227.81	1	19227.81			
Lineer	1432.999	3	477.6663	52.09788	<0.0001	
2FI	63.41632	3	21.13877	3.29969	0.05453	
Kuadratik	76.18494	3	25.39498	35.78348	<0.0001	Önerilen
Kübik	0.155324	4	0.038831	0.033564	0.997209	
Kalıntı	6.941521	6	1.15692			
Toplam	20807.51	20	1040.375			

Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	3.027975	0.907135	0.889723	0.833359	263.2418	
2FI	2.531065	0.94728	0.922948	0.908346	144.7849	
Kuadratik	0.842428	0.995507	0.991464	0.966091	53.56564	Önerilen
Kübik	1.075602	0.995606	0.986085	0.031364	1530.151	

EK Çizelge 7.i. Q CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	2.26E+11	1	2.26E+11			
Lineer	5.11E+10	3	1.7E+10	93.43455	<0.0001	
2FI	2.08E+09	3	6.94E+08	10.85247	0.00076	
Kuadratik	6.22E+08	3	2.07E+08	9.893028	0.002446	Önerilen
Kübik	1.75E+08	4	43631116	7.4604	0.016409	
Kalıntı	35090169	6	5848361			
Toplam	2.79E+11	20	1.4E+10			

Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	13497.07	0.946001	0.935877	0.901375	5.32E+09	
2FI	7998.71	0.984591	0.97748	0.952782	2.55E+09	
Kuadratik	4578.369	0.996117	0.992622	0.970095	1.61E+09	Önerilen
Kübik	2418.339	0.99935	0.997941	0.856699	7.74E+09	

EK Program 8 Manyetik Karıştırıcı için hazırlanan MATLAB programı

```

function mixer(N,Tm)

%N. rpm cinsinden hız
%Tm. reaktör sıcaklığı
Da=2E-3; %manyetik balık uzunluğu (m)
L=3.8E-2; %sıvı yüksekliği
V=pi*D*L;

To=mean(Tm);
%suyun özellikleri tablolardan korele değerlerdir
cp=-0.0002*To.^3. + 0.0371*To.^2 - 2.0712*To + 4211.6; %j/kgK
g=-0.0034*To.^2-0.1035*To+1001.7; %kg/m3
visk=(-0.455*log(To)+2.3485)/1000
visks=(-0.455*log(Tm1)+2.3485)/1000;
g=-0.0034*To.^2-0.1035*To+1001.7;
Pr=-0.0003*To + 0.7363;
k=-0.00001*To.^2 + 0.0022*To + 0.5593;
cp=-0.0002*To.^3. + 0.0371*To.^2 - 2.0712*To + 4211.6;

A1=V/10^6*cp*g;

%paddle agitator with no baffles (p.327; Geankoplis, 2003)
a=.36;
b=2/3;
m=0.21;
Re=Da^2*N/60*g/visk
Nu=(a*Re.^b*Pr.^(1/3)).*(visk./visks).^m;
h=sum(Nu.*k/D)

```

EK Program 9 Ultrason MATLAB programı

```

function model2(data)

TIME=data (:,1);
TEMP=data (:,2);
AMP=data (:,3);
Pus=data (:,4);
Teff=data (:,5);

%ultrason özellikleri
Alan=pi()*14E-3^2/4; %ULTRASON TİP ALANI
V=125E-6*AMP/100*Alan; %ULTRASON HACMİ
Patm=101325; %ORTAM BASINCI
f=24000; %Hz cinsinden frekans
w=2*pi*f; %açısal frekans
Imax=105; %W/cm2

Tort=Teff
%suyun özellikleri
cp=-0.0002*Tort.^3. + 0.0371*Tort.^2 - 2.0712*Tort + 4211.6; %j/kgK
gerilim=(-0.188*Tort + 77.107)/1000; %N/m
visk=(-0.455*log(Tort)+2.3485)/1000; %Pa.s
c=1.402385 *10^3 + 5.038813* Tort - 5.799136 * 10^-2* Tort.^2 +3.287156 * ...
    10^-4 *Tort.^3-1.398845*10^-6*Tort.^4+2.78786*10^-9*Tort.^5; %m/s havadaki ses hızı
g=-0.0034*Tort.^2-0.1035*Tort+1001.7;
Pv=(4.386*Tort.^0.2683)*1000; %Pa cinsinden suyun kısmi buhar basıncı

%ultrason hesaplamaları
Q=Pus;
I=Q/Alan*10^-4; %w/cm2
Esistteorik=(Pus/0.1).*TIME*60*10^-3 %J/cm3
PA=((I*10^4).*(g.*c)^2).^(1/2); %Pa maksimum basınç salınım gösterge
vo=PA./(g.*c); %m/s maksimum hız
Cn=2*((Patm-Pv)./(g.*vo.^2))% kavitasyon sayısı

save ('model2result.mat')

```

EK Çizelge 10 Ultrason model çıktıları

Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Cn	v _o (m/s)	E _{sistteorik} (J/cm ³)
20	30	16.36	367.19266	0.70006	689.10000
10	15	30	363.70900	0.70592	346.86000
20	15	30	367.97895	0.70135	686.16000
30	15	30	364.05407	0.70496	1040.58000
10	30	30	375.79567	0.69238	336.60000
30	30	30	375.83794	0.69215	1009.80000
10	45	30	322.73827	0.74560	391.60020
20	45	30	322.66204	0.74562	783.20040
30	45	30	322.63390	0.74563	1174.80060
20	4.77	50	232.70762	0.88191	1085.06640
10	15	50	289.91516	0.78942	435.85320
30	15	50	290.14643	0.78831	1307.55960
3.18	30	50	283.39864	0.79704	141.95520
20	30	50	283.27653	0.79608	892.80000
36.82	30	50	283.19583	0.79605	1643.64480
10	45	50	264.06815	0.82415	478.39980
30	45	50	263.90687	0.82428	1435.19940
20	55.23	50	318.48404	0.75012	790.40040
10	15	70	197.67280	0.95430	640.00200
20	15	70	197.68601	0.95382	1280.00400
30	15	70	197.68318	0.95369	1920.00600
10	30	70	218.98071	0.90532	577.35000
30	30	70	218.80655	0.90538	1732.05000
10	45	70	208.04507	0.92819	606.00000
20	45	70	207.76074	0.92877	1212.60000
30	45	70	207.79339	0.92868	1818.00000
20	30	83.64	165.22357	1.04149	1524.90000

EK Çizelge 11 Ultrason yanıtları için oluşturulan BBD ve CCD model istatistikleri**EK Çizelge 11.a.** Cn BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	1.36E+06	1	1.36E+06			
Lineer	45809.49	3	15269.83	90.4	< 0.0001	
2FI	767.11	3	255.7	1.79	0.2126	
Kuadratik	1290.59	3	430.2	21.81	0.0006	Önerilen
Kübik	138.09	3	46.03			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	1.41E+06	17	82877.15			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	13	0.9543	0.9437	0.9043	4595.78	
2FI	11.95	0.9702	0.9524	0.8471	7337.91	
Kuadratik	4.44	0.9971	0.9934	0.954	2209.44	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 11.b. v₀ BBD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	11.09	1	11.09			
Lineer	0.094	3	0.031	81.67	< 0.0001	
2FI	1.20E-03	3	4.01E-04	1.06	0.4085	
Kuadratik	3.44E-03	3	1.15E-03	23.4	0.0005	Önerilen
Kübik	3.42E-04	3	1.14E-04			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	11.19	17	0.66			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.02	0.9496	0.938	0.9012	9.77E-03	
2FI	0.019	0.9618	0.9388	0.8311	0.017	
Kuadratik	6.99E-03	0.9965	0.9921	0.9446	5.48E-03	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 11.c. Cn CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	1.53E+06	1	1.53E+06			
Lineer	60019.97	3	20006.66	53.31	< 0.0001	Önerilen
2FI	1322.96	3	440.99	1.22	0.3403	
Kuadratik	669.13	3	223.04	0.56	0.6559	
Kübik	4005.88	4	1001.47	844.61	< 0.0001	
Kalıntı	7.11	6	1.19			
Toplam	1.60E+06	20	79869.43			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	19.37	0.909	0.892	0.835	10893.06	Önerilen
2FI	18.98	0.9291	0.8964	0.7108	19094.58	
Kuadratik	20.03	0.9392	0.8845	0.5383	30485.8	
Kübik	1.09	0.9999	0.9997	0.9762	1568.23	

EK Çizelge 11.d. v₀ CCD modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	13.46	1	13.46			
Lineer	0.15	3	0.051	42.05	< 0.0001	Önerilen
2FI	2.16E-03	3	7.20E-04	0.54	0.6635	
Kuadratik	0.011	3	3.70E-03	5.92	0.0138	Önerilen
Kübik	6.21E-03	4	1.55E-03	216.81	< 0.0001	
Kalıntı	4.30E-05	6	7.16E-06			
Toplam	13.64	20	0.68			

Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.035	0.8874	0.8663	0.8084	0.033	Önerilen
2FI	0.037	0.8999	0.8537	0.6959	0.053	
Kuadratik	0.025	0.9639	0.9315	0.726	0.048	Önerilen
Kübik	2.68E-03	0.9998	0.9992	0.9454	9.48E-03	

EK Çizelge 12 Kütle aktarım modelleri

General model: Film teorisi

$$f(x) = c - c \cdot (1 - b) \cdot \exp(-k \cdot x)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$b = 0.4046 \quad (0.294. \ 0.5153)$$

$$c = 1.825 \quad (1.747. \ 1.903)$$

$$k = 0.1188 \quad (0.07133. \ 0.1662)$$

Goodness of fit:

$$\text{SSE: } 0.0007531$$

$$\text{R-square: } 0.998$$

$$\text{Adjusted R-square: } 0.996$$

$$\text{RMSE: } 0.0194$$

General model: Deneysel

$$f(x) = c_1 \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot x)) + c_2 \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot x))$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$c_2 = 0.7742 \quad (0.4543. \ 1.094)$$

$$c_1 = 1.094 \quad (0.6885. \ 1.499)$$

$$k_2 = 0.07747 \quad (0.01902. \ 0.1359)$$

$$k_1 = 0.5571 \quad (0.2737. \ 0.8405)$$

Goodness of fit:

$$\text{SSE: } 9.658e-06$$

$$\text{R-square: } 1$$

$$\text{Adjusted R-square: } 0.9999$$

$$\text{RMSE: } 0.003108$$

General model: Fenomonolojik

$$f(x) = c \cdot (1 - b \cdot \exp(-k_1 \cdot x) - (1 - b) \cdot \exp(-k_2 \cdot x))$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$b = 0.5856 \quad (0.3961. \ 0.7751)$$

$$c = 1.868 \quad (1.762. \ 1.975)$$

$$k_1 = 0.5571 \quad (0.2737. \ 0.8405)$$

$$k_2 = 0.07747 \quad (0.01902. \ 0.1359)$$

$$\text{SSE: } 0.0007531$$

$$\text{R-square: } 0.998$$

$$\text{Adjusted R-square: } 0.992$$

$$\text{RMSE: } 0.003108$$

General model: Peleg hiperbolik

$$f(x) = c_0 + x / (K_1 + K_2 \cdot x)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$K_1 = 2.974 \quad (2.772. \ 3.176)$$

$$K_2 = 0.6435 \quad (0.6329. \ 0.6541)$$

$$c_0 = 0.4437 \quad (0.4121. \ 0.4753)$$

Goodness of fit:

$$\text{SSE: } 1.68e-06$$

$$\text{R-square: } 1$$

$$\text{Adjusted R-square: } 1$$

$$\text{RMSE: } 0.0009165$$

EK Çizelge 12 (devam)

General model:Parabolik difüzyon

$$f(x) = a+b*x^{.5}+c*x$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 0.334 \text{ } (-0.0004447. 0.6683)$$

$$b = 0.495 \text{ } (0.3053. 0.6847)$$

$$c = -0.04142 \text{ } (-0.06528. -0.01756)$$

Goodness of fit:

SSE: 0.001061

R-square: 0.9972

Adjusted R-square: 0.9944

RMSE: 0.02304

General model Power1:Power

$$f(x) = a*x^b$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 0.9009 \text{ } (0.6813. 1.121)$$

$$b = 0.2032 \text{ } (0.1236. 0.2829)$$

Goodness of fit:

SSE: 0.01356

R-square: 0.9641

Adjusted R-square: 0.9522

RMSE: 0.06724

General model:Elovich

$$f(x) = a+b*\log(x)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 0.7527 \text{ } (0.558. 0.9475)$$

$$b = 0.3076 \text{ } (0.2389. 0.3762)$$

Goodness of fit:

SSE: 0.005506

R-square: 0.9854

Adjusted R-square: 0.9806

RMSE: 0.04284

General model: Kararsız hal difüzyon

$$f(x) = c*(1-b)*\exp(-k*x)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$b = 0.04537 \text{ } (-4.071e+07. 4.071e+07)$$

$$c = 1.286 \text{ } (-5.482e+07. 5.482e+07)$$

$$k = -0.01213 \text{ } (-0.03724. 0.01299)$$

Goodness of fit:

SSE: 0.08326

R-square: 0.7798

Adjusted R-square: 0.5596

RMSE: 0.204

EK Çizelge 13 Kuadratik model istatistikleri**EK Çizelge 13.a.** Kütle aktarım hızı (k) modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	0.200	1.000	0.200			
Lineer	0.007	3.000	0.002	126.181	< 0.0001	
2FI	0.000	3.000	0.000	1.801	0.211	
Kuadratik	0.000	3.000	0.000	104.172	< 0.0001	Önerilen
Kübik	0.000	3.000	0.000			
Kalıntı	0.000	4.000	0.000			
Toplam	0.207	17.000	0.012			

Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.004	0.967	0.959	0.937	< 0.0001	
2FI	0.004	0.978	0.966	0.917	0.001	
Kuadratik	0.001	1.000	0.999	0.992	< 0.0001	Önerilen
Kübik	0.000	1.000	1.000		+	

EK Çizelge 13.b. Kapasite katsayısı (c) modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	53.12	1	53.12			
Lineer	0.94	3	0.31	53.08	< 0.0001	
2FI	0.07	3	0.023	34.71	< 0.0001	
Kuadratik	< 0.0001	3	2.23E-03	45582.33	< 0.0001	Önerilen
Kübik	< 0.0001	3	1.14E-07			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	54.13	17	3.18			

Model İstatistikleri						
Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.077	0.9245	0.9071	0.842	0.16	
2FI	0.026	0.9934	0.9894	0.966	0.034	
Kuadratik	< 0.0001	1	1	1	< 0.0001	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 13.c. Ekstrakte edilebilir madde fraksiyonu (b) modelleri

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Ortalama	3.19	1	3.19			
Lineer	0.073	3	0.024	23.97	< 0.0001	
2FI	0.011	3	3.69E-03	16.99	0.0003	
Kuadratik	1.68E-03	3	5.60E-04	7.98	0.0116	Önerilen
Kübik	4.91E-04	3	1.64E-04			
Kalıntı	0	4	0			
Toplam	3.28	17	0.19			

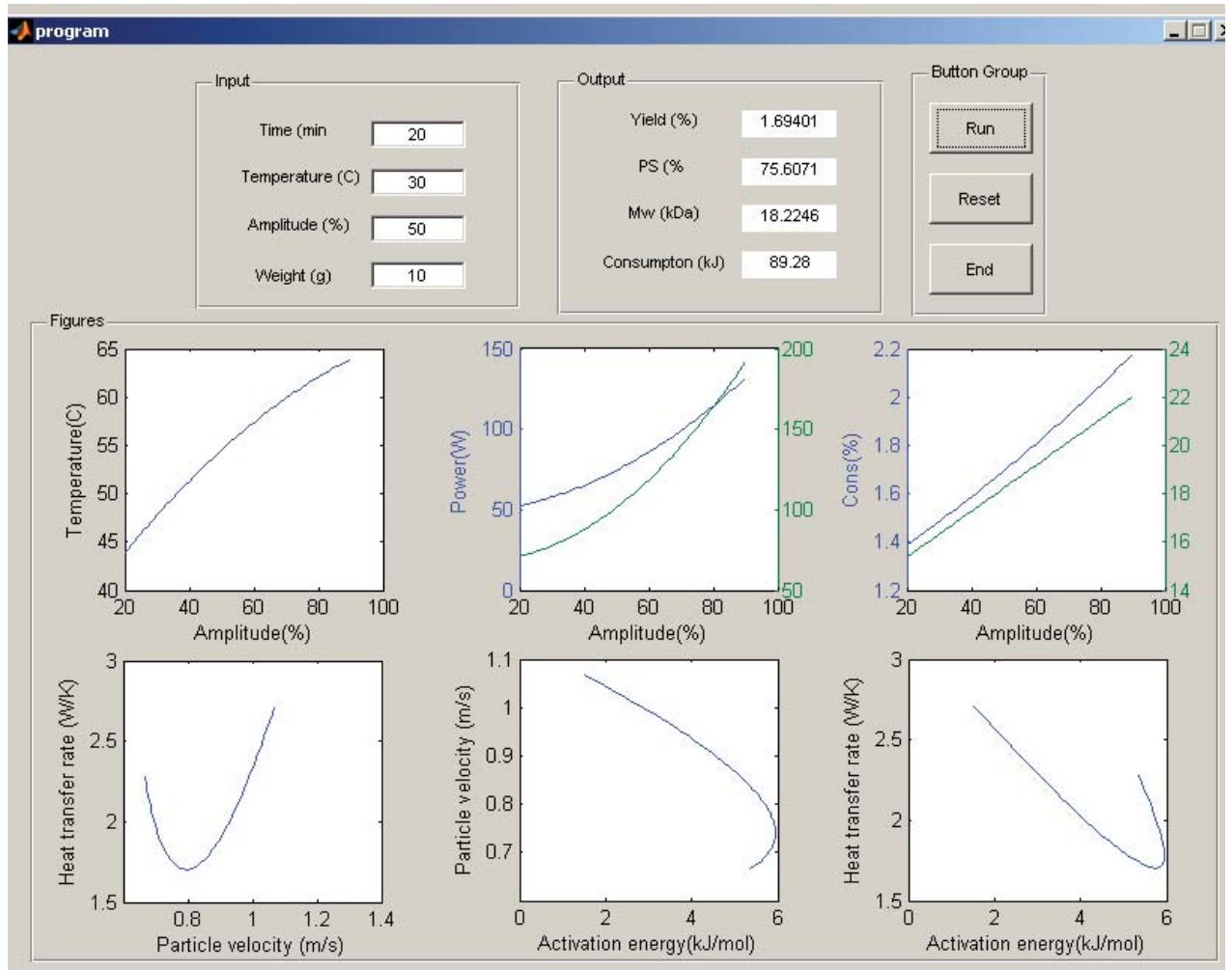
Model İstatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Sapma	R ²	Adj R ²	Pred-R ²	PRESS	
Lineer	0.032	0.8469	0.8115	0.6819	0.027	
2FI	0.015	0.9749	0.9598	0.8812	0.01	
Kuadratik	< 0.0001	0.9943	0.987	0.9091	< 0.0001	Önerilen
Kübik	0	1	1		+	

EK Çizelge 14 Tüm desenlere ait hesaplanan sistem katsayıları

Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	vo (m/s)	h. (W/K)	k (dk-1)	c (g/g)	b
10	15	30	0.6851	1.9786	0.124	1.202	0.308
10	15	50	0.7958	1.9564	0.096	1.630	0.332
10	15	70	0.9350	2.4429	0.079	2.115	0.361
10	30	30	0.6913	2.0049	0.138	1.472	0.472
10	30	50	0.7847	1.7502	0.105	1.768	0.444
10	30	70	0.9066	2.0041	0.084	2.121	0.420
10	45	30	0.7416	2.5574	0.154	1.682	0.597
10	45	50	0.8176	2.0703	0.117	1.846	0.516
10	45	70	0.9222	2.0917	0.091	2.067	0.440
20	15	30	0.6961	1.9311	0.124	1.202	0.304
20	15	50	0.8069	1.9090	0.096	1.630	0.328
20	15	70	0.9462	2.3954	0.079	2.115	0.357
20	30	30	0.7026	1.9574	0.138	1.472	0.469
20	30	50	0.7961	1.7027	0.105	1.768	0.440
20	30	70	0.9181	1.9567	0.084	2.121	0.417
20	30	83.64	1.0177	2.4216	0.076	2.393	0.404
20	30	16.36	0.6553	2.4228	0.167	1.302	0.491
20	45	30	0.7532	2.5100	0.154	1.682	0.594
20	45	50	0.8293	2.0228	0.117	1.846	0.513
20	45	70	0.9340	2.0442	0.091	2.067	0.437
20	55.23	50	0.8773	2.5429	0.125	1.865	0.540
20	4.77	50	0.8395	2.3515	0.090	1.502	0.229
30	15	30	0.6840	1.9786	0.124	1.202	0.307
30	15	50	0.7949	1.9565	0.096	1.630	0.332
30	15	70	0.9343	2.4429	0.079	2.115	0.361
30	30	30	0.6909	2.0049	0.138	1.472	0.472
30	30	50	0.7844	1.7502	0.105	1.768	0.444
30	30	70	0.9065	2.0042	0.084	2.121	0.420
30	45	30	0.7418	2.5575	0.154	1.682	0.597
30	45	50	0.8179	2.0703	0.117	1.846	0.516
30	45	70	0.9227	2.0917	0.091	2.067	0.440
36.82	30	50	0.7631	1.8371	0.105	1.768	0.449
3.18	30	50	0.7636	1.8370	0.105	1.768	0.450

EK Şekil 15 Program Kullanıcı Arayüzü



ÖZGEÇMİŞ

Tuncay YILMAZ, 1986'da Bolu'da doğmuştur. Karşıyaka Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2008'de Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamlamıştır. Eğitimi sırasında Leonardo Da Vinci projesi kapsamında Frosta/Almanya'da staj görmüş ve HACCP eğitimi almıştır. 2008-2011 yılları arasında Göztürk Ltd.Şti.'de Proje Mühendisi, Pınar Süt A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi olarak görev yapmıştır. 2011 yılında Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır.

Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gıda Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'ını tamamlamış ve yine Ege Üniversitesi'nde Doktora Programı'na başlamış olup doktora eğitiminin tez aşamasını Celal Bayar Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda sürdürmüştür. Doktora çalışması kapsamında Slovakya Bilimler Akademisi Kimya Araştırma Merkezi bünyesinde çalışmalar yapmıştır.

Halen Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.