

**ÇAY BİTKİSİNDEN EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE
KAFEİN ELDESİNİN OPTİMİZASYONU**

**OPTIMIZATION OF CAFFEINE PRODUCTION FROM
TEA PLANT BY EXTRACTION METHOD**

NURCAN TABAK

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

NURCAN TABAK'ın hazırladığı “Çay Bitkisinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Kafein Eldesinin Optimizasyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Başkan


.....

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Danışman


.....

Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye


.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Gücüme güç, umuduma umut katan hayatımı ışık tutarak aydınlatan canım aileme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/01/2017


NURCAN TABAK

ÖZET

ÇAY BİTKİSİNDEN EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE KAFEİN ELDESİNİN OPTİMİZASYONU

Nurcan TABAK

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Ocak 2017, 170 sayfa

Bu tez çalışmasında ekonomik değer taşımayan ve çay fabrikalarında atık olarak çıkan çay lifindeki, demlenmiş çay posası atığındaki ve işlenmiş paket çay(siyah çay)daki kafeinin kesikli karıştırmalı ve soksalet ekstraksiyonları ile hız ve verimlilik açısından karşılaştırılmıştır.

Çalışmaların ilk kısmında her üç çayla kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunda S/K oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının, çözücü türünün ve paket çay da ayrıca tanecik boyut aralığının; soksalet ekstraksiyonunda ise S/K oranının ve çözücü türünün kafein eldesinin hız ve verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Tüm çaylar için kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunun ikinci dereceden, soksalet ekstraksiyonunun ise birinci dereceden kinetik modellemesi yapılarak kinetik sabitler bulunmuştur. Kesikli sistem ekstraksiyon çalışmalarında her bir çay için en yüksek kafein özütleme hız ve verim değerleri S/K 50:1 oranında, 60°C sıcaklıkta, 140 rpm karıştırma hızında ve suyun çözücü olarak kullanıldığı koşullarda elde edilmiştir. Bu koşullarda çay lifinden, demlenmiş çay posası atığından ve paket çaydan en yüksek kafein özütleme verimleri sırasıyla %2,66 (26,57 mg kafein/g kuru çay lifi), %2,35 (23,54 mg kafein/ g kuru demlenmiş çay posası atığı) ve %4,65 (46,47 mg kafein/g kuru paket çay) olarak saptanmıştır. Soksalet ekstraksiyonu çalışmalarında ise her bir çay için en yüksek kafein ekstraksiyon hız ve verim değerleri kaynama sıcaklığındaki suyun çözücü olarak kullanıldığı ve S/K oranının 50:1 olduğu koşullarda bulunmuştur. Bu

koşullarda çay lifinden, demlenmiş çay posası atığından ve paket çaydan en yüksek kafein özütlenme verimleri sırasıyla %2,69 (26,91 mg kafein/g kuru çay lifi), %2,4 (24,04 mg kafein/g kuru demlenmiş çay posası atığı) ve % 4,7 (47,02 mg kafein/g kuru paket çay) olarak saptanmıştır.

Kesikli karıştırmalı sistemde, bağımsız değişkenler olarak seçilen karıştırma hızı, sıcaklık, sıvı/katı oranı ve zamanın birim kuru çay kütlesi başına elde edilen kafein miktarına ortak etkileri Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak incelenmiştir. Her bir çay örneği için dengede birim çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarını verecek ikinci dereceden quadratik polinom eşitlikler bulunarak sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri elde edilmiştir. Önerilen modele ait sonuçlar ANOVA testi yapılarak istatistiksel açıdan da değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çay lifi, Demlenmiş çay posası atığı, Paket çay (siyah çay), Kafein, Kesikli karıştırmalı ekstraksiyon, Sokslet ekstraksiyonu, Birinci derece kinetik, İkinci derece kinetik, Yanıt Yüzey Metodu (RSM),

SUMMARY

OPTIMIZATION OF CAFFEINE PRODUCTION FROM TEA PLANT BY EXTRACTION METHOD

Nurcan TABAK

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

January 2017, 170 pages

In this thesis study, the rates and yields of caffeine extraction from tea fiber, exposed as a waste in tea factories with no economic value, brewed tea pulp waste and packed tea (black tea) was compared in a batch stirred system and soxhlet extractor.

In the first part of studies the effects of solid/liquid ratio, temperature, stirring rate, type of solvent; additionally the effect of particle size range for packet tea on the rate and yield of caffeine production were examined in the batch stirred extractor with three types of tea. For soxhlet extraction only the effects of solid/liquid ratio and type of solvent on the caffeine extraction rate and yield were investigated. For all the teas, kinetic constants were determined by using second-order kinetic model in batch stirred system extraction and by using first-order kinetic model in soxhlet extraction. The highest caffeine extraction rates and yields for each type of tea were found at 50:1 liquid/solid ratio, at 60°C, at 140 rpm with water solvent in the batch stirred extraction. In these working conditions the highest caffeine extraction yields were found as 2,66% (26,57 mg caffeine/g dry tea fiber) for tea fiber, 2,35% (23,54 mg caffeine/g dry brewed tea pulp waste) for brewed tea pulp waste and 4,65% (46,47 mg caffeine/g dry packet tea) for packet tea, respectively. In soxhlet extraction studies the maximum caffeine extraction rates and yields for each type of tea were found at 50:1 liquid/solid ratio, with water solvent at its boiling temperature. In these working conditions the highest caffeine extraction yields were found as 2,69 (26,91 mg

caffeine/g dry tea fiber) for tea fiber, 2,4 % (24,04 mg caffeine/g dry brewed tea pulp waste) for brewed tea pulp waste and 4,7% (47,02 mg caffeine/g dry packet tea) for packet tea, respectively.

In batch stirred extraction the combined effects of stirring rate, temperature, liquid/solid ratio and extraction time on the amount of caffeine extracted from per unit dry weight of tea were analyzed by using Response Surface Methodology. Second-order quadratic polynomial equations giving the amount of caffeine extracted from per unit dry weight of tea for each tea type were found and three dimensional response curves were obtained. The results of proposed models were evaluated statistically by ANOVA test.

Key Words: Tea fiber, Brewed tea pulp waste, Packet tea (black tea), Caffeine, Batch stirred extraction, Soxhlet extraction, First-order kinetics, Second-order kinetics, Response Surface Methodology (RSM)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince akademik bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yardımcı olan, her konuda desteğini her zaman hissettiğim manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımıdaki yönlendirmeleri ve pozitif yaklaşımından dolayı her zaman minnettar olacağım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Bilgi ve tecrübeleriyle yoğun tempolarına rağmen bana güler yüzle yol gösteren, her koşulda pozitif yaklaşımlarıyla motive eden, her konuda desteklerini hissettiğim değerli Arş. Gör. S. Pınar KODAL'a ve Arş. Gör. Hande YÜCEL'e,

Laboratuarda beraber çalışmaktan ve ortak bir alanı paylaşmaktan büyük zevk aldığım, iyi niyet ve güler yüzünü esirgemeyen, mutluluğumu ve üzüntümü paylaşan ve yüksek lisansın bana kazandırdığı armağan sevgili arkadaşım Gizem AKBULUT ALTUNAL'a,

Deneylerim sonucunda elde ettiğim numunelerimin analizini yapan ve analizlerin sonucunu değerlendirmemde öneri ve fikirleriyle tez çalışmamın önemli kısımlarına ışık tutan, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Belgin ASLAN'a,

Her türlü olanağından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne,

Hayatıma renk katan, kötü zamanlarda bile birlikte gülebilmeyi başarabildiğimiz, samimiyeti ve iyi niyetiyle herkesin sahip olmak isteyeceği harika bir dost olan, hep var olmasını istediğim, bizi kardeş yapanın aradaki kan bağı değil içerdeki kalptir sözünün en güzel kanıtı sevgili arkadaşım, kız kardeşim Elvan TAŞCI'ya,

Her zaman yanımda olan ve manevi desteğini her zaman hissettiğim, yakışıklı, koca yürekli adam, dayım Beşir AKSU'ya,

Hayatımın her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hep daha ileriye ulaşmam için uğraşan ve destek olan, yaşadığım her sıkıntıyı da mutluluklarımı paylaştıkları gibi koşulsuz paylaşan, anlayışları ve fedakârlıkları ile ne kadar şanslı olduğumu bana her gün tekrar hatırlatan, varlıklarının bana verdiği güvenle kendimi daha güçlü hissettiğim annem Fatma TABAK'a, babam Levent TABAK'a ve canım ablam Nur TABAK'a,

en içten teşekkürlerimi sunarım,

NurcanTABAK

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
Simgeler	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Çay	3
2.1.1. Çay Tipleri.....	4
2.1.1.1. Yeşil Çay	4
2.1.1.2. Oolong Çay.....	4
2.1.1.3. Beyaz Çay.....	5
2.1.1.4. Siyah Çay.....	5
2.1.2. Çayın Bileşenlerinin Kimyası.....	6
2.1.2. Çay Teknolojisi	8
2.1.3.1. Soldurma İşlemi.....	8
2.1.3.2. Kıvrırma İşlemi.....	9
2.1.3.3. Fermantasyon Aşaması.....	10
2.1.3.4. Kurutma İşlemi	10
2.2. Kafein.....	11
2.2.1. Kafeinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	13
2.2.2. Kafeinin Kullanım Alanları	16
2.2.3. Kafeinin İnsan Sağlığına Etkileri	17
2.2.4. Kafeinin Üretimi.....	18
2.2.4.1. Sentetik Yöntemlerle Kafein Üretimi.....	18
2.2.4.2. Bitkisel Kaynaklardan Kafein Üretimi	20
2.2.4.2.1. Kahveden Kafein Üretimi.....	20
2.2.4.2.2. Çay Atıklarından Kafein Üretimi	21
2.2. Ekstraksiyon	24

2.3.1. Kesikli Sistem Ekstraksiyonu	27
2.3.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu	27
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI.....	29
3.1. Ekstraksiyonla Kafein Eldesinin Matematiksel Tanımlanması	29
3.1.1. Çaydan Ekstrakte Edilebilen Kafein Kapasitesi (q)	29
3.1.2. Başlangıç Ekstraksiyon Hızı.....	29
3.1.3. Ekstraksiyon Verimi	29
3.1.4. Ekstraksiyon Kinetiğinin Tanımlanması	30
3.1.4.1. Birinci Derece Kinetik Model	30
3.1.4.2. İkinci Derece Kinetik Model	30
3.2. Kafeinin Eldesinin Optimizasyonu: Yanıt Yüzey Metodu	31
4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ	35
4.1. Kesikli Sistem Ekstraksiyon Çalışmaları	35
4.1.1. Materyal.....	35
4.1.2. Deney Sistemi.....	35
4.1.3. Analiz Yöntemleri	37
4.1.3.1. Kafein Derişimi Tayini.....	37
4.1.3.2. FTIR ve TGA ve DSC Analizleri	37
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	38
5.1. Çay Lifi Çalışmaları	38
5.1.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	38
5.1.1.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	38
5.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi.....	43
5.1.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi.....	46
5.1.1.4. Çözücünün Etkisi.....	50
5.1.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	54
5.1.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	54
5.1.2.2. Çözücünün Etkisi.....	58
5.2. Demlenmiş Çay Posası Atığı (DÇPA) Çalışmaları.....	62
5.2.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	62
5.2.1.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	62
5.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi.....	68
5.2.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi.....	73
5.2.1.4. Çözücünün Etkisi.....	78

5.2.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	83
5.2.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	83
5.2.2.2. Çözücünün Etkisi.....	88
5.3. Paket Çay Çalışmaları	92
5.3.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	92
5.3.1.1. Tanecik Boyut Aralığının Etkisi.....	92
5.3.1.2. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	96
5.3.1.3. Sıcaklığın Etkisi.....	100
5.3.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi.....	104
5.3.1.5. Çözücünün Etkisi.....	108
5.3.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları	112
5.3.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi	112
5.3.2.2. Çözücünün Etkisi.....	116
5.4. Optimizasyon Çalışmaları: Yanıt Yüzey Metodu (RSM).....	120
5.4.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları.....	120
5.4.2. Demlenmiş Çay Posası Atığından Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları	128
5.4.3. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları.....	135
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	142
REFERANSLAR.....	153
EKLER	159
ÖZGEÇMİŞ.....	169

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Çay Yaprağının İçerdiği Bileşenler [14]	7
Çizelge 2.2. Farklı Çay Tiplerinin Fenolik Madde İçerikleri[14]	8
Çizelge 2.3. Ticari Bazı Yiyecek ve İçeceklerdeki Kafein Miktarları [36].....	13
Çizelge 2.4. Kafeinin Fiziksel Özellikleri	14
Çizelge 2.5. Kafeinin Farklı Sıcaklıklarda Sudaki Çözünürlüğü	15
Çizelge 2.6. Kafeinin Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü [43].....	16
Çizelge 2.7. Ekstraksiyonda Yaygın Olarak Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri [72,73].	26
Çizelge 4.1. Kesikli Ekstraksiyon Sürecinde Çalışılan Parametreler	36
Çizelge 4.2. Sokslet Ekstraksiyonunda Çalışılan Parametreler	37
Çizelge 5.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	41
Çizelge 5.2. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	42
Çizelge 5.3. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	45
Çizelge 5.4. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	46
Çizelge 5.5. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) Ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	48
Çizelge 5.6. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	50
Çizelge 5.7. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerle Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	52
Çizelge 5.8. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	53
Çizelge 5.9. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen	

Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	56
Çizelge 5.10. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	58
Çizelge 5.11. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	60
Çizelge 5.12. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	61
Çizelge 5.13. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	64
Çizelge 5.14. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimi.....	66
Çizelge 5.15. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması.....	67
Çizelge 5.16. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	70
Çizelge 5.17. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	71
Çizelge 5.18. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması.....	72
Çizelge 5.19. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	75
Çizelge 5.20. Kesikli Sistemde DÇPA'ndan Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	76
Çizelge 5.21. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması.....	77

Çizelge 5.22. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	77
Çizelge 5.23. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su Ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	81
Çizelge 5.24. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması.....	82
Çizelge 5.25. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{Den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	86
Çizelge 5.26. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	87
Çizelge 5.27. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	90
Çizelge 5.28. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	91
Çizelge 5.29. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	94
Çizelge 5.30. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	96
Çizelge 5.31. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	98
Çizelge 5.32. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri.....	100
Çizelge 5.33. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	102

Çizelge 5.34. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	104
Çizelge 5.35. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	106
Çizelge 5.36. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	107
Çizelge 5.37. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su Ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen, Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	110
Çizelge 5.38. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su Ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	111
Çizelge 5.39. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	114
Çizelge 5.40. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	115
Çizelge 5.41. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen, Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri.....	118
Çizelge 5.42. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri	119
Çizelge 5.43. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi İçin Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları	121
Çizelge 5.44. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzey Metodu İçin Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri	122
Çizelge 5.45. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan BULUNAN Teorik q Değerleri ile Karşılaştırılması.....	124
Çizelge 5.46. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi İçin Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları	128

Çizelge 5.47. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzey Metodu İçin Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri	129
Çizelge 5.48. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan Bulunan Teorik q_{teo} Değerleri ile Karşılaştırılması.....	131
Çizelge 5.49. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi İçin Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları	135
Çizelge 5.50. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzey Metodu İçin Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri	136
Çizelge 5.51. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan Bulunan Teorik q_{teo} Değerleri ile Karşılaştırılması.....	138
Çizelge 6.1. Kesikli Karıştırmalı ve Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çay Kütleşi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}), Çözücüye Geçen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve % Verim Değerlerinin Karşılaştırılması.....	144
Çizelge 6.2. Tüm Çaylar İçin Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonunda İkinci Derece Kinetik Modelden Bulunan Hız Sabitleri ve Başlangıç Hızları ile Soksalet Sistem Ekstraksiyonunda Birinci Derece Kinetik Modelden Bulunan Hız Sabitleri ve Başlangıç Hızlarının Karşılaştırılması.....	149
Çizelge 6.3. Literatürde Farklı Çay Türlerinin Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri ve Deney Koşullarında Bulunan Sonuçların Tez Sonuçları İle Karşılaştırılması	151

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Kafein İçeren Doğal Bitkiler	12
Şekil 2.2. Kafein Molekül Yapısı	13
Şekil 2.3. Kafein ve Adenozinin Sinir Sistemine Etkisi.....	17
Şekil 2.4. Ürik Asitten Kafeinin Sentezi	19
Şekil 2.5. Traube Sentezi Modifikasyonu ile Kafein Üretimi	20
Şekil 2.6. Sokslet Ekstraktörünün Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 5.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C, Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	39
Şekil 5.2. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C, Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	40
Şekil 5.3. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	42
Şekil 5.4. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol).....	43
Şekil 5.5. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	44
Şekil 5.6. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğrular	46
Şekil 5.7. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol).....	47
Şekil 5.8. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)	48
Şekil 5.9. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	49

Şekil 5.10. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)	51
Şekil 5.11. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)	51
Şekil 5.12. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	53
Şekil 5.13. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79 °C; Çözücü=Etanol).....	55
Şekil 5.14. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol).....	56
Şekil 5.15. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	57
Şekil 5.16. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C (Etanol); 100°C (Su); S/K=50:1)	59
Şekil 5.17. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K = 50:1)	59
Şekil 5.18. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	61
Şekil 5.19. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C, Karıştırma Hızı=100 rpm, Çözücü = Etanol)	63
Şekil 5.20. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45 °C; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	63
Şekil 5.21. DÇPA 'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	65

Şekil 5.22. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan Cteo Değerleriyle Karşılaştırılması	68
Şekil 5.23. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol).....	69
Şekil 5.24. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	69
Şekil 5.25. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	71
Şekil 5.26. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan Cteo Değerleriyle Karşılaştırılması.....	73
Şekil 5.27. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol).....	74
Şekil 5.28. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C ; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)	74
Şekil 5.29. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	76
Şekil 5.30. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan Cteo Değerleriyle Karşılaştırılması.....	78
Şekil 5.31. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)	79

Şekil 5.32. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm).....	79
Şekil 5.33. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	81
Şekil 5.34. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan Cteo Değerleriyle Karşılaştırılması.....	83
Şekil 5.35. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol).....	85
Şekil 5.36. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol).....	85
Şekil 5.37. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	87
Şekil 5.38. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1).....	89
Şekil 5.39. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)	89
Şekil 5.40. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	91
Şekil 5.41. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Tanecik Boyut Aralığının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C; S/K=30:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	93
Şekil 5.42. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Tanecik Boyut Aralığının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C; S/K: 30:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	94
Şekil 5.43. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	95

Şekil 5.44. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Karıştırma Hızı=100 rpm, Sıcaklık=45°C; Çözücü=Etanol)	97
Şekil 5.45. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	98
Şekil 5.46. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	99
Şekil 5.47. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Karıştırma Hızı=100 rpm, S/K=50:1; Çözücü=Etanol)	101
Şekil 5.48. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)	102
Şekil 5.49. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	103
Şekil 5.50. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)	105
Şekil 5.51. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)	105
Şekil 5.52. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	107
Şekil 5.53. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm; Çözücü=Etanol)	109
Şekil 5.54. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)	109
Şekil 5.55. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	111

Şekil 5.56. Paket Çaydan Soksaleet Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol).....	113
Şekil 5.57. Paket Çaydan Soksaleet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79 °C; Çözücü=Etanol).....	113
Şekil 5.58. Paket Çaydan Soksaleet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	115
Şekil 5.59. Paket Çaydan Soksaleet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1).....	117
Şekil 5.60. Paket Çaydan Soksaleet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)	117
Şekil 5.61. Paket Çaydan Soksaleet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları	119
Şekil 5.62. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri	127
Şekil 5.63. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri	134
Şekil 5.64. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri	141
Şekil 6.1. Kesikli Sistem Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen C-t Eğrileri (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm ;Çözücü=Su).....	146
Şekil 6.2. Kesikli Sistem Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen q-t Eğrileri (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140rpm; Çözücü=Su).....	146

Şekil 6.3. Soksalet Sistem Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen C-t Eğrileri (Sıcaklık:100°C; S /K:50:1; Çözücü:Su) 147

Şekil 6.4. Soksalet Sistem Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen q-t Eğrileri (Sıcaklık=100°C; S/K=50:1; Çözücü=Su) 148



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

β_0	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki sabit terimi
β_i	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki regresyon katsayısı
β_{ii}	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki ikinci dereceden terim
β_{ij}	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki interaktif terim
X_i	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki bağımsız değişken,
ε	Yanıt Yüzey Metodunda elde edilen eşitliklerdeki deneysel hata
q	Herhangi bir anda birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (mg kafein/ g kuru çay)
C	Herhangi bir anda çözücüye geçen kafein derişimi (g kafein/ L çözücü)
V	Ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (L)
M	Ekstrakte edilen kuru çay miktarı (g kuru çay)
q_{den}	Ekstraksiyonun bitiminde kararlı durumda birim çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (mg kafein/ g kuru çay)
k_1	Birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	İkinci derece ekstraksiyon hız sabiti (L/g dk)
t	Zaman (dk)'dir.
C_{den}	Ekstraksiyonun bitiminde kararlı durumda birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (g kafein/L çözücü)
$C_{den,teo}$	Teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi
h, h_{den}	Deneysel bulunan başlangıç kafein ekstraksiyon hızı (g/L dk)
h_{teo}	Kinetik modellerden bulunan başlangıç kafein ekstraksiyon hızı (g/L dk)

Kısaltmalar

C.T.C	Crushing-Toaring-Curling
RSM	Response Surface Methodology
DÇPA	Demlenmiş çay posası atığı
S/K	Sıvı/Katı oranı (L/kg)
dp	Tanecik boyutu (mm)

1. GİRİŞ

Çay sadece ülkemizde değil, dünyanın hemen her yerinde yaygın olarak tüketilen bir içecektir. Her toplum kendine ait çay kültürüne sahiptir. Çayı bu kadar çekici kılan en önemli etken de çaya aromasını veren fenolik ve alkaloid maddelerdir. Çayın yapısında bulunan fenolik bileşenler flavanoller, flavonoller ve flavonol glikozitler, flavandioller ve fenolik asitler olmak üzere 4 gruptan oluşur. Flavanoller kateşinler, gallokateşinler ve bu bileşenlerin gallatlarından oluşur. Kateşinler siyah çayın kalitesini etkileyen en önemli polifenoldir.

Çayda bulunan en önemli alkaloid maddelerden biri de kafeindir. Kafein ($C_8H_{10}O_2N_4$) yapısında metil grubu taşıyan pürin türevi bir alkaloiddir. Dünyada doğal olarak çay, kahve, kakao gibi birçok bitkide bulunmaktadır.

Dünyada kafeinin büyük bir kısmı kolalı içeceklerde, geri kalan kısmı ise uyarıcı ve kas gevşetici etkisinden dolayı ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Kafein üretimi doğal kaynaklardan ve sentetik yollardan olmak üzere iki yolla gerçekleştirilmektedir. Kafeinin doğal kaynaklardan üretimi çay, kahve ve kakao gibi bitkisel maddelerin ekstraksiyonu ile ya da ürik asit ya da üre ile klorasetikasit kullanılarak sentetik yöntemlerle yapılabilmektedir. 1945’li yıllara kadar sentetik kafein üretiminin büyük bir kısmı kakao kabuğundan ve atığından ekstrakte edilen teobrominin metilasyonu ile üretilmekteydi. 1945’ten sonra ise kakaodan ziyade çay atıklarından üretimi önem kazanmıştır. Ayrıca kafeinsiz kahve üretiminde yan ürün olarak kazanılması da mümkündür.

Kolalı içeceklerin üretiminde önemli ihtiyaç olan kafein, günümüzde genellikle sentetik yöntemlerle karşılanırsa da, tarıma dayalı ülkelerde de olduğu gibi ülkemizde çay ve çay atıklarından üretiminin daha ekonomik proses olması sebebiyle giderek önem kazanmaktadır. Türk çay atıklarının kafein yönünden ticari değerlendirilmesi için gerekli araştırmalar yapılmış, endüstriyel ölçekte kafein eldesini gerçekleştirmek üzere proje geliştirilmiş ancak hayata geçirilememiştir.

Bu tez çalışması kapsamında kişi başı yıllık çay tüketiminin 3 kg olduğu ülkemizde demlenmiş çay posasında da kafeinin göz ardı edilemeyecek seviyede olduğu düşünülerek, demlenmiş çay posası atığında bulunan kafeinin, çay fabrikalarında değerlendirilemeyen çay üretiminde kullanılmayan ve hiçbir ekonomik değeri olmayan çay lifinde bulunan kafeinin ve işlenmiş paket çayda bulunan kafeinin ekstraksiyon yöntemiyle elde edilerek karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Kafein eldesi için kesikli karıştırmalı kap ve soksalet ekstraktör kullanılmış ve S/K oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının, çözücü türünün ve ayrıca paket çay için parçacık boyut aralığının kafein eldesi hızı ve verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Kafein derişimi UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Ayrıca Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak, kafein eldesini etkileyen parametrelerin ortak etkisi de araştırılmış ve ikinci dereceden quadratik polinom eşitlikler bulunarak sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri elde edilmiştir.



2. TEMEL BİLGİLER

2. 1. Çay

Çay, çaygiller familyasından küçük bir ağaç olan *camellia sinensis* olarak bilinen bitkinin çeşitli yöntemlerle işlenmesiyle elde edilen içecektir. *Theaceae* ailesine ait olan çay bitkisinin iki türü bulunmaktadır. Türlerden ilki soğuk iklimli bölgelerde yetişen ve Çin kökenli olan, küçük yapraklara sahip, çalimsı bitki olan *Camellia sinensis var. Sinensis*, diğeri ise büyük yapraklı ağaçlara sahip ve yarı tropik iklimli bölgelere yayılan *Camellia sinensis var. Assamica*'dır. *Camellia sinensis* Assamica varyetesi yüksek oranlarda tanen ve kateşin içerdiği için siyah çay üretiminde kullanılır. Yeşil çay üretiminde ise büyük çoğunlukla *sinensis* varyetesinden yararlanır [1]. Güneydoğu Asya; Hindistan, Çin, Japonya, Endonezya ve Tayvan gibi ve Orta Afrika ülkeleri dünyada çay üretiminde büyük paya sahip ülkelerdir. Çay üretimi ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesinde başlar ve batıda Ordu'ya kadar uzanan bölge içerisinde sürdürülür [2].

Çay bitkisi uzun ömürlü bir bitkidir ve her yıl budama işlemi yapılarak birkaç asır yaşar. Çay bitkisinin büyüüp gelişmesinde en önemli iki faktör iklim ve topraktır. Çay bitkisinin gelişimi için gerekli koşullar; yıllık sıcaklık ortalamasının 14°C altında olmaması, yıllık yağışın 2000 mm'den düşük olmaması, yağış rejiminin düzenli olması ve bağıl nem oranının ise minimum %70 olmasıdır [2].

Rusya'dan getirilen Çin Assam varyetelerinin melez tohumlarıyla ülkemizde mevcut çaylıklar kurulmuştur. İlk çay denemeleri 1882-1892 yıllarında Bursa da yapılmış ancak ekolojik şartlar uygun olmadığı için başarılı olunamamıştır. Ali Rıza Erten, Batum ve çevresinde çay yetiştiriyorsa Rize ve çevresinde de yetiştirebileceğini düşünerek 1924 yılında Rusya'dan getirdiği tohum ve fidanlarla çay yetiştirme denemeleri yapmış, uygun ılıman iklim koşulları ve uygun toprak yapısı nedeniyle de çalışmaları başarılı olmuş ve bölgede ülkemiz çaycılık faaliyetleri başlamıştır [3]. Sektördeki gelişmelere bağlı olarak daha iyi hizmet vermeyi amaçlayan Çaykur 1971 yılında kurulmuş ve çay tarımı ve üreticisi devlet destekli bu kurumun güvencesi altına alınmıştır.

2.1.1. Çay Tipleri

Ticari çaylar, üretim yöntemindeki farklılıklara göre 4 ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar, yeşil çay (fermentasyon uygulanmayan), oolong çay (kısmen veya yarı fermentasyon uygulanan), beyaz çay (fermentasyon uygulanmayan) ve siyah çay (tam fermentasyon uygulanan)'dır.

2.1.1.1. Yeşil Çay

Yeşil çay, Japonya ve Çin'de yaygın olarak tüketilen geleneksel içecektir. Yeşil çay, taze çay yapraklarına fermentasyon işleminin uygulanmadığı türüdür. Fermentasyon işleminin yapılmaması ile çayın temel fenolik bileşiklerini oluşturan kateşinlerin enzimatik oksidasyonu gerçekleştirilmez.

Yeşil çay üretiminde ilk uygulanan işlem ısı uygulanarak yapraktaki enzim aktivitesini durdurmaktır. Yeşil çay üretimi, Assam varyetesine göre daha düşük miktarda kateşin ve kafein, daha fazla amino asit içeren Çin hibritlerinden yapılmaktadır. Yeşil çayın rengi fermentasyon uygulanmadığı için, önemli polifenol olan ve ağırlıkça çayın % 20'sini oluşturan kateşinlerin oksidasyona uğramaması nedeniyle tamamen yeşildir. Yeşil çayın toplam antioksidan potansiyelinin % 68 oranında kateşinlerden, % 30 oranında ise sadece epigallokateşin gallat(EGCG)'dan kaynaklandığı düşünülmektedir [3].

Fermentasyon aşaması kateşin miktarının önemli oranda azalmasına neden olduğu için yeşil çay, oolong ve siyah çaylara göre daha fazla miktarda kateşin içermektedir. Yeşil çayda kateşinlerden en çok bulunan EGCG'tır. Bunu sırasıyla epigallokateşin galat (EGC), epikateşin galat (ECG), epikateşin (EC), kateşin galat (CG), gallokateşin (GC) ve kateşin (C) izlemektedir. Yeşil çayda farklı kateşinlerin miktarı hammaddenin çeşidine, özellikle varyete, iklim ve yetiştirilme koşullarına göre değişmektedir [4].

2.1.1.2. Oolong Çay

Oolong çay üretiminde tam anlamıyla fermentasyon işlemi uygulanmakla beraber, işlem basamakları şöyledir;

- Yaprakların toplanıp tesise getirilmesi
- Hidrolizasyondan ve oksidasyondan görevli enzimleri etkinleştirmek amacıyla yapraklara güneş ışığı altında soldurma işleminin uygulanması
- Yaprığın sahip olduğu sıcaklığı azaltmak için soğutma uygulanması

- Hidrolizasyondan görevli enzimlerin açığa çıkardığı çiçeksi kokunun oluşumu için yaprakların karıştırılması
- Isı uygulanarak enzimlerin büyük bir kısmının aktivasyonunun durdurulması, kalan enzimlerle yavaş bir fermantasyon işleminin başlatılması
- Yaprakların kıvrılma işlemiyle, oksidasyondan sorumlu enzimlerin yardımı ile çayın karakteristik tadının ortaya çıkarılması
- Kurutma işlemiyle fermantasyonun sona erdirilmesi

Oolong çayın diğer çaylardan daha farklı, özel bir proses ile üretilmesi ve çay bitkisinin daha özel koşullarda yetiştirilmesi ile oolong çay daha yoğun bir aroma ve kokuya sahiptir. Oolong çayın bileşiminde bulunan kateşinlerin polimerizasyonu ile oluşan polifenol bileşikler, yeşil ve siyah çaylardan farklılıklar gösterir ve kateşin, yapısal olarak teaflavinin ve tearubijinlerin karışımından oluşmaktadır. Epigallokateşin galat(EGCG) içeriği ve toplam kateşin miktarları açısından birinci sırayı yeşil çayın, daha sonra oolong ve siyah çayın takip ettiği saptanmıştır [4].

2.1.1.3. Beyaz Çay

Beyaz çay, çay tipleri içinde en bilinmeyenidir ve beyaz çayın literatürde de kabul görmüş henüz genel bir tanımı yoktur. Ancak, siyah ve yeşil çay gibi *Camellia Sinensis* bitkisinin henüz tam olarak olgunlaşmamış, açılmamış yapraklarından elde edilir.

Beyaz çayın üretim aşamasında fermentasyon uygulanmadığı için hiç okside olmaz ve üretimi sadece soldurma ve kurutma aşamalarından oluşur. Çaya ortamda bulunan doymuş havayı uzaklaştırmak için ortam sıcaklığında hava ile soldurma ve kurutma işlemi yapılır. Soldurma ile beraber kurutma aşaması bir kaç gün içerisinde tamamlanır. Soldurmada yaş çaydaki nem oranını %10-20'lere düşürmek hedeflenir. Kurutma işlemi nem içeriği %4-5 oranına düşürülene kadar devam ettirilir ve bu işlem 3-4 saatte tamamlanır [5].

Beyaz çayın polifenol içeriği diğer çaylara oranla daha yüksektir. Yeşil çaydan daha yüksek oranda kateşin içerdiği için yeşil çaya göre daha güçlü antioksidandır. Kafein içeriğinin en düşük olduğu çay tipidir [6].

2.1.1.4. Siyah Çay

Siyah çay, daha çok Türkiye, Batı Avrupa, Amerika, Avustralya da ve bazı Asya ülkelerinde tüketilmektedir. Siyah çay üretiminde daha çok polifenol içerikleri daha yüksek olan Assam çeşitleri kullanılmaktadır. Siyah çay üretimi soldurma, kıvrırma,

fermantasyon ve kurutma ve derecelendirme olmak üzere 4 farklı aşama ile gerçekleştirilmektedir. Siyah çay üretim aşamaları oluşan kimyasal ve biyolojik değişimler çay teknolojisi bölümünde ayrıntılı olarak anlatılacaktır [6].

2.1.2. Çayın Bileşenlerinin Kimyası

Çay yaprağının kimyasal bileşimi çevresel etkilere, hasat yöntemi ve dönemine, üretim aşamasında kullanılan proses farklılıklarına bağlı olarak değişmektedir [4]. Yaprığın kimyasal bileşimi, çayın kalitesini etkilemektedir. En yüksek ve ileri teknoloji süreçleri kullanılsa bile kalitesiz çay bitkisinden kaliteli ürün üretilmesi imkansızdır [5]. Çay bitkisinin tomurcuğundaki, taze ve yaşlı yapraklarındaki, yeşil ve olgunlaşmış gövdesindeki, kökündeki ve tohumlarındaki kimyasal bileşenlerin miktarları farklıdır. Çayın bileşenleri içerisindeki fenolik bileşenler ve içlerinde kafeinin de bulunduğu alkaloidler büyük öneme sahip bileşenlerdir. Çayda 26 çeşit amino asit bulunmaktadır ve en fazla bulunan amino asit, sadece çay bitkisine özgü olan ve toplam amino asitlerin %50'sini oluşturan theanindir [6].

Çayın yapısında bulunan fenolik bileşenler flavanoller, flavonoller ve flavonol glikozitler, flavandioller ve fenolik asitler olmak üzere 4 gruptan oluşur. Flavanoller kateşinler, gallokateşinler ve bu bileşenlerin gallatlarından oluşur. Çay yaprağında hakim olan polifenol kateşinlerdir ve renksiz, suda çözünebilen kateşinler kuru çay ağırlığının %20-30'unu oluşturur [7]. Çay klonlarında en fazla bulunan kateşinler EGC ya da EGCG'ın olduğu belirtilmektedir [8]. Diğer kateşinler (C, EC ve ECG) ise daha küçük miktarlarda bulunmaktadır [9]. Taze yaprakta ise EGCG olmak üzere ECG ve EGC'in yüksek oranlarda bulunması, siyah çay üretiminde kalitenin en önemli belirteci olarak düşünülmektedir. Teaflavinlerin (TF) oluşumunda rol oynayan ve siyah çayın kalitesini etkileyen kateşinler EC, EGC, ECG ve EGCG'dir, ancak diğerleri (C, CG, GCG ve GC) TF oluşum reaksiyonlarına katılmazlar [9,10]. Polifenollerin miktarı çay bitkisinin yaprağından köküne, çay işlenirken uygulanan oksidasyon işlemine göre değişmektedir.

Çayın bir içecek olarak yaygınlaşması ve bağımlılık oluşturması çayın içerdiği alkaloid miktarı ile ilgilidir. Siyah çayın alkaloid bileşikleri, çayın kuru ağırlığının % 1-5'ini oluşturan kafein, az miktarlarda teobromin (% 0.2-0.4) ve teofillin (~ % 0.02) oluşturmaktadır [11, 12, 13].

Çaya aromasını veren en önemli bileşen theanindir. Theanin çaya özgü aminoasittir ve çayda bulunan protein ve aminoasitler çayın yaklaşık % 15- 23'ünü oluşturur ve bu

proteinlerin büyük kısmı suda çözünmez. Çayda bulunan sakkaroz, maltoz, fruktoz gibi karbonhidratlar çay işlenirken bir yandan polifenolik maddelerle kısmen etkilerle harcanırlar, bir yandan da çay aromasını etkilerler. Ayrıca çay nişasta, vitamin (A,K,B,C) ve düşük miktarlarda aminofenil ve aromatik koku veren uçucu bileşenler içerir.

Çay yaprakları işleme esnasında ısıtılmakta ve böylece polifenol oksidaz enzimi inaktif hale getirilmektedir. Yapılan fermentasyon işlemine göre çayın kateşin içeriği farklılaşmaktadır. Yeşil çay, uygulanan ısıtma işleminden dolayı daha az fermente olmakta ve yüksek düzeyde kateşin içermektedir. Ancak siyah çaya uygulanan oksidasyon işlemi sonrasında polifenol oksidaz enziminin etkisiyle, çay kateşinlerinden teaflavinler ve tearubiginler gibi ikincil polifenoller oluşmakta ve flavanol içeriği azalmaktadır. Çay yaprağının kimyasal bileşimi ve farklı çay tiplerinin fenolik madde kompozisyonları Çizelge 2. 1 ve Çizelge 2. 2 de verilmiştir [14].

Çizelge 2. 1. Çay Yapracağının İçerdiği Bileşenler [14]

Bileşen	% miktarı (kuru madde üzerinden)	Bileşen	% miktarı (kuru madde üzerinden)
Flavanoller <ul style="list-style-type: none"> • Epigallokateşin gallat (EGCG) • Epikateşin gallat (ECG) • Epikateşin (EC) • Gallokateşin (GC) • Kateşin (C) • Epigallokateşin(EGC) 	9 -13	Karbonhidratlar	4
	3 – 6	Organik asitler	0,5
	1– 3	Polisakkaritler <ul style="list-style-type: none"> • Nişasta • Diğerleri 	2-5
	1 – 2		12
	1 – 2		
	3 - 6		
Flavonoller ve flavanol glikozitler	3-4	Protein	15
Flavondioller(Leykoantosiyeninler)	2-3	Kül	5
Fenolik asitler <ul style="list-style-type: none"> • Teogallin • Diğerleri 	2	Selüloz	7
	2	Lignin	6
Fenolik maddeler toplamı	~ 30 - 36	Lipid	3
Kafein	3-4	Pigment	0,5
Amino asit <ul style="list-style-type: none"> • Theanin • Diğerleri 	2	Vitamin	0,6-1,0
	2	Uçucu maddeler	0,01-0,02

Çizelge 2. 2. Farklı Çay Tiplerinin Fenolik Madde İçerikleri [14]

	Yeşil çay	Siyah çay	Oolong çay
Epikateşin	6,06 ^a ; 1,09,54 ^b	4,0 ^b	1,75 ^a
Epikateşin gallat	5,34 ^a ; 3- 4,92 ^b	1,19 - 11 ^b	3,58 ^a
Epigallokateşin	36,53 ^a ; 2,0-36,2 ^b	0,9 - 6,0 ^b	7,70 ^a
Epigallokateşin gallat	18,10 ^a ; 6,0-32,6 ^b	0,95 - 12,0 ^b	8,99 ^a
Gallokateşin gallat	0,26 - 0,38 ^d	-	0,11 ^d
Gallokateşin	2,57 - 2,81 ^b	0,4 - 1,57 ^b	-
Gallik asit	0,74 - 0,78 ^b	2,79 - 3,33 ^b	0,58 ^d
Teaflavin	-	2,5 ^c	0,66 ^a
Tearubugin	-	59,4 ^c	-

a mg/g ; b mg/100ml ; c mg/g (kuru maddede) ; d %kuru maddede

2.1.3. Çay Teknolojisi

Çayın değişik yöntemlerle işlenmesi sonucunda yeşil çay, siyah çay, oolong çay ve beyaz çay olmak üzere ticari üretimi yapılan dört farklı çeşidi bulunmaktadır. Çayın soldurma, kıvrırma ve fermantasyon aşamalarının ardından kurutulmasıyla siyah çay üretimi yapılır. Çay yapraklarına soldurma ve oksidasyon aşaması uygulanmadan enzimlerin inaktivasyonunu sağlamak için kısa süreli sıcaklık şokundan sonra kıvrırma ve kurutma prosedürleri uygulanarak yeşil çay üretimi gerçekleştirilir. Oolong çay üretimi hafif soldurmadan sonra hafif kıvrırma, kısmen enzimatik oksidasyon ve kurutma aşamalarını içermektedir [15]. Beyaz çaya işleme aşamasında çok az işlem uygulanır ve çay hiç fermantasyona tabi tutulmaz. Beyaz çay üretiminde yalnızca soldurma ve kurutma işlemleri uygulanır.

Dünya çay endüstrisinin ve ticaretinin büyük bir kısmını siyah çay oluşturmaktadır. Dünyada çay üretiminde Ortodoks, Triturator, Crushing-Toaring-Curling(C.T.C), Rotarvane ve Legg-Cut yöntemleri; ülkemizde ise Ortodoks çay imalat teknolojisi uygulanmaktadır [16].

2.1.3.1. Soldurma İşlemi

Soldurma işleminde amaç; 14-18 saat gibi bir süre içerisinde çay yaprağının bileşiminde bulunan % 75 – 80 oranındaki suyu 32°C'deki hava ile buharlaştırıp % 50-60 seviyesine indirmek ve yaprakların kıvrırma işlemi öncesinde fiziksel olarak uygun hale getirmektir [5, 17]. Soldurma işleminde su miktarının azalmasıyla hücre özsuyunun yoğunluğu artarken, yaprağın kırılmadan yavaşça kıvrılıp bükülmesini ve aynı zamanda hücre

özsuyunun yapraktan dışarı çıkmasını kolaylaştıran fiziksel değişimler gerçekleşir [18, 19]. Bu işlemle meydana gelen kimyasal değişimler ise çayın kalitesini belirleyen polifenoller, aminoasitler, proteinler, çeşitli enzimler, kafein gibi maddelerin konsantrasyonları artarken, karotenoid, klorofil ve lipid içeriklerinde azalma, kateşin miktarı ve polifenol oksidaz aktivitesindeki azalmadır [20].

Soldurma işleminde en önemli olay proteinlerin yapraktaki peptitaz enziminin yardımıyla parçalanarak amino asitlerin miktarının artmasıdır. Amino asitlerle basit şekerler tepkimeye girerek aroma ve uçucu bileşikleri oluşturur. Soldurma esnasındaki bu değişikliklere bağlı olarak siyah çayın aroma bileşimi de farklılık göstermektedir [21].

2.1.3.2. Kıvrırma İşlemi

Soldurma işleminden sonra çay yaprakları yumuşak duruma gelerek kırılmadan kıvrılmaya elverişli bir hale gelir. Soldurma işlemi sonlandırılmış yapraklar bir sonraki işlem olan kıvrırma aşamasına tabi tutulurlar. Kıvrırmanın amacı, bitki özsuyunu hücrelerden dışarı çıkarmaktır [18].

Kıvrırma aşamasında çay yaprakları parçalanarak, hücre yapıları bozulur ve böylece çeşitli enzimler substratları (polifenoller) ile etkileşime girer [22]. Kıvrırma işlemi, oksidasyonun daha hızlı gerçekleşmesi için gerekli ortamın hazırlanması nedeniyle önemlidir. Kıvrırmanın ilk basamağı, enzimlerle başlatılan oksidasyondur ve çay yaprağının içeriğinde kimyasal değişimlerin başlatılmasına neden olmaktadır [23]. Kimyasal değişimler sonucu, çay yaprağının rengi, koyu yeşilden bakırimsı kırmızıya ya da kahverengiye dönüşürken, çaya ait koku oluşmaya başlar. Kıvrırma makinasında çay yaprağı hücreleri ezilirken ufalanan yaprak lifleri, çayın aroma kazanmasını sağlar.

Kıvrırma anında sıcaklık yükselmesi tehlikelidir. Kıvrırılan yapraklarda sıcaklığın artması fermantasyonu zamansız bir şekilde artırır. Bu da siyah çayın kalitesini düşürür [18].

Kıvrırma işlemi geleneksel Ortodoks ya da C.T.C (parçalama, yırtma ve bükme) prosleri ile gerçekleştirilir [24]. Ortodoks kıvrırma prosesinde soldurulmuş çay yapraklarının kıvrılması, büyüklükleri ve düzenlemeleri birbirinden farklı fakat aynı prensiplere dayanan presli ve pressiz kıvrırma makinalarında yapılmaktadır. Sürekli bir sistem olan C.T.C prosesi ise soldurulmuş yapraklar, birbirine zıt yönde dönen iki yatay valsten oluşan C.T.C makinasında işlenirler [5, 25].

Kullanılan sistemler karşılaştırıldığında kalite yönünden farklılıklar meydana gelmektedir. Ortodoks yönteminde üretimi etkileyen tüm faktörlerin kontrol edilmesi zordur. C.T.C

yönteminde işlenen yaş çayın kalitesi ne kadar iyi olursa o kadar iyi kalitede siyah çay üretilmektedir. Kalite yönünden avantajı ise polifenolik maddelerin tamamen okside olmasıyla, aromanın daha yüksek seviyede olması sağlanmaktadır. Rotorvane yöntemiyle üretilen siyah çaylarda ise çayın renk, parlaklık ve keskinlik özellikleri yüksek, ancak ortodoks yöntemiyle oluşan burukluk ve aroma görülmemektedir. Her iki yöntemin beraber kullanılması kalite yönünden daha iyi sonuç vermektedir [26].

2.1.3.3. Fermantasyon Aşaması

Çayın işlenmesinde en önemli aşama fermantasyondur. Fermantasyon işleminde polifenol oksidaz enziminin yardımıyla polifenoller, havanın oksijeni ile yükseltgenirler. Kıvrırma esnasında başlayan kateşinlerin oksidasyonunun en iyi koşullarda gerçekleştirilmesi amacıyla yapraklar en uygun sıcaklık ve nemin sağlandığı koşullarda fermantasyona bırakılır.

Fermantasyon, enzimlerin aracılığıyla kimyasal olarak bir dizi yükseltgenme (oksidasyon) tepkimeleriyle gerçekleşir. Çay polifenolleri elverişli sıcaklık ve nemin sağlanması halinde, enzimlerle yükseltgenerek bir dizi değişikliğe uğrar [18]. Enzimatik oksidasyonun ilk aşamasında *o*-kinonlar oluşur ve oluşan *o*-kinonlar arasında gerçekleşen tepkimelerle, teaflavinler ve tearubijinler oluşmaktadır. Bu bileşikler çaya renk, burukluk, parlaklık, aroma ve tat gibi kalitesini belirleyen özellikler kazandırır [25, 27].

Fermantasyon sırasında daha iyi ürün oluşumunu etkileyen en önemli faktörler fermentasyon süresi, sıcaklık, nisbi nem, pH ve oksijendir [28]. Fermantasyon başlatılırken yetersiz havalandırma uygulamaları teaflavin ve tearubijin oluşumunu azaltır. Benzer şekilde eğer yüksek sıcaklık uygulanırsa da teaflavinin oluşmasında büyük oranda azalmalara yol açar. Fermantasyonun süreleri dikkate alındığında ise yetersiz fermantasyon koşulları, çay deminin yeşil renkte, çiğ tatta ve daha ince olmasına yol açarken, uzun süreli fermantasyon koşulları çay deminin daha koyu ve kuvvetli olmasını sağlamaktadır. İstenilen kalitede ürün özelliklerinin elde edildiği bir fermantasyonun gerçekleştirilmesi için tüm bu faktörlerin dikkatli şekilde düzenlenmesi ve ayrıca yaprağın kateşin bileşimi ve enzim aktivitesi hakkında yeterli bilgiye sahip olunmalıdır [29].

2.1.3.4. Kurutma İşlemi

Siyah çay üretiminde son aşama kurutmadır. Fermantasyon işlemiyle enzimatik oksidasyona uğrayan çay yaprakları kısa sürede 88-95 °C de kurutma fırınlarında enzim aktivitesi durdurularak çayın daha dayanıklı hale gelmesi sağlanır ve çayın nem oranını

bozulmadan depolanabileceği, paketlenebileceği ve taşınabileceği yaklaşık % 3 oranına getirilir [18, 30].

Kuru çayın taşıdığı nem oranı önemlidir. Eğer kuru çay %6'dan çok su içeriyorsa çaylar uzun süre boyunca saklanamazlar yüksek oranda su çayda enzimsel ve mikrobiyal faaliyetlerin başlamasına sebep olur. Böylece çayın tüm içim özellikleri değişir ve kalitesi düşer [30, 31, 32, 33].

Kurutma sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerle klorofil feofitine ve feoforbite dönüşerek kuru çay, siyah ve koyu kahve rengini alır. Fermente olan yapraklar kahverengi veya bakır kırmızısı rengini kaybederek siyah çaya dönüşür. Polifenol oksidaz ve diğer tüm enzimler inaktif hale gelir. Polifenollerin proteinlerle birleşmesiyle acı, buruk tad azalarak hoş bir tad oluşur. Kurutma sonrası aroma bileşiklerinin miktar ve oranlarındaki değişim siyah çayın aromasını belirler [18].

Kurutulmuş çay, uygun tanecik boyutları ve şekillerine göre derecelendirilir. Bu işlem için mekanik olarak hareket eden farklı elekler kullanılır ve eleklerin delik genişlikleri dikkate alınarak derecelendirme yapılır [20]. Ülkemizde uygulanan derecelendirme sistemi baz alınarak kurutma fırınından çıkarılan siyah çay içindeki lif, çöp ve diğer yabancı maddeler değişik işlemlerden geçirilerek uzaklaştırılmakta, siyah çay 7 farklı sınıfa ayrılmakta ve bu sınıflandırma partikül büyüklüğü ve kalite esasına göre yapılmaktadır [34]. Sınıflandırılıp paketlenen çay kullanıcıya ulaşmaya hazır hale gelir.

2. 2. Kafein

Kafein, ticari anlamda büyük değeri olan pürin türevi bir alkoloiddir. 1819 yılında ilk kez Alman kimyager Friedrich Ferdinand Runge tarafından kahve çekirdeklerinden izole edilmiştir. Oudry 1827 yılında çayda kafein bulunduğunu keşfetmiştir. Fischer ilk kez kafeinin yapısını ortaya çıkarmıştır ve ilk sentezini 1895 yılında yine Franz Fischer gerçekleştirmiştir [35].

Kafein (tein, matein, guaranin gibi isimlerle de anılır) çay, kahve, mate, kola nut ve guarana olmak üzere 60'tan fazla bitki çeşidinin meyvesinde, tohumlarında ya da yapraklarında doğal olarak bulunur. Kafein içeren doğal bitkilere Şekil 2.1'de örnek gösterilmiştir [36].

ÇAY



Çay Bitkisi



Kurutulmuş Çay Yaprakları



Çay

KAHVE



Kahve Bitkisi



Kahve Çekirdekleri



Kahve

GUARANA



Guarana Bitkisi



Guarana Taneleri



Guarana Tozu

KOLA NUT



Kola Nut Ağacı



Kola Nut Yapağı



Kola Nut Taneleri

KAKAO



Kakao Ağacı



Kakao Çekirdekleri



Kakao Tozu

MATE



Mate Ağacı



Mate Yaprakları



Kurutulmuş Mate

Şekil 2.1. Kafein İçeren Doğal Bitkiler

Kafeinin bu kadar çeşitte doğal üründe bulunmasıyla insanlar büyük oranda kafein tüketmektedir. Çizelge 2.3'te bazı yiyecek ve içeceklerin içerdiği kafein miktarları gösterilmiştir.

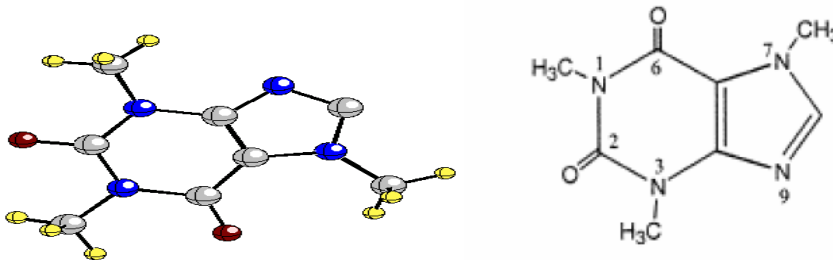
Çizelge 2.3. Ticari Bazı Yiyecek ve İçeceklerdeki Kafein Miktarları [36]

Filtre kahve	60-180 mg/ 150 ml
Kafeinsiz kahve	2-8 mg/ 150 ml
Türk kahvesi	57 mg/ 150 ml
Espresso	100 mg/ 150 ml
Cappuccinno	100 mg/150 ml
Demleme çay	20 - 110 mg/ 150 ml
Poşet çay	24-50 mg/ 150 ml
Yeşil çay	30-48 mg/ 150 ml
Kakao	2-7 mg/ 150 ml
Ice tea	70 mg/ 330 ml
Sütlü çikolata	1-15 mg/ 28 g
Bitter çikolata	5-35 mg/ 28 g
Kola	46 mg/ 330 ml
Diet kola	46 mg/ 330 ml
Enerji içeceği	80 mg/200 ml

Siyah çayın kafein içeriği diğer çaylara göre daha yüksektir, çünkü siyah çay üretiminde kafein içeriğinin daha fazla olduğu Çin hibrit çeşitleri kullanılmaktadır [37]. Ayrıca çay bitkisinde kafein, nükleik asitlerin parçalanmasının sonucu olarak oluşmakta ve bu parçalanma soldurma aşamasında da devam ettiği için çayın kafein içeriği artmaktadır [5].

2.2.1. Kafeinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Kafein, Şekil 2.2'de görüldüğü üzere 1,3,7 pozisyonunda metil grubu taşıyan temel bileşeni nükleik asitlerin yapı taşı olan pürin türevi alkoloiddir. Kimyasal formülü $C_8H_{10}N_4O_2$ ve sistematik ismi *1,3,7-trimetilksantin* olarak bilinir.



Şekil 2.2. Kafeinin Molekül Yapısı

Kafein beyaz toz şeklinde veya uzun iğnecikleri halinde bulunur. Doymuş sulu çözeltilerinden ipliksi beyaz formda kristaller elde edilirken, süblime kristalleri hegzagonal prizmalar biçimindedir. Kristaller dışarıda bırakıldığında toz formuna geçerler. Bazik özellik gösterdiği için tadı acıdır.

Suda, etanol, etilasetat, metanol, benzen gibi organik çözücülerde orta derecede çözünmektedir. Kafein, sudan kristallendirilerek eldesinde 1 molekül kristal suyu ile, çözücüden kristallendirildiğinde ise susuz olarak elde edilir. Monohidrat formdaki kafein 100°C'de anhidrat formuna kolaylıkla dönüştürülebilir. Kafein anhidrat formda 235-238°C aralığında erir. Kafein erime noktası altındaki sıcaklıklarda düşük basınç altında hemen süblimleşebilir. Atmosferik basınçta 176°C'de bozunmadan süblimasyona uğrar [38]. Çizelge 2.4'de kafeinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Kafeinin Fiziksel Özellikleri

Kaynama Noktası	178°C
Erime Noktası	238°C
Yoğunluğu	1.2 g/cm ³
Volatilitesi	%0.5
Buhar Basıncı	101 kPa 178°C
pH	6.9(% 1'lik çözeltide)
Sudaki Çözünürlüğü	% 2.17
Buhar Yoğunluğu	6.7 g/m ³
Moleküler Ağırlık	194.19 g/mol

Kafein ancak alkalilerle kolayca kafeidin'e parçalanır. Klorlu su da kafeini dimetilhaloksan ve metilüre'ye parçalar. Kireçli su kafeine etki etmez.

Yüksek sıcaklıklarda su kafein için iyi bir çözücüdür, ancak düşük sıcaklıklarda kafeinin çözünürlüğü organik çözücülerde sudaki çözünürlüğünden daha yüksektir. Kloroform ve metilen klorür kafeini çözebilen iki en iyi çözücüdür. Klorlu hidrokarbonlar alkoloidler için daha yüksek bir çözücülük potansiyeline sahiptir. Bunlar genellikle apolar veya zayıf polar çözücülerdir. Metilen klorür gibi bazı çözücüler çok düşük polar çözücü aktivitesi gösterebilir. Donör merkezler içeren organik bileşikler, hidrojen içeren halojenli hidrokarbonlarda, tamamen halojenlenmiş hidrokarbonlara oranla çok daha iyi çözünürler. Çünkü tam halojenlenmemiş hidrokarbonlarda çözücü ile çözünen arasında C - H ← O

ve C-H ← N tipindeki hidrojen bağları oluşabilir. Tamamen metillenmiş pürin olan kafein, kloroform içinde metillenmiş türev olan theobromin veya theofilinden çok daha iyi çözünür. Theobrominin azota bağlı asidik amid hidrojeni bir başka molekülün azot veya oksijenine bağlanır ve böylece kloroform daha az asidik olan hidrojenle birleşmeyi önler. Kafein için bir çok durumda çözücü olarak kloroform kullanılır [35, 39, 40, 41]

Kafeinin değişik sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü Çizelge 2.5, bazı organik çözücülerdeki çözünürlüğü ise Çizelge 2.6'da verilmiştir [42].

Çizelge 2.5. Kafeinin Farklı Sıcaklıklarda Sudaki Çözünürlüğü

Sıcaklık (° C)	g kafein / 100 g H ₂ O
0	0,60
15	1,00
25	1,46
30	2,13
40	2,80
50	4,64
60	6,75
70	9,70
80	13,50
90	19,23
100	50,00

Çizelge 2.6. Kafeinin Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü [42]

Çözücü	g kafein/100 g çözücü	Sıcaklık °C
Trikoloroetilen	1,5	29
	3,73	85
Metil klorür	9,0	33
Kloroform	12,5	25
	15,63	61,2 *
Benzen	1,0	25
	5,29	80,1 *
Etilalkol	1,5	25
	5,04	60
Etileter	0,2	20
Aseton	2,04	25

* Kaynama Noktası

2.2.2. Kafeinin Kullanım Alanları

Kafein yaygın olarak zihinsel uyanıklığı artırmak için kullanılır, ancak başka kullanım alanları da bulunmaktadır. Kafein ilaç endüstrisinde kimyasal adı ergotamin olan migren ağrı kesicilerinde ve basit baş ağrılarının önlenmesinde aspirin asetaminofen gibi ağrı kesicilerle kombinasyon içinde ağız yoluyla alınan tabletler şeklinde kullanılmaktadır. Bazı insanlarda astım, safra kesesi hastalığı, dikkat eksikliği-hiperaktivite bozukluğu, yeni doğanlarda nefes darlığı ve düşük kan basıncı tedavisi için kafein kullanılır. Çok yüksek dozlarda yasa dışı uyarıcı için bir alternatif olarak, genellikle efedrin ile kombinasyon halinde kullanılır [43].

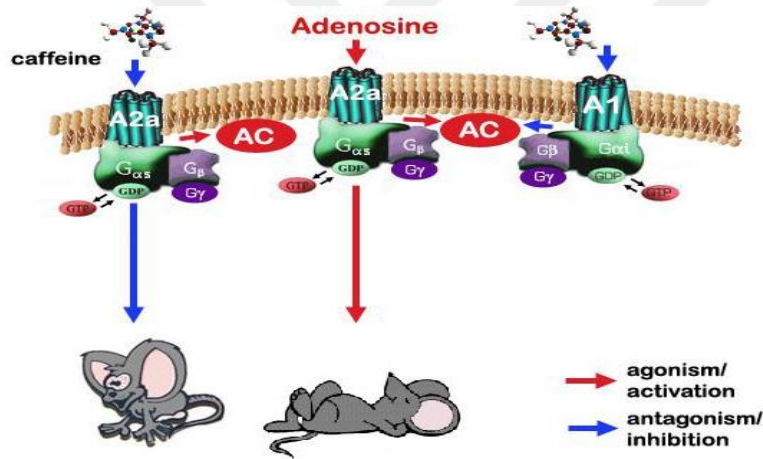
Kafeinin aynı zamanda kilo kaybını sağladığı ve tip 2 diyabet hastalık riskini azalttığı düşünülmektedir [44].

Kafein gıda sektöründe kolalı içeceklerde, enerji içeceklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji içeceklerinin içinde bulunan kafein sporcular arasında kullanılan en sık uyarıcılardan birisidir. Ancak sporcuların kafein kullanımının belli bir yasal limiti bulunmaktadır.

2.2.3. Kafeinin İnsan Sağlığına Etkileri

Kafein günlük hayatta çay, kahve, kola, çikolata, enerji içecekleri gibi hemen her gün tüketilen gıdalarla vücudumuza alınmaktadır.

Kafein merkezi sinir sistemini etkileyerek beyindeki kılcal damarların genişlemesiyle kan akışını hızlandırarak insanların canlılık hissetmesine, yorgunluklarının azalmasına, uyanık ve dinç kalmalarına yol açar. Kafeinin bizi dinç ve uyanık tutması, kafeinin adenosin reseptörüne bağlanmasıyla alakalıdır. Adenosin, kendisine ait reseptörlere bağlanır ve sinir hücrelerinin faaliyetini yavaşlatır, vücudu uykuya hazırlar. Vücutta kafein alındığında ise, kafein molekülü adenosin yapısına benzer bir molekül olduğu için aynı reseptöre bağlanır. Kafein, adenosin reseptörüne bağlanarak faaliyetlerini durdurur, böylece sinir hücreleri dolaşımdaki adenosini fark edemez ve aktiviteleri yavaşlamak yerine hızlanır.



*(www.cellscience.com)

Şekil 2.3. Kafein ve Adenosinin Sinir Sistemine Etkisi

Ayrıca kafein diüretik etki göstererek böbreklerin daha fazla çalışmasını sağlar ve kalp yetmezliği tedavisinde diüretik olarak kullanılır. Diüretik olması nedeniyle kalsiyum emilimini ve depolanmasını engelleyerek vücutta sıvı- elektrolit dengesinin bozulmasına, kemik erimesi rahatsızlığına yol açar [45, 46, 47].

Yetişkinlerin günlük tüketmeleri gereken kafein miktarı 50-300 mg (3-4 fincan kahve ve 5-6 büyük bardak çay) seviyelerinde olmalıdır ancak hiç farkında olmadan daha büyük miktarlarda kafein tüketilmektedir. Kafein, tıpkı amfetaminler, kokain ve eroin gibi dopamin adı verilen maddenin salınımını artırır. Kafeinin mutluluk hormonu olarak bilinen dopamin üzerindeki etkisi kafeinin bağımlılık yapmasına yol açar [36].

Kafeinin çok fazla (300-800 mg ve üzerinde) tüketimi, bireyde uyku bozukluğuna ve uykusuzluk haline, sinirlilik, endiŖe, huzursuzluk, panik atak, kaygı hallerine yol açar. Dzenli Ŗekilde alınan kafeinin bırakılması; baŖ ağrısı, halsizlik, yorgunluk, uykusuzluk ya da uykulu olma hali, dikkat eksikliği, huzursuzluk ve sinirlilik gibi belirtilerin ortaya çıkmasına neden olur. Kafein mide salgısını uyarır. Mide salgısının aŖırı artması mide dokusu zayıf kiŖilerde ülser riskini artırır. Bu nedenle gastrit ve ülsere meyilli olan bireylerin kafein tüketimi konusunda dikkatli olması gerekir [48].

2.2.4. Kafeinin Üretimi

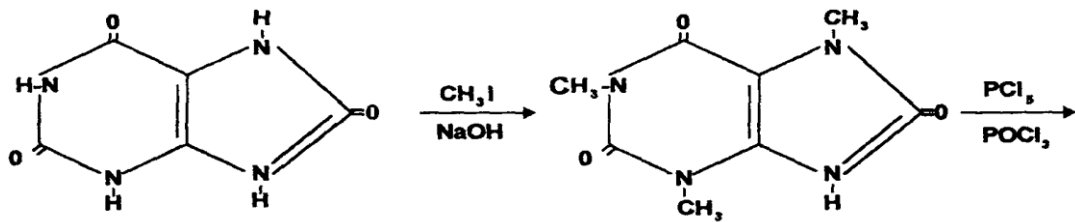
Kafeinin üretimi baŖlangı maddeleri ve proses maliyetleride göz önüne alınarak çay, kahve gibi doğal bitkilerin ekstraksiyonu, kakao gibi maddelerin ekstraksiyon ve metilasyonu, ürik asit veya üre ile klorasetik asit kullanılarak tamamen sentetik yöntemlerle yapılmaktadır.

Sentetik kafein üretiminin büyük bir çoğunluğu 1945'li yıllara kadar kakao kabuğu ve atığından özütlenen teobrominin metilasyonu ile gerekleŖtirilmekteydi. 1945'ten sonra ise kakaodan üretim önemini kaybetmiŖ ve çay atıklarından üretimi baŖlamıŖtır. Ayrıca kafeinsiz kahve üretiminde kafein yan ürün olarak kazanılmaya baŖlamıŖtır [49, 50].

2.2.4.1. Sentetik Yöntemlerle Kafein Üretimi

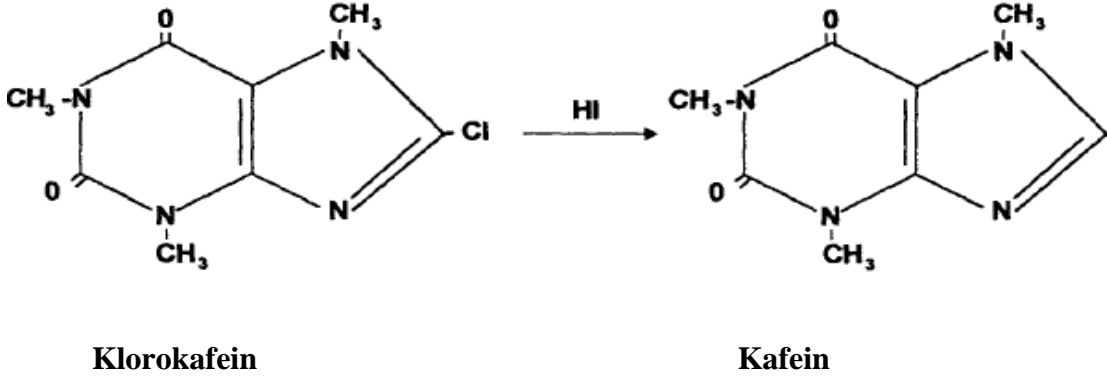
Ürik Asitten Kafein Sentezi

Ürik asitin bazik ortamda metil iyodür ile etkileŖimiyle 1,3,7- trimetilürük asit oluşur. PCl_5 kullanılarak klorokafein ve klorokafeinin HI ile reaksiyona sokulması sonucu kafein elde edilir. Reaksiyonlar Ŗekil 2.4.'te gösterilmiŖtir [42].



Ürik asit

1,3,7-trimetilürük asit



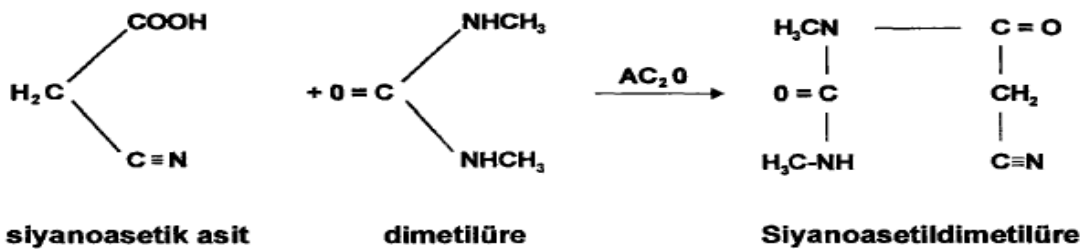
Şekil 2.4. Ürik Asitten Kafeinin Sentezi

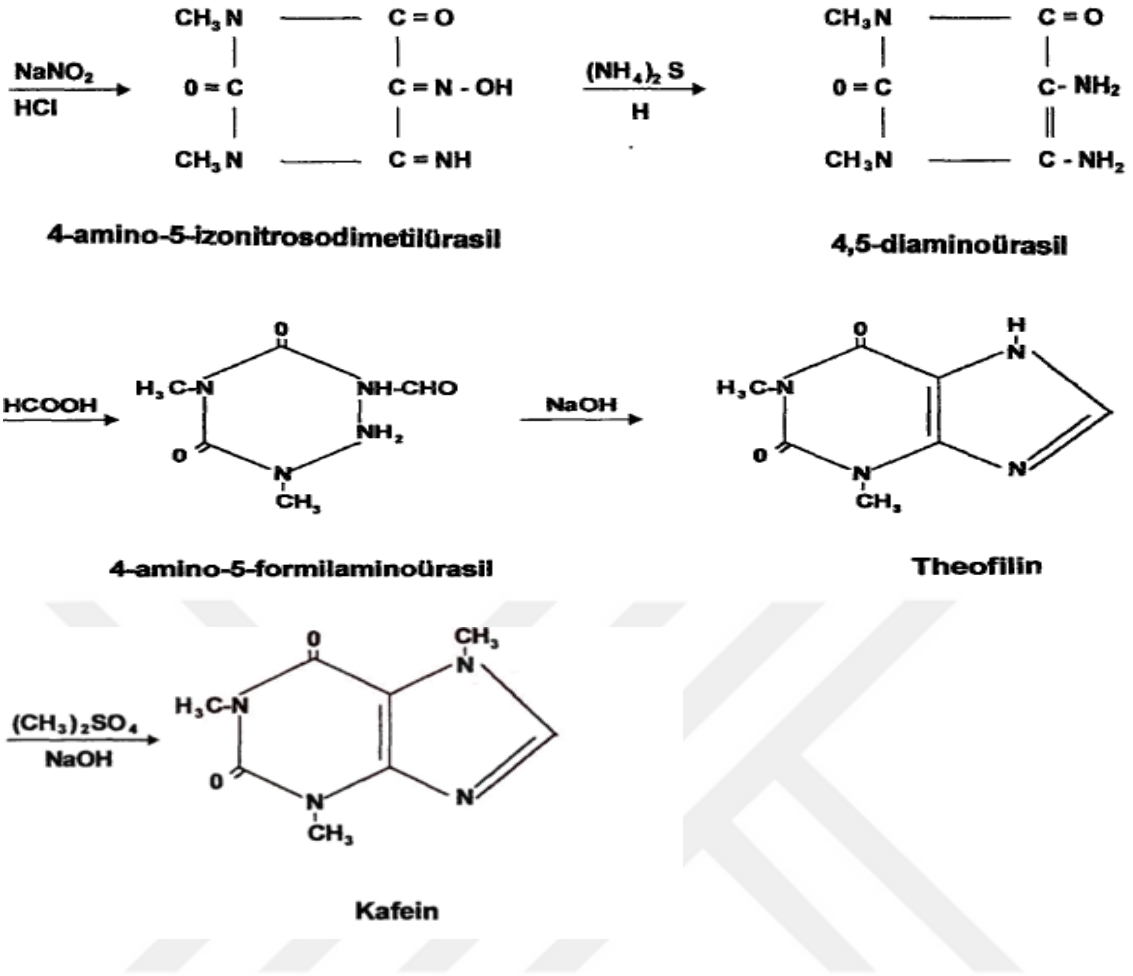
Traube Sentezi

Sentetik kafeinin büyük bölümü Traube Sentezinin modifikasyonu ile elde edilmektedir. İlk olarak kloroasetik asit sodyum karbonat ile reaksiyona girerek nötralize edilir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün ilk olarak sodyum siyanat ile daha sonra da sülfürik asit ile reaksiyona sokularak siyanoasetik asit elde edilir.



Yukarıdaki reaksiyonlar sonucu elde edilen siyanoasetik asidin dimetilüre ve asetik anhidrit ile etkileşimi sonucu siyanoasetildimetilüre elde edilir. Siyanoasetildimetilüre'ye kostik eklenerek alkalileştirilir. Sodyum nitrit ve hidroklorik asit ilavesi ile 4-amino-5-izonitrosodimetilürasil sentezlenir. Elde edilen kristaller yeniden çözelti haline getirilerek amonyum sülfür eklenir. Elde edilen 4,5-diaminoürasil soğutulup santrifüj edildikten sonra formik asit ile indirgenir. Oluşan 4-amino-5-formilaminoürasil süzüldükten sonra sodyum hidroksit ilave edilir ve theofilin oluşur. Theofiline dimetil sülfat ilave edildikten sonra kafein elde edilir. Şekil 2.5'te Traube Sentezinin modifikasyonu ile kafeinin üretim reaksiyonları gösterilmiştir.





Şekil 2.5. Traube Sentezi Modifikasyonu ile Kafein Üretimi

2.2.4.2. Bitkisel Kaynaklardan Kafein Üretimi

2.2.4.2.1. Kahveden Kafein Üretimi

Kahve bitkisi (*Corfea arabica*) işlenmemiş iken % 1.2 oranında kafein içerir. Kafeinsiz kahve üretiminde kafein yan ürün olarak elde edilmektedir. Kafeinsiz kahve üretiminde amaç, kahvenin kalite ve aromasını bozmadan içerdiği kafeinin % 97'lere ulaşan büyük bir kısmını uzaklaştırmaktır. Kafeinsiz kahve Almanya'da Ludwig Roselius ve Karl Wimmer tarafından ilk olarak 1903 yılında üretilmiştir. Kahveden kafein üretimi, su ile ekstraksiyon, solvent ekstraksiyonu ve süperkritik CO₂ ekstraksiyonu olmak üzere üç kategoriye ayrılır [51].

Su ile Ekstraksiyon

Kahve çekirdeği su çözücüsüne bırakılır. Kafein suda çözünür fakat bunun yanında aroma bileşikleri de çözünür. Daha sonra aktif karbondan geçirilerek kafein ayrılır.

Solvent ile Ekstraksiyon

Kahvenin kafeinsizleştirilmesi için Amerika'da uygulanan solvent ekstraksiyonu şöyledir: ilk olarak % 12 seviyesinde nem içeren yeşil kahve çekirdekleri dik nemli buhara tabi tutularak % 18 nem seviyesine getirilir. Daha sonra kahve çekirdekleri, kafein içeriğinin %97'si çözücüye geçecek süre kadar trikloretilen veya uygun klorlanmış bir çözücü ile işleme sokulur. Kafeinli çözücü buharlaştırılarak konsantre edilir ve kafeini suya geçirmek için kafeinli çözücü su ile temas ettirilir. Kafein içeren sıcak sulu çözelti soğutulur ve kafein ham kafein olarak kristallendirilir. Ham kafein kristalleri yeniden suda çözülür, aktif karbonla muamele edilir ve süzülür, yeniden kristallendirilerek saf halde kafein elde edilir, serbest su santrifüjle uzaklaştırılır, oluşan kristaller sıcak hava ile çalışan döner kurutucularda kurutulur [51,52].

Süperkritik CO₂ ile Ekstraksiyon

Kafein ekstraksiyonunda Süperkritik CO₂ polar yapıda olmayan iyi bir çözücüdür. Ayrıca organik çözücülerden daha güvenlidir. Kahve çekirdeklerine ortalama 31.1 °C sıcaklıkta ve 73 atm basınçta CO₂ uygulanır. Bu koşullarda CO₂ süperkritik özelliktedir ve kahve çekirdeğinin içine nüfus etme özelliğine sahip olur. Ayrıca bu şartlarda CO₂, kafeinin % 97-99'unu çözebilen sıvı özelliğine sahiptir. Daha sonra bu karışımın üzerine yüksek basınçta su püskürtülmesi sonucunda kafein ayrılır. Elde edilen kafein daha sonra distilasyon, rekristalizasyon veya ters osmoz kullanılarak saflaştırılabilir [53].

2.2.4.2.2. Çay Atıklarından Kafein Üretimi

İlk yıllarda kafein çay bitkisinin (*Thea sinensis*) yapraklarından veya işlenmiş çaydan ekstraksiyon yolu ile elde edilmiştir. Günümüzde sanayi düzeyinde üretiminde kafein, çay üretiminde yan ürün olarak çay tozu ve çöpleri kullanılarak veya kafeinsiz çay üretimi yan ürünü olarak elde edilmektedir.

Çay fabrikası atığı büyük çoğunluğu Doğu Karadeniz Bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yapraklarının standartlara uymayan hasatı sonucunda çay işleme fabrikalarında oluşan atık maddesi olarak oldukça büyük kütlelerde çıkmaktadır. Bu oran normal standartlarda %3-5 arasında iken yanlış hasattan dolayı %17-18'e kadar çıkmaktadır. Karadeniz bölgesindeki çay fabrikalarında her yıl tahminen 40.000 ton çay atığı oluşmaktadır.

Çay fabrikası atıklarından kafein üretimi konusunda değişik yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi; çay tozu ve benzer atıkları kireç ve su ile uygun oranda karıştırarak kafeinin su fazına geçmesini sağladıktan sonra karışımın filtrasyonudur.

Toplanan filtrata PbO (kurşun monoksit) veya MgO (magnezyum oksit) eklendikten sonra, ortaya çıkan karışım süzülür ve süzüntü konsantre edilerek doyma noktasına getirilince kafein kristalleşerek ayrılır. Ham kafein suda çözülerek aktif karbon eklenerek saflaştırılır (aktif karbon kafein moleküllerini yüzeyde tutarak çözüldüden ayrılmasını sağlar) ve yeniden kristallendirilerek saf halde santrifüjle sudan ayrılır [42].

Kafeinin çay atıklarından üretimini Kirk- Othmer üç aşamaya ayırmıştır [54]. İlk aşama, çay atıklarının sıcak su ile katı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulmasıdır. Buradan elde edilen sulu ekstrakt, ikinci aşamada kloroform gibi kafeini iyi çözebilen bir çözücü ile sıvı ekstraksiyonu uygulanır. Son aşama ise çözücünün geri kazanımı ve ham kafeinin saflaştırılmasından ibarettir [54]. Bu prosesin ekonomik açıdan en önemli basamağı kafeinin sulu fazdan çözücüye alınmasıdır. Bu yüzden kafeinin organik faza mümkün olduğunca fazla miktarda geçmesini sağlayacak çözücülerin ve optimum şartların belirlenmesi ekonomik bir üretim prosesi için çok önemlidir ve bu konu hakkında çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [55].

Türkiye de çay tüketim miktarına bağlı olarak çay fabrikalarındaki üretim miktarı oldukça yüksektir. Bu üretime bağlı olarak ciddi oranda çay fabrikalarından çay lifi atığıda oluşmaktadır ve çay liflerinde %1 ila % 3 oranında kafein bulunmaktadır.

Çay fabrikası atıklarının değerlendirilmesi ve bu atıklardan kafein elde edilmesi üzerine yapılmış çalışmalar çok sınırlıdır. 1980 yılında yapılan bir çalışmada çay liflerinde kafein miktarı % 1,22-% 2,93 arasında bulunurken, 2001 yılında yapılan bir çalışmada çay liflerinde kafein miktarı % 0,916-% 1,156 aralığında tespit edilmiştir [42, 56].

Çayların farklı miktarlardaki kafein içeriğinin, bölgesel farklılıklar, çayların hasat dönemi, işlenme yöntemi, yaprak cinsi ve yapısındaki farklılıklar gibi faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülerek yapılan bir çalışmada kafein içeriği 25-28 mg/g kuru çay olarak bulunmuştur [57]. Bir başka çalışmada çaydan kafeinin ekstrakte edilmesinde ekstraksiyon aktivitesinin, kullanılan çözücüye göre % 9,2-89,1 oranında değiştiği belirlenmiştir [12].

Benzer şekilde, diğer bir çalışmada çayın kafein içeriğinin, kullanılan ekstraksiyon çözücüsüne göre 8,5-46,0 mg/g arasında, ekstraksiyon süresi ve aşama sayısına göre 5-46 mg/g ile 0,0-5,5 mg/g arasında, çözücü/kuru çay oranına göre ise 54,5-98,9 mg/g ile 12,8-33,0 mg/g arasında değiştiği saptanmıştır [58]. Farklı sıcaklık ve sürede fermentasyon

uygulayarak elde edilen siyah çaylarda ise 14,25-16,95 mg/g düzeyinde kafein belirlenmiştir [59].

3 farklı İran siyah çayında ise 12,32-19,60 mg/g arasında değişen kafein tespit edilmiştir [60, 61]. Korede yapılan çalışmada kafein miktarlarını oolong çayda 22,21 mg/g, beyaz çayda 20,50 mg/g ve siyah çayda da 22,21 mg/g olarak bulunmuştur. Çayın kafein içeriği kullanılan ekstraksiyon yöntemine göre de değişmektedir. Isı geri döngülü ekstraksiyon, ultrason destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve karıştırmalı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada kafein miktarları sırasıyla 27 mg/g, 21 mg/g, 13,5 mg/g ve 9,4 mg/g bulunmuştur [62]. Süper kritik akışkan ekstraksiyon yöntemi kullanılarak kafein miktarı 13-14,2 mg/g olarak bulunmuştur [63].

Türk çaylarındaki kafein miktarlarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda kafein miktarlarının farklı ekstraksiyon koşulları, farklı hasat dönemleri ve kullanılan farklı çözücülere bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. 7 farklı sınıf Türk siyah çayı ile yapılan bir çalışmada kafein miktarları kuru ağırlık üzerinden % 1,5-% 2,5 arasında değişen düzeylerde belirlenirken [64], ülkemizdeki paket çaylar üzerinde yapılan başka bir araştırmada kafein miktarlarının %2,8-3,9 aralığında değiştiği saptanmıştır [65]. Farklı sınıf çayların kafein bileşimine hasat döneminin etkisinin incelendiği bir çalışmada ise kafein içeriklerinin 17,71-26,26 mg/g aralığında değiştiği tespit edilmiştir [25].

Çay liflerinden elde edilen kafein miktarı, doğrudan çay yaprakları kullanılarak yürütülen çalışmalarla karşılaştırıldığında, miktarın çok küçük olmadığı gözlenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında kişi başı yıllık çay tüketiminin 3 kg olduğu ülkemizde büyük miktarda demlenmiş çay posası atığı bulunduğu ve kafein miktarının göz ardı edilemeyecek seviyede olduğu düşünülmüştür. Demlenmiş çay atığında bulunan kafein ve çay fabrikalarında değerlendirilemeyen, çay üretiminde kullanılmayan hiçbir ekonomik değeri olmayan çay lifinde bulunan kafein, işlenmiş paket çayda bulunan kafein ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. İşlenmiş paket çayda, çay fabrikası atığı olan çay lifinde ve demlenmiş çay posası atığında bulunan kafein miktarları tespit edilerek karşılaştırılmıştır.

2.3. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işlemi bir katı veya sıvı içerisinde çözünmüş bir halde bulunan bir bileşenin bulunduğu fazdan uygun bir çözücü yardımıyla çıkarılması işlemidir. Ekstraksiyon endüstride; altın, ilaç, petrol, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılan verimli bir ayırma işlemidir. Biyolojik, organik ve anorganik maddelerin üretiminde kullanılan en yaygın ekstraksiyon işleminde günlük hayattan verilebilecek en güzel örnek çay veya kahve yapımıdır. Endüstriyel uygulamalarda da, şeker pancarından şeker, ayçiçeği ve susam gibi yağlı tohumlardan yağın uygun çözücü yardımıyla ekstrakte edilerek çekilmesi tipik birer örnektir.

Sabit sıcaklık ve basınç altında bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanarak yapılan ayırma işleminde fazlardan biri katı biri sıvı olduğu durumlarda katı-sıvı ekstraksiyonundan, her ikisinin de sıvı olduğu durumlarda sıvı-sıvı ekstraksiyonundan söz edilir. Katı-sıvı ekstraksiyonu ile katı içinde bulunan organik madde bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen çözücü yardımıyla alınır. Sıvı fazın herhangi bir yolla uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Sıvı-sıvı ekstraksiyonun temeli çözücü içinde bulunan bileşenin ilk çözücü ile hiç karışmayan bir ikinci çözücü kullanılarak elde edilmesi prensibine dayanır. Örneğin, suda çözülmüş olan bir organik madde daha çok çözünebileceği ve su ile hiç karışmayan eter ya da kloroform gibi organik sıvılarla ekstrakte edilir [66].

Katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzer bir işlem gibi gözükmesine rağmen katı-sıvı ekstraksiyonu daha zor bir süreçtir. Çünkü katı içinde difüzyon sıvı içindeki difüzyondan çok daha yavaştır ve bu yüzden dengeye ulaşılması daha zordur [67].

Katı-sıvı ekstraksiyonuna etki eden faktörler üç ana grupta toplanabilir [68,69].

- Çözücü ile madde teması: Maddenin katı içinden difüzlenmesi yavaş gerçekleşen bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözücü ile daha fazla teması sağlanır. Çözünmesi istenen madde katının içinde ise, katının bir ön işlemde geçirilerek parçacık boyutunun küçültülmesi ile katı-çözücü teması yüzeyi artırılarak ekstraksiyon verimi yükseltilir.
- Sıcaklık: Ekstraksiyon işleminde yüksek sıcaklıklarda çalışmak çözünen maddenin çözücüye geçişini hızlandırır. Ekstrakte edilecek katının yapısına bağlı olarak sıcaklıkla ekstraksiyon verimi artmasına rağmen, yüksek sıcaklıkta bazı bileşenlerin yapısında bozunmalar oluşabilir ve arzu edilmeyen bileşikler de çözünebilir.

- Kullanılan çözücünün seçimi: Ekstraksiyon işlemi için seçilen çözücü istenilen bileşeni çözebilen yapıda olmalıdır. Çözücüde çözünen maddenin doygunluk noktasına bağlı olarak çözücü kapasitesi belirlenir. Ancak çözücü kapasitesi ne olursa olsun, kullanılan çözücü miktarı inert katının miktarına göre seçilmelidir. Çözücü ekstrakte edilen katıdan ve ekstre çözücüden (çözünen+çözücü) kolayca ayrılabilme özelliğine sahip olmalıdır. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen üründen kolayca ayrılabilmesi için düşük kaynama noktasına sahip çözücülerin kullanılması tercih edilir. Katı-sıvı ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan çözücüler ve bu çözücülerin özellikleri Çizelge 2.7 de verilmiştir.



Çizelge 2.7. Ekstraksiyonda Yaygın Olarak Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri [70,71]

Çözücü	Dielektrik Sabiti ^a	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluk	Yanıcılık ^b	Toksiklik ^b	Uygunluk
Hekzan	1.9	68.7	0.65	+++	+	Polar bileşikler için zayıf çözücü.
Benzen	2.3	80.1	0.87	+++	+++	Genel kullanımlar için aşırı toksik, emülsiyona meyilli.
Eter	4.3	34.6	0.71	+++	+	Özellikle oksijen içeren bileşikler için iyi çözücü, uzun süreli saklamada peroksit oluşumuna meyilli
Kloroform	4.8	61.7	1.48	-	+++	Kolay uzaklaştırılır, toksik, emülsiyona meyilli.
Etil Asetat	6.0	77.1	0.89	+++	+	Polar bileşikler için uygun, suyu absorblayabilir.
Diklorometan	8.9	39.7	1.31	-	++	Genel kullanımlar için iyi bir çözücü, emülsiyona az meyilli.
l-Butanol	17.5	117.7	0.81	++	+	Polaritesi çok yüksek bileşenler için son çare olarak kullanılır.

a Dielektrik sabiti çözücünün polaritesi hakkında bilgi vermesine rağmen, çözücünün her zaman polar organik bileşikleri çözebileceğini göstermez.

b +=en az yanıcı/toksik, +++=en fazla yanıcı/toksik

2.3.1. Kesikli Karıştırılmalı Sistem Ekstraksiyonu

Kesikli karıştırılmalı ekstraksiyon sistemi laboratuvar ortamında kullanılan en basit, ucuz, kısa sürede ekstraksiyonun gerçekleştirildiği bir tekniktir. Bu yöntemle ekstrakte edilmek istenen bileşeni içeren katı maddenin çözücü ile direkt temas ettirilmesi küçük miktarlarda çözücü kullanılmasını sağlar. Ancak bu durum ekstraksiyon işlemi sonrasında filtrasyon işlemi gerektirir. Kesikli ekstraksiyon sisteminde karıştırıcı kullanılması katı maddenin homojen bir şekilde çözücü ile temas ettirilmesine olanak sağlar.

2.3.2. Sokslet Sistem Ekstraksiyonu

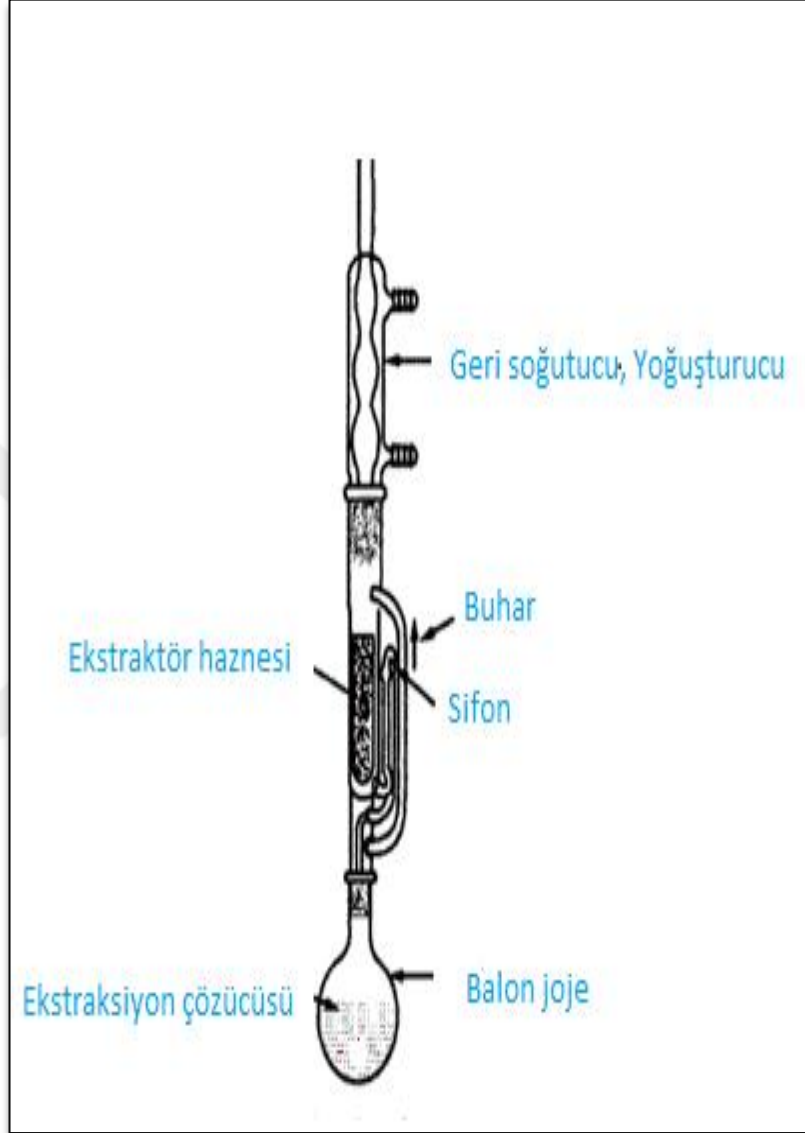
Sokslet ekstraksiyon işleminde bileşeni içeren çözelti ile çözücü arasında sürekli akış sağlanarak istenen bileşen katı madde içerisinden uzaklaştırılır. Katı örnek ile her defasında taze doymamış çözücü etkileştiği için ekstraksiyon verimi kesikli sisteme göre daha fazladır. Çözücü ve elde edilmek istenen bileşeni içeren katı madde aynı haznede bulunmadığı için filtrasyona ihtiyaç yoktur. Kullanılan çözücünün buharlaşıp yoğunlaşarak tekrar ekstraksiyona katılması işlemi ekstraksiyon süresinin uzamasına neden olmaktadır.

Sokslet ekstraktörü sisteminde katı–sıvı ekstraksiyonunu sağlayan ekstraktör cihazıdır. Sokslet ekstraktörü 1879 yılında Alman kimyacı ve besin fizyoloğu olan Franz von Soxhlet tarafından üretilmiştir [72].

Başlarda, bitkisel kaynaklı katı maddelerden yağ elde etmek için tasarlanmış olmasına rağmen katı içindeki bir bileşeni ekstrakte etmenin zor olduğu durumlarda da kullanılmaya başlanmıştır.

Şekil 2.6’da sokslet ekstraktörü şematik olarak gösterilmiştir. Sokslet ekstraktörünün çalışma prensibini anlatmak cihazı oluşturan kısımların net olarak anlaşılmasını sağlayacaktır. Ekstrakte edilmek istenen bileşeni içeren katı deney numunesi filtre kağıdı içinde ekstraksiyon tüpüne yerleştirilir. Ekstraktöre, çözücü içeren bir cam balon ve yoğunlaştırıcı takılır. Çözücü ısıtılır ve böylece çözücünün buharlaşarak yoğunlaştırıcıya doğru ilerlemesi sağlanır. Yoğunlaşan çözücü katı numunenin üzerine düşer. Ekstraksiyon tüpünde katı örnekten ekstrakte edilecek bileşeni çözmüş olan çözücü belli bir seviyeye ulaştığında sifon oluşturan çözücü tekrar cam balona boşalır. Bu yoğunlaşma, yükselme ve sifon döngüsü, ‘reflux’olarak adlandırılır ve sürekli tekrar edilir. Her döngü sırasında, katının içerdiği bileşen çözücüde çözünür. İstenen bileşen sifon sonrası ısıtılan cam balona ulaştığında orada kalır, döngüye tekrar katılmaz. Bu durum, sokslet ekstraktörünün en önemli avantajıdır, sadece saf çözücü katıyı ekstrakte etmek için buharlaşır ve yoğunlaşır,

döngüye katılır. Bu nedenle, soksalet ekstraktöründe verim yüksektir. Ekstraksiyon işleminin sonunda arta kalan çözücü, ekstrakte edilen bileşeni bırakarak döner (rotary) buharlaştırıcı ile uzaklaştırılabilir [73].



Şekil 2.6. Soksalet Ekstraktörünün Şematik Gösterimi

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1. Ekstraksiyonla Kafein Eldesinin Matematiksel Tanımlanması

3.1.1. Çaydan Ekstrakte Edilebilen Kafein Kapasitesi (q)

Herhangi bir anda birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı Eşitlik 3.1 de tanımlanmıştır.

$$q = C \frac{V}{M} \quad (3.1.)$$

Burada;

Q : Herhangi bir anda birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (mg kafein/ g kuru çay)

C : Herhangi bir anda çözücüye geçen kafein derişimi (g kafein/ L çözücü)

V : Ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (L)

M : Ekstrakte edilen çay miktarı (g kuru çay)

Ekstraksiyonun bitiminde kararlı durumda birim çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı q_{den} (mg/g kuru çay) olarak tanımlanmıştır.

3.1.2. Başlangıç Ekstraksiyon Hızı

Çözücüye geçen kafein derişimi C 'nin t ile derişim eğrisinin t=0 anındaki eğim değeri başlangıç ekstraksiyonu hızını (h) verir ve Eşitlik 3.2. ile tanımlanır.

$$h = \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \quad (3.2.)$$

3.1.3. Ekstraksiyon Verimi

Çaydan ekstraksiyonla elde edilen kafein verimi Eşitlik 3.3'de tanımlanmıştır.

$$\text{Kafein verimi} = \frac{C_{den} V}{M} * 100 \quad (3.3.)$$

C_{den} : Ekstraksiyonun bitiminde kararlı duruma ulaşıldığında çözücüye geçen toplam kafein derişimi (g/L)

3.1.4. Ekstraksiyon Kinetiğinin Tanımlanması

Çaydan kafein ekstraksiyonunda genel olarak bitkilerden antioksidan niteliğindeki maddelerin, polifenollerin, uçucu yağların ve pigmentlerin katı-sıvı ekstraksiyonlarına uygulanan, ekstraksiyon mekanizmasını ve kinetiğini açıklayan kesikli sistem ekstraksiyonu için ikinci derece kinetik model, sokslet sistem ekstraksiyonu için birinci derece kinetik model kullanılmıştır [74].

3.1.4.1. Birinci Derece Kinetik Model

Sokslet sistem ekstraksiyon mekanizmasını açıklamak için birinci derece kinetik modeli kullanılmıştır. Birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [75].

$$\frac{dC}{dt} = k_1 (C_{den}-C) \quad (3.4.)$$

Burada;

k_1 : Birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (1/dk)

t : Zaman (dk)'dır.

$t=0$ 'da $C=0$ ve $t=t$ 'de $C=C$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.4'ün integrali alındığında Eşitlik 3.5. elde edilir.

$$\log(C_{den}-C)=\log C_{den} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.5.)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği $\log(C_{den}-C)$ 'ye karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür. C_{den} ve k_1 değerleri doğrunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir.

3.1.4.2. İkinci Derece Kinetik Model

Kesikli sistem ekstraksiyon mekanizmasını açıklamak için ikinci derece kinetik modeli kullanılmıştır [76].

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C_{den}-C)^2 \quad (3.6.)$$

Burada

k_2 : İkinci derece ekstraksiyon hız sabiti (L/g dk)

$t=0$ 'da $C=0$ başlangıç sınır koşulu kullanılarak Eşitlik 3.6'nın integrasyonu ile Eşitlik 3.7 elde edilir.

$$C = \frac{k_2 t C_{den}^2}{1 + k_2 t C_{den}} \quad (3.7.)$$

Eşitlik 3.7. yeniden düzenlenmesiyle Eşitlik 3.8. bulunur.

$$\frac{C}{t} = \frac{k_2 C_{den}^2}{1 + k_2 t C_{den}} \quad (3.8.)$$

Eşitlik 3.8'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.9 bulunur.

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_{den}^2} + \frac{t}{C_{den}} \quad (3.9.)$$

t/C 'ye karşı çizilen t grafiğinin eğiminden C_{den} ve doğrunun y eksenini kesim noktasından ise k değerleri saptanır.

$t \rightarrow 0$ 'a giderken Eşitlik 3.8.'in sol tarafı başlangıç ekstraksiyon hızı h (g/l dk) olur. Bu durumda eşitliğin sağ tarafının paydası 1'e eşitlenir ve başlangıç ekstraksiyon hızı;

$$h = k_2 C_{den}^2 \quad (3.10.)$$

olarak tanımlanır.

Eşitlik 3.7. ters çevrilip Eşitlik 3.10 da yerine konduğunda Eşitlik 3.10 elde edilir. Bu eşitlikten teorik C - t eğrileri elde edilebilir.

$$C_{teo} = \frac{t}{1/h + t/C_{den}} \quad (3.11.)$$

3.2. Kafein Eldesinin Optimizasyonu: Yanıt Yüzey Metodu

Optimizasyon bir proste ulaşılmak istenen hedefler doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon işlemi, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenler adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir [77]. Optimizasyon üretimi ve kaliteyi iyileştirerek proses tasarımlarını verimli hale getirmek için kullanılmaktadır.

Klasik optimizasyon tekniğinde etkin olabilecek parametreler önceden tahmin edilir. Daha sonra bu parametreler belirli bir inceleme aralığında tutularak en uygun şartların belirlenmesi istenir. Ancak tek bir parametre değişken olarak tutulurken, süreci etkileyen diğer parametreler belirli bir değerde sabit tutulmaktadır. Parametrelerin tek tek ele alınmasından dolayı çalışılan değişkenler arasındaki interaktif etkiler gözlemlenemez.

Çok sayıda parametrenin sonuç üzerine etkili olduğu sistemler için, parametrelerin birbiri üzerine etkilerini de ortaya koymak üzere geliştirilmiş istatistiksel yöntemler deney tasarımı ve sonuçların yorumlanmasında kullanılmaktadır. Yanıt Yüzey Yöntemleri (Response Surface Methods, RSM) istatistiksel temele dayalı kullanılabilir yöntemlerin başında gelmektedir [78].

Yanıt yüzey yöntemi, 1951 yılında Box and Wilson tarafından optimizasyon tekniği olarak geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin etkisini araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir [79].

Genel olarak yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama olan eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Yanıt yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomial modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır [79].

Birçok deneysel çalışmada, istenen yanıt (bağımlı değişken, y) sistem içerisinde kontrol edilebilen parametrelere (bağımsız değişken, X) bağlıdır, ancak yanıt ile bağımsız değişken arasındaki ilişki bilinmemektedir. Pratikte Yanıt Yüzey Metodu uygulanmasındaki ilk basamak yanıt (bağımlı değişken) ile işletim parametreleri (bağımsız değişkenler) arasında bir model geliştirmektir. Geliştirilen model, sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile gözlenen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar istatistiksel temelli bir teknik olan çoklu regresyonla analiz edilir ve uygun bir model oluşturulur.

Yanıt Yüzey Metodunun uygulanabilmesi için deney tasarımı yapılırken bağımsız değişken sayısına bağlı olarak kaç tane deneyin yapılacağını önceden belirlenmesi gerekir. Bunun için Eşitlik 3.9 ve 3.10 kullanılır.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad k \leq 5 \quad (3.9.)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_0 \quad k > 5 \quad (3.10.)$$

Bu eşitliklerde

N : Deney sayısı,

k : Bağımsız değişken sayısı,

n_0 : Merkezdeki deney sayısını ifade etmektedir.

Seçilen bağımsız değişken aralığına bağlı olarak, geliştirilen model düşük ya da yüksek dereceli bir polinom olabilir. Eğer istenen yanıt, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model birinci dereceden bir polinom olur. Bu durum Eşitlik 3.11 ile ifade edilebilir.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (3.11)$$

Burada;

y : Yanıt (bağımlı değişken),

β_0 : Sabit terim,

β_i : Regresyon katsayısı,

X_i : Bağımsız değişken,

ε : Deneysel hata (sistemde oluşan gürültü)'dir.

Eşitlik 3.11.'de ki bağımsız değişkenler (X_i) doğal birimler cinsinden verilmiştir ancak Yanıt Yüzey Metodunun uygulamasında bu doğal değişkenlerin kodlanmış şekilleri kullanılmaktadır.

Eşitlik 3.12., 3.13., ve 3.14. doğal değişkenlerin kodlanmış şekle dönüşümlerini göstermektedir.

Burada;

$$x_i = \frac{(X_i - X_i^0)}{\Delta X_i} \quad (3.12.)$$

$$\Delta X_i = X_i^{\max} - X_i^{\min} \quad (3.13.)$$

$$X_i^0 = \frac{(X_i^{\max} + X_i^{\min})}{2} \quad (3.14.)$$

x_i : Bağımsız değişkenlerin kodlanmış değerleri,

ΔX_i : Bağımsız değişkenlerin maksimumu ile minimumu arasındaki farktır.

Bu durumda Eşitlik 3.11'in kodlanmış şekli Eşitlik 3.15'e dönüşür.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (3.15.)$$

Boyutsuz koordinat sisteminde kodlanmış değişken değerlerinde en yüksek seviye +1, en düşük seviye -1 ve merkez nokta ise 0 ile gösterilir.

Eğer istenen yanıt, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavisleme içeriyorsa ve aynı zamanda bağımsız parametrelerin yanıt üzerine tekli etkileşimlerinin yanı sıra ortak etkileşimleri de varsa, bu durumda yanıt fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden bir polinom eşitlikle ifade etmek gerekir. Eşitlik 3.16'da yanıtın ikinci dereceden olduğu ve tekli ve ortak etkileşimlerin gösterildiği matematiksel model verilmiştir [80].

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.16.)$$

Burada;

β_{ii} : İkinci dereceden terimi,

β_{ij} : İnteraktif terimini ifade eder.

Bu eşitlikteki yanıt ve bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan ilişkilerine göre farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarının oluşturulmasında Design-Expert® programı kullanılmaktadır. Optimizasyon grafiksel ya da sayısal olarak elde edilebilir (Design-Expert® User's Guide, 2001). Deneysel verilere uygun fonksiyonun bulunmasından sonra modelin geçerliliğini kontrol etmek için kullanılan en güvenilir yol varyans analizi (ANOVA)'dır [81]. ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır.

4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

Bu tez çalışmasında çay fabrikası atığı olan çay lifine, demlenmiş çay posası atığına ve işlenmiş paket çaya kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyonu ve sokslet ekstraksiyonu uygulanarak, kafein eldesinin hız ve verimine katı/sıvı oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının, ekstraksiyon süresinin, çözücü türünün ve ayrıca paket çay için parçacık boyut aralığının etkileri incelenmiştir. Ekstraksiyonun birinci derece ve ikinci derece kinetik modellenmesi yapılarak her modele ait kinetik sabitler bulunmuştur. Ayrıca Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak kafein eldesini etkileyen parametrelerin ortak etkisi incelenmiş ve ikinci dereceden quadratik polinom eşitlikler bulunarak sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri elde edilmiştir.

4.1. Kesikli Sistem Ekstraksiyon Çalışmaları

4.1.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kafein ekstraksiyonu için Çaykur paket çayı, Rize Hemşin Organik Çay Fabrikası'ndan temin edilen ve çayın işlenmesinden sonra atılan ve üretimde kullanılmayan çay lifi ve demlenmiş çay posası atığı kullanılmıştır. Yaş olan demlenmiş çay posası atığı güneş görmeyen ortamda açık havada kurumaya bırakılmıştır. Sabit tartıma geldikten sonra tüm kuru çay kullanılıncaya kadar karanlık ortamda hava almayacak şekilde saklanmıştır.

Ekstraksiyon süresince alınan örneklerde, diğer bileşenlerin kurşun tuzları olarak çökmesini sağlamak amacıyla % 10'luk kurşun asetat çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti 10,003 g kurşun asetat 3- hidratin distile su ile 100 ml'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

4.1.2. Deney Sistemi

Kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyon çalışmalarında çay örnekleri içeren 150 ml çözücünün kullanıldığı 250 ml 'lik erlenler, çalkalama hızı ve sıcaklığı kontrol edebilen Medline SI-600R model inkübatöre yerleştirilerek ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Çalışma kapsamında Çizelge 4.1.'de incelenen parametrelere ve çalışılan değerlere göre planlanan deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında her erlenden otomatik pipetle 1 ml örnek alınmıştır. Alınan örneklere 0,1 ml kurşun asetat çözeltisi eklenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak etanol (C_2H_5OH) ve saf su kullanılmıştır.

Sokslet ekstraksiyon deneyleri dörtlü sokslet ekstraktörü ve çözücünün yoğunlaşmasını sağlayan ekstraktöre bağlı soğutmalı bir su sirkülatörü geri soğutucudan oluşan sistem ile

gerçekleştirilmiştir. Deneylerde incelenen parametrelere göre (Çizelge 4.2) uygun miktarda çözücü en alttaki balon jøjeye eklenmiştir. Üstteki cam hazneye çalışılacak türdeki belli miktardaki çay örneği Iso Lab marka yavaş akış 125 mm gözenek çapındaki filtre kağıdının içine yerleştirilmiştir. Çözücü ısıtıcısının ve geri soğutucusunun çalıştırılmasıyla ekstraksiyon süreci başlatılmıştır. Her bir sifon tamamlandıktan sonra sistem durdurulmadan her bir balon jøjeye açılmış kapaklı örnek deliğinden otomatik pipetle 1 ml örnek alınmıştır. Alınan örneklere 0,1 ml kurşun asetat çözeltisi eklenmiştir.

Ekstraksiyon sonrasında Heidolph marka Hei-VAP Precision model döner buharlaştırıcıda geri soğutucu ile tekrar toplanan etanol de ekstraksiyon deneylerinde tekrar tekrar kullanılmış, böylece deneysel çalışmalardaki etanolün tüketimi de oldukça azaltılmıştır.

Çizelge 4.1. Kesikli Karıştırmalı Ekstraksiyon Sürecinde Çalışılan Parametreler

Parametre	Çalışılan Değerler
Örnek Türü	Çay lifi Demlenmiş çay posası atığı Paket çay
Sıvı/Katı Oranı (L/kg)	50:1 40:1 30:1 20:1 10:1
Sıcaklık (°C)	30 45 60
Karıştırma Hızı (rpm)	60 100 140
Çözücü Türü	Su Etanol
*Tanecik Boyut Aralığı (mm)	0,106 - 0,150 0,212 - 0,355 0,355 - 0,500 0,500 - 0,840 0,840 - 1,00 1,00 - 1,40

* Sadece paket çayda tanecik boyut aralığının etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Soksalet Ekstraksiyonunda Çalışılan Parametreler

Parametre	Çalışılan Değerler
Örnek Türü	Çay lifi Demlenmiş çay posası atığı Paket çay
Sıvı/Katı Oranı (L/kg)	50:1 40:1 30:1 20:1 10:1
Çözücü Türü/Çalışma Sıcaklığı	Etanol/79°C Saf su/100°C

4.1.3. Analiz Yöntemleri

4.1.3.1. Kafein Derişimi Tayini

Belirli aralıklarla alınan örneklere 0,1 ml kurşun asetat çözeltisi eklenmiş, MPV 227s marka santrifüj cihazında 5000 rpm'de 7 dk santrifüjlenerek kurşun tuzlarının çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra alınan örneğin kafein içeriği Labomed Inc. Marka UV spektrofotometrede 282 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunarak ve Ek1'de verilen ve her bir çözücü için hazırlanmış çalışma doğrularından yararlanılarak belirlenmiştir.

4.1.3.2. FTIR ve TGA ve DSC Analizleri

Ekstraksiyon deneylerinden elde edilen bazı örnekler, Thermo Scientific Nicolet 6700 Smart iTR FTIR cihazı ile analiz edilerek, elde edilen özütün yapısal analizi, zamana bağlı olarak bozunup bozunmadığı, farklı çay türlerinden elde edilen özütlerin yapılarında değişiklik olup olmadığı, farklı çözücü kullanımının yapısal değişime neden olup olmadığı yönlerinden araştırılmıştır (Ek 2).

SETEGRAM TG/DTA 6300 marka ve model TGA cihazı kullanılarak yapılan analiz ile çayın yapısında çalışılan ekstraksiyon sıcaklıklarında bir bozunma olup olmadığı tespit edilmiştir (Ek 3).

Perkin Elmer Diamond DSC marka ve model DSC cihazı kullanılarak yapılan analiz ile çay örneği ve standart kafeinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler karşılaştırılarak çay örneklerindeki kafeinin varlığı kesinleştirilmiştir (Ek 4).

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez çalışması kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyonu ve soksalet ekstraksiyonu ile kafein eldesi olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir.

Kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyon çalışmalarında çay türünün, tanecik boyut aralığının (paket çayda), katı/sıvı oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının, ekstraksiyon süresinin ve çözücü türünün etkileri; soksalet ekstraksiyonu çalışmalarında ise katı/sıvı oranının ve çözücü türünün etkileri incelenmiştir. Soksalet ekstraksiyonunun birinci dereceden ve kesikli karıştırmalı ekstraksiyonunun ikinci dereceden kinetik modellenmesi yapılarak modellere ait kinetik sabitler bulunmuştur. Kesikli karıştırmalı ekstraksiyonda Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak kafein eldesini etkileyen parametrelerin ortak etkileri araştırılmış ve ikinci dereceden quadratik polinom eşitlikler bulunarak sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar herhangi bir anda birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (C , g kafein/L çözücü), herhangi bir anda birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q , mg kafein/g kuru çay), ekstraksiyonun bitiminde kararlı durumda birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (C_{den} , g kafein/L çözücü) ve ekstraksiyonun bitiminde kararlı durumda birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q_{den} , mg kafein/g kuru çay) cinsinden verilmiştir.

5.1. Çay Lifi Çalışmaları

Çay lifinden kafein ekstraksiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu ve soksalet ekstraksiyonu çalışmaları olarak iki kısımda gerçekleştirilmiş ve kafein eldesinde hız ve verimini etkileyen parametreler araştırılmıştır.

5.1.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu çalışmalarında 0,500-0,355 mm tanecik boyut aralığındaki çay lifi taneciklerle, Sıvı/Katı oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının ve çözücü türünün kafein ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.1.1.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

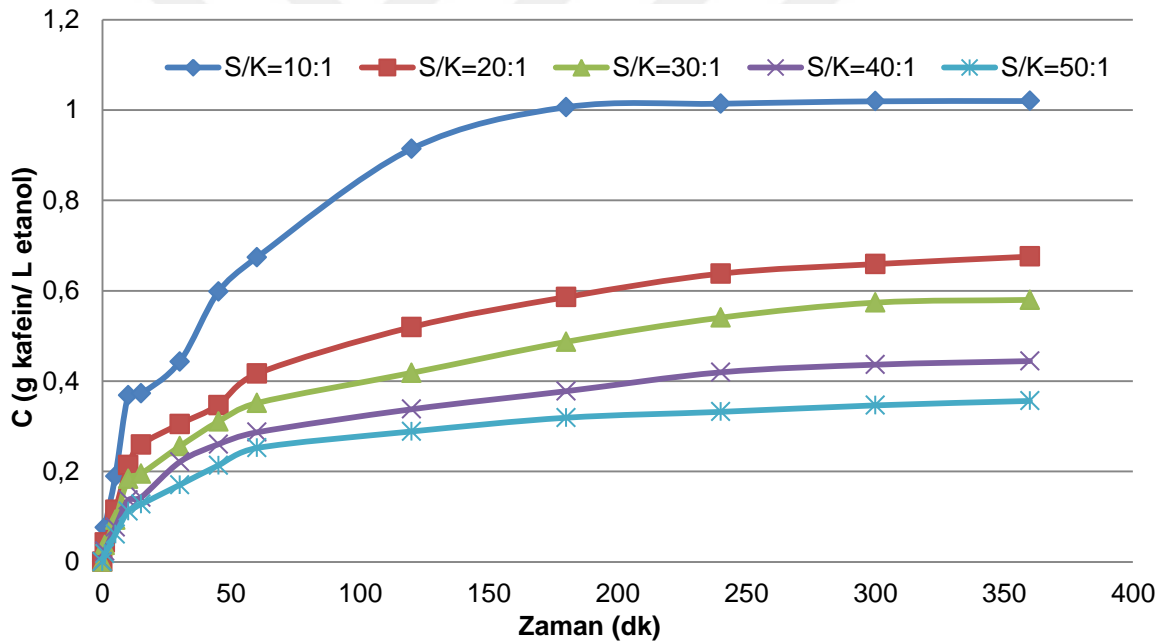
Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 45°C'ta ve karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, 150 ml çözücü etanol ve 3, 3.75, 5, 7.5 ve 15 g çay lifi kullanılarak Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru çay aralığında değiştirilerek, S/K

oranının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

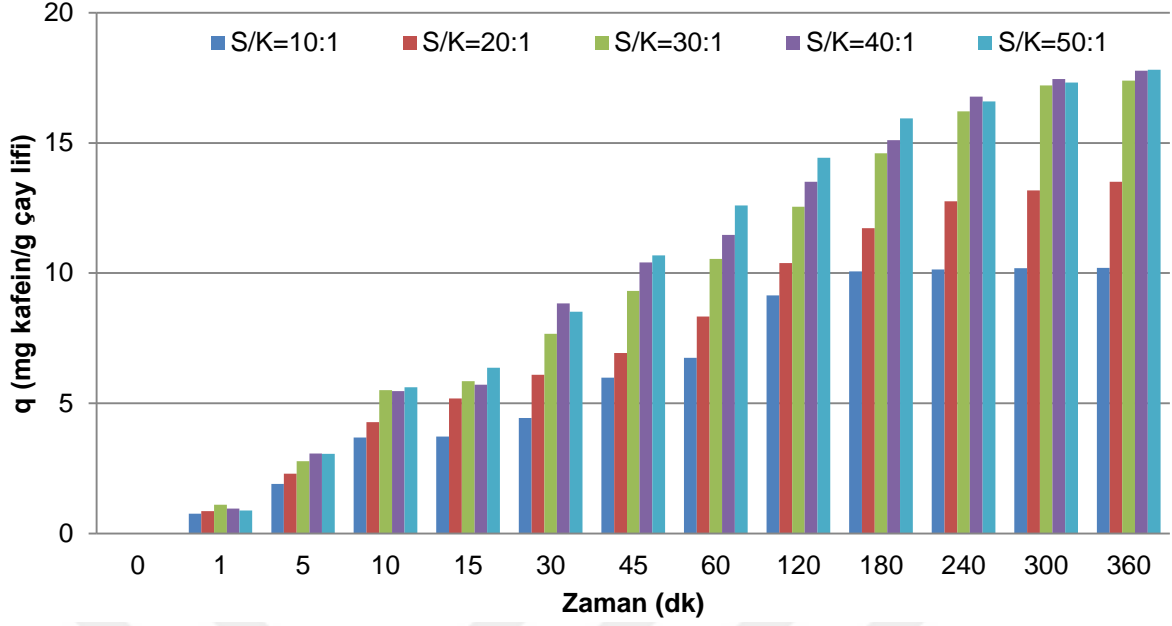
Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağılı olarak zamanla değışim eğrileri Şekil 5.1.'de, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değışimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.2.'de verilmiştir.

Şekil 5.1'den S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça), çözücüye geçen kafein derişiminin arttığı görülmektedir. Yine aynı şekilden büyük S/K oranlarında katı ile sıvının etkileşimi daha iyi olduğundan altı saatte kararlı duruma ulaşılabilirdi; S/K 10:1 oranında ise çözücü hacminin düşük olmasından dolayı, çözücünün daha kısa sürede doygunluğa ulaşmasıyla ekstraksiyon kapasitesinin daha kısa sürede (üç saatte) sabitlendiği gözlenmektedir.



Şekil 5.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C, Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Şekil 5.2.'den de S/K oranı arttıkça birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, 30:1-50:1 S/K oran aralığında kararlı duruma yaklaştıkça birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarlarının birbirine yaklaştığı gözlenmektedir.



Şekil 5.2. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.1’de sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla, kuru çay lifi miktarının azalmasına bağlı olarak çözücüye geçen kafein miktarının oldukça azaldığı, ancak kararlı durumda birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı ve % kafein veriminin arttığı gözlenmektedir. 10:1 S/K oranında çalışıldığında elde edilen kafein miktarı 10,20 mg/g iken, S/K oranı 50:1’e yükseldiğinde 17,81 mg/g’a çıkmıştır, kafein verimi ise %1,02’den % 1,78’e yükselmiştir.

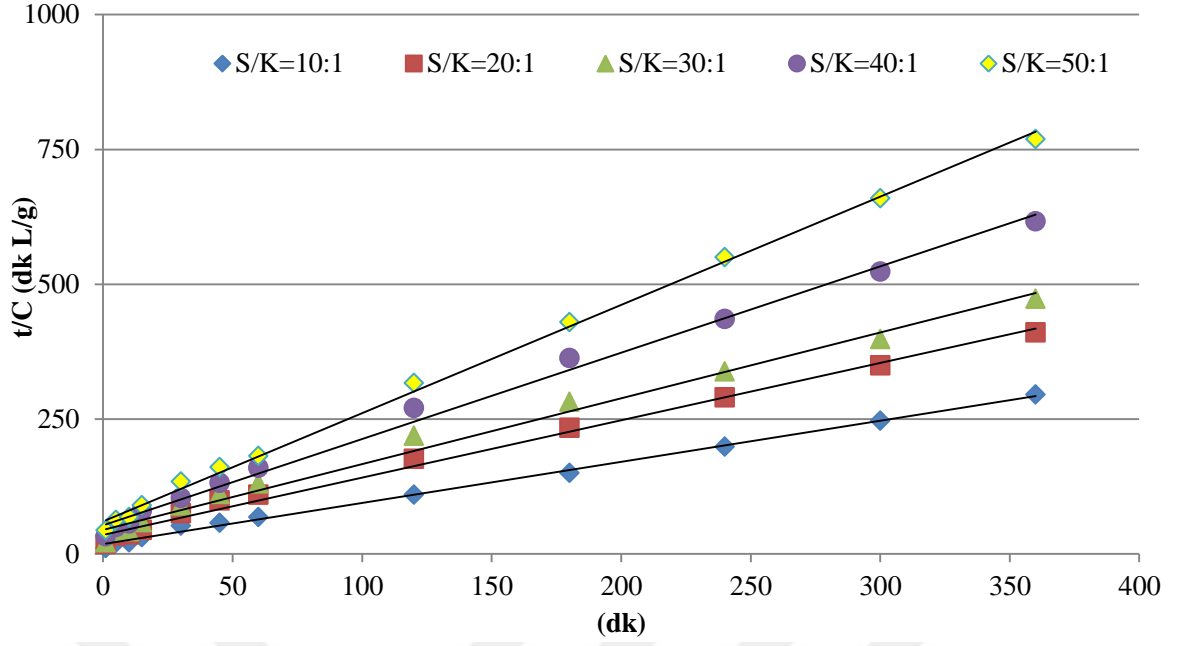
Çizelge 5.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

S/K Oranı (L/kg)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	1,020	10,20	1,02
20:1	0,676	13,51	1,35
30:1	0,580	17,39	1,74
40:1	0,444	17,78	1,77
50:1	0,356	17,81	1,78

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında t/C 'ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.3) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.2.'de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı S/K oranlarında Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin arttığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızları ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm S/K oranlarında deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde çay lifinden kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.2. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

S/K Oranı (L/kg)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
10:1	0,031	0,051	0,037	1,270	1,020	0,993
20:1	0,063	0,028	0,021	0,671	0,676	0,995
30:1	0,069	0,022	0,018	0,598	0,580	0,990
40:1	0,088	0,018	0,014	0,459	0,444	0,993
50:1	0,098	0,012	0,011	0,359	0,356	0,998

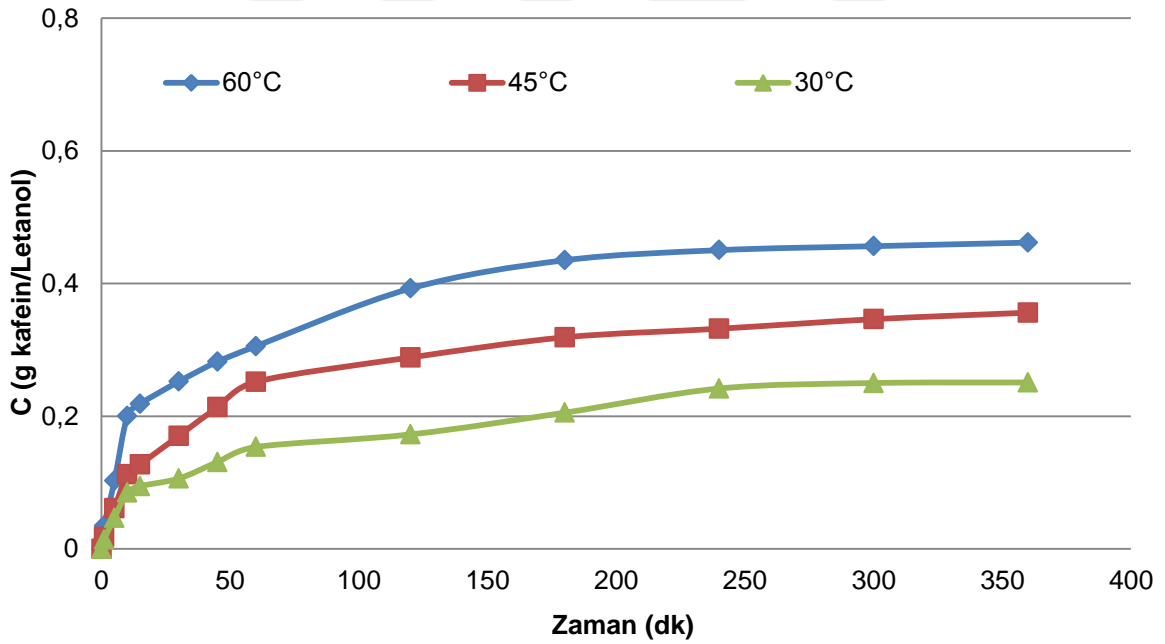
5.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, sıcaklık 30°-60°C aralığında değiştirilerek, sıcaklığın ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

Çözücüye geçen kafein derişiminin sıcaklığa bağılı olarak zamanla değışim eğırleri Şekil 5.4.'te, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değışimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.5.'te verilmiştir.

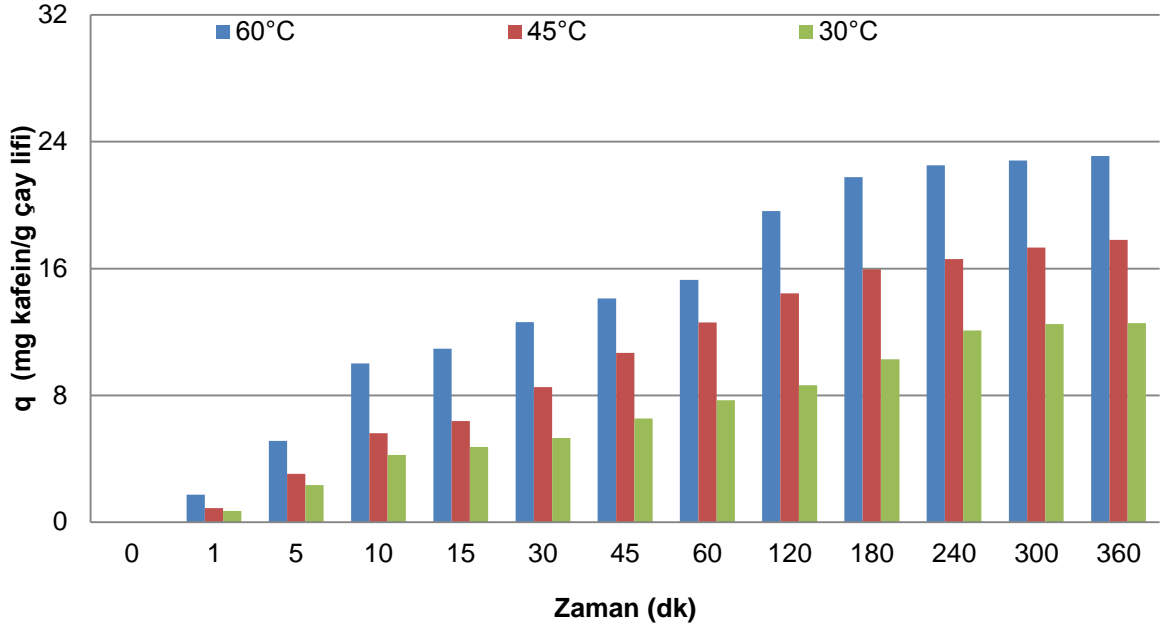
Şekil 5.4'ten sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğün artmasına bağılı olarak daha fazla miktarda kafeinin çözücüye daha hızlı geçtiğı gözlenmektedir. Ekstraksiyonun bitiminde 30°C'da çözücüye geçen kafein derişimi 0,251 g/L iken, 60°C'da çözücüye geçen kafein derişimi artarak 0,462 g/L değırine ulaşmıştır.



Şekil 5.4. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Şekil 5.5.'ten de yüksek sıcaklıkta birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının düşük sıcaklıklarda elde edilen kafein miktarından daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen

kafein miktarının zamana bağılı olarak daha yüksek bir artış gösterdiği, düşük sıcaklıkta ise zamana bağılı artışın azaldığı görülmektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda yaklaşık dört saatin sonunda deneysel kararlılığa ulaşılmış ve birim kuru çay lifi kütlesi başına düşen kafein miktarları hemen hemen sabitlenmiştir.



Şekil 5.5. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Farklı sıcaklıklarda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.3'te sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın artmasıyla çözücüye geçen kafein derişiminin, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin arttığı gözlenmektedir. 30°C'da elde edilen kafein miktarı 12,54 mg/g iken, sıcaklık 60°C'a yükseldiğinde 23,09 mg/g'a çıkmıştır, kafein verimi ise %1,25'ten % 2,31'e yükselmiştir.

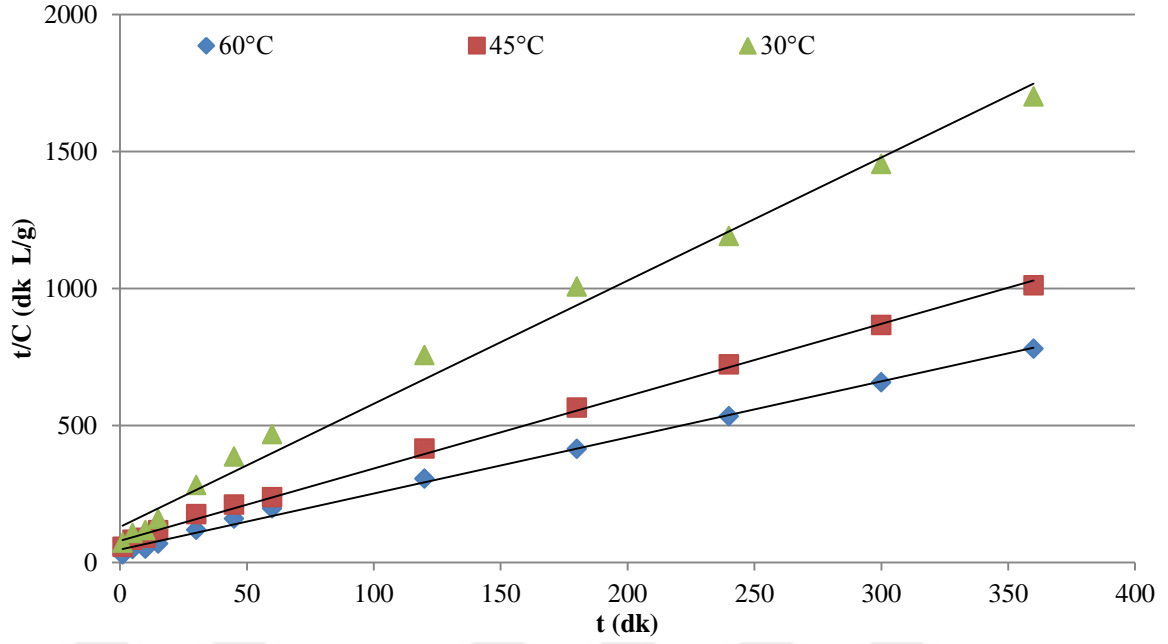
Çizelge 5.3. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Sıcaklık (°C)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
30°C	0,251	12,54	1,25
45°C	0,356	17,81	1,78
60°C	0,462	23,09	2,31

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm sıcaklık değerleri için t/C 'ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.6) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.4.' te sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm sıcaklık değerleri için Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden sıcaklığın artması ile ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Yine çizelgeden çalışılan tüm sıcaklıklarda deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın çıkması ve elde edilen yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde çay lifinden kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğrular

Çizelge 5.4. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Sıcaklık (°C)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
30	0,093	0,006	0,008	0,251	0,264	0,990
45	0,098	0,012	0,011	0,359	0,356	0,998
60	0,104	0,022	0,020	0,466	0,462	0,996

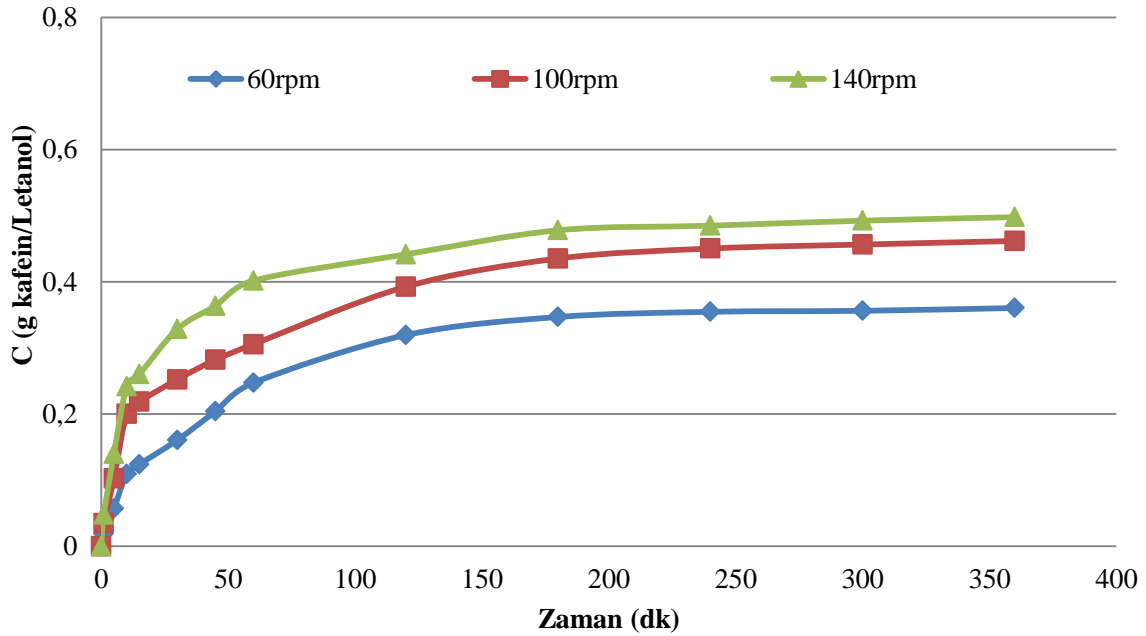
5.1.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C'ta, S/K oranının 50:1'de sabit tutulduğu çay lifinden kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, karıştırma hızı 60-140 rpm aralığında değiştirilerek, karıştırma hızının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

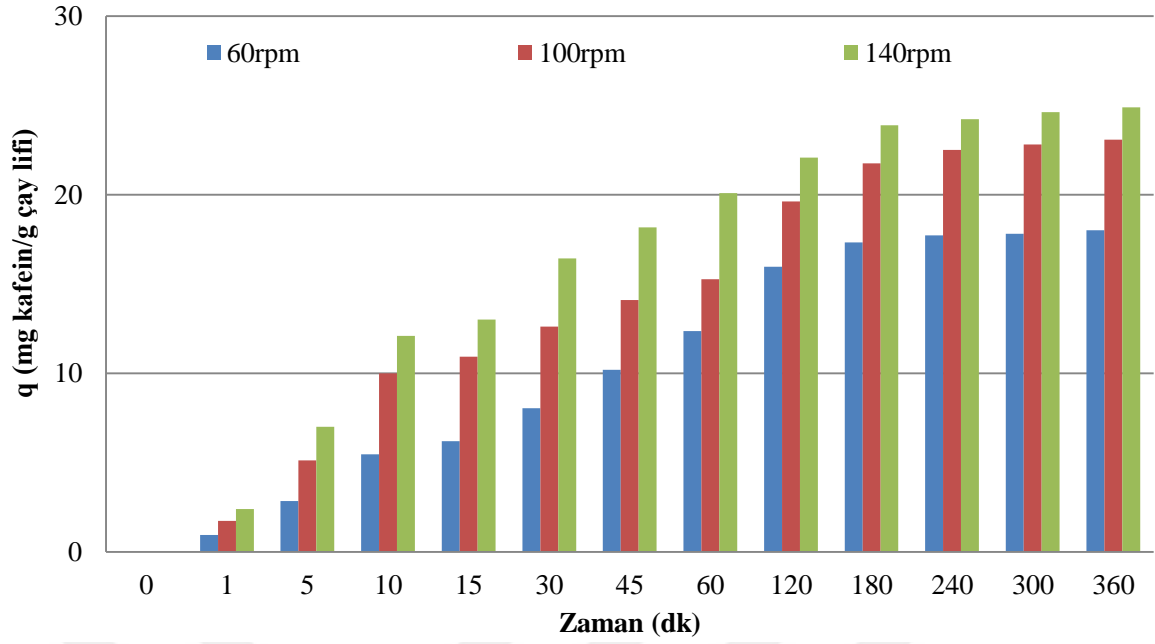
Çözücüye geçen kafein derişiminin karıştırma hızına bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.7.'de, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.8.'de verilmiştir.

Şekil 5.7'den görüldüğü üzere karıştırma hızının artması dış difüzyon direncini azaltarak kafeinin çözücüye geçiş hızını ve miktarını artırmıştır. Tüm çalışılan karıştırma hızlarında deneysel kararlılığa üçüncü saatin sonunda ulaşıldığı gözlenmektedir. 60 rpm'de çözücüye geçen kafein derişimi 0,360 g/L iken, 140 rpm'de bu değer 0,498 g/L'ye ulaşmıştır.



Şekil 5.7. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)

Şekil 5.8.'den karıştırma hızının artmasıyla birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı gözlenmektedir. Şekilden üç saatlik ekstraksiyon süreci sonunda kararlı duruma ulaşıldığı ve çay lifinden ekstrakte edilen kafein miktarının hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.8. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)

Farklı karıştırma hızlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verim değerleri Çizelge 5.5'te sunulmuştur. Çizelgeden karıştırma hızının artmasıyla çözücüye geçen kafein derişimi ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir.

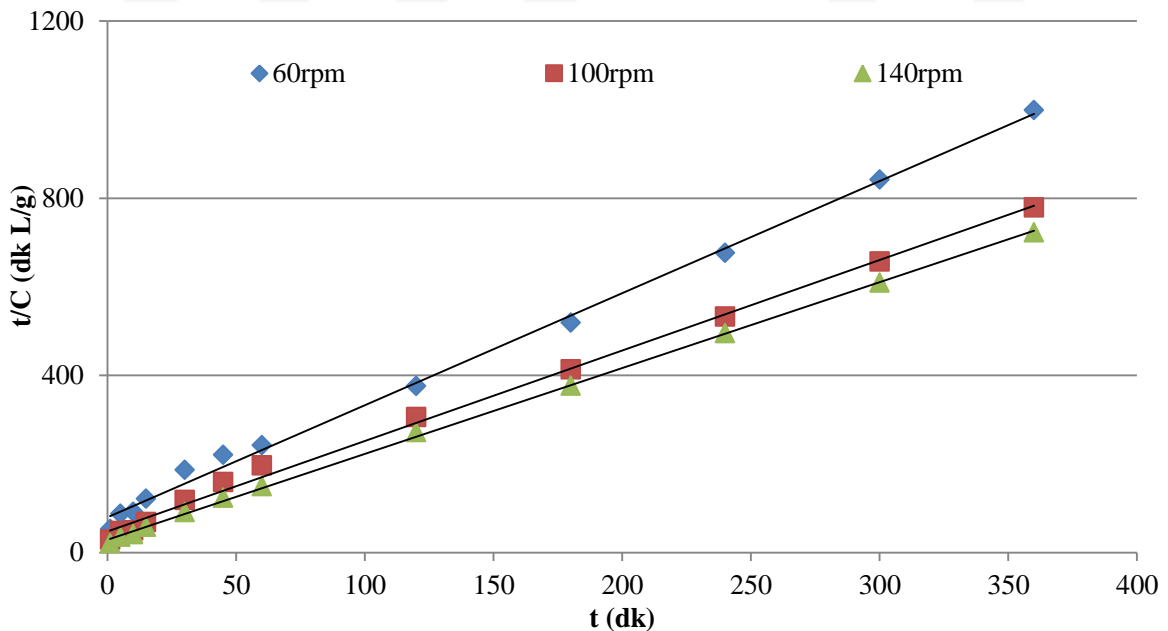
Çizelge 5.5. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Karıştırma Hızı (rpm)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
60	0,360	18,02	1,80
100	0,462	23,09	2,31
140	0,498	24,90	2,49

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı karıştırma hızlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm karıştırma hızı değerleri için t/C 'ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.9) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.6.' da sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm karıştırma hızlarında Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden karıştırma hızı arttıkça ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm karıştırma hız değerlerinde deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde çay lifinden kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.6. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Karıştırma Hızı (rpm)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
60	0,087	0,012	0,011	0,378	0,360	0,997
100	0,097	0,021	0,020	0,466	0,462	0,996
140	0,136	0,034	0,025	0,503	0,498	0,999

5.1.1.4. Çözücünün Etkisi

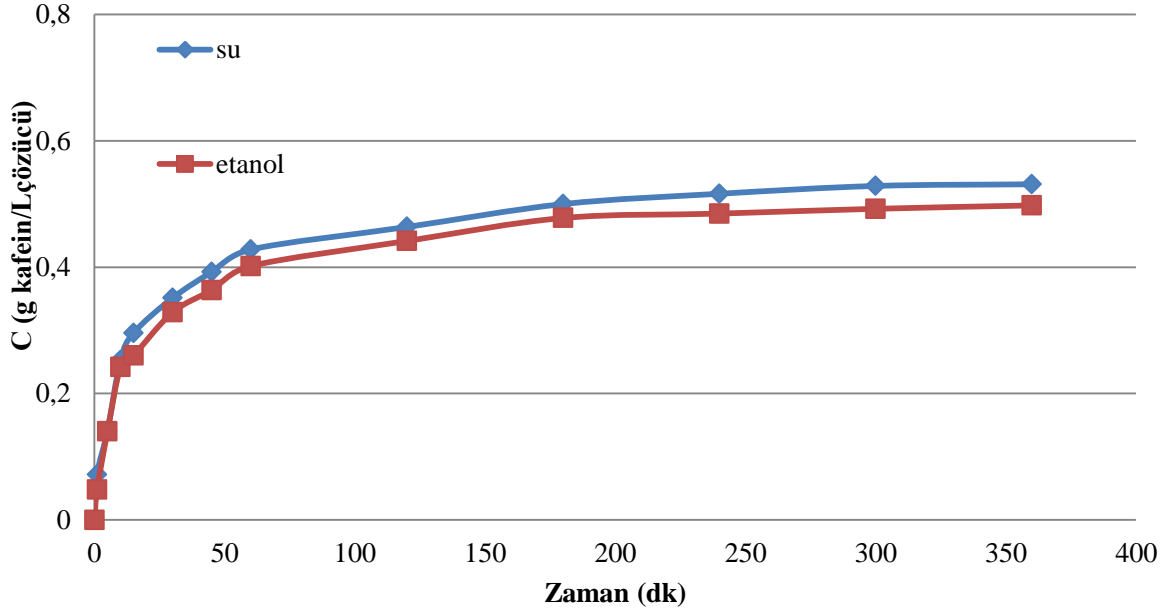
Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C'ta, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 140 rpm'de sabit tutulduğu çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, çözücü türünün hız ve verimlilik üzerine etkilerini araştırmak üzere laboratuvar koşulları da dikkate alınarak polar yapıdaki su ve suya göre polaritesi daha az olan etanol çözücülerini kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

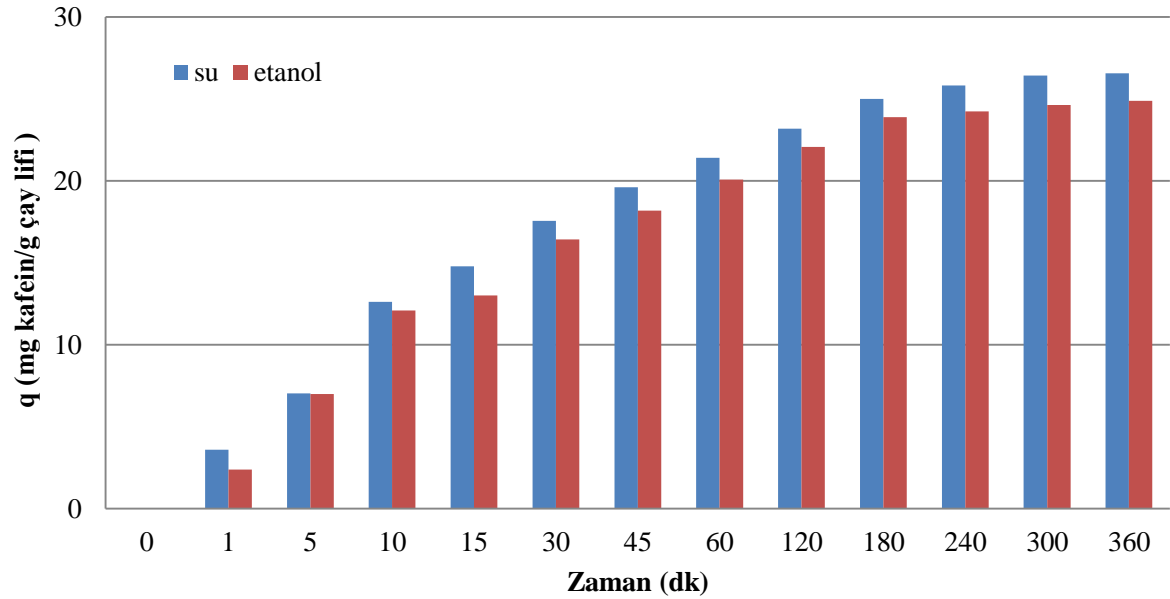
Çözücüye geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.10'da, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.11.'de verilmiştir.

Şekil 5.10'dan, kafeinin sudaki çözünürlüğünün (60°C'da 6.04 g kafein/100 g su) etanoldeki çözünürlüğünden (60°C'da 5.75 g kafein/100 g su) biraz daha fazla olmasına bağlı olarak, suya geçen kafein derişiminin biraz daha yüksek çıktığı, çözücüye kafein geçiş hızının her iki çözücü için yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

Şekil 5.11'de her iki çözücüyle birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarları karşılaştırıldığında, Şekil 5.10'a benzer olarak ekstraksiyon süresince liften suya özütlenen kafein miktarının etanole özütlenen kafein miktarından biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.10. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)



Şekil 5.11. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.7’de sunulmuştur. Çizelgeden çay lifinden kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının

çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği, ancak suya geçen kafein derişiminin biraz daha yüksek olduğu görölmektedir.

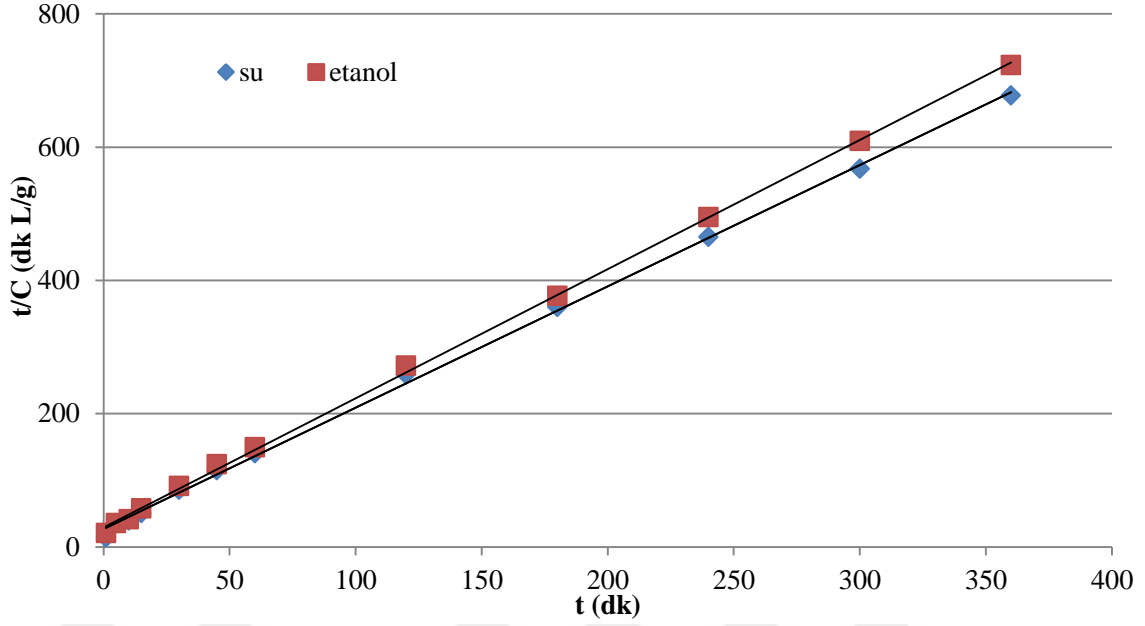
Çizelge 5.7. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerle Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Etanol	0,498	24,89	2,49
Su	0,531	26,57	2,66

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücüleriyle elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen t/C 'ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.12) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.8.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsüyle elde edilen, ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin etanole göre biraz daha düşük olduğu, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yine çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları yine kesikli karıştırmalı sistemde çay lifinden kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.8. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,136	0,034	0,025	0,503	0,498	0,999
Su	0,124	0,037	0,026	0,548	0,532	0,999

5.1.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Soksalet sistem ekstraksiyon çalışmalarında 0,500-0,355 mm tanecik boyut aralığındaki çay lifi taneciklerle, çalışılan çözücünün kaynama sıcaklığında sıvı/katı oranının ve çözücü türünün çay lifinden kafein ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.1.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

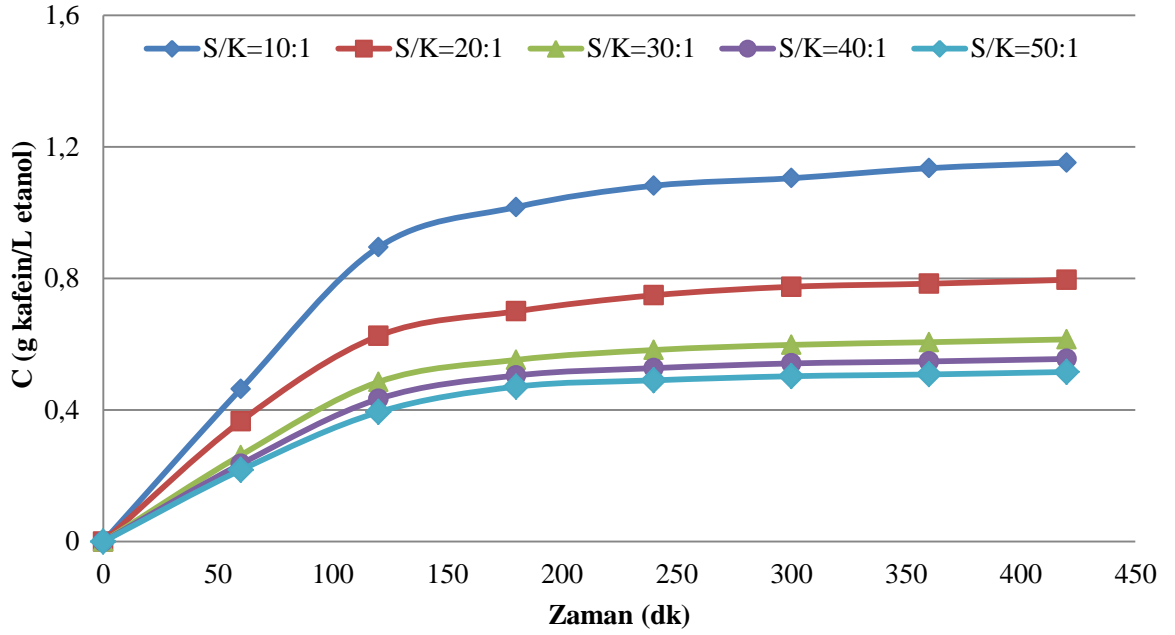
Çay lifinden kafein ekstraksiyonu çalışmalarında soksalet ekstraktörünün balonuna 200 ml çözücü etanol ve 4, 5, 6.66, 10, 20 g çay lifi kullanılarak, 79°C sabit sıcaklıkta ve Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru çay lifi aralığında değiştirilerek S/K oranının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.13.'te, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.14.'te verilmiştir.

Şekil 5.13'den S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça) çözücüye geçen kafein derişiminin ve çözücüye geçiş hızının arttığı gözlenmektedir. Ayrıca 10:1 S/K oranında soksalet ekstraksiyonunda katının sürekli olarak taze çözücüyle temas etmesinden dolayı ekstraksiyonun devam ettiği deneysel kararlılığa ulaşamadığı da gözlenmiştir.

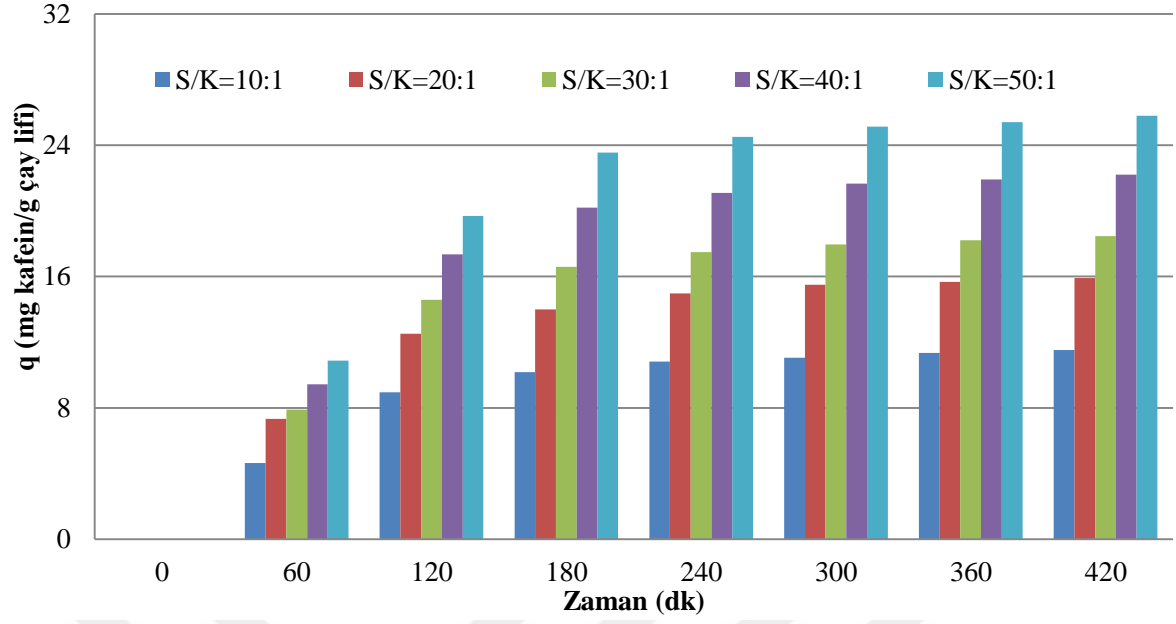
Kesikli karıştırmalı ekstraksiyonunun aksine, soksalet sistem ekstraksiyonunda karıştırmanın olmaması ve çözücü ile katı örneğin etkileşiminin çözücünün yoğunlaşmasıyla gerçekleşmesinden dolayı ekstraksiyonun deneysel kararlılığa ulaşması daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Ayrıca soksalet ekstraksiyonunun tüm çalışılan S/K oranlarında yüksek çalışma sıcaklığına bağılı olarak çözücüye geçen kafein derişiminin kesikli karıştırmalı ekstraksiyondan daha yüksek olduğu da gözlenmiştir.



Şekil 5.13. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79 °C; Çözücü=Etanol)

Şekil 5.14.'ten S/K oranı arttıkça birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden ayrıca çalışılan tüm S/K oranlarında çay lifindeki kafeinin yaklaşık % 90'ının ilk üç saatte ekstrakte edildiği, beşinci saatten itibaren deneysel kararlılığa ulaşılarak çay lifinden özütlenen kafein miktarının büyük oranda değişmediği görülmektedir.

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.9'da sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla kuru çay lifi miktarının azalmasına bağlı olarak çözücüye geçen kafein miktarının azaldığı, ancak birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir. 10:1 S/K oranında ekstrakte edilen kafein derişimi 11,5 mg/g iken, S/K oranı 50:1'e çıkartıldığında bu değer 25,80 mg/g'a ulaşmış, kafein verimi ise %1,15'den % 2,58'e artmıştır. Bu farkın çözücü ve çay lifi yüzeyi arasındaki sürücü gücün S/K=50:1 L/kg'da daha büyük olmasından ve ayrıca sistemde karıştırma olmaması nedeniyle dış difüzyon dirençlerinin yüksek S/K oranında azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.14. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol)

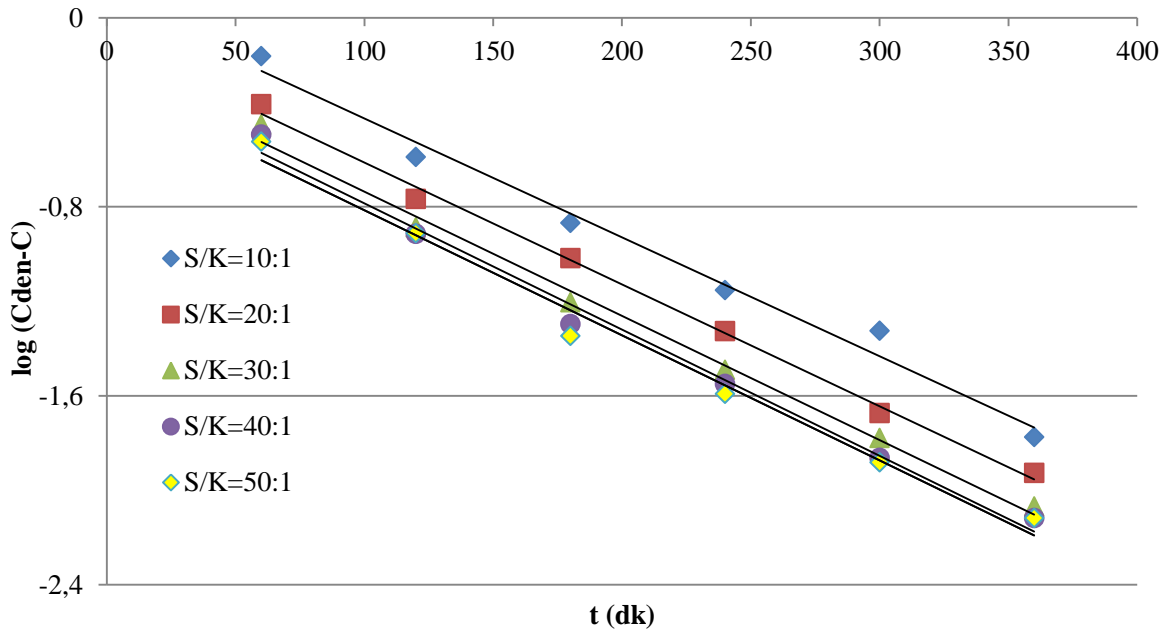
Çizelge 5.9. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Sıvı/Katı Oranı (L/kg)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	1,150	11,50	1,15
20:1	0,796	15,92	1,59
30:1	0,615	18,47	1,85
40:1	0,556	22,22	2,22
50:1	0,516	25,80	2,58

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden soksalet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında $\log(C_{den}-C)$ 'e karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.15) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.10.'da sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı S/K oranlarında hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça birinci derece ekstraksiyon hız sabitinin arttığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Yine çizelgeden deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları, çay lifinden soksalet sistem kafein ekstraksiyonunu birinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.15. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.10. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

S/K Oranı (L/kg)	$k_1 * 10$ (dk⁻¹)	$h_{teo} * 10$ (g/L dk)	$h_{den} * 10$ (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
10:1	0,115	0,137	0,086	1,190	1,150	0,990
20:1	0,119	0,095	0,043	0,799	0,796	0,996
30:1	0,122	0,075	0,028	0,616	0,615	0,994
40:1	0,124	0,069	0,021	0,560	0,556	0,991
50:1	0,127	0,066	0,018	0,519	0,516	0,990

5.1.2.2 Çözücünün Etkisi

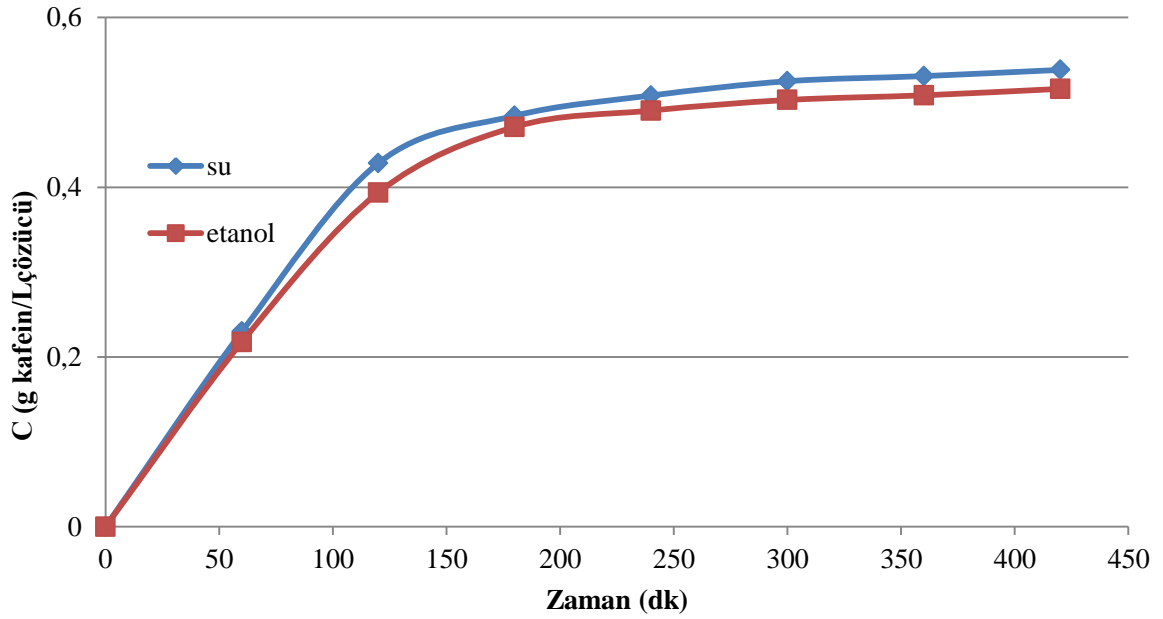
100 °C 'da suyun ve 79 °C'da etanolün çözücü olarak kullanıldığı çay lifinden soksalet sistem kafein ekstraksiyonu çalışmalarında Sıvı/Katı oranı 50:1'de sabit tutularak çözücü türünün ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

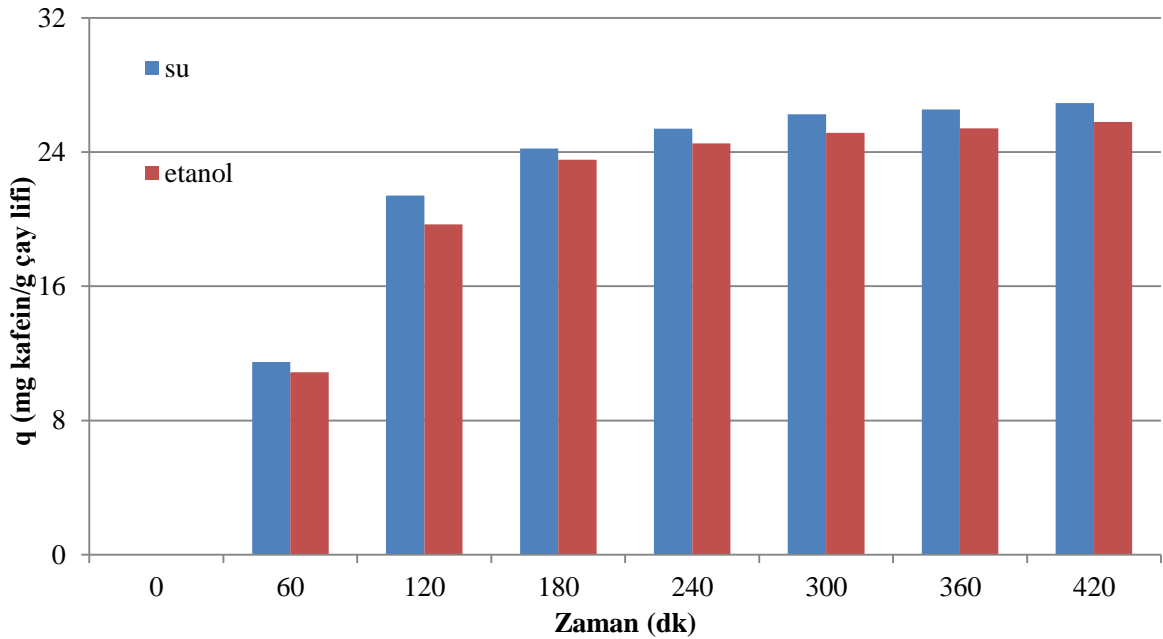
Çözücüye geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.16'da, birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.17.'de verilmiştir.

Şekil 5.16'dan, kesikli sistem ekstraksiyon çalışmalarına benzer olarak suya geçen kafein derişiminin etanole geçen kafein derişiminden biraz daha yüksek çıktığı, çözücüye kafein geçme hızının her iki çözücü için yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

Şekil 5.17'de çay lifinden kafein eldesinde her iki çözücüyle birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarları karşılaştırıldığında, Şekil 5.16'ya benzer olarak ekstraksiyon süresince liften suya özütlenen kafein miktarının etanole özütlenen kafein miktarından biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.16. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79 °C(Etanol); 100 °C (Su); S/K=50:1)



Şekil 5.17. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Lifi Kütleşi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K = 50:1)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay lifi kütleşi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.11'de

sunulmuştur. Çizelgeden çay lifinden kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği, ancak çözücü polaritesi daha iyi olduğu için suya geçen kafein derişiminin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.11. Çay Lifinden Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Lifi Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

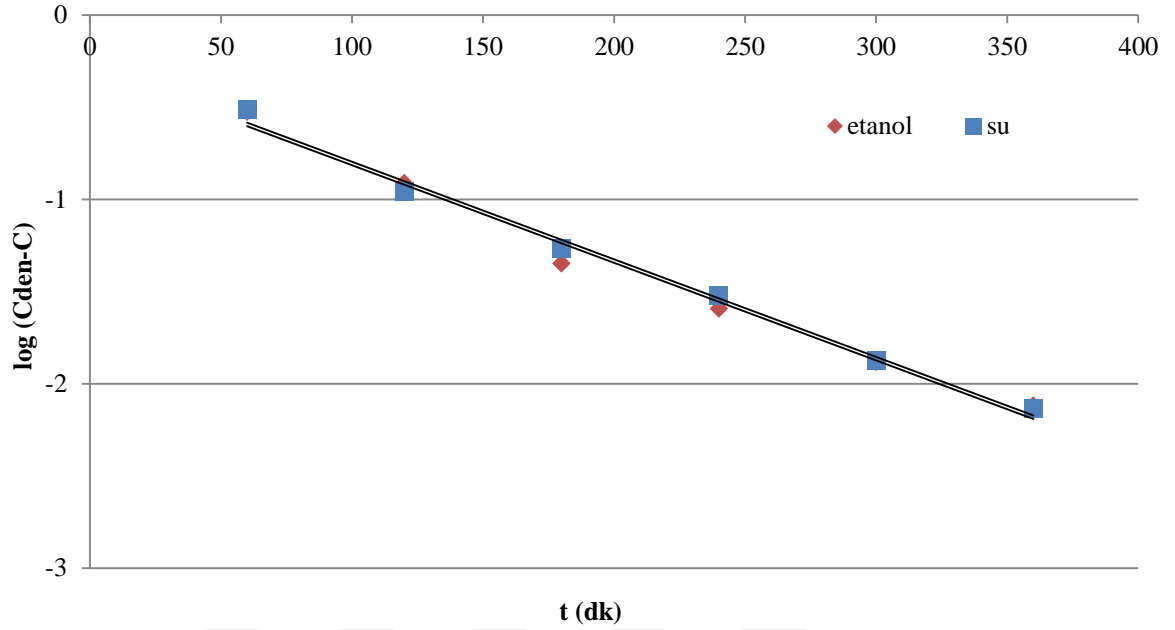
Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Etanol	0,516	25,80	2,58
Su	0,542	27,12	2,71

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Çay lifinden sokslet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücülerıyla elde edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen $\log(C_{den}-C)$ ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.18) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.12’de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsüyle elde edilen birinci derece ekstraksiyon hız sabiti ve teorik başlangıç ekstraksiyon hız değerlerinin etanole göre biraz daha düşük, deneysel başlangıç ekstraksiyon hızı, ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yine çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları sokslet sisteminde çay

lifinden kafein ekstraksiyonunun birinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.12. Çay Lifinden Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	$k_1 * 10$ (dk^{-1})	$h_{teo} * 10$ ($g/L dk$)	$h_{den} * 10$ ($g/L dk$)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,127	0,066	0,018	0,519	0,516	0,996
Su	0,120	0,065	0,019	0,543	0,542	0,998

5.2. Demlenmiş Çay Posası Atığı (DÇPA) Çalışmaları

Demlenmiş çay posası atığından kafein ekstraksiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu ve soksalet sistem ekstraksiyonu çalışmaları olarak iki kısımda gerçekleştirilmiş ve kafein eldesinde hız ve verimi etkileyen parametreler araştırılmıştır.

5.2.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu çalışmalarında 0,500-0,355 mm tanecik boyut aralığındaki DÇPA taneciklerle sıvı/katı oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının ve çözücü türünün çay lifinden kafein ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.2.1.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

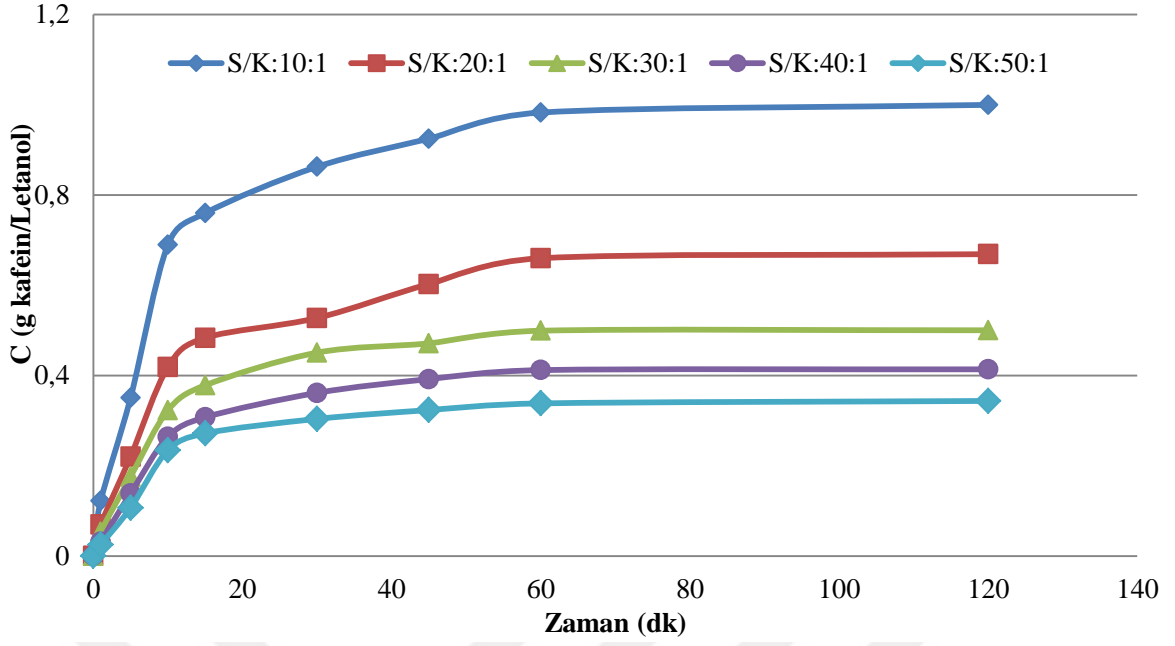
Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 45°C'ta, karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu DÇPA'ndan kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, 150 ml çözücü etanol ve 3, 3.75, 5, 7.5 ve 15 g DÇPA'ı kullanılarak Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru DÇPA aralığında değiştirilerek, S/K oranının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

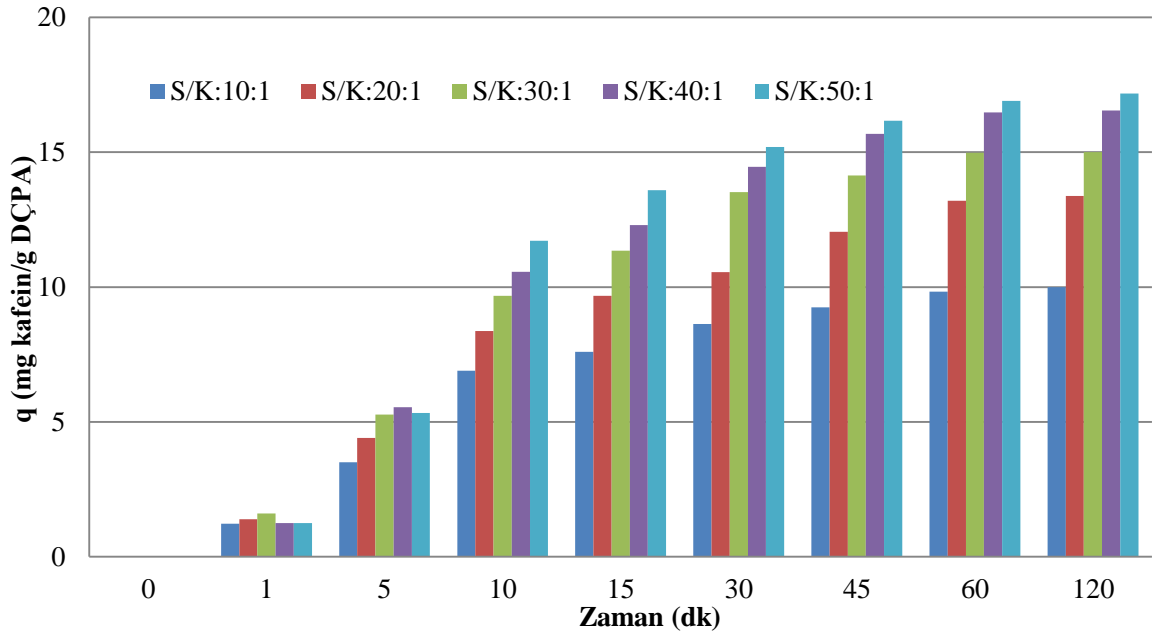
Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.19.'da, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.20.'de verilmiştir.

Şekil 5.19'dan S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça), çözücüye geçen kafein derişiminin ve kafeinin çözücüye geçiş hızının arttığı gözlenmektedir. Aynı şekilden çalışılan tüm S/K oranlarında, atık çayın yaprak yapıda olmasıyla kütle aktarım alanının artması ile yaklaşık iki saat gibi çok kısa sürede her bir sistemin kararlı hale ulaştığı da görülmektedir.

Şekil 5.20.'den de S/K oranı arttıkça birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ilk 30 dakikada ekstraksiyonun %80'inin tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 5.19. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C, Karıştırma Hızı=100 rpm, Çözücü = Etanol)



Şekil 5.20. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45 °C; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein

miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.13'te sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla kuru DÇPA miktarının azalmasına bağlı olarak çözücüye geçen kafein derişiminin azaldığı, ancak kararlı durumda birim DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı ve % kafein veriminin arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.13. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

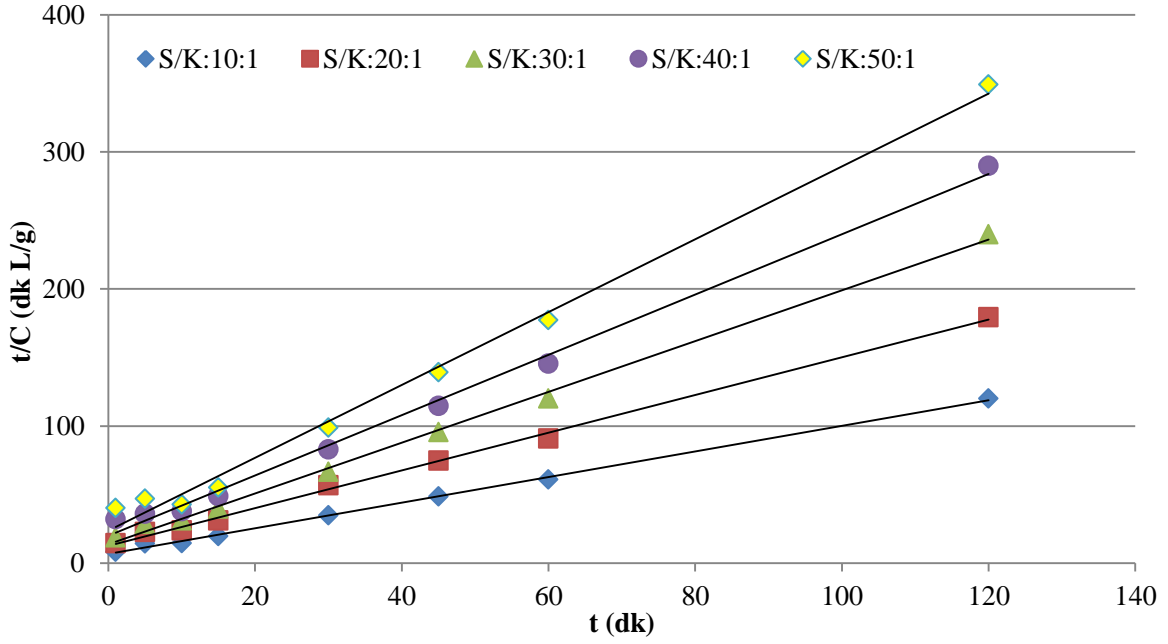
S/K Oranı (L/kg)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	1,000	10,00	1,00
20:1	0,669	13,38	1,34
30:1	0,500	15,01	1,50
40:1	0,414	16,55	1,66
50:1	0,344	17,18	1,72

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA'ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında t/C 'ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.21) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.14.'te sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı S/K oranlarında Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin arttığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızları ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise azaldığı

gözlenmektedir. S/K oranının artmasıyla daha yüksek ekstraksiyon hız sabitlerine ulaşılması, çözücü/katı oranının artmasıyla çözücünün atık çay ile daha iyi temas etmesi ve dış difüzyon dirençlerinin azalmasına bağlı olarak açıklanabilir. Yine çizelgeden çalışılan tüm S/K oranlarında deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın çıkması ve elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modelin DÇPA'ndan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonunu iyi tanımladığını göstermektedir.



Şekil 5.21. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.14. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel

Başlangıç Hızları ve Teorik Denge ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimi

S/K Oranı (L/kg)	k ₂ (L/g dk)	h _{teo} (g/L dk)	h _{den} (g/L dk)	C _{den,teo} (g/L)	C _{den} (g/L)	R ²
10:1	0,130	0,148	0,069	1,080	1,000	0,990
20:1	0,173	0,080	0,042	0,680	0,669	0,992
30:1	0,273	0,072	0,033	0,516	0,500	0,991
40:1	0,275	0,051	0,026	0,429	0,414	0,998
50:1	0,344	0,042	0,023	0,350	0,344	0,997

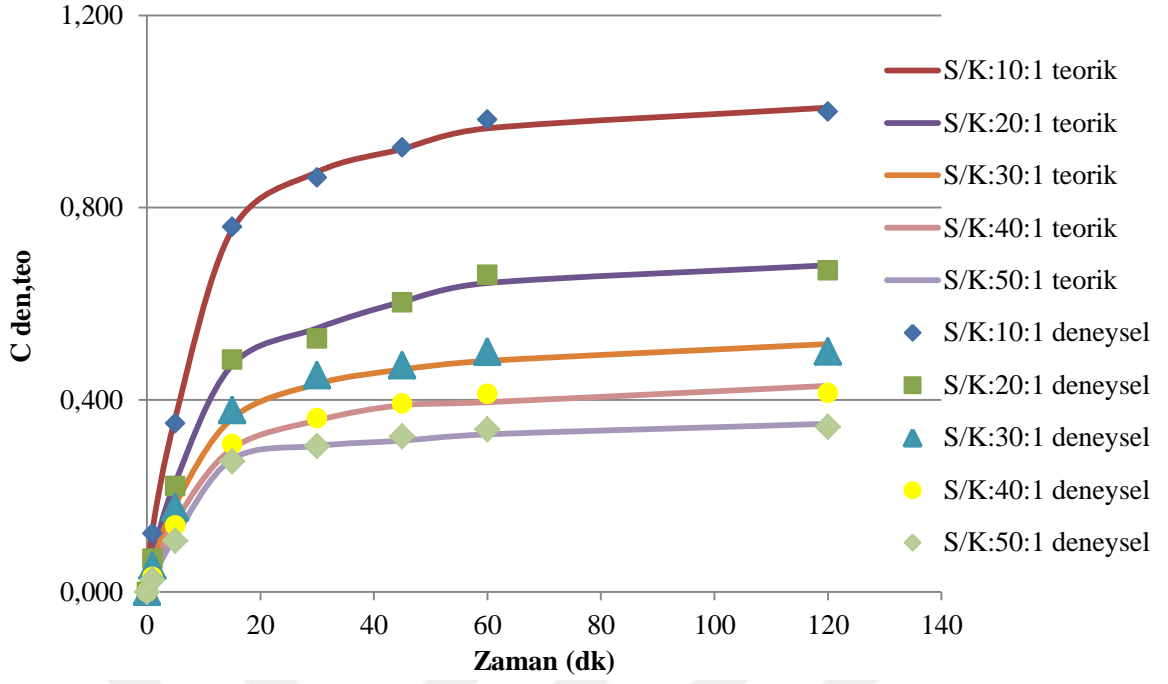
İkinci derece ekstraksiyon kinetiğinin Eşitlik 3.6 ile tanımlanan şekliinden ekstraksiyon süresince çözücüye geçen kafein derişimini tahmin etmek için Eşitlik 3.11. türetilmiştir. DÇPA'ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında her bir S/K oranında ekstraksiyon süresi boyunca çözücüye geçen kafein derişimi eğrilerini tahmin etmek için, Eşitlik 3.11.'de deneysel C-t değerleri yerine konularak teorik C_{teo} hesaplanmış, Çizelge 5.15'te deneysel C değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılmıştır. % Hata değerleri Eşitlik 5.1'den hesaplanmıştır.

$$\%Hata = [(C - C_{teo})/C] \times 100 \quad (5.1)$$

Ayrıca Şekil 5.22'de de deneysel ve hesaplanan C değerleri zamana karşı grafiğe alınmış, deneysel ve teorik C değerlerinin uyumu şekil üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden Eşitlik 3.11'in çözücüye geçen kafein derişiminin zamana bağlı değişimini tahmin etmekte çok iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

Çizelge 5.15. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması

S/K= 10:1	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,122	0,130	6,771
	5	0,351	0,362	3,279
	15	0,760	0,753	0,921
	30	0,863	0,862	0,076
	45	0,925	0,922	0,319
	60	0,983	0,965	1,831
	120	1,000	1,008	0,800
Ortalama % Hata			1,750	
S/K= 20:1	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,069	0,072	3,947
	5	0,220	0,228	3,492
	15	0,484	0,472	2,378
	30	0,528	0,537	1,800
	45	0,603	0,604	0,221
	60	0,660	0,643	2,576
	120	0,669	0,680	1,641
Ortalama % Hata			2,007	
S/K= 30:1	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,053	0,056	4,775
	5	0,176	0,182	3,608
	15	0,378	0,361	4,581
	30	0,451	0,430	3,920
	45	0,471	0,463	1,768
	60	0,499	0,481	3,672
	120	0,500	0,516	3,131
Ortalama % Hata			3,182	
S/K= 40:1	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,031	0,034	9,042
	5	0,139	0,146	5,397
	15	0,308	0,298	3,089
	30	0,362	0,357	1,245
	45	0,392	0,389	0,765
	60	0,412	0,395	4,126
	120	0,414	0,429	3,686
Ortalama % Hata			3,419	
S/K= 50:1	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,025	0,027	8,403
	5	0,107	0,115	7,979
	15	0,272	0,276	1,545
	30	0,304	0,290	4,542
	45	0,323	0,315	2,597
	60	0,338	0,328	3,016
	120	0,344	0,350	1,863
Ortalama % Hata			3,743	



Şekil 5.22. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle Karşılaştırılması

5.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu DÇPA'ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, sıcaklık 30°-60°C aralığında değiştirilerek, sıcaklığın ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

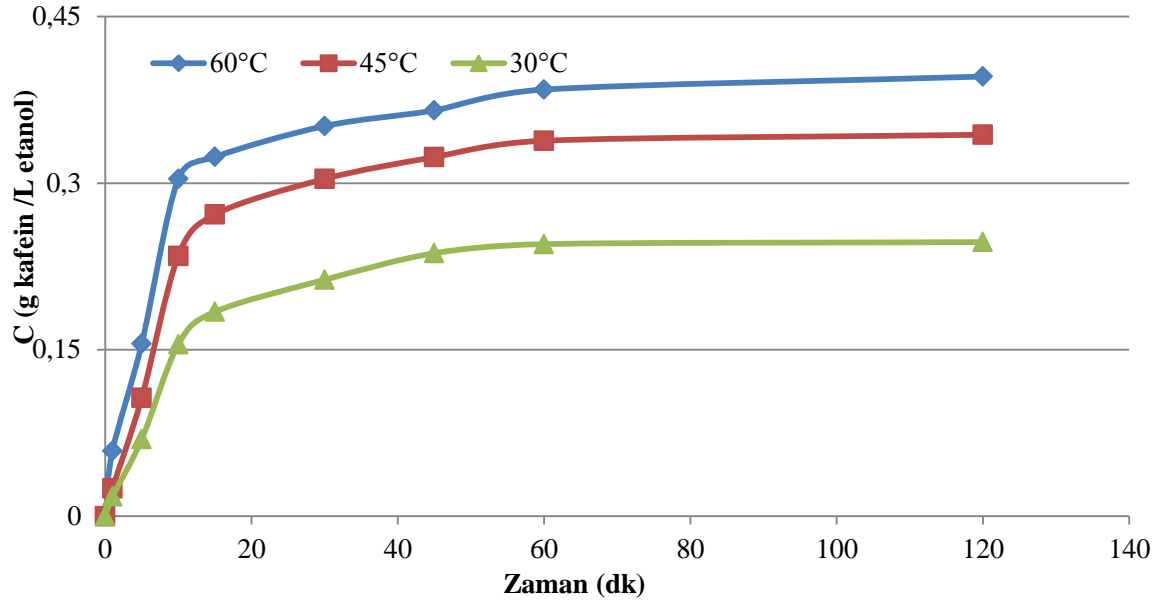
Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

Çözücüye geçen kafein derişiminin farklı sıcaklıklara bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.23.'te, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.24.'te verilmiştir.

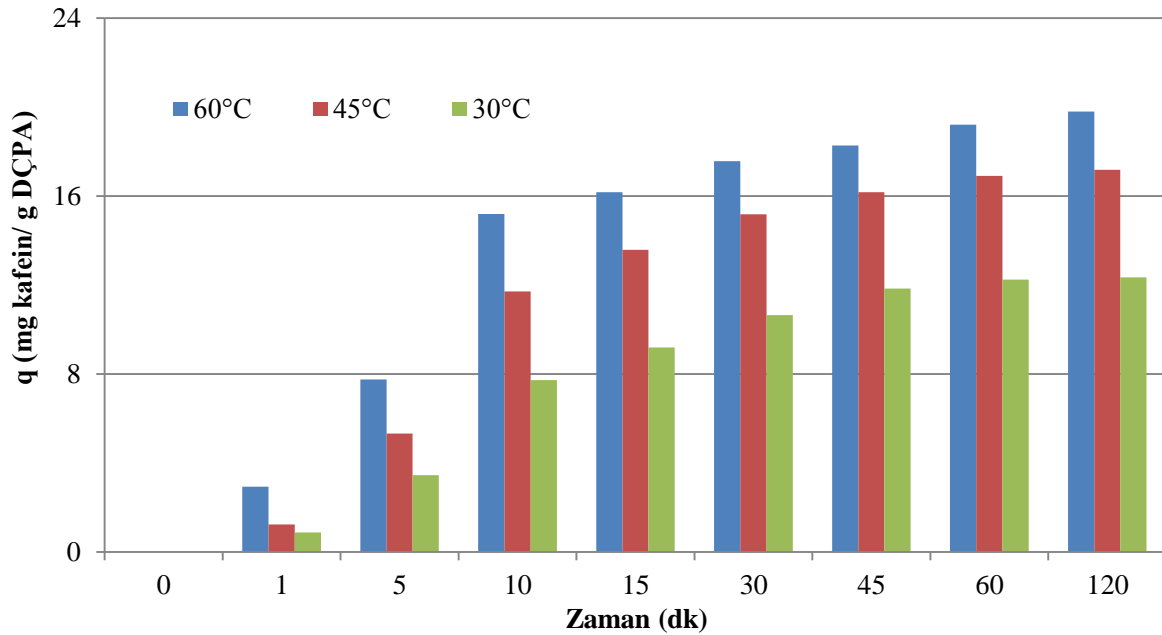
Şekil 5.23'ten sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğün artmasına bağlı olarak daha fazla miktarda kafeinin çözücüye daha hızlı geçtiği gözlenmektedir. Deneysel sonuçlar çalışılan tüm sıcaklıklarda ilk 30 dakikada ekstraksiyonun yaklaşık %90'ının tamamlandığını, iki saatin sonunda ise deneysel kararlılığın oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 5.24.' ten yüksek sıcaklıkta birim DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının düşük sıcaklıklarda edilen kafein miktarından yüksek olduğu gözlenmiştir.

Şekilden yine çalışılan tüm sıcaklıklarda 120. dakikanın sonunda deneysel kararlılığa ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.23. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (S/K=50:1; Karıştırm Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.24. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırm Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

Farklı sıcaklıklarda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.16’da sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın artmasıyla çözücüye geçen kafein derişiminin, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.16. DÇPA’ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

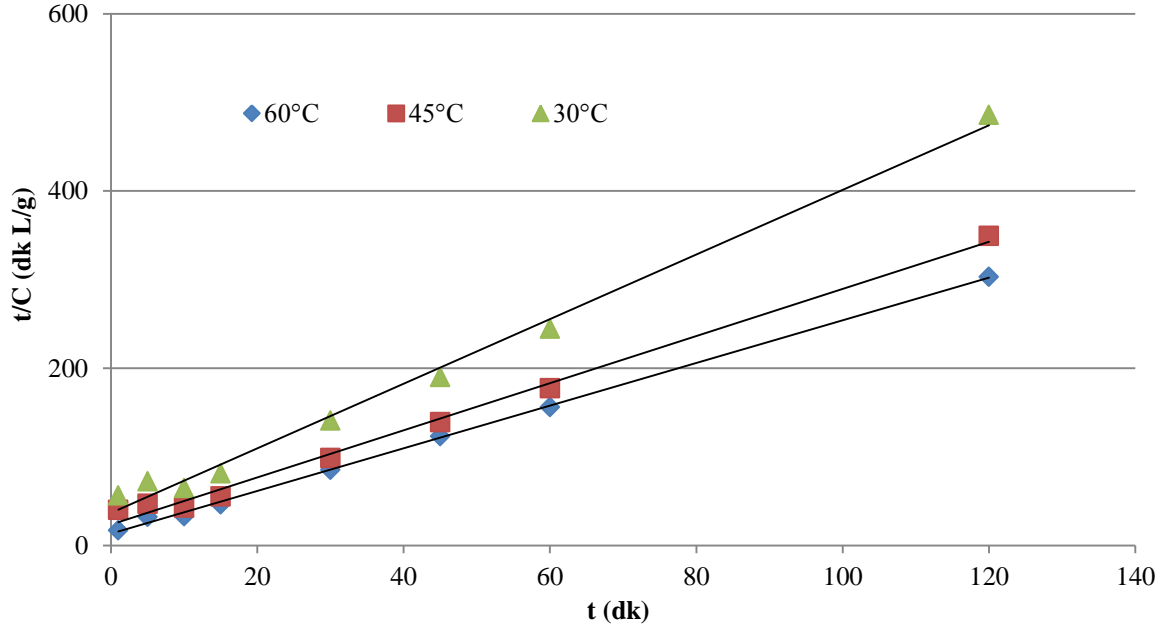
Sıcaklık (°C)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
30	0,247	12,35	1,23
45	0,344	17,18	1,72
60	0,396	19,80	1,98

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA’ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm sıcaklık değerleri için t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.25) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.17.’ de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm sıcaklık değerleri için Eşitlik 3.10’dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle de karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.17’den sıcaklığın artması ile ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Yine çizelgeden çalışılan tüm sıcaklıklarda deneysel C_{den} değerleri ile

hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın çıkması ve elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modelin DÇPA'ndan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonunu da iyi tanımladığını göstermektedir.



Şekil 5.25. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.17. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

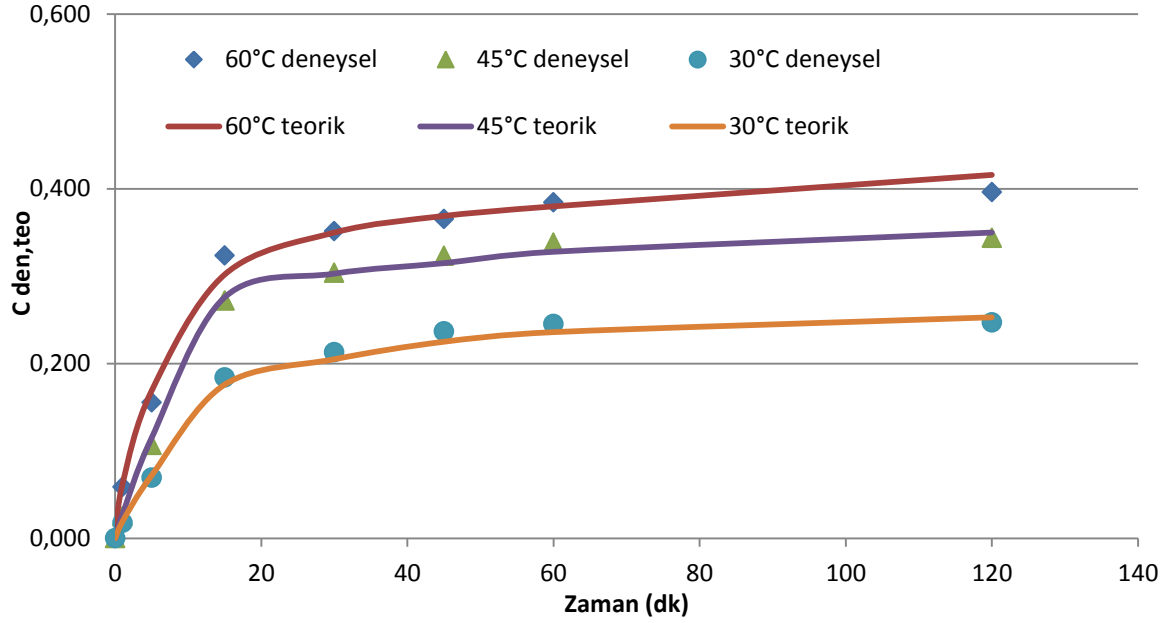
Sıcaklık (°C)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
30	0,319	0,020	0,015	0,253	0,247	0,992
45	0,344	0,042	0,023	0,350	0,344	0,993
60	0,426	0,073	0,030	0,416	0,396	0,998

DÇPA'ndan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında her bir sıcaklık değerinde ekstraksiyon süresi boyunca çözücüye geçen kafein derişimini tahmin etmek için, Eşitlik 3.11'de deneysel C-t değerleri yerine konularak teorik C_{teo} hesaplanmış, Çizelge 5.18'de deneysel C değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılmıştır.

Ayrıca Şekil 5.26'da da deneysel ve hesaplanan C değerleri zamana karşı grafiğe alınmış ve deneysel ve teorik C değerlerinin uyumu şekil üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden Eşitlik 3.11'in çözücüye geçen kafein derişiminin zamana bağlı değişimini çok iyi tahmin ettiğini göstermektedir

Çizelge 5.18. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması

30°C	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,018	0,019	8,610
	5	0,069	0,072	3,929
	15	0,184	0,176	4,390
	30	0,213	0,205	3,756
	45	0,237	0,225	5,023
	60	0,245	0,236	3,713
	120	0,247	0,253	2,471
Ortalama % Hata			3,986	
45°C	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,025	0,027	8,403
	5	0,107	0,115	7,979
	15	0,272	0,276	1,545
	30	0,304	0,290	4,542
	45	0,323	0,315	2,597
	60	0,338	0,328	3,016
	120	0,344	0,350	1,863
Ortalama % Hata			3,743	
60°C	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,059	0,062	5,662
	5	0,155	0,169	8,860
	15	0,324	0,302	6,678
	30	0,351	0,350	0,398
	45	0,366	0,369	0,958
	60	0,384	0,380	1,114
	120	0,396	0,416	5,051
Ortalama % Hata			3,590	



Şekil 5.26. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırma Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle Karşılaştırılması

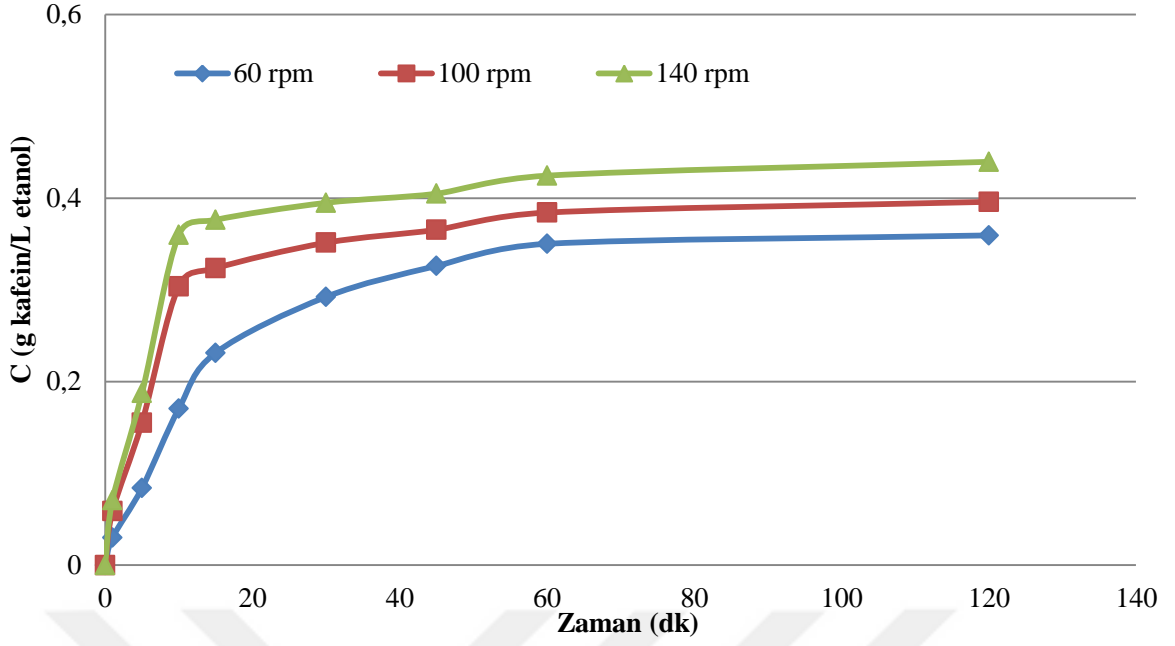
5.2.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C' de, S/K oranının 50:1'de sabit tutulduğu DÇPA'ndan kesikli karıştırma sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, karıştırma hızı 60-140 rpm aralığında değiştirilerek, karıştırma hızının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

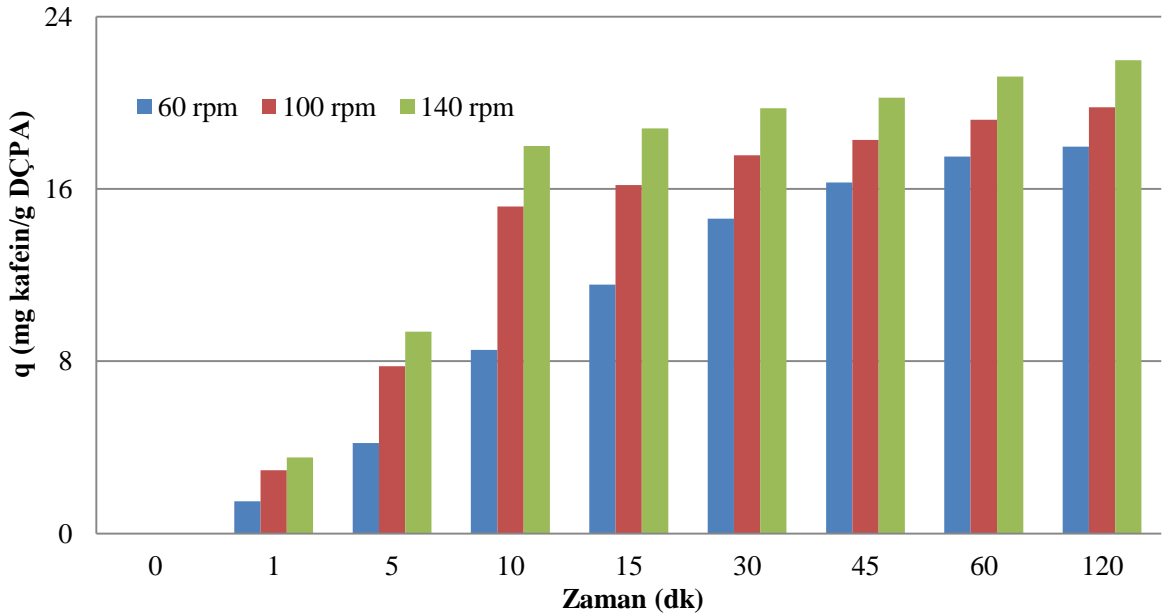
Çözücüye geçen kafein derişiminin karıştırma hızına bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.27.' de, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.28.'de verilmiştir.

Şekil 5.27'den karıştırma hızının artmasıyla dış difüzyon direncinin azalması, kafeinin çözücüye geçiş hızını ve derişimini artırmıştır. Şekilden ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında 60 rpm'de kafeinin yaklaşık %50'sinin, 100 ve 140 rpm'de ise kafeinin yaklaşık %80'inin çözücüye geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 5.27. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)

Şekil 5.28.' den de karıştırma hızının 140 rpm'e yükselmesiyle birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.28. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C ; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)

Farklı karıştırma hızlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru atık kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.19'da sunulmuştur. Çizelgeden karıştırma hızının artmasıyla çözücüye geçen kafein derişimi ve birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.19. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

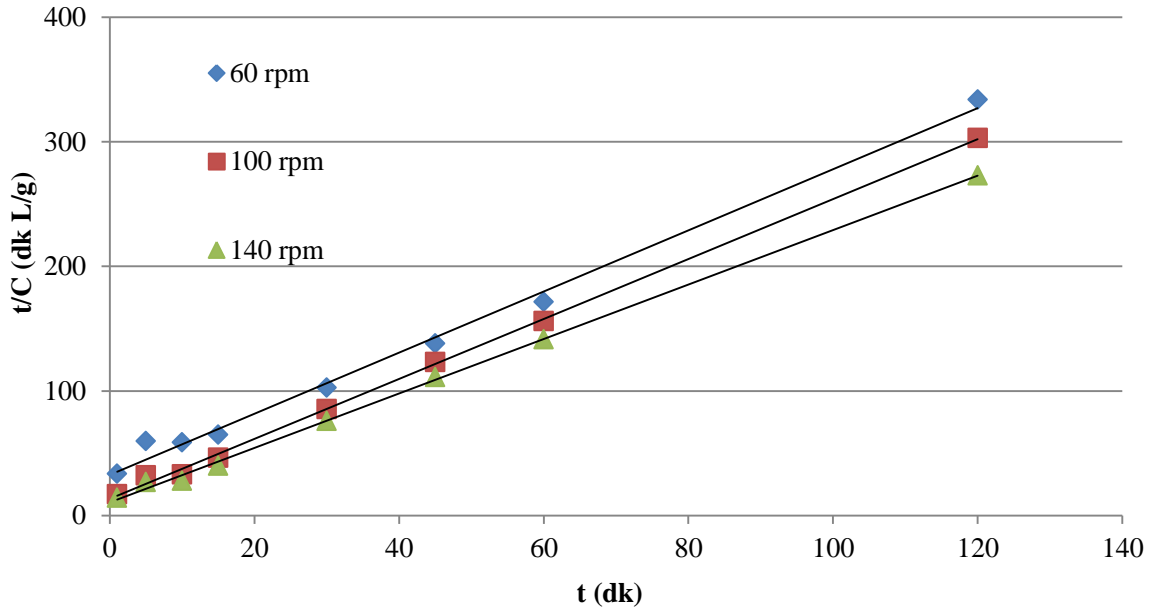
Karıştırma Hızı (rpm)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
60	0,359	17,97	1,80
100	0,396	19,80	1,98
140	0,439	21,98	2,20

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA'ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı karıştırma hızlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm karıştırma hızı değerleri için t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.29) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.20.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm karıştırma hızlarında Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Yine aynı çizelgeden karıştırma hızı arttıkça ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm karıştırma hız değerlerinde deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek

korelasyon katsayıları kesikli karıştırılmalı sistemde çay lifinden kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.29. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.20. Kesikli Sistemde DÇPA'ndan Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

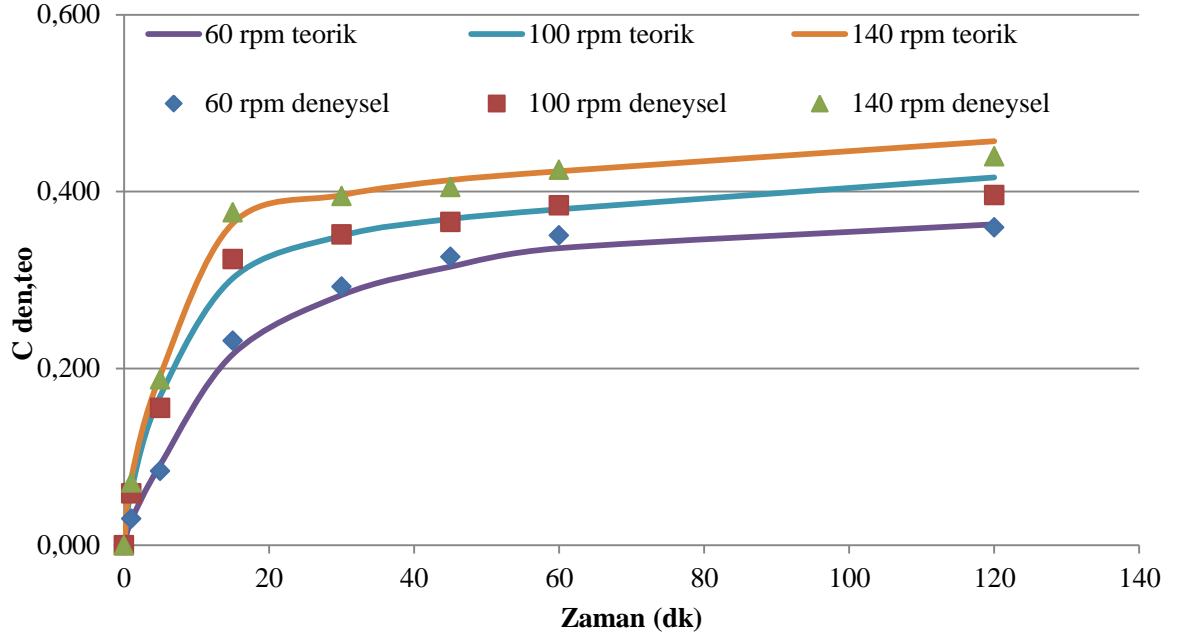
Karıştırma Hızı (rpm)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
60	0,232	0,030	0,017	0,363	0,359	0,994
100	0,426	0,073	0,030	0,416	0,396	0,998
140	0,452	0,094	0,048	0,457	0,439	0,998

DÇPA'ndan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında her bir karıştırma hızında ekstraksiyon süresi boyunca çözücüye geçen kafein derişimini tahmin etmek için, Eşitlik 3.11 kullanılarak teorik C_{teo} değerleri hesaplanmış, Çizelge 5.21'de deneysel C değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılmıştır.

Ayrıca Şekil 5.30’da da deneysel ve hesaplanan C değerleri zamana karşı grafiğe alınmış, deneysel ve teorik C değerlerinin uyumu şekil üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden Eşitlik 3.11’in çözücüye geçen kafein derişiminin zamana bağlı değişimini tahmin etmekte çok iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

Çizelge 5.21. DÇPA’ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması

60 rpm	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,030	0,028	6,228
	5	0,084	0,091	8,472
	15	0,231	0,216	6,631
	30	0,292	0,283	3,198
	45	0,326	0,315	3,384
	60	0,350	0,336	4,052
	120	0,359	0,363	1,002
Ortalama % Hata				4,121
100 rpm	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,059	0,062	5,662
	5	0,155	0,169	8,860
	15	0,324	0,302	6,678
	30	0,351	0,350	0,398
	45	0,366	0,369	0,958
	60	0,384	0,380	1,114
	120	0,396	0,416	5,051
Ortalama % Hata				3,590
140 rpm	t (dk)	C	C_{teo}	%Hata
	1	0,071	0,076	7,389
	5	0,187	0,192	2,543
	15	0,376	0,346	8,054
	30	0,395	0,393	0,484
	45	0,405	0,413	2,018
	60	0,425	0,423	0,359
	120	0,440	0,457	3,957
Ortalama % Hata				2,503



Şekil 5.30. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle Karşılaştırılması

5.2.1.4. Çözücünün Etkisi

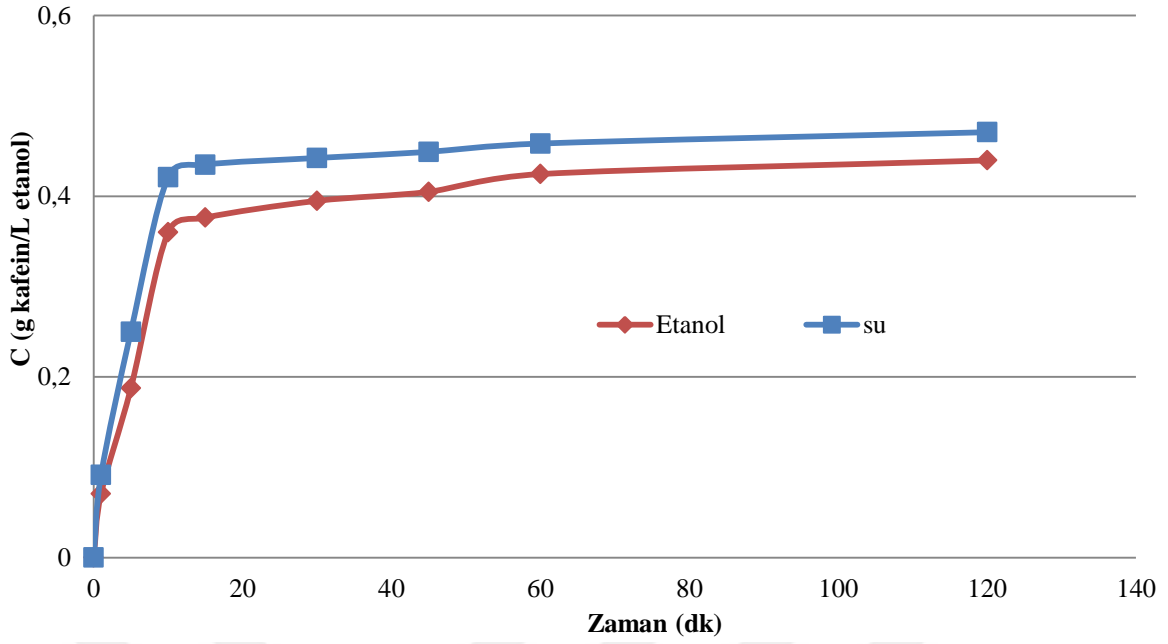
Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C'ta, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 140 rpm'de sabit tutulduğu DÇPA'ndan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, çözücü türünün hız ve verimlilik üzerine etkilerini araştırmak için su ve etanol çözücüleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

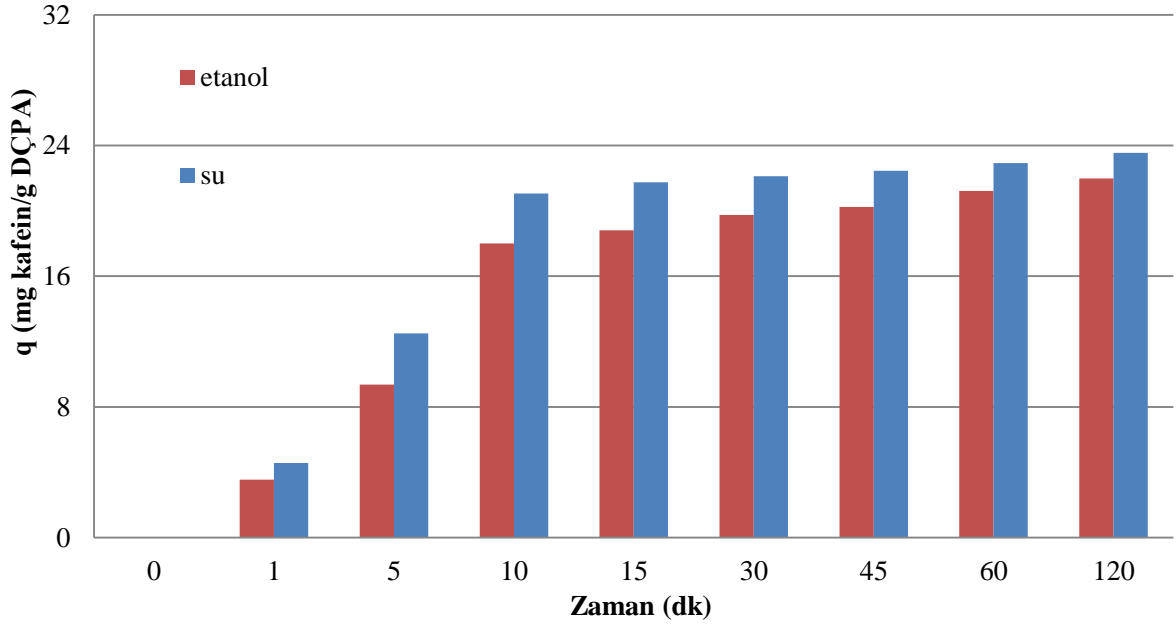
Çözücüye geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.31.' de, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.32.'de verilmiştir.

Şekil 5.31'den her iki çözücüye de kafein geçişinin çok hızlı gerçekleştiği, suya geçen kafein derişiminin ve hızının etanole geçen kafein derişiminden ve hızından biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 5.32'den her iki çözücüyle de ilk 10 dakikada birim kuru DÇPA kütlesinin içerdii kafein miktarının %90'ının özütlendiği, ekstraksiyon süresince DÇPA'ndan suya özütlenen kafein miktarının biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.31. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)



Şekil 5.32. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.22’de sunulmuştur. Çizelgeden DÇPA’ndan kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği, ancak suya geçen kafein derişiminin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.22. DÇPA’ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

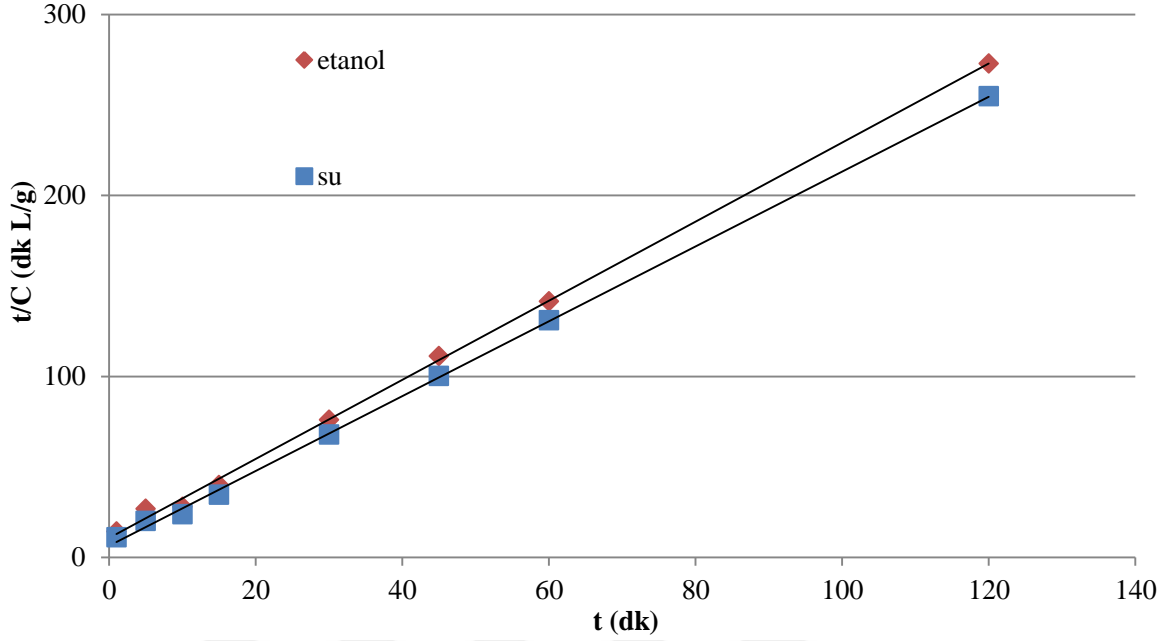
Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Su	0,471	23,54	2,35
Etanol	0,439	21,98	2,20

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA’ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücülerıyla elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak bulunan doğruların doğruların (Şekil 5.33) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.23.’ te sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için Eşitlik 3.10’dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsüyle elde edilen ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin etanole göre daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın

bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırılmalı sistemde DÇPA'ndan kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.33. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.23. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,452	0,094	0,048	0,457	0,439	0,998
Su	0,666	0,155	0,061	0,483	0,471	0,999

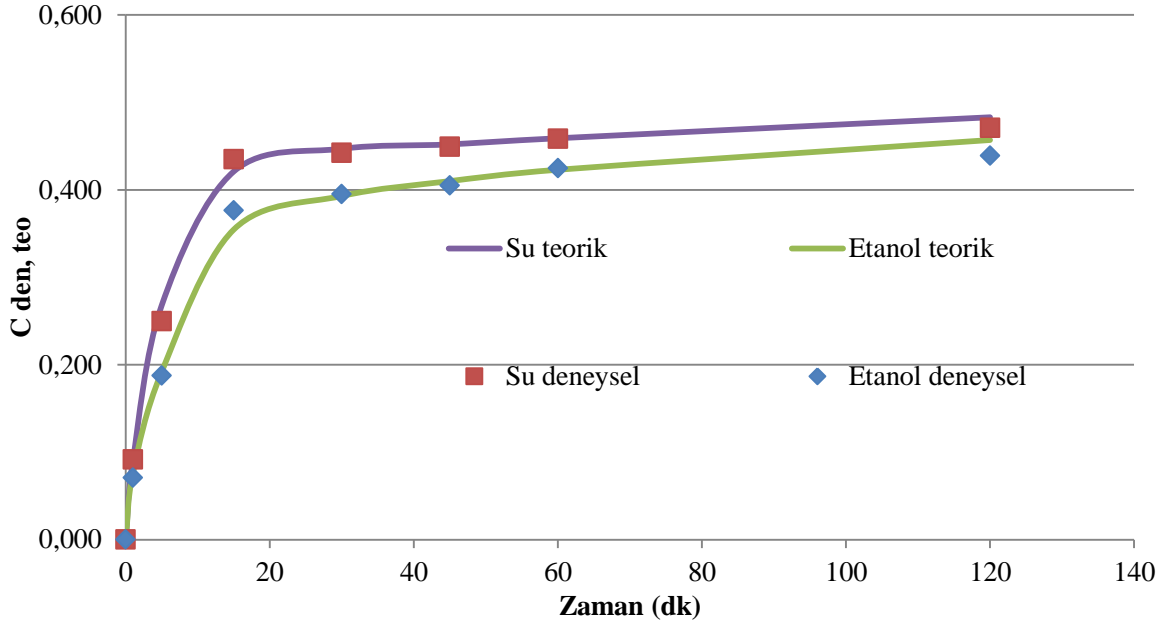
DÇPA'ndan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında su ve etanol çözücülerde ekstraksiyon süresi boyunca çözücüye geçen kafein derişimini tahmin etmek için yine Eşitlik 3.11'de deneysel C-t değerlerinden teorik C_{teo} hesaplanmış, Çizelge 5.24'te deneysel C değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılmıştır.

Ayrıca Şekil 5.34'te de deneysel ve hesaplanan C değerleri zamana karşı grafiğe alınmış, deneysel ve teorik C değerlerinin uyumu şekil üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden Eşitlik 3.11'in çözücüye geçen kafein derişiminin zamana bağlı değişimini tahmin etmekte çok iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

Çizelge 5.24. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle % Hata Değerleri Verilerek Karşılaştırılması

Etanol	t	C	C_{teo}	%Hata
	(d k)			
	1	0,071	0,076	7,389
	5	0,187	0,192	2,446
	15	0,376	0,355	5,769
	30	0,395	0,393	0,484
	45	0,405	0,410	1,277
	60	0,425	0,423	0,359
	120	0,439	0,457	4,100
Ortalama % Hata				2,728
Su	t	C	C_{teo}	%Hata
	(d k)			
	1	0,091	0,090	1,479
	5	0,250	0,268	7,260
	15	0,435	0,421	3,209
	30	0,442	0,438	0,983

4	0,449	0,452	0,645
5	0,458	0,459	0,145
6	0,471	0,483	2,577
0	Ortalama % Hata		
1	2,037		



Şekil 5.34. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Ekstraksiyon Süresince Çözücüye Geçen Deneysel C Değerlerinin Hesaplanan C_{teo} Değerleriyle Karşılaştırılması

5.2.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Soksalet sistem ekstraksiyon çalışmalarında 0,500-0,355 mm tanecik boyut aralığındaki DÇPA tanecikleriyle, çalışılan çözücünün kaynama sıcaklığında sıvı/katı oranının ve çözücü türünün DÇPA'ndan kafein ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.2.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

DÇPA'ndan kafein ekstraksiyonu çalışmalarında soksalet ekstraktörünün balonuna 200 ml çözücü etanol ve her deney için 4, 5, 6,66, 10, 20 g DÇPA eklenerek, 79°C sabit sıcaklıkta ve Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru DÇPA aralığında değiştirilerek S/K oranının

ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

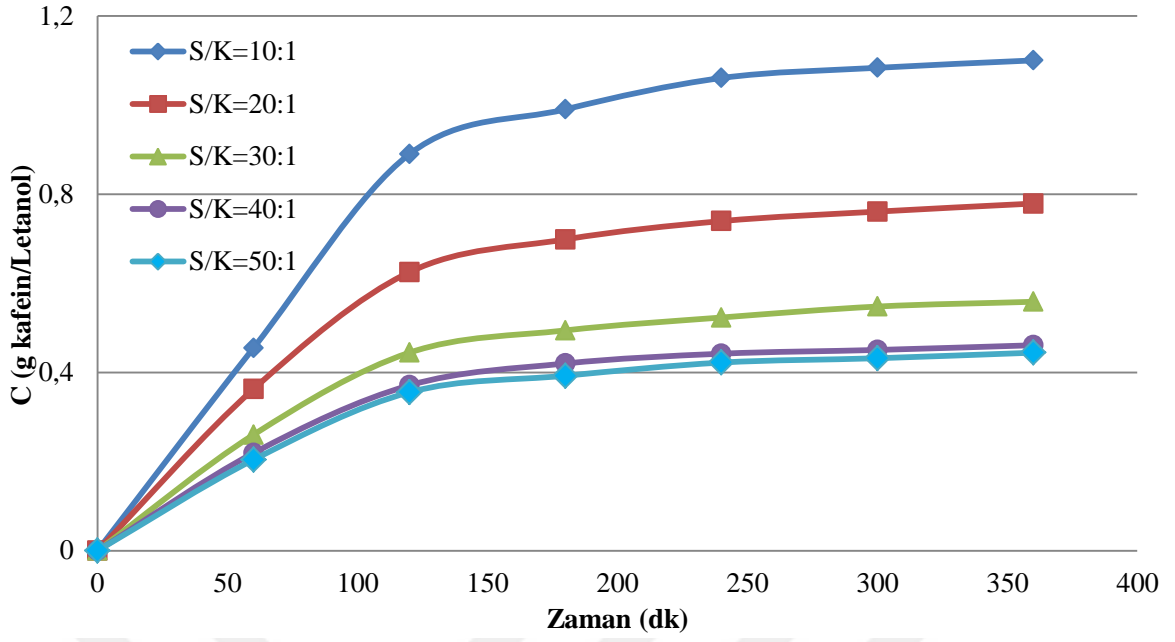
Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.35.' de, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.36.' da verilmiştir.

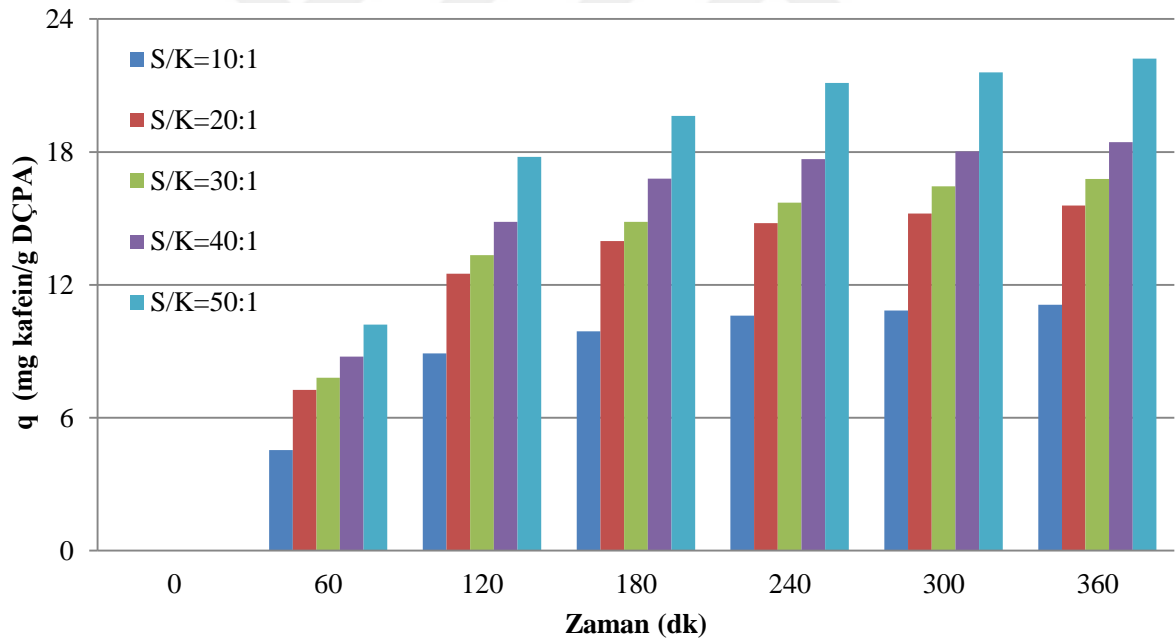
Şekil 5.35'den S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça), çözücüye geçen kafein derişiminin ve çözücüye geçiş hızının arttığı gözlenmektedir. Şekilden ayrıca özellikle düşük S/K oranlarında soksalet ekstraksiyonunda katının sürekli olarak taze çözücüyle temas etmesinden dolayı ekstraksiyonun devam ettiği, deneysel kararlılığa ulaşamadığı da görülmektedir. Ayrıca soksalet ekstraksiyonununda tüm çalışılan S/K oranlarında yüksek çalışma sıcaklığına bağılı olarak çözücüye geçen kafein derişiminin kesikli karıştırmalı ekstraksiyondan daha yüksek olduğu da gözlenmiştir.

Şekil 5.36.'dan S/K oranı arttıkça birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ayrıca çalışılan tüm S/K oranlarında DÇPA'ndan kafeinin yaklaşık % 90'ının ilk üç saatte özütlendiği görülmektedir.

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru atık kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.25'te sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla ekstraksiyon ortamındaki kuru DÇPA miktarının azalmasına bağılı olarak çözücüye geçen kafein miktarının azaldığı, ancak birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin önemli oranda arttığı gözlenmektedir. 10:1 S/K oranında ekstrakte elde edilen kafein derişimi 11,1 mg/g iken, S/K oranı 50:1' e yükseldiğinde bu değer 22,22 mg/g' a ulaşmış, kafein verimi ise %1,1'den % 2,22'e artmıştır



Şekil 5.35. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.36. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol)

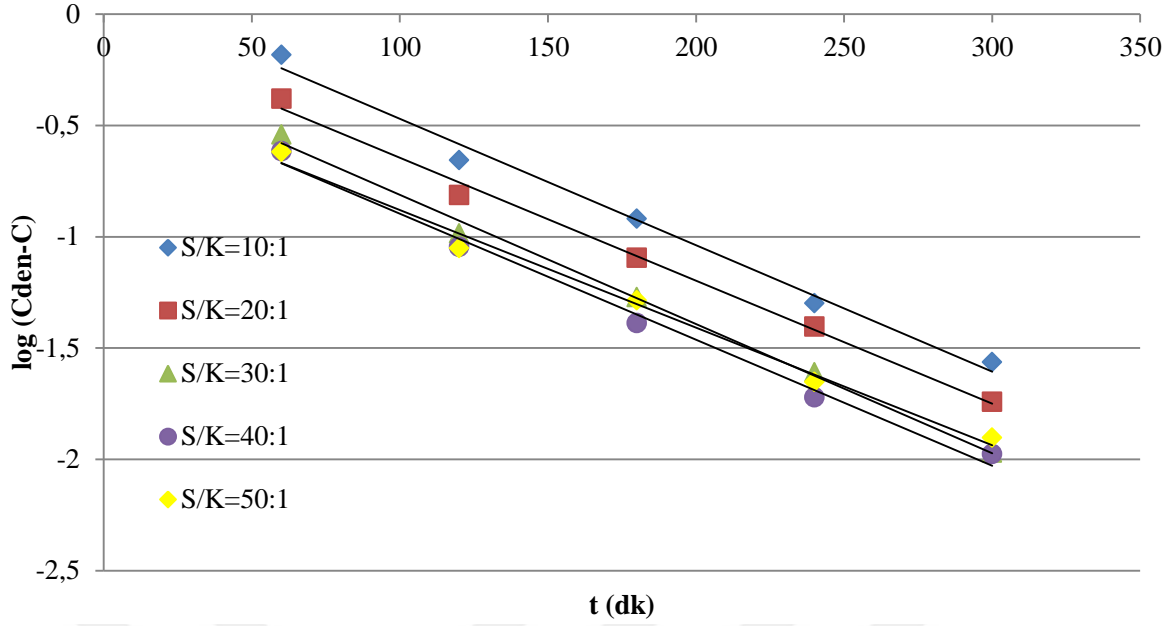
Çizelge 5.25. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

S/K Oranı (L/kg)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	1,110	11,11	1,11
20:1	0,779	15,58	1,56
30:1	0,559	16,78	1,68
40:1	0,461	18,44	1,84
50:1	0,445	22,22	2,22

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA'ndan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında $\log (C_{den}-C)$ ' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.37) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.26.' da sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı S/K oranlarında hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri de deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça birinci derece ekstraksiyon hız sabitinin arttığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin azaldığı görülmektedir. Yine çizelgeden deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları, DÇPA'ndan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunun birinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.37. DÇPA’ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.26. DÇPA’ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

S/K Oranı (L/kg)	$k_1 \cdot 10$ (dk^{-1})	$h_{teo} \cdot 10$ (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
10:1	0,122	0,152	0,008	1,250	1,110	0,990
20:1	0,126	0,102	0,004	0,808	0,779	0,995
30:1	0,131	0,077	0,002	0,588	0,559	0,996
40:1	0,134	0,063	0,001	0,467	0,461	0,992
50:1	0,135	0,050	0,001	0,445	0,445	0,999

5.2.2.2 Çözücünün Etkisi

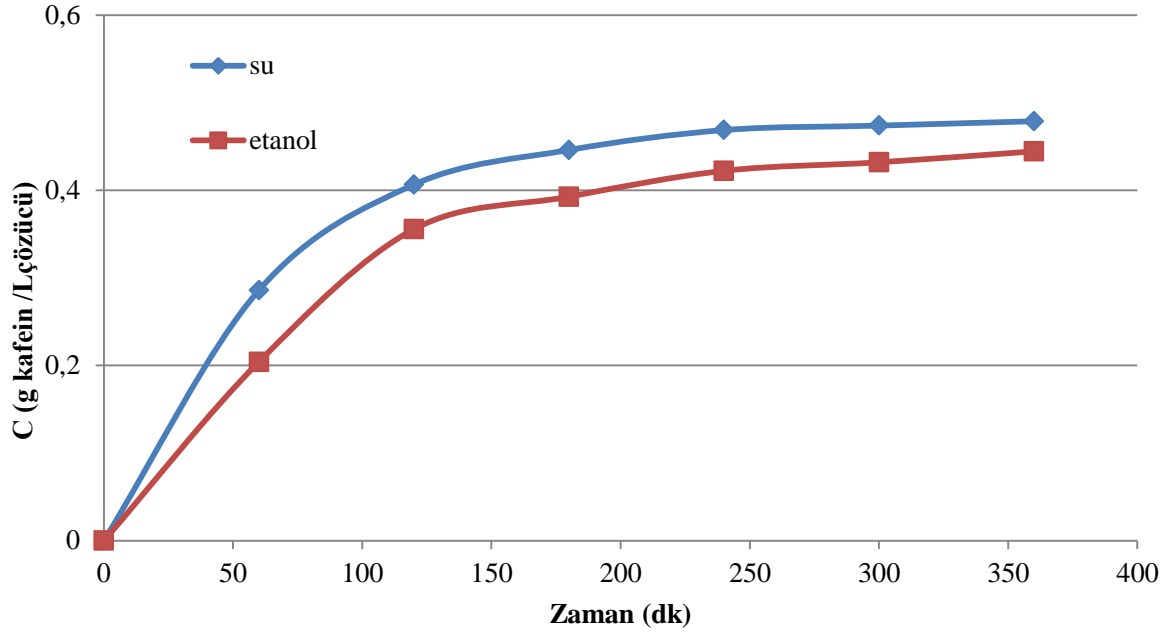
100 °C 'da suyun ve 79 °C'da etanolün çözücü olarak kullanıldığı DÇPA'ndan soksalet sistem kafein ekstraksiyonu çalışmalarında Sıvı/Katı oranı 50:1'de sabit tutularak çözücü türünün ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

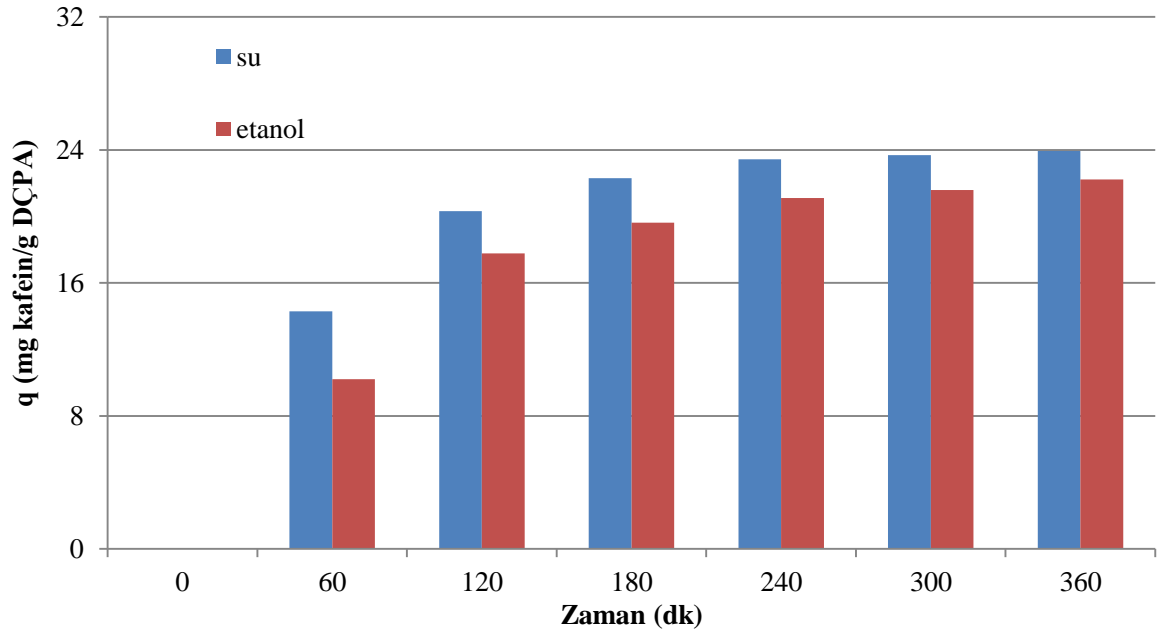
Çözücüye geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.38'de, birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.39.'da verilmiştir.

Şekil 5.38'den, kafeinin sudaki çözünürlüğünün etanoldeki çözünürlüğünden daha yüksek olması ve suyun polar yapıda olmasından dolayı suya geçen kafein derişiminin ve kafein geçiş hızının etanole geçen kafein derişimi ve geçiş hızından biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 5.39'da DÇPA'ndan kafein eldesinde her iki çözücüyle birim kuru DÇPA başına ekstrakte edilen kafein miktarları karşılaştırıldığında, ekstraksiyon süresince DÇPA'ndan suya özütlenen kafein miktarının etanole özütlenen kafein miktarından hız ve verim açısından biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.38. DÇPA'ndan Soxhlet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)



Şekil 5.39. DÇPA'ndan Soxhlet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.27' de

sunulmuştur. Çizelgeden DÇPA'ndan kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği, ancak suya geçen kafein derişiminin biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

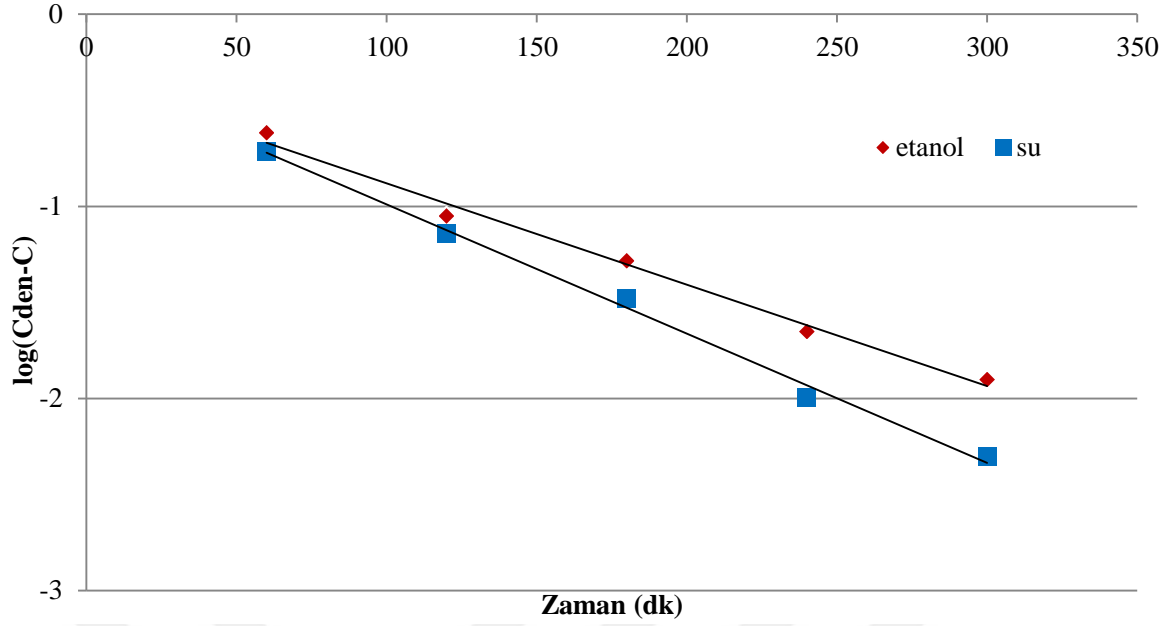
Çizelge 5.27. DÇPA'ndan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru DÇPA Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Etanol	0,445	22,22	2,22
Su	0,479	24,04	2,40

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

DÇPA'ndan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücüleriyle elde edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen $\log(C_{den}-C)$ ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.40) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.28.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsünde birinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin etanole göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Yine çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları soksalet sisteminde DÇPA'ndan kafein ekstraksiyonunun yine birinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.40. DÇPA'ndan Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.28. DÇPA'ndan Sokslet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	$k_1 \cdot 10$ (dk^{-1})	$h_{teo} \cdot 10$ ($g/L dk$)	h_{den} ($g/L dk$)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,135	0,060	0,001	0,445	0,445	0,999
Su	0,146	0,070	0,002	0,481	0,479	0,995

5.3. Paket Çay Çalışmaları

Paket çaydan kafein ekstraksiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu ve soksalet sistem ekstraksiyonu çalışmaları olarak iki kısımda gerçekleştirilmiş ve kafein eldesinde hız ve verime etkileyen parametreler araştırılmıştır.

5.3.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu çalışmalarında, sıvı/katı oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının ve çözücü türünün paket çaydan kafein ekstraksiyon hızına, verimine ve kinetiği üzerine etkileri incelenmiştir. Diğer atıklarla yapılan çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada tanecik boyut aralığının etkisi de araştırılmıştır.

5.3.1.1. Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

Sıcaklığın 45°C'ta, S/K oranının 30:1'de ve karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, tanecik boyut aralığı 1,40 mm ile 0,106 mm aralığında değiştirilerek tanecik boyutunun ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

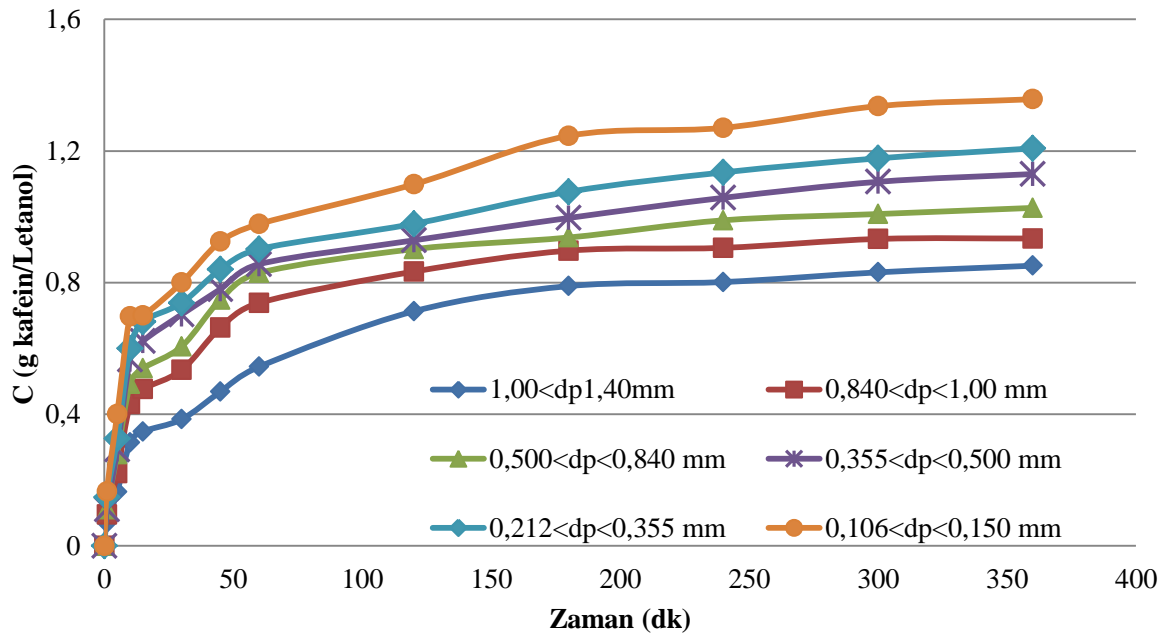
Çözücüye geçen kafein derişiminin tanecik boyut aralığına bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.41.' de, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.42.' de verilmiştir.

Şekil 5.41'den tanecik boyut aralığı küçüldükçe, çözücüye geçen kafein derişiminin ve hızının arttığı gözlemlenmiştir. Çay boyutu küçüldükçe çözücü ile temas eden birim çay hacminin yüzey alanı artmakta ve iç difüzyon dirençlerinin azalmasıyla kafeinin çözücüye geçmesi daha da kolaylaşmaktadır. En büyük tanecik boyut aralığı hariç, çalışılan tüm diğer tanecik boyut aralıklarında yaklaşık 6 saatin sonunda kararlı duruma ulaşılmıştır. Diğer atık çaylarla 0,355<dp<0,500 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığından, paket çayla gerçekleştirilen diğer çalışmalarda bu boyut aralığındaki tanecikler kullanılmıştır.

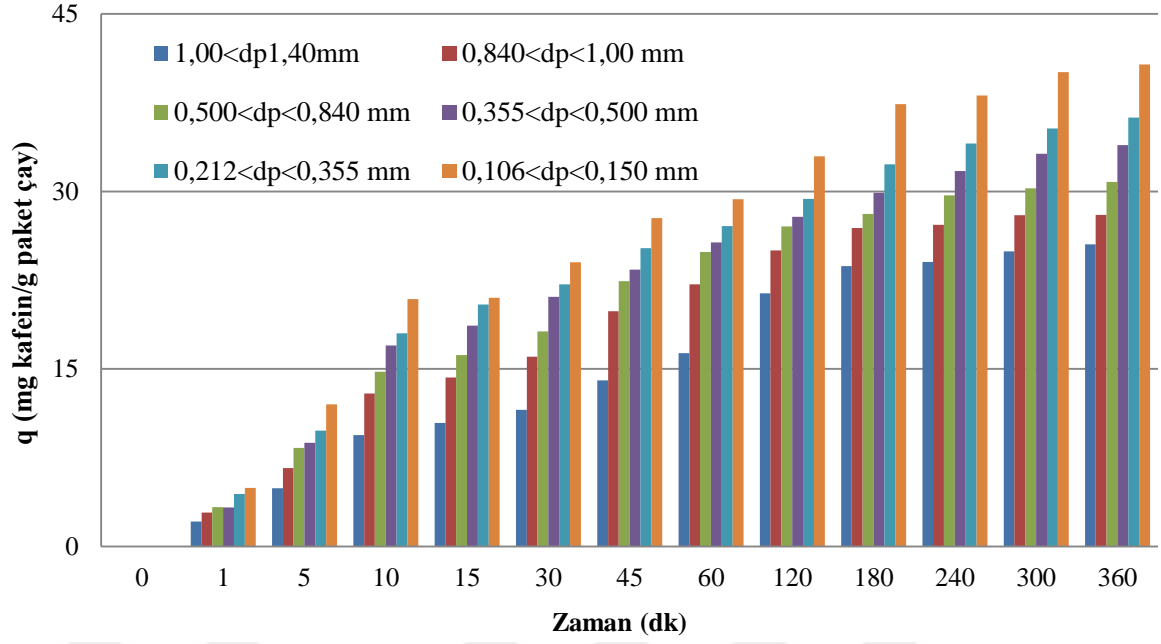
Şekil 5.42.' den de tanecik boyut aralığı azaldıkça birim kuru paket çay kütlesinden özütlenen kafein miktarının arttığı, kuru çaydaki kafein miktarının daha fazla olmasına bağılı olarak itici güç ΔC 'nin artmasıyla daha fazla miktarda kafeinin çözücü faza geçtiği, iç difüzyon direncinin fazla olmasından dolayı ekstraksiyonun yavaş olduğu gözlenmektedir. Yine aynı şekilden çalışılan tüm boyut aralıklarında ekstraksiyonunun

ikinci saatinin sonunda paket çaydaki kafeinin yaklaşık %85'inin çözücü faza geçtiği de görülmektedir.

Farklı tanecik boyut aralıklarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (C_{den}) ve birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.29'da sunulmuştur. Yine çizelgeden de tanecik boyut aralığının azalmasıyla kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişiminin, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.41. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Tanecik Boyut Aralığının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=45°C; S/K=30:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.42. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Tanecik Boyut Aralığının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C; S/K: 30:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

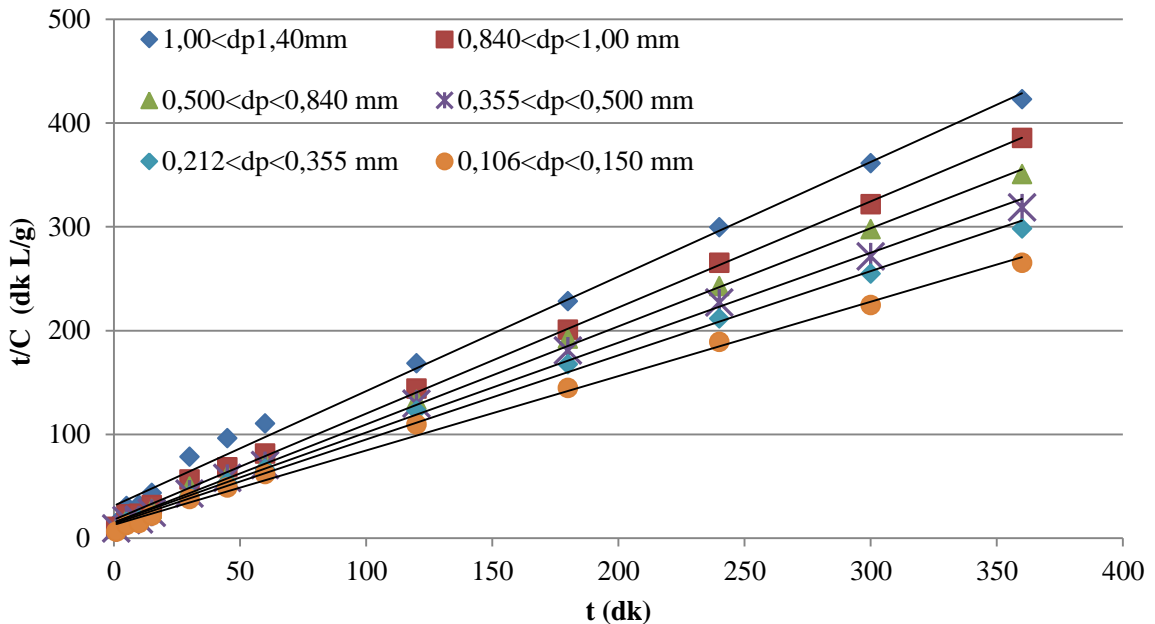
Çizelge 5.29. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Tanecik Boyutu (mm)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
1,00<dp<1,40	0,851	25,54	2,54
0,840<dp<1,00	0,934	28,02	2,80
0,500<dp<0,840	1,03	30,81	3,08
0,355<dp<0,500	1,13	33,90	3,39
0,212<dp<0,355	1,21	36,24	3,62
0,106<dp<0,150	1,36	40,72	4,07

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.43) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.30.'da sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı tanecik boyut aralıklarında Eşitlik 3.10.'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden tanecik boyut aralığı küçüldükçe, ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin azaldığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızları ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde paket çaydan kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.43. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.30. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Tanecik Boyut Aralıklarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Denge ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Tanecik Boyutu (mm)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
1,00<dp<1,40	0,066	0,049	0,031	0,869	0,851	0,994
0,840<dp<1,00	0,063	0,056	0,050	0,941	0,934	0,998
0,500<dp<0,840	0,061	0,066	0,053	1,040	1,030	0,998
0,355<dp<0,500	0,049	0,066	0,057	1,150	1,130	0,996
0,212<dp<0,355	0,048	0,071	0,061	1,220	1,210	0,996
0,106<dp<0,150	0,041	0,077	0,072	1,370	1,360	0,995

5.3.1.2. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 45°C'ta, karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, 150 ml çözücü etanol ve 3, 3.75, 5, 7.5 ve 15 g paket çay kullanılarak Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru paket çay aralığında değiştirilerek, S/K oranının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

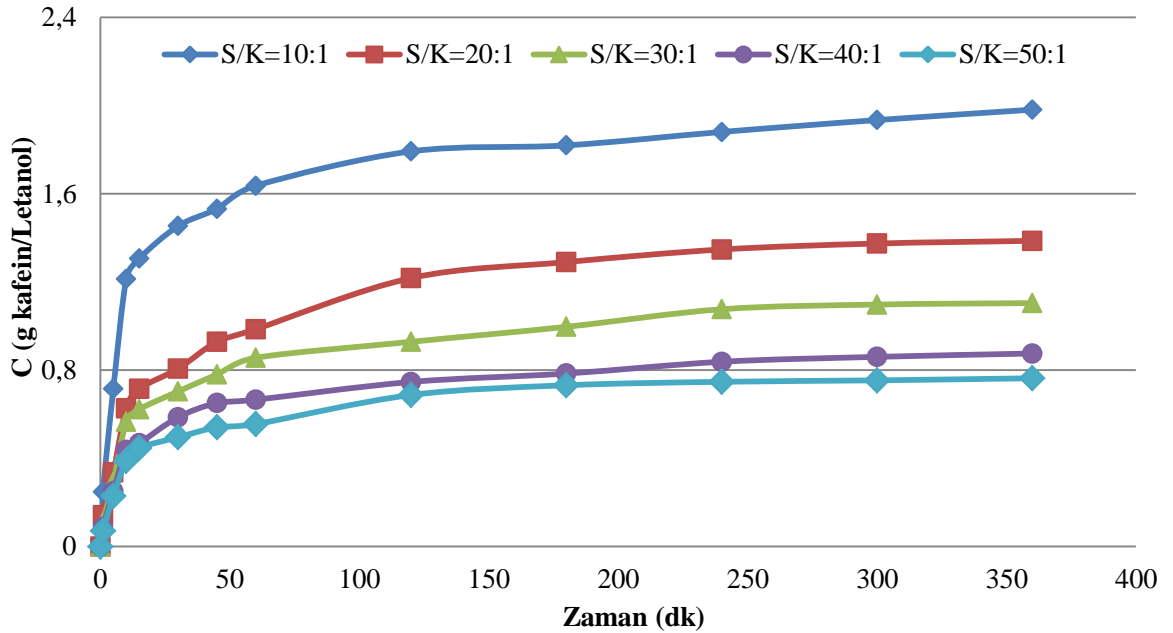
Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.44.' te, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.45.' te verilmiştir.

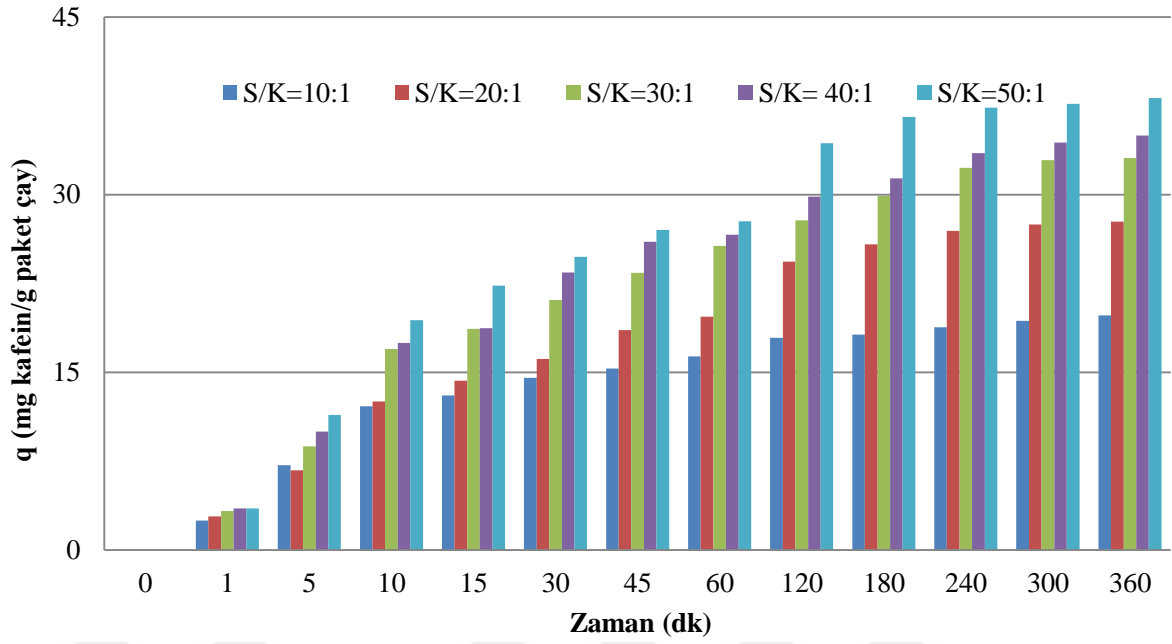
Şekil 5.44'ten S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça), çözücüye geçen kafein derişiminin ve geçiş hızının arttığı, yine aynı şekilden 10:1 S/K oranında çözücü miktarının az olmasına bağlı olarak paket çaydaki tüm kafeinin çözücü faza geçememesinden 6 saatte deneysel kararlılığa ulaşamadığı da gözlenmektedir.

Şekil 5.45'ten de S/K oranı arttıkça birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden 10:1 S/K oranında paket çaydan özütlenen kafein miktarının ekstraksiyon süresince deneysel kararlılığa ulaşamayarak arttığı, diğer S/K oranlarında ise 240. dakikadan itibaren paket çaydan özütlenen kafein miktarlarının deneysel kararlılığa ulaşarak hemen hemen sabitlendiği görülmektedir.

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.31'de sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla, kuru paket çay miktarının azalmasına bağlı olarak çözücüye geçen kafein derişiminin azaldığı, ancak birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı ve % kafein veriminin önemli oranda artış gösterdiği gözlenmektedir.



Şekil 5.44. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Karıştırma Hızı=100 rpm, Sıcaklık=45°C; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.45. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=45°C; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

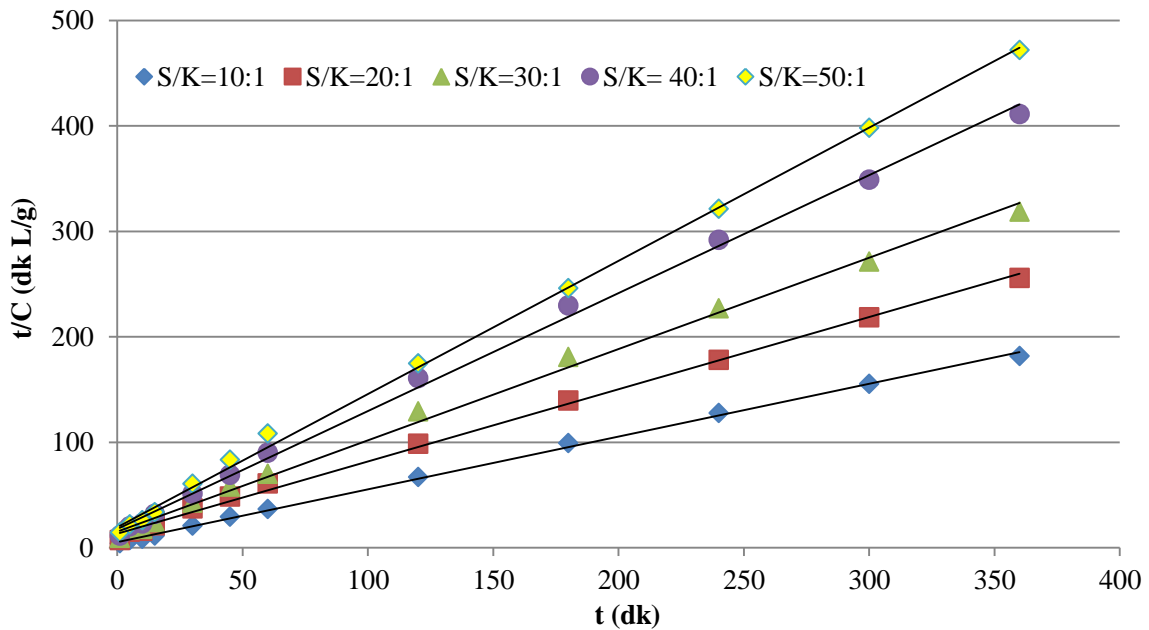
Çizelge 5.31. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Sıvı/Katı Oranı L/kg	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	1,98	19,81	1,98
20:1	1,41	28,15	2,82
30:1	1,13	33,90	3,39
40:1	0,875	35,01	3,50
50:1	0,763	38,15	3,82

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.46) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.32.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca farklı S/K oranlarında Eşitlik 3.10.'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin arttığı, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızları ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. S/K oranının artmasıyla yüksek ekstraksiyon hız sabitlerine ulaşılması çözücü/katı oranının artmasıyla dış difüzyon dirençlerinin azalmasının sonucu olarak ortaya çıkmakta ve deneysel sonuçlarla da uyum göstermektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm S/K oranlarında deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde paket çaydan kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.46. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.32. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

S/K Oranı (L/kg)	k₂ (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	C_{den,teo} (g/L)	C_{den} (g/L)	R²
10:1	0,045	0,181	0,126	1,990	1,980	0,998
20:1	0,048	0,096	0,064	1,420	1,410	0,997
30:1	0,049	0,066	0,057	1,150	1,130	0,996
40:1	0,074	0,057	0,045	0,877	0,875	0,997
50:1	0,087	0,051	0,040	0,767	0,763	0,998

5.3.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 100 rpm'de sabit tutulduğu paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, sıcaklık 30°-60°C aralığında değiştirilerek, sıcaklığın ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

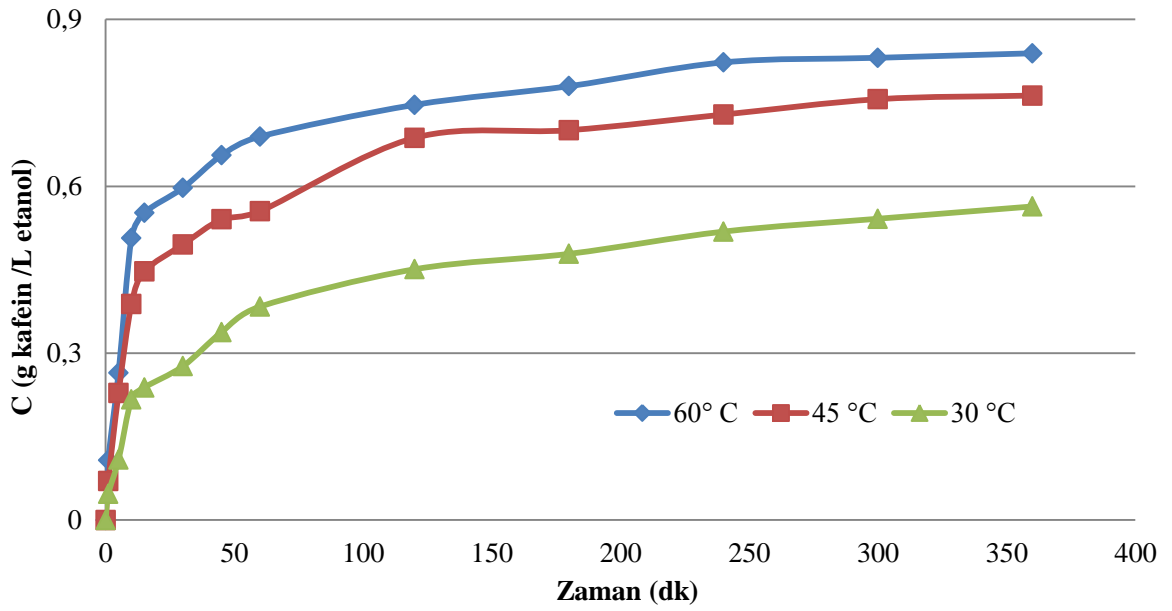
Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

Çözücüye geçen kafein derişiminin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.47.'de, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.48.'de verilmiştir.

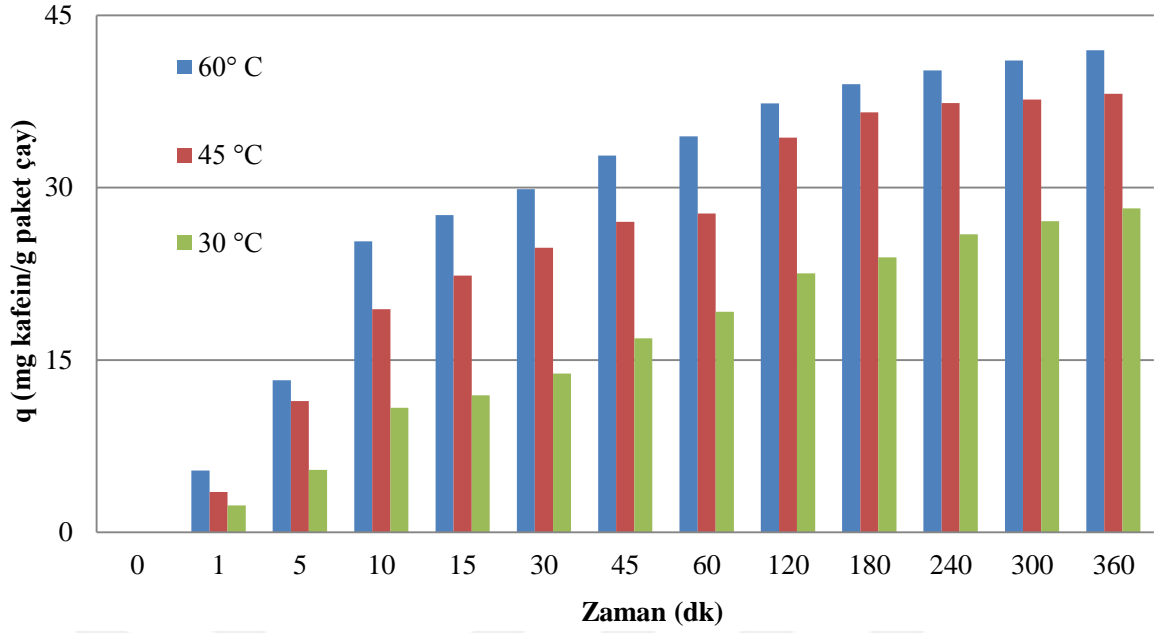
Şekil 5.47'den sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğün artmasına bağlı olarak daha fazla miktarda kafeinin çözücüye daha hızlı geçtiği gözlenmektedir. Şekilden 30°C ekstraksiyonunda deneysel kararlılığa ulaşamadığı, ancak sıcaklığın artmasıyla 6 saatin sonunda deneysel kararlılığa ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil 5.48.'den de sıcaklığın 60°C'a kadar artmasıyla birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafeinin oldukça fazla miktarda arttığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilden ekstraksiyonun 120. dakikasında paket çaydan 30°C'da kafeinin %78'i özütlenmişken, 60°C'da bu değer %90'a çıktığı görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.33'te sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın artmasıyla çözücüye geçen kafein derişiminin, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının ve % kafein veriminin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.47. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Karıştırma Hızı=100 rpm, S/K=50:1; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.48. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (S/K=50:1; Karıştırma Hızı=100 rpm; Çözücü=Etanol)

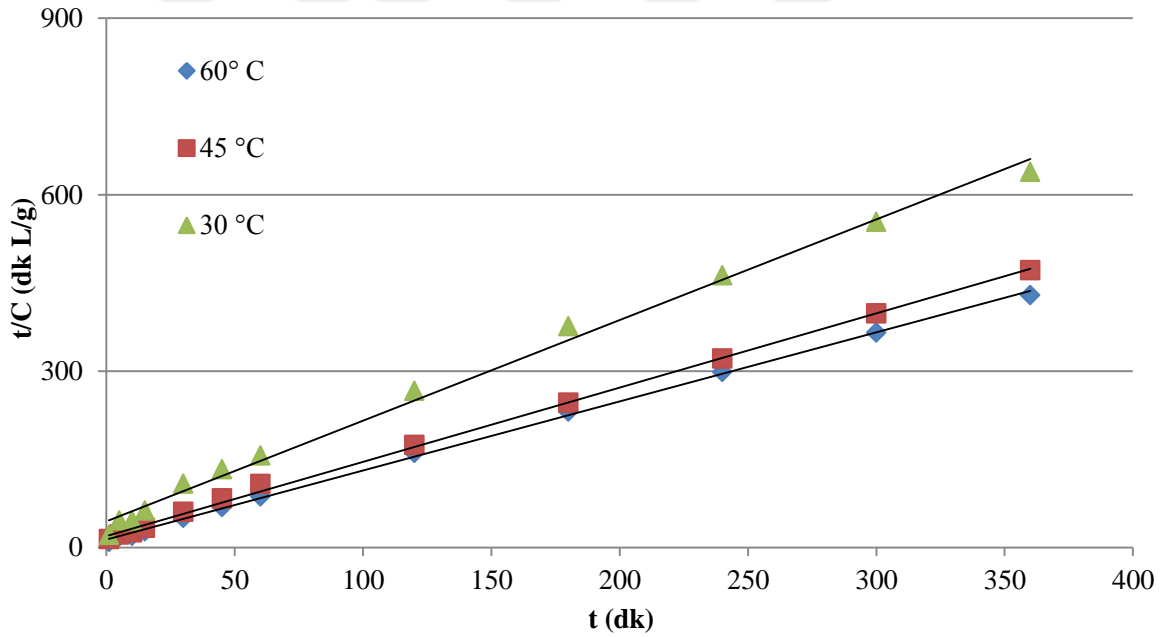
Çizelge 5.33. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Sıcaklık (°C)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
30	0,564	28,18	2,82
45	0,763	38,15	3,82
60	0,839	41,95	4,20

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm sıcaklık değerleri için t/C ' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.46) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.34.' te sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm sıcaklık değerleri için Eşitlik 3.10.'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden sıcaklığın artmasıyla ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının, teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm sıcaklıklarda deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın çıkması ve elde edilen yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde paket çaydan kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.49. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.34. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Sıcaklık (°C)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
30	0,068	0,022	0,021	0,571	0,564	0,994
45	0,087	0,051	0,040	0,767	0,763	0,998
60	0,105	0,074	0,051	0,841	0,839	0,999

5.3.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi

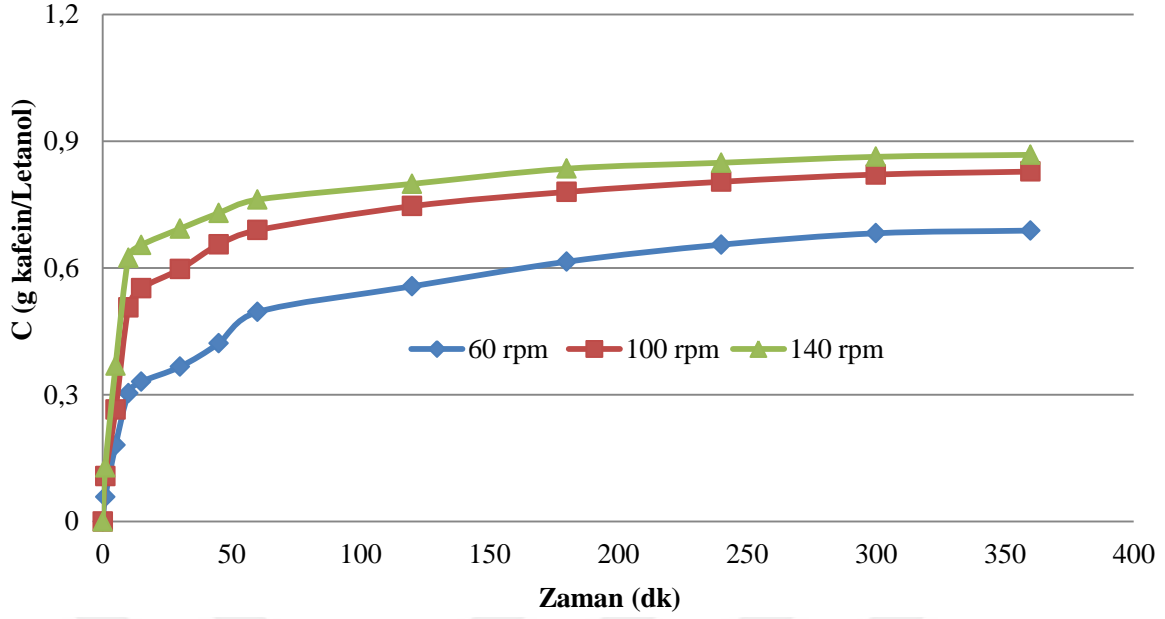
Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C'ta, S/K oranının 50:1'de sabit tutulduğu paket çaydan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, karıştırma hızı 60-140 rpm aralığında değiştirilerek, karıştırma hızının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Çalışmaları

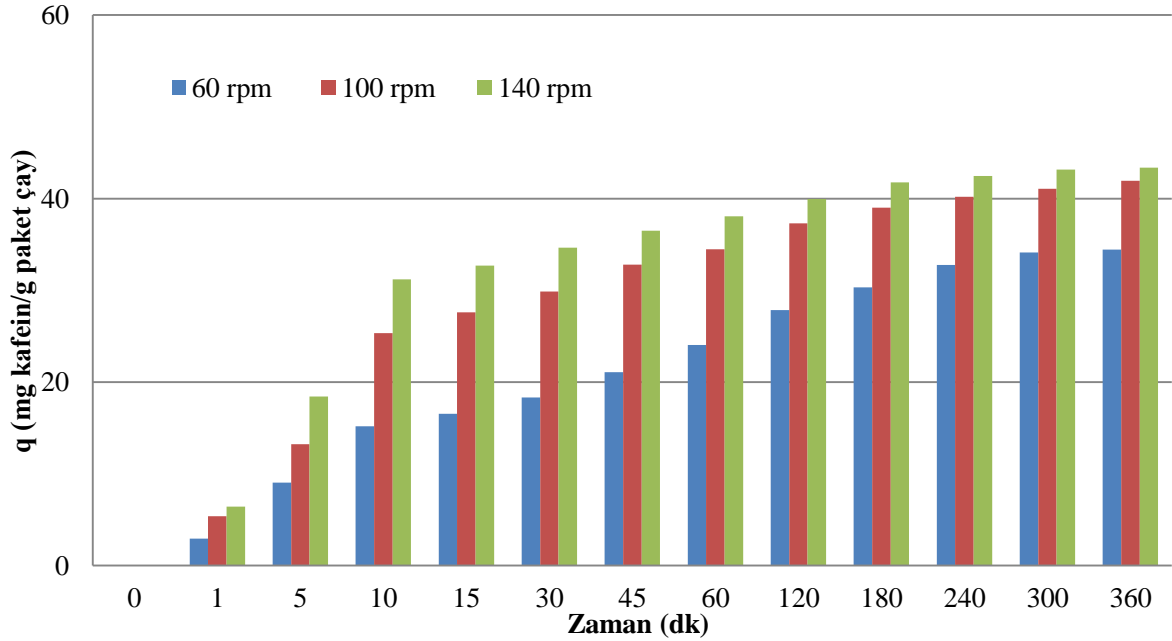
Çözücüye geçen kafein derişiminin karıştırma hızına bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.50.'de, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.51.'de verilmiştir.

Şekil 5.50'den karıştırma hızının 100 rpm'e artmasının dış difüzyon direncini azaltarak kafeinin çözücüye geçiş hızını ve derişimini arttırdığı gözlenmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla deneysel kararlılığa daha kısa sürede ulaşılmıştır. Şekilden ayrıca karıştırma hızının daha da arttırılmasının kafeinin çözücüye geçme hızını arttırdığı, ancak verim sonuçlarını çok fazla etkilemediği görülmektedir.

Şekil 5.51.'den karıştırma hızının 140 rpm'e kadar arttırılmasının ekstraksiyonun ilk dakikalarında birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarını önemli ölçüde arttırdığı, ekstraksiyonun ilerleyen dakikalarında ise 100 rpm'de özütlenen kafein miktarının 140 rpm'de özütlenen kafein miktarına yaklaştığı gözlenmektedir.



Şekil 5.50. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.51. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Çözücü=Etanol)

Farklı karıştırma hızlarında kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verim değerleri Çizelge 5.35'te sunulmuştur.

Çizelgeden karıştırma hızının artmasıyla çözücüye geçen kafein derişimi ve birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir.

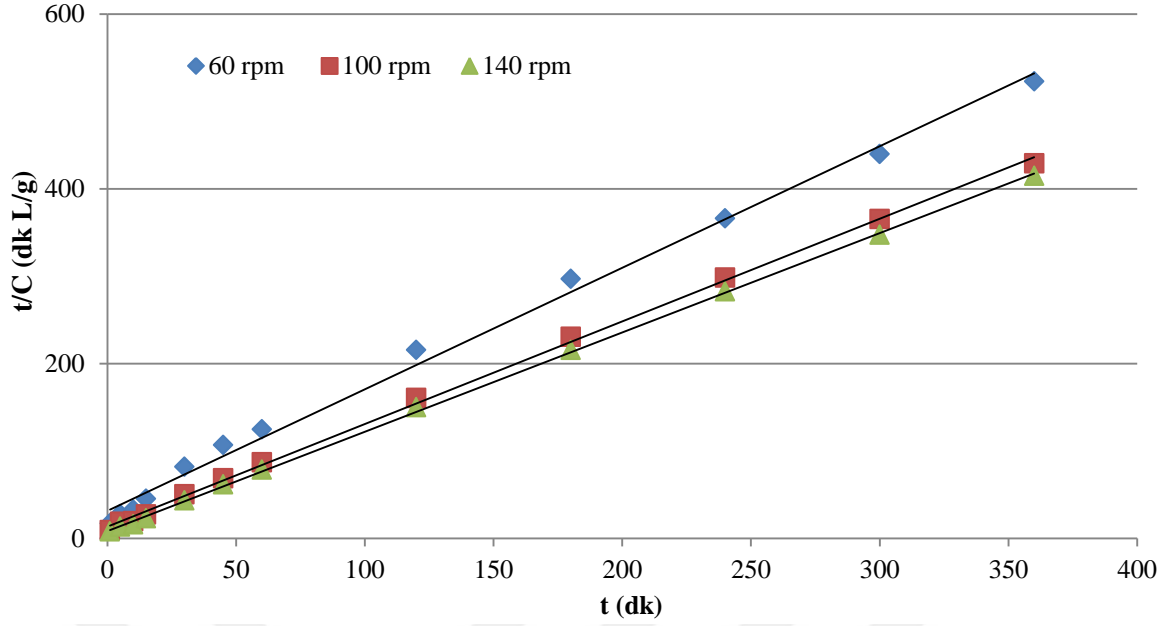
Çizelge 5.35. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Karıştırma Hızı (rpm)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
60	0,689	34,43	3,44
100	0,839	41,95	4,20
140	0,868	43,39	4,34

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı karıştırma hızlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm karıştırma hızı değerleri için t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.52) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.36.' da sunulmuştur. Çizelgede ayrıca tüm karıştırma hızlarında Eşitlik 3.10.'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden karıştırma hızının artmasıyla ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı görülmektedir. Yine aynı çizelgeden çalışılan tüm karıştırma hızlarında deneysel C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde paket çaydan kafein ekstraksiyonunun da ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.52. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.36. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Karıştırma Hızı (rpm)	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
60	0,101	0,048	0,031	0,694	0,689	0,995
100	0,105	0,074	0,051	0,841	0,839	0,999
140	0,151	0,116	0,065	0,878	0,868	0,996

5.3.1.5. Çözücünün Etkisi

Tanecik boyut aralığının 0,500-0,355 mm aralığında, sıcaklığın 60°C'ta, S/K oranının 50:1'de ve karıştırma hızının 140 rpm'de sabit tutulduğu paket çaydan kesikli karıştırılmalı sistemde kafein ekstraksiyonu çalışmalarında, çözücü türünün hız ve verimlilik üzerine

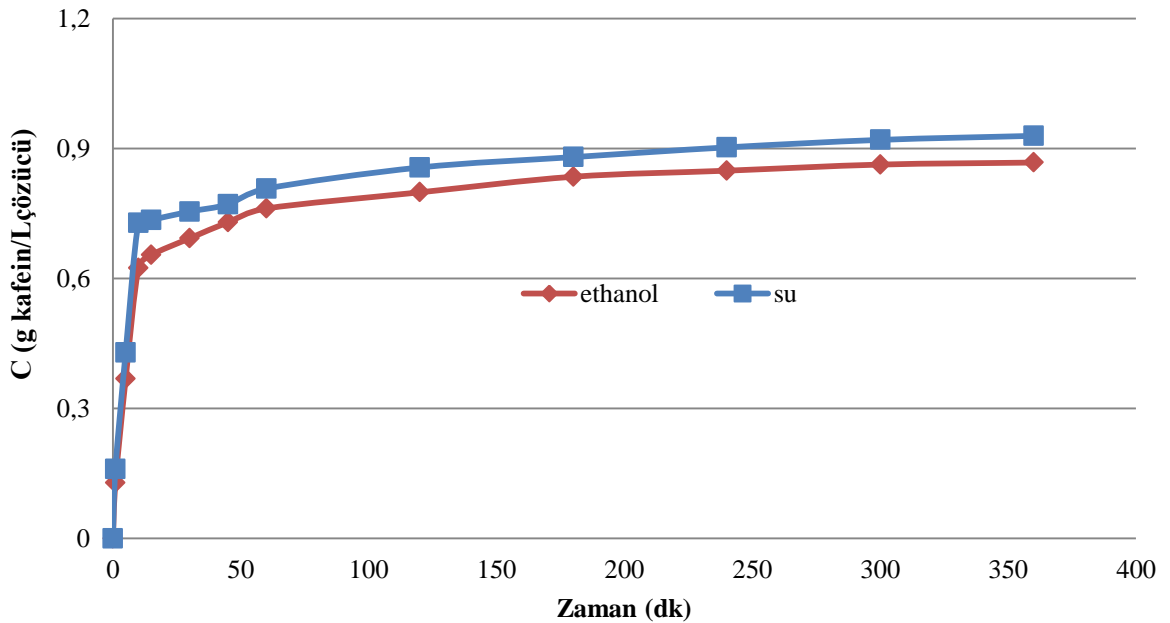
etkilerini araştırmak üzere su ve etanol çözücülerini kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

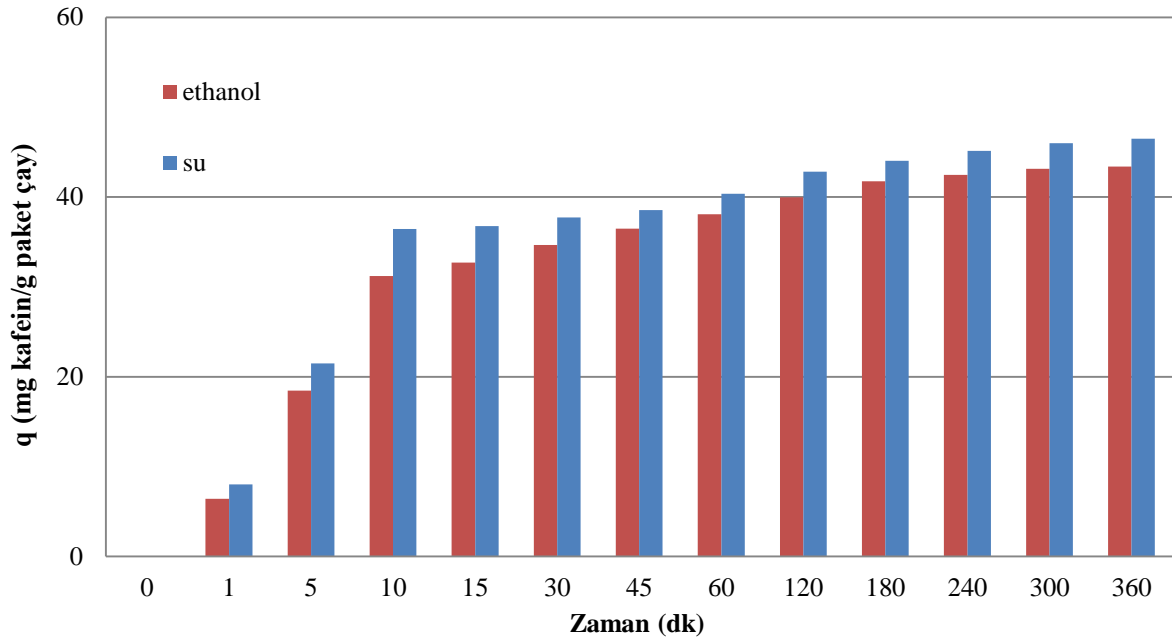
Etanol ve saf su çözücülerine geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.53.' te, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.54.'te verilmiştir.

Şekil 5.53'ten, suya geçen kafein derişiminin ve kafeinin suya geçme hızının etanole geçen kafein derişiminden ve kafeinin etanole geçiş hızından biraz daha yüksek olduğu görölmektedir. Her iki çözücüye kafein ekstraksiyonu 6 saatin sonunda yaklaşık kararlı duruma ulaşmaktadır.

Şekil 5.54'de paket çaydan kafein eldesinde her iki çözücüyle birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları karşılaştırıldığında, Şekil 5.53'e benzer olarak ekstraksiyon süresince paket çaydan suya özütlenen kafein miktarının etanole özütlenen kafein miktarından biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Şekilden ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında her iki çözücünden de paket çayın içindeki kafeinin yaklaşık % 75'inin özütlendiği görölmektedir.



Şekil 5.53. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.54. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Çözücü Türünün Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.37’de sunulmuştur. Çizelgeden paket çaydan kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği, ancak daha polar yapısından dolayı suya geçen kafein derişiminin ve kafein özütlenme hızının biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

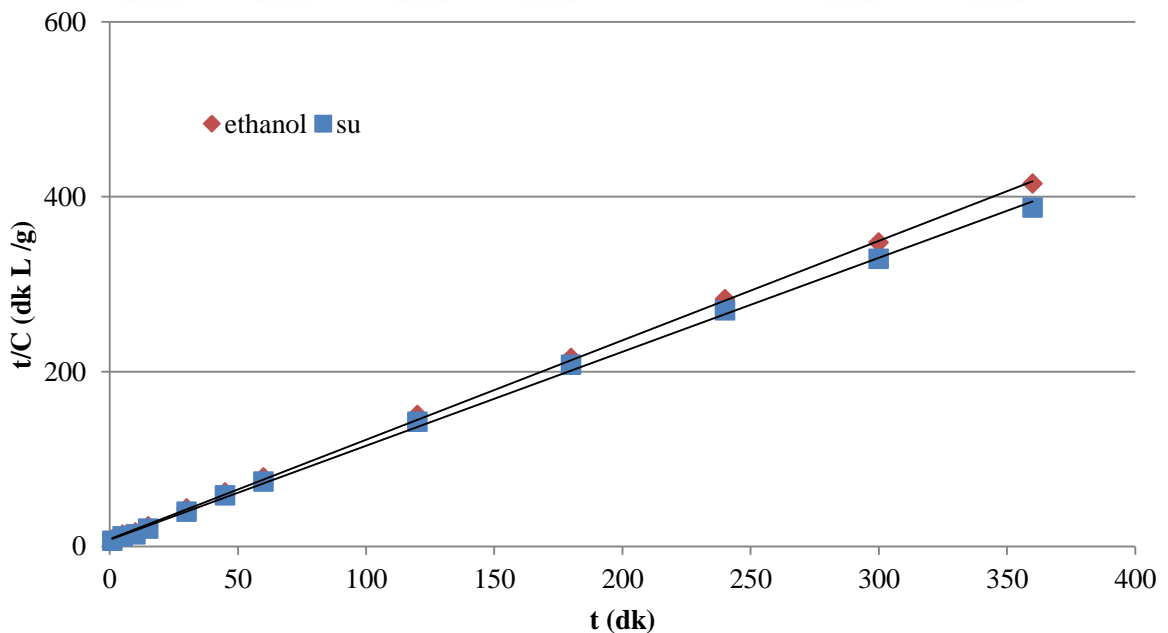
Çizelge 5.37. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen, Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Etanol	0,868	43,39	4,34
Su	0,929	46,47	4,65

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan kesikli karıştırmalı sistemde kafein ekstraksiyonunda ikinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücüleriyle elde edilen deneysel verilerle uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen t/C' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.55) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.38.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için Eşitlik 3.10'dan hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsünde, ikinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin etanole göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Yine aynı çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları kesikli karıştırmalı sistemde paket çaydan kafein ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.55. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.38. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistemde Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	k_2 (L/g dk)	h_{teo} (g/L dk)	h_{den} (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,151	0,133	0,065	0,878	0,868	0,999
Su	0,152	0,142	0,073	0,937	0,929	0,999

5.3.2. Soksalet Sistem Ekstraksiyonu Çalışmaları

Soksalet sistem ekstraksiyon çalışmalarında 0,500-0,355 mm tanecik boyut aralığındaki paket çay tanecikleriyle, çalışılan çözücünün kaynama sıcaklığında sıvı/katı oranının ve çözücü türünün paket çaydan kafein ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.3.2.1. Sıvı/Katı Oranı (S/K)'nın Etkisi

Paket çaydan kafein ekstraksiyonu çalışmalarında soksalet ekstraktörünün balonuna 200 ml çözücü etanol ve 4, 5, 6.66, 10, 20 g çay kullanılarak 79°C sabit sıcaklıkta ve Sıvı/Katı oranı 50:1-10:1 L etanol/kg kuru paket çay aralığında değiştirilerek S/K oranının ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

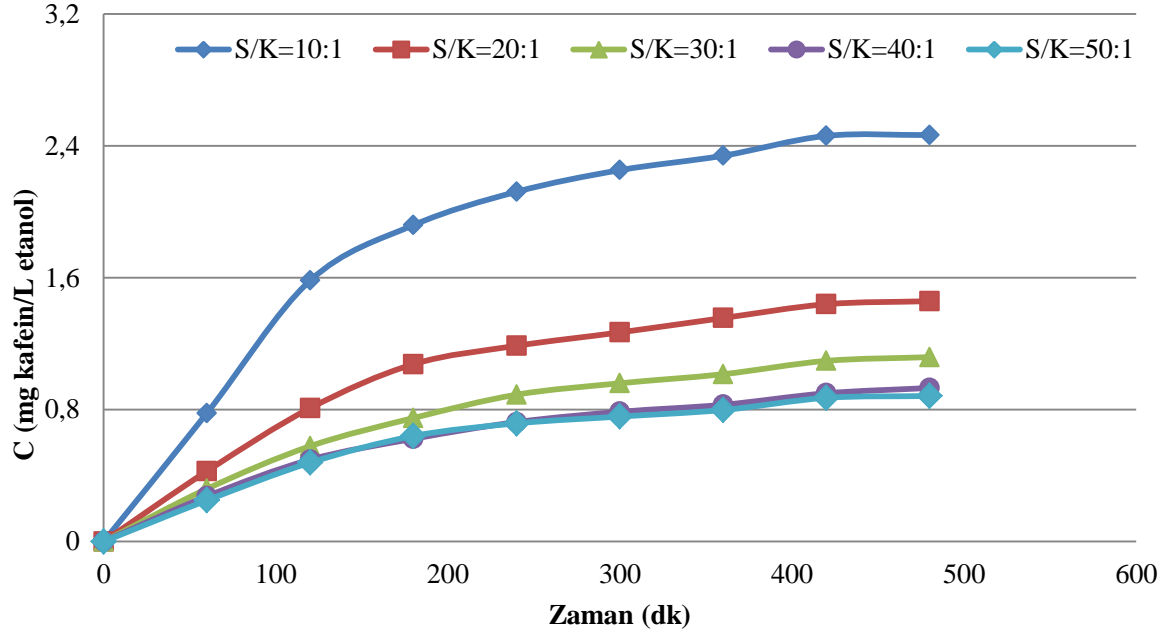
Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

Çözücüye geçen kafein derişiminin S/K oranına bağlı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.56.' da, birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.57.' de verilmiştir.

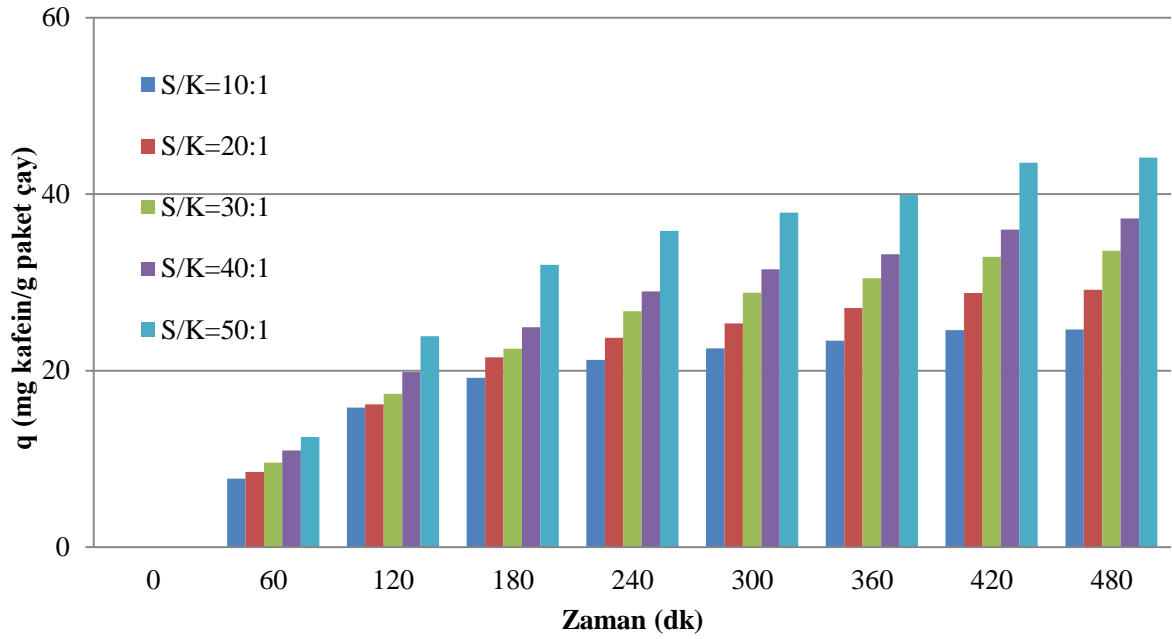
Şekil 5.56'dan S/K oranı azaldıkça (katı miktarı arttıkça), çözücüye geçen kafein derişiminin ve çözücüye geçiş hızının önemli ölçüde arttığı, kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyonunun aksine, soksalet sisteminde karıştırma sisteminin olmaması ve paket çayın sürekli taze çözücüyle temas etmesiyle deneysel kararlılığa daha uzun sürede ulaşılarak, ekstraksiyon işleminin 8 saat sürdüğü görülmektedir. Ayrıca soksalet

ekstraksiyonunda tüm çalışılan S/K oranlarında yüksek çalışma sıcaklığına bağlı olarak çözücüye geçen kafein derişiminin kesikli karıştırmalı ekstraksiyondan daha yüksek olduğu da gözlenmektedir.

Şekil 5.57.'den S/K oranı arttıkça birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının önemli ölçüde arttığı, ayrıca çalışılan tüm S/K oranlarında paket çaydan kafeinin yaklaşık % 90'ının ancak ilk dört saatte özütlenebildiği görülmektedir



Şekil 5.56. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C; Çözücü=Etanol)



Şekil 5.57. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda S/K Oranının Birim Kuru Paket Çay Kütleşi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79 °C; Çözücü=Etanol)

Farklı S/K oranlarında kararlı durumda elde edilen, birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay kütleşi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.39'da sunulmuştur. Çizelgeden S/K oranının artmasıyla kuru paket çay miktarının azalmasına bağlı olarak çözücüye geçen kafein miktarının azaldığı, ancak birim kuru paket çay kütleşi başına ekstrakte edilen kafein miktarı ve % kafein veriminin önemli oranda arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.39. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen

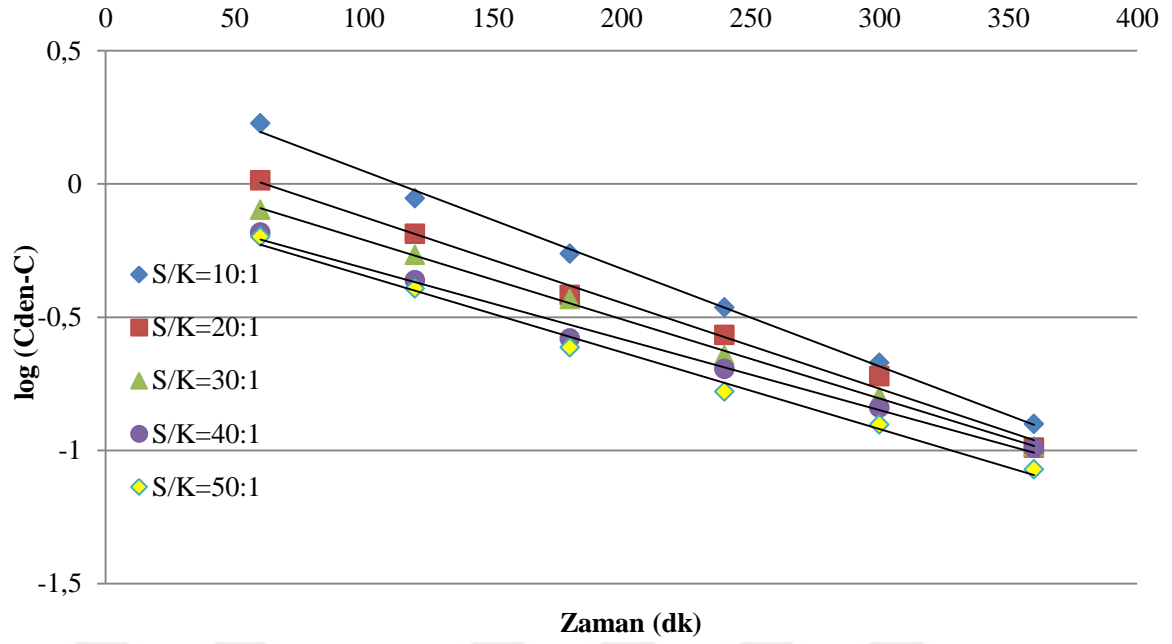
Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

S/K Oranı (L/kg)	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
10:1	2,460	24,66	2,47
20:1	1,460	29,16	2,92
30:1	1,120	33,59	3,36
40:1	0,931	37,26	3,73
50:1	0,883	44,14	4,41

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli farklı S/K oranlarında elde edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan tüm S/K oranlarında $\log(C_{den}-C)$ ' ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.58) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.40.' ta sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her bir S/K oranında hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden S/K oranı arttıkça birinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik ve deneysel başlangıç ekstraksiyon hızlarının ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları, birinci derece kinetik modelin paket çaydan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunu oldukça iyi tanımladığını göstermektedir.



Şekil 5.58. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.40. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Farklı S/K Oranlarında Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

S/K Oranı (L/kg)	$k_1 * 10$ (dk^{-1})	$h_{teo} * 10$ (g/L dk)	$h_{den} * 10$ (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
10:1	0,009	0,222	0,323	2,60	2,46	0,997
20:1	0,074	0,117	0,099	1,58	1,46	0,993
30:1	0,069	0,055	0,054	1,22	1,12	0,999
40:1	0,067	0,060	0,039	0,893	0,931	0,992
50:1	0,062	0,055	0,035	0,884	0,883	0,998

5.3.2.2 Çözücünün Etkisi

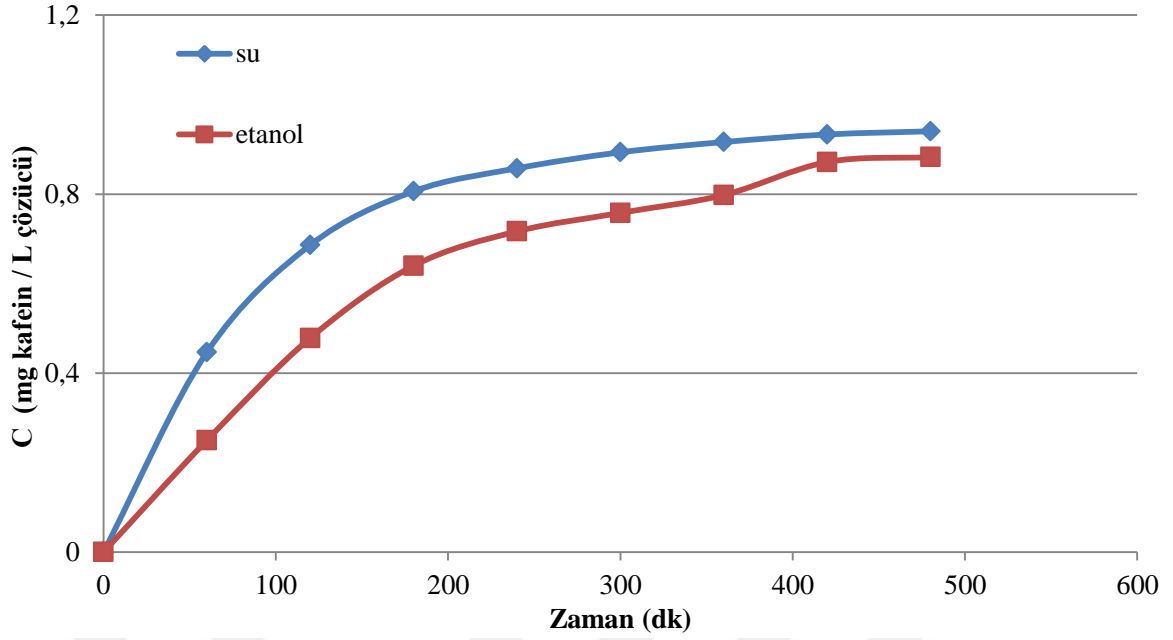
100 °C 'da suyun ve 79 °C'da etanolün çözücü olarak kullanıldığı paket çaydan soksalet sistem kafein ekstraksiyonu çalışmalarında Sıvı/Katı oranı 50:1'de sabit tutularak çözücü türünün ekstraksiyon hızı, verimi ve kinetiği üzerine etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Kafein Ekstraksiyonu Sonuçları

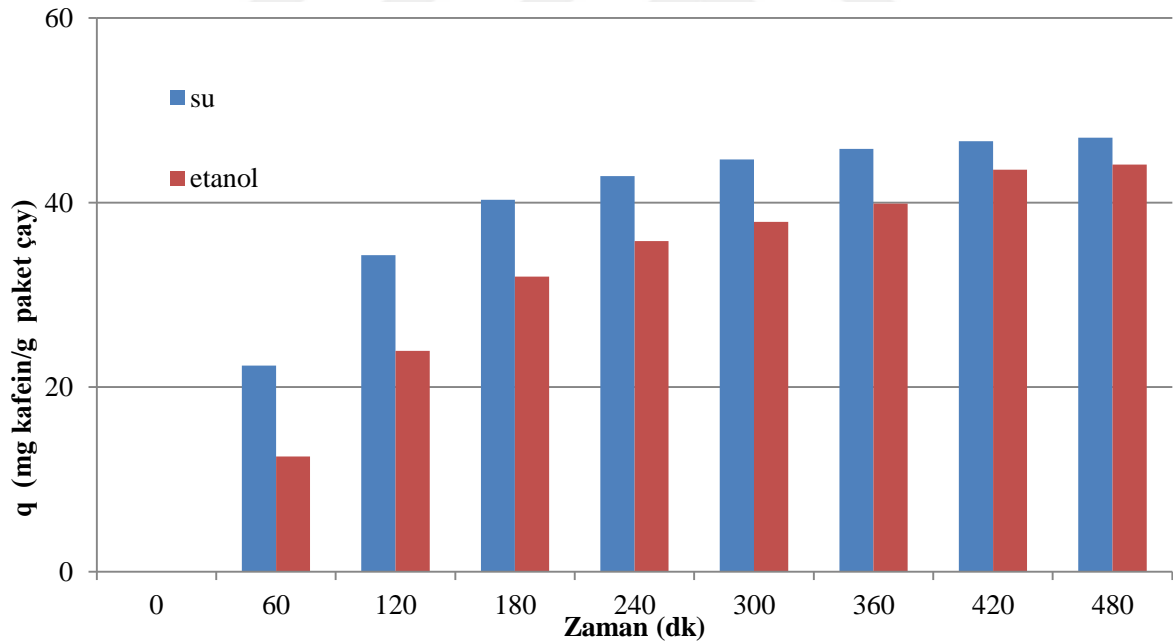
Çözücüye geçen kafein derişiminin çözücü türüne bağılı olarak zamanla değişim eğrileri Şekil 5.59'da, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının zamanla değişimi ise sütun grafiklerle Şekil 5.60.'da verilmiştir.

Şekil 5.59'dan her iki çözücüden kafein ekstraksiyonunda kararlı duruma 8 saatte ulaşıldığı, kafeinin sudaki çözünürlüğünün etanoldeki çözünürlüğünden daha yüksek olmasından dolayı da suya geçen kafein derişiminin ve kafeinin çözücüye özütlenme hızının etanole geçen kafein derişimi ve özütlenme hızından daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 5.60'dan da her iki çözücüyle birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları karşılaştırıldığında, ekstraksiyonun ilk dakikalarında paket çaydan suya ekstrakte edilen kafein miktarının etanole özütlenen kafein miktarından daha yüksek olduğu, ancak ekstraksiyonun bitimine doğru paket çaydan etanole ekstrakte edilen kafein miktarının da suya özütlenen kafein miktarına yaklaştığı gözlenmektedir.



Şekil 5.59. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Çözücüye Geçen Kafein Derişimine Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)



Şekil 5.60. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Çözücü Türünün Birim Kuru Paket Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarına Etkisi (Sıcaklık=79°C(Etanol), Sıcaklık=100°C (Saf Su); S/K=50:1)

Su ve etanol çözücülere kafein ekstraksiyonunda, kararlı durumda elde edilen birim çözücü hacmi başına ekstrakte edilen kafein derişimleri (C_{den}) ve birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarları (q_{den}) ile % kafein verimleri Çizelge 5.41' de

sunulmuştur. Çizelgeden paket çaydan kafein eldesinde çözücü olarak su ve etanolün kullanılmasının çözücüye geçen kafein derişimini büyük ölçüde etkilemediği görülmektedir.

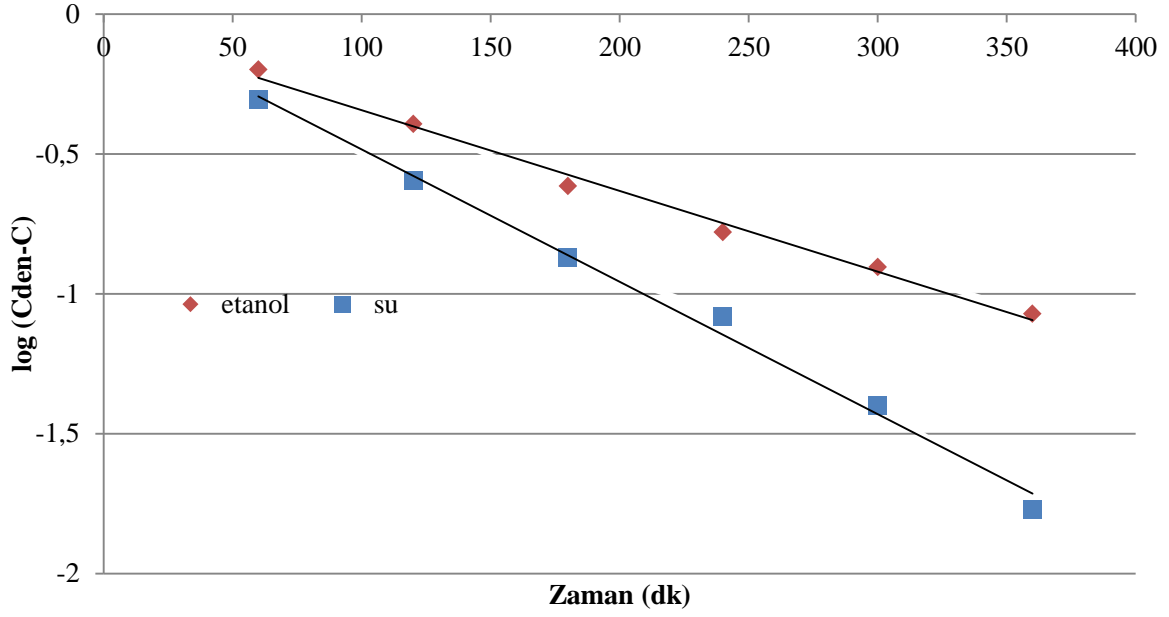
Çizelge 5.41. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Kararlı Durumda Elde Edilen, Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve Birim Kuru Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}) ile % Kafein Verimleri

Çözücü Türü	C_{den} (g/L)	q_{den} (mg/g)	% Kafein Verimi
Etanol	0,883	44,14	4,41
Su	0,940	47,02	4,70

Kafein Ekstraksiyon Kinetiği

Paket çaydan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunda birinci derece ekstraksiyon kinetik modeli su ve etanol çözücülerıyla elde edilen deneysel verilere uygulanarak, modelin geçerliliği araştırılmış ve bulunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Çalışılan her iki çözücüyle elde edilen $\log(C_{den}-C)$ ye karşı t değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların (Şekil 5.61) eğim değerlerinden teorik ekstraksiyon dengesi durumunda çözücüye geçen kafein derişimi $C_{den,teo}$ değerleri, doğruların grafiğin y eksenini kesim noktasından birinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_1) değerleri bulunmuş ve R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 5.42.' de sunulmuştur. Çizelgede ayrıca her iki çözücü için hesaplanan başlangıç ekstraksiyon hız değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden su çözücüsünde, birinci derece ekstraksiyon hız sabitinin, teorik başlangıç ekstraksiyon hızlarının, ve teorik ekstraksiyon dengesinde ve kararlı durumda çözücüye geçen kafein derişim değerlerinin etanole göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Yine aynı çizelgeden her iki çözücüde deneysel olarak bulunan C_{den} değerleri ile hesaplanan teorik $C_{den,teo}$ değerlerinin birbirine yakın bulunması ve yüksek korelasyon katsayıları birinci derece kinetik modelin paket çaydan soksalet sistem kafein ekstraksiyonunu iyi tanımladığını göstermektedir.



Şekil 5.61. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.42. Paket Çaydan Soksalet Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Su ve Etanol Çözücülerde Elde Edilen Birinci Derece Kinetik Hız Sabitleri, Teorik ve Deneysel Başlangıç Hızları ve Teorik Dengede ve Deneysel Kararlı Durumlarda Birim Çözücü Hacmi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Derişimleri

Çözücü Türü	$k_1 * 10$ (dk^{-1})	$h_{teo} * 10$ (g/L dk)	$h_{den} * 10$ (g/L dk)	$C_{den,teo}$ (g/L)	C_{den} (g/L)	R^2
Etanol	0,062	0,055	0,035	0,884	0,883	0,998
Su	0,108	0,106	0,057	0,978	0,940	0,994

5.4. Optimizasyon Çalışmaları: Yanıt Yüzey Metodu (RSM)

Tez çalışmasının bu kısmında kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunda Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak çaydan kafein eldesini etkileyen parametrelerin ortak etkileri araştırılarak her bir çay için bulunan ikinci derece quadratik polinom eşitliklerden çaydan özütlenen kafein miktarları hesaplanmış ve her bir sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri elde edilmiştir. Bu amaçla bağımsız değişkenler olarak karıştırma hızı (K.H.), sıcaklık (T), S/K oranı (S/K) ve ekstraksiyon süresi (zaman:t); bağımlı (yanıt) değişken olarak ise birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q) seçilmiştir. Bu değişkenlerin yanıt değişkenleri üzerine tekli ve birlikte etkilerini incelemek amacıyla, Design Expert® paket programındaki merkezi kompozit tasarımına (Central Composite Design, CCD) göre bağımsız değişkenlerin uygun kombinasyonlarında deney setleri oluşturularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenler ile bunlara ait ikinci dereceden ve diğer interaktif etkilerin belirlenebilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır.

5.4.1. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları

Çay lifinden kafein ekstraksiyonu optimizasyon çalışmalarında bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış formları ve çalışma aralıkları Çizelge 5.43'te verilmiştir. Buna göre kullanılacak bağımsız değişkenler için seçilen minimum, merkez ve maksimum değerleri belirlenmiş ve uygun kombinasyonlardan oluşturulan ve çalışılan 30 deney seti Çizelge 5.44'de sunulmuştur.

Çizelge 5.43. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi için Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Değişken	Çalışma Aralığı		
		-1	0	1
Karıştırma Hızı (rpm)	x_1	60	100	140
Sıcaklık (°C)	x_2	30	45	60
S/K (L/Kg)	x_3	10	30	50
Zaman (dk)	x_4	1	180.5	360

Çizelge 5.44. Çay Lifinden Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzeysel Metodu için Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm) x_1	Sıcaklık (°C) x_2	S/K (L/Kg) x_3	Zaman (Dk) x_4
1	140	45	30	180.5
2	100	45	30	180.5
3	100	60	30	180.5
4	100	45	30	120
5	140	30	10	360
6	100	45	30	360
7	100	45	30	60
8	60	30	50	360
9	100	45	30	180.5
10	140	60	50	360
11	100	45	30	1
12	140	30	50	360
13	60	45	30	180.5
14	60	60	50	1
15	60	30	10	1
16	100	45	10	180.5
17	60	60	50	360
18	140	60	10	360
19	140	60	10	1
20	100	30	30	180.5
21	60	60	10	1
22	140	30	50	1
23	100	45	50	180.5
24	60	30	10	360
25	60	60	10	360
26	100	45	30	240
27	140	30	10	1
28	100	45	30	300
29	60	30	50	1
30	140	60	50	1

Design Expert® paket programı kullanılarak yapılan istatistiksel analiz sonucu, yanıt değişkeni olarak tanımlanan birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q) nı bağımsız değişkenler olarak tanımlanan sıcaklık (T), karıştırma hızı (K.H.), S/K oranı ve ekstraksiyon süresi (t) parametrelerine matematiksel olarak bağlayan ikinci dereceden quadratik bir polinom eşitliği bulunarak Eşitlik 5.2.'de sunulmuştur. Bu eşitlikten zaman ve karıştırma hızı parametrelerinin q'yu en çok etkileyen parametreler olduğu görülmektedir.

$$q = +7.26656 + 0.18563 * K.H. - 0.73340 * T - 0.074675 * S/K + 0.049975 * t + 3.78125E-004 * K.H. * T + 2.00781E-004 * K.H. * S/K + 1.63388E-004 * K.H. * t - 5.85417E-004 * T * S/K + 5.80084E-004 * T * t + 7.41818E-004 * S/K * t - 9.71351E-004 * K.H.^2 + 8.49262E-003 * T^2 + 1.13960E-003 * S/K^2 - 2.34970E-004 * t^2$$

(5.2)

Çizelge 5.44'te verilen kombinasyonlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen q değerleri, Eşitlik 5.2.'den bulunan q_{teo} değerleriyle Çizelge 5.45'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden deneysel q değerlerinin Eşitlik 5.2.'den hesaplanan teorik q değerlerine oldukça iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca Ek 5.'te verilen ANOVA test sonuçları da modelin %99 uyumlulukla deney sistemini tanımladığını göstermiştir.

Çizelge 5.45. Çay Lifinden Kesikli Karıştırma Sistemi Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan Bulunan Teorik q Değerleri ile Karşılaştırılması

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm) x_1	Sıcaklık (°C) x_2	S/K (L/Kg) x_3	Zaman (Dk) x_4	q mg/g	q_{teo} mg/g
1	140	45	30	180.5	13.3	13,85
2	100	45	30	180.5	14.61	13,65
3	100	60	30	180.5	17.3	17,90
4	100	45	30	120	11.1	10,99
5	140	30	10	360	5.86	5,63
6	100	45	30	360	9.29	11,44
7	100	45	30	60	7.4	6,64
8	60	30	50	360	10.4	10,75
9	100	45	30	180.5	14.61	13,65
10	140	60	50	360	24.9	24,39
11	100	45	30	1	1.1	0,73
12	140	30	50	360	16.95	16,48
13	60	45	30	180.5	9.87	10,34
14	60	60	50	1	0.95	0,93
15	60	30	10	1	0.36	0,63
16	100	45	10	180.5	11.24	11,68
17	60	60	50	360	18.02	17,75
18	140	60	10	360	13.9	14,23
19	140	60	10	1	3.98	3,37
20	100	30	30	180.5	12.8	13,22
21	60	60	10	1	1.61	2,08
22	140	30	50	1	1.01	1,22
23	100	45	50	180.5	15.95	16,53
24	60	30	10	360	1.02	0,54
25	60	60	10	360	8.7	8,24
26	100	45	30	240	14.8	14,6
27	140	30	10	1	0.75	1,02
28	100	45	30	300	14.7	13,86
29	60	30	50	1	0.52	0,18
30	140	60	50	1	2.4	2,87

Şekil 5.62.(a), (b), (c), (d), (e) ve (f)'de K.H.-T, K.H.-t,T-t, K.H.-S/K, T-S/K ve S/K-t ikili kombinasyonlarının birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q) üzerine ortak etkileri üç boyutlu yanıt yüzey grafiklerinde gösterilmiştir.

Şekil 5.62.(a)'dan karıştırma hızının ve sıcaklığın birlikte artması ile birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 140 rpm ve sıcaklığın 60 °C olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 29,9 mg kafein/g kuru çay lifi olarak elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.62.(b)'den karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile karıştırma hızının 60 rpm'de olduğu değerde 277. dakikaya kadar, karıştırma hızının 140 rpm olduğu değerde ise 314. dakikaya kadar birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ekstraksiyon süresinin daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 60 rpm ve ekstraksiyon süresinin 277 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 18,64 mg kafein/g kuru çay lifi, karıştırma hızının 140 rpm ve ekstraksiyon süresinin 314 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 24,39 mg kafein/g kuru çay lifi olduğu görülmektedir.

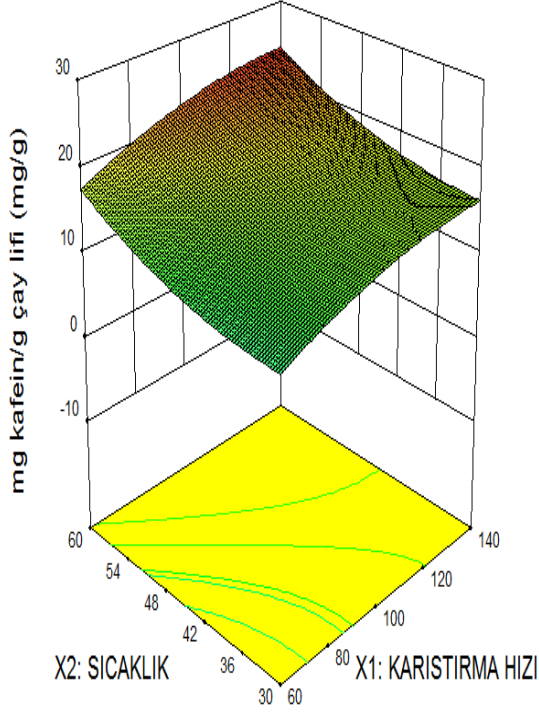
Şekil 5.62.(c)' sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden sıcaklığın 60°C'ta ekstraksiyon süresinin 288. dakikasında en yüksek kafein miktarının 24,61 mg kafein/g kuru çay lifi olarak elde edilmiş ve ekstraksiyon devam ettikçe kafein miktarı azalmaya başlamıştır.

Şekil 5.62.(d) K.H.-S/K karıştırma hızının ve S/K oranının birlikte artması ile birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 140 rpm ve S/K oranının 50:1 olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 24,44 mg kafein/g kuru çay lifi değerlerinde elde edildiği görülmektedir.

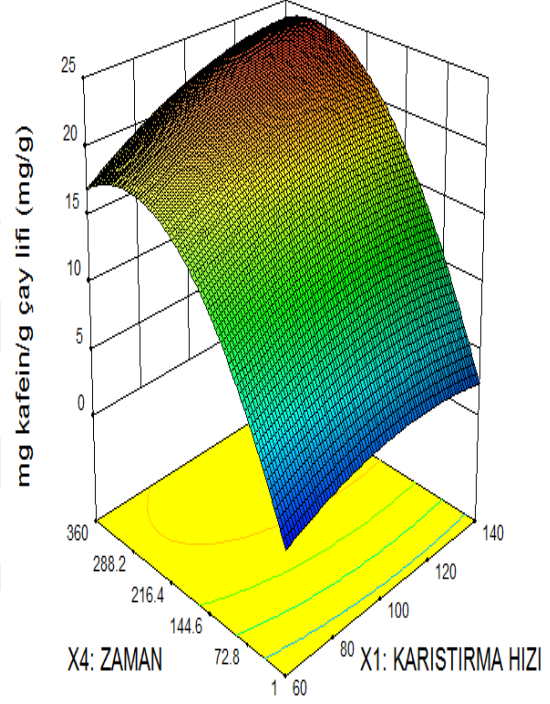
Şekil 5.62.(e)'den sıcaklığın ve S/K oranının birlikte artması ile birim kuru çay lifi kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı gözlenmektedir. Şekilden sıcaklığın 60°C ve S/K oranının 50:1 olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının yine 24,44 mg kafein/g kuru çay lifi değerlerinde elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.62.(f)' de ise zaman ve S/K oranının birlikte artması ile S/K oranının 10:1 olduğu değerde 240. dakikaya kadar, S/K oranının 50:1 olduğu değerde ise 305. dakikaya kadar

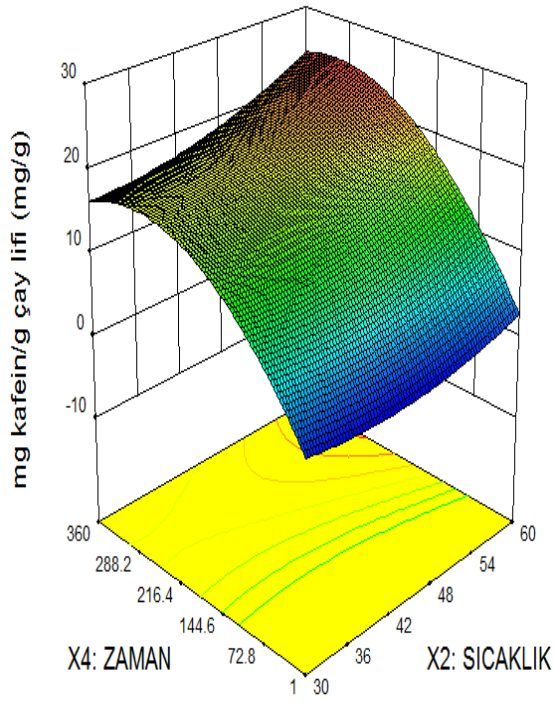
birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ekstraksiyon süresinin daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden S/K oranının 10:1 ve ekstraksiyon süresinin 240 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 16,79 mg kafein/g kuru çay lifi, S/K oranının 50:1 ve ekstraksiyon süresinin 305 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 24,43 mg kafein/g kuru çay lifi olduğu görülmektedir.



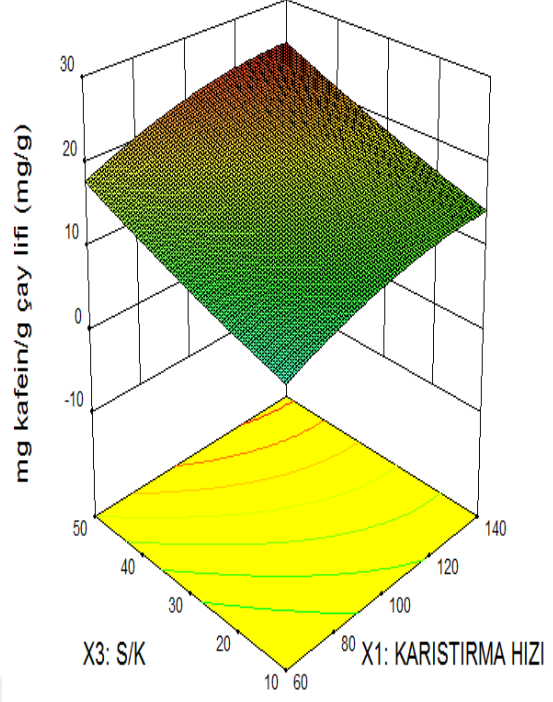
(a)



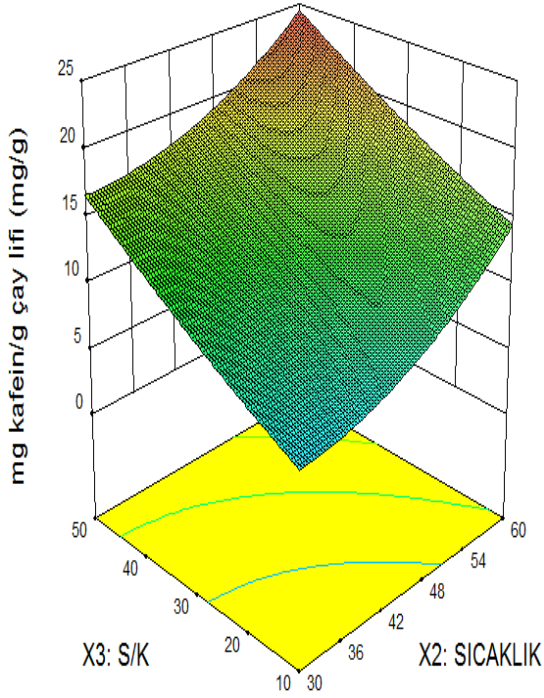
(b)



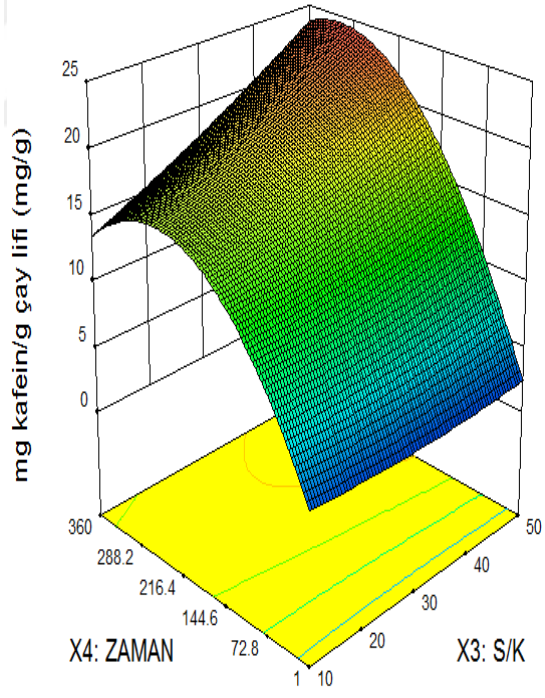
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5.62. Çay Lifinden Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri

5.4.2. Demlenmiş Çay Posası Atığından Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları

DÇPA'ndan kafein ekstraksiyonu optimizasyon çalışmasında bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış formları ve çalışma aralıkları Çizelge 5.46'da verilmiştir. Buna göre kullanılacak bağımsız değişkenler için seçilen minimum, merkez ve maksimum değerleri belirlenmiş ve uygun kombinasyonlardan oluşturulan ve çalışılan 30 deney seti Çizelge 5.47'de sunulmuştur.

Çizelge 5.46. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi için Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Değişken	Çalışma Aralığı		
		-1	0	1
Karıştırma Hızı (rpm)	x_1	60	100	140
Sıcaklık (°C)	x_2	30	45	60
S/K (L/Kg)	x_3	10	30	50
Zaman (dk)	x_4	1	60.5	120

Çizelge 5.47. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzeý Metodu için Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm) x_1	Sıcaklık (°C) x_2	S/K (L/Kg) x_3	Zaman (Dk) x_4
1	140	45	30	60.5
2	100	45	30	60.5
3	100	60	30	60.5
4	100	45	30	30
5	140	30	10	120
6	100	45	30	120
7	100	45	30	60.5
8	60	30	50	120
9	100	45	30	60.5
10	140	60	50	120
11	100	45	30	1
12	140	30	50	120
13	60	45	30	60,5
14	60	60	50	1
15	60	30	10	1
16	100	45	10	60.5
17	60	60	50	120
18	140	60	10	120
19	140	60	10	1
20	100	30	30	60.5
21	60	60	10	1
22	140	30	50	1
23	100	45	50	60.5
24	60	30	10	120
25	60	60	10	120
26	100	45	30	30
27	140	30	10	1
28	100	45	30	45
29	60	30	50	1
30	140	60	50	1

Design Expert® paket programı kullanılarak yapılan istatistiksel analiz sonucu, yanıt değişkeni olarak tanımlanan birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q)nı bağımsız değişkenler olarak tanımlanan sıcaklık (T), karıştırma hızı (K.H.), S/K oranı ve ekstraksiyon süresi (t) parametrelerine matematiksel olarak bağlayan ikinci dereceden quadratik bir polinom eşitliği bulunarak Eşitlik 5.3.'te sunulmuştur. Bu eşitlikten zaman ve karıştırma hızı parametrelerinin q'yu en çok etkileyen parametreler olduğu görülmektedir.

$$q = +2.29472 + 0.11479 * K.H. - 0.33148 * T + 1.13986E-003 * S/K + 0.16797 * t - 5.95833E-004 * K.H. * T + 4.12500E-004 * K.H. * S/K + 2.93067E-004 * K.H. * t + 1.83333E-004 * T * S/K + 1.78711E-003 * T * t + 2.05672E-003 * S/K * t - 3.84326E-004 * K.H.^2 + 4.37813E-003 * T^2 - 8.37304E-004 * S/K^2 - 2.16035E-003 * t^2$$

(5.3.)

Çizelge 5.47'de verilen kombinasyonlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen q değerleri, Eşitlik 5.3.'den bulunan q_{teo} değerleriyle Çizelge 5.48'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden deneysel q değerlerinin Eşitlik 5.3.'ten hesaplanan teorik q değerlerine oldukça iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca Ek 6.'da verilen ANOVA test sonuçları da modelin %98 uyumlulukla deney sistemini tanımladığını göstermiştir.

Çizelge 5.48. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan Bulunan Teorik q_{teo} Değerleri ile Karşılaştırılması

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	S/K (L/Kg)	Zaman (Dk)	q_{den} mg/g	q_{teo} mg/g
1	140	45	30	60.5	15.54	15,62
2	100	45	30	60.5	14.7	14,59
3	100	60	30	60.5	17.22	17,32
4	100	45	30	30	10.54	10,20
5	140	30	10	120	6.03	5,76
6	100	45	30	120	11.66	11,58
7	100	45	30	60.5	14.7	14,59
8	60	30	50	120	9.83	10,13
9	100	45	30	60.5	14.98	14,59
10	140	60	50	120	21.98	22,28
11	100	45	30	1	1.6	2,30
12	140	30	50	120	16.3	16,20
13	60	45	30	60,5	11.98	12,33
14	60	60	50	1	1.49	1,67
15	60	30	10	1	1.62	1,21
16	100	45	10	60.5	11.17	11,76
17	60	60	50	120	17.97	17,64
18	140	60	10	120	11.5	11,62
19	140	60	10	1	3.04	2,65
20	100	30	30	60.5	13.5	13,83
21	60	60	10	1	2.04	2,12
22	140	30	50	1	3.85	3,82
23	100	45	50	60.5	16.91	16,75
24	60	30	10	120	1.01	1,01
25	60	60	10	120	8.36	8,31
26	100	45	30	30	10.55	10,20
27	140	30	10	1	2.86	3,17
28	100	45	30	45	13.06	12,86
29	60	30	50	1	0.68	0,59
30	140	60	50	1	3,54	3,51

Şekil 5.63.(a), (b), (c), (d), (e) ve (f)'de K.H.-T, K.H.-t,T-t, K.H.-S/K, T-S/K ve S/K-t ikili kombinasyonlarının birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q) üzerine ortak etkileri üç boyutlu yanıt yüzey grafiklerinde gösterilmiştir

Şekil 5.63.(a)'dan karıştırma hızının ve sıcaklığın birlikte artması ile birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 140 rpm ve sıcaklığın 60 °C olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 22,28 mg kafein/g kuru DÇPA olarak elde edildiği görülmektedir.

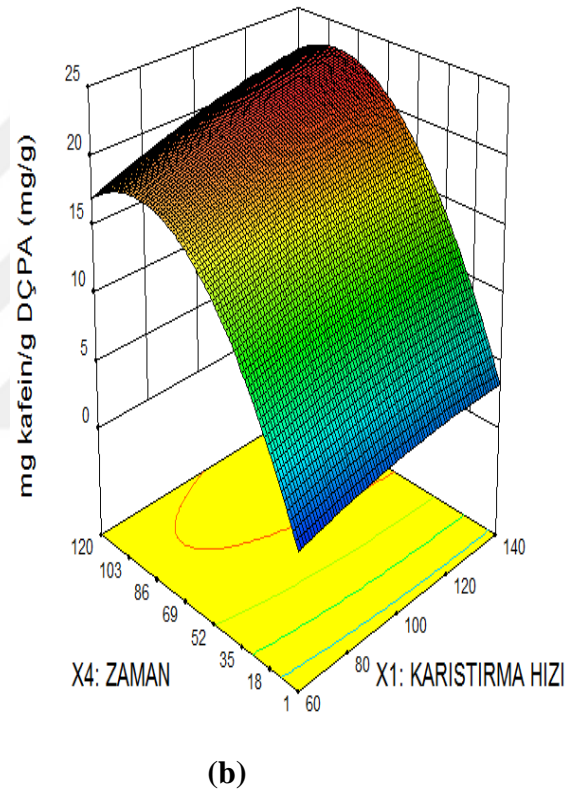
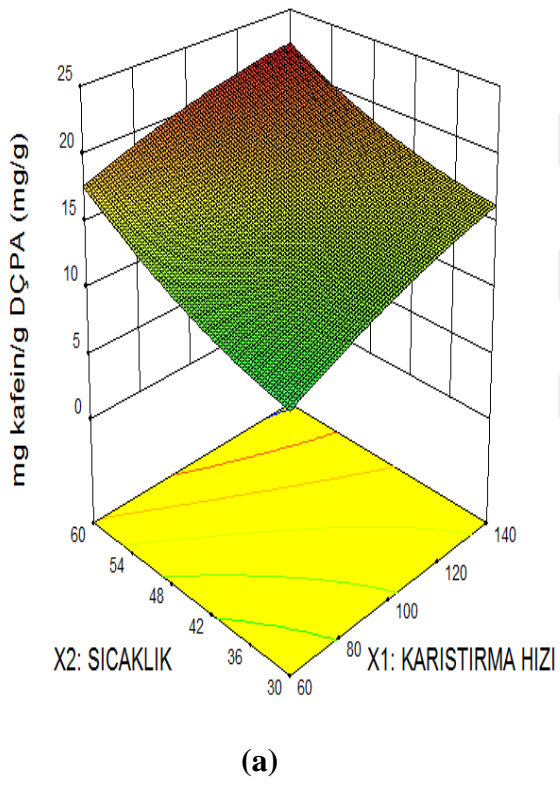
Şekil 5.63.(b)'den karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile karıştırma hızının 60 rpm'de olduğu değerde 93. dakikaya kadar, karıştırma hızının 140 rpm olduğu değerde ise 96. dakikaya kadar birim kuru DÇPA başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ekstraksiyon süresinin daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 60 rpm ve ekstraksiyon süresinin 93 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 18,94 mg kafein/g kuru DÇPA, karıştırma hızının 140 rpm ve ekstraksiyon süresinin 96 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 23,00 mg kafein/g kuru çay lifi olduğu görülmektedir.

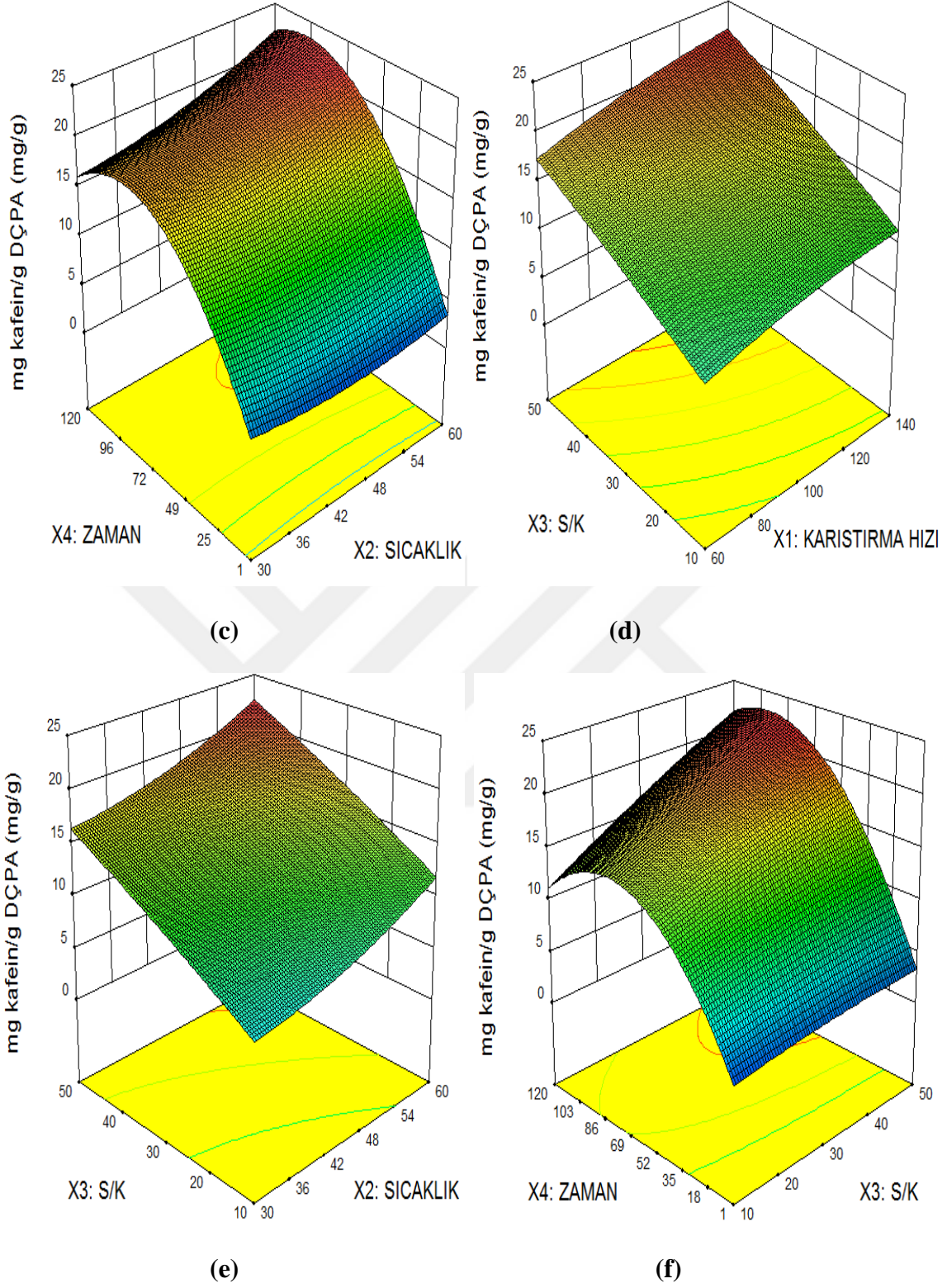
Şekil 5.63.(c)'den sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile sıcaklığın 30°C'ta olduğu değerde 83. dakikaya kadar, sıcaklığın 60°C'ta olduğu değerde 101. Dakikaya kadar birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ekstraksiyon süresinin daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden sıcaklığın 30°C ve ekstraksiyon süresinin 83 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 18,83 mg kafein/g kuru DÇPA, sıcaklığın 60°C ve ekstraksiyon süresinin 101 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 23,00 mg kafein/g kuru DÇPA olduğu görülmektedir

Şekil 5.63.(d)'den karıştırma hızının ve S/K oranının birlikte artması ile birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 140 rpm ve S/K oranının 50:1 olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 21,99 mg kafein/g kuru DÇPA değerlerinde elde edildiği görülmektedir

Şekil 5.63.(e)'den sıcaklığın ve S/K oranının birim DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı gözlenmektedir. Şekilden sıcaklığın 60°C ve S/K oranının 50:1 olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 22,28 mg kafein/g kuru DÇPA değerlerinde elde edildiği görülmektedir

Şekil 5.63.(f)' de ise zaman ve S/K oranının birlikte artması ile S/K oranının 10:1 olduğu değerde 76. dakikaya kadar, S/K oranının 50:1 olduğu değerde ise 98. dakikaya kadar birim kuru DÇPA kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, ekstraksiyon süresinin daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden S/K oranının 10:1 ve ekstraksiyon süresinin 76 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 15,15 mg kafein/g kuru DÇPA, S/K oranının 50:1 ve ekstraksiyon süresinin 98 olduğu dakikada en yüksek kafein miktarının 23,06 mg kafein/g kuru DÇPA olduğu görülmektedir.





Şekil 5.63. DÇPA'ndan Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri

5.4.3. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonu Optimizasyon Çalışmaları

Paket çaydan kafein ekstraksiyonu optimizasyon çalışmasında bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış formları ve çalışma aralıkları Çizelge 5.49'da verilmiştir. Buna göre kullanılacak bağımsız değişkenler için seçilen minimum, merkez ve maksimum değerleri belirlenmiş ve uygun kombinasyonlardan oluşturulan ve çalışılan 30 deney seti Çizelge 5.50'de sunulmuştur.

ÇİZELGE 5.49. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda, Deney Sistemi için Seçilen Kodlanmış ve Kodlanmamış Formdaki Bağımsız Değişkenler ve Çalışma Aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Değişken	Çalışma Aralığı		
		-1	0	1
Karıştırma Hızı (rpm)	x_1	60	100	140
Sıcaklık (°C)	x_2	30	45	60
S/K (L/Kg)	x_3	10	30	50
Zaman (dk)	x_4	1	180.5	360

Çizelge 5.50. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Yanıt Yüzeysel Metodu için Tasarlanan Deney Sayısı ve Buna Bağlı Olarak Kodlanmış Formdaki Bağımsız Değişkenlerin Çalışma Değerleri

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm) x_1	Sıcaklık (°C) x_2	S/K (L/Kg) x_3	Zaman (Dk) x_4
1	140	45	30	180.5
2	100	45	30	180.5
3	100	60	30	180.5
4	100	45	30	120
5	140	30	10	360
6	100	45	30	360
7	100	45	30	60
8	60	30	50	360
9	100	45	30	180.5
10	140	60	50	360
11	100	45	30	1
12	140	30	50	360
13	60	45	30	180.5
14	60	60	50	1
15	60	30	10	1
16	100	45	10	180.5
17	60	60	50	360
18	140	60	10	360
19	140	60	10	1
20	100	30	30	180.5
21	60	60	10	1
22	140	30	50	1
23	100	45	50	180.5
24	60	30	10	360
25	60	60	10	360
26	100	45	30	240
27	140	30	10	1
28	100	45	30	300
29	60	30	50	1
30	140	60	50	1

Design Expert® paket programı kullanılarak yapılan istatistiksel analiz sonucu, yanıt değişkeni olarak tanımlanan birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı(q)ı bağımsız değişkenler olarak tanımlanan sıcaklık (T), karıştırma hızı (K.H.), S/K oranı ve ekstraksiyon süresi (t) parametrelerine matematiksel olarak bağlayan ikinci dereceden quadratik bir polinom eşitliği bulunarak Eşitlik 5.4.'te sunulmuştur. Bu eşitlikten tüm parametrelerin (karıştırma hızı, sıcaklık, S/K ve zaman) q'yu birlikte etkiledikleri görülmektedir.

$$q = -70.60757 + 0.61304 * K.H + 1.93061 * T + 0.37284 * S/K + 0.044190 * t + 4.20844E-004 * K.H * T - 6.87163E-005 * K.H * S/K + 1.62405E-004 * K.H * t - 3.51241E-003 * T * S/K + 7.77101E-004 * T * t + 7.84670E-004 * S/K * t - 2.92463E-003 * K.H.^2 - 0.019664 * T^2 - 3.15405E-003 * S/K^2 - 1.31172E-004 * t^2$$

(5.4.)

Çizelge 5.50'de verilen kombinasyonlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen q değerleri, Eşitlik 5.4.'ten bulunan q_{teo} değerleriyle Çizelge 5.51'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden deneysel q değerlerinin Eşitlik 5.4'ten hesaplanan teorik q değerlerine oldukça iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca Ek 7.'de verilen ANOVA test sonuçları da modelin %99 uyumlulukla deney sistemini tanımladığını göstermiştir.

Çizelge 5.51. Paket Çaydan Kesikli Karıştırılmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Deneysel q Değerlerinin Yanıt Yüzey Metodundan Bulunan Teorik q_{teo} Değerleri ile Karşılaştırılması

Deney Sayısı	Karıştırma Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	S/K (L/Kg) ₃	Zaman (Dk)	q_{den} mg/g	q_{teo} mg/g
1	140	45	30	180.5	30.1	29,25
2	100	45	30	180.5	29.89	30,96
3	100	60	30	180.5	30.88	30,09
4	100	45	30	120	25.49	26,18
5	140	30	10	360	19.81	20,45
6	100	45	30	360	33.9	32,33
7	100	45	30	60	25.68	26,50
8	60	30	50	360	20.91	20,96
9	100	45	30	180.5	29.89	30,96
10	140	60	50	360	43.39	44,22
11	100	45	30	1	10.87	13,91
12	140	30	50	360	35.46	34,50
13	60	45	30	180.5	23.17	23,2
14	60	60	50	1	2.92	2,36
15	60	30	10	1	0.16	0,097
16	100	45	10	180.5	25.68	20,46
17	60	60	50	360	35.59	35,55
18	140	60	10	360	34.2	34,39
19	140	60	10	1	8.14	7,81
20	100	30	30	180.5	22.9	22,97
21	60	60	10	1	2.53	3,58
22	140	30	50	1	4.63	5,02
23	100	45	50	180.5	32.8	32,89
24	60	30	10	360	12.08	12,58
25	60	60	10	360	25.8	25,50
26	100	45	30	240	34.1	34,79
27	140	30	10	1	2.11	2,25
28	100	45	30	300	37.67	37,68
29	60	30	50	1	1.73	2,02
30	140	60	50	1	6.41	6,36

Şekil 5.64.(a), (b), (c), (d), (e) ve (f)'de K.H.-T, K.H.-t,T-t, K.H.-S/K, T-S/K ve S/K-t ikili kombinasyonlarının birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q) üzerine ortak etkileri üç boyutlu yanıt yüzey grafiklerinde gösterilmiştir.

Şekil 5.64.(a)'dan karıştırma hızının ve sıcaklığın birlikte artması ile birim kuru çay lifi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 120 rpm ve sıcaklığın 53°C olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 46,52 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.64.(b)'den karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızının 120 rpm ve ekstraksiyon süresinin 360 olduğu durumda, en yüksek kafein miktarının 45,6 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edildiği görülmektedir.

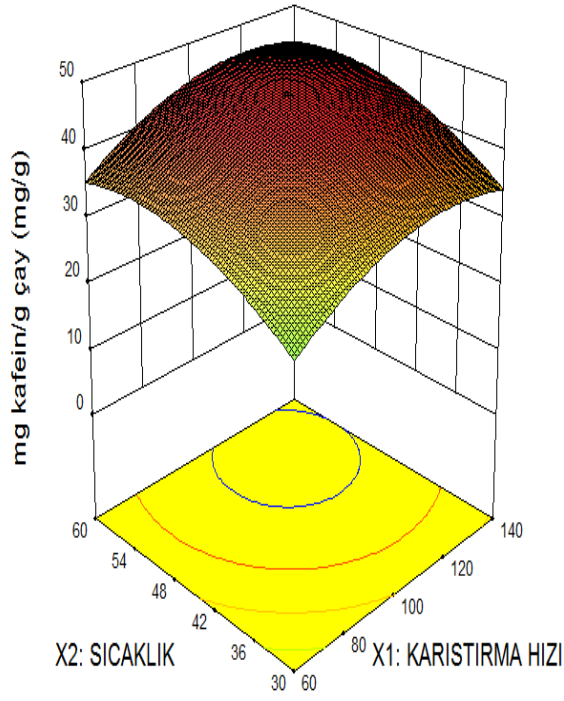
Şekil 5.64.(c)'den sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin birlikte artması ile birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı gözlenmektedir. Şekilden sıcaklığın 60°C'ta ve ekstraksiyon süresinin 360 olduğu durumda yüksek kafein miktarının 45,24 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.64.(d)'den karıştırma hızının ve S/K oranının birlikte artması ile S/K oranının 10:1 ve 50:1 olduğu değerlerde karıştırma hızı 120 rpm olana kadar, birim kuru paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının arttığı, karıştırma hızının daha da artmasıyla kafein miktarının azalmaya başladığı gözlenmektedir. Şekilden karıştırma hızı 140 rpm ve S/K oranının 10:1 ve 50:1 olduğu değerlerde en yüksek kafein miktarları sırasıyla 35,64 mg kafein/g kuru paket çay ve 45,39 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edildiği görülmektedir.

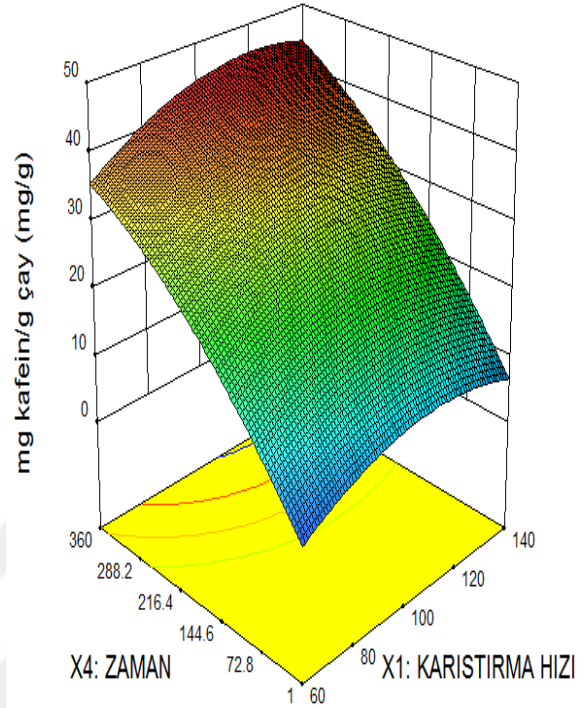
Şekil 5.64.(e)'den sıcaklığın ve S/K oranının birlikte artması ile birim paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı anlaşılmaktadır. Şekilden S/K oranının 50:1 ve sıcaklığın 53°C olduğu değerlerde en yüksek kafein miktarının 45,24 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edilmiş ve ekstraksiyon devam ettikçe kafein miktarı azalmaya başlamıştır.

Şekil 5.64.(f)'de ise zamanın ve S/K oranının birlikte artması ile birim paket çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı anlaşılmaktadır. Şekilden S/K oranının

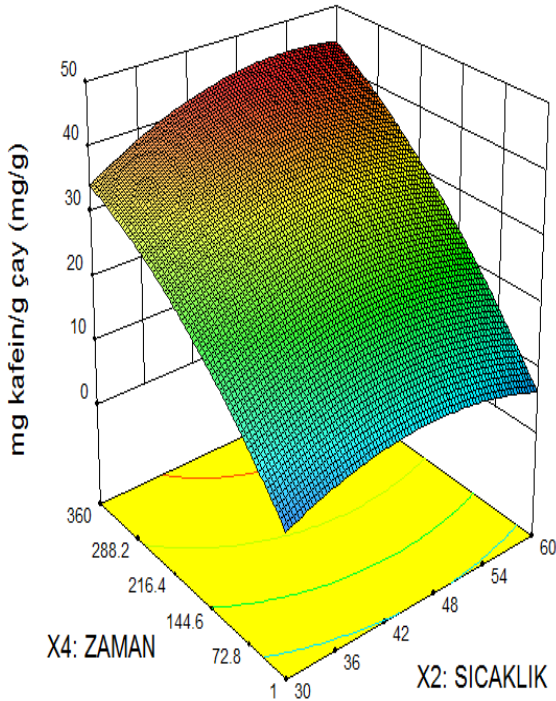
50:1 ve ekstraksiyon süresinin 360 olduğu durumda en yüksek kafein miktarının 45,25 mg kafein/g kuru paket çay olarak elde edildiği görülmektedir.



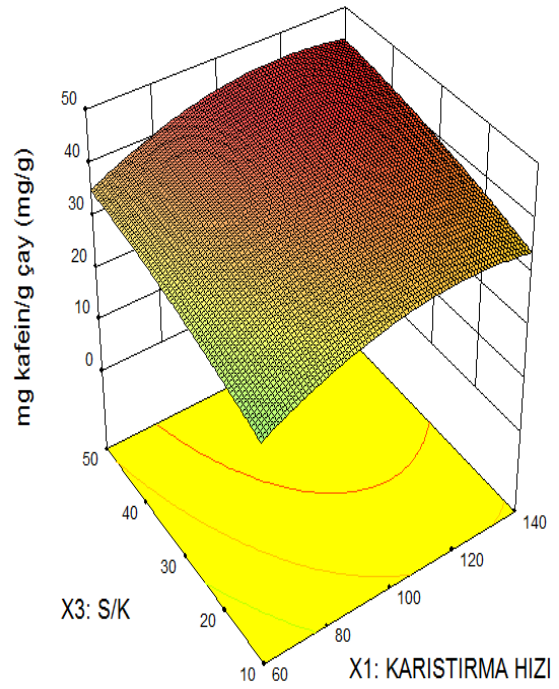
(a)



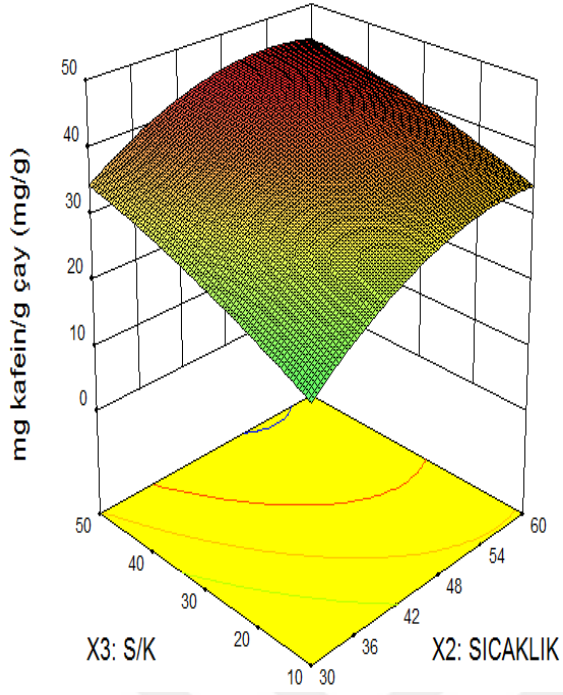
(b)



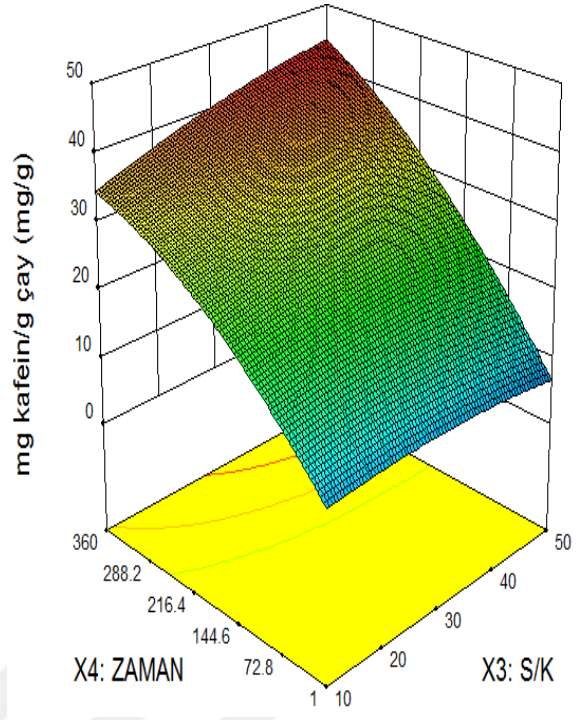
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5.64. Paket Çaydan Kesikli Karıştırmalı Sistem Kafein Ekstraksiyonunda Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, S/K Oranının ve Zamanın Kafein Miktarı Üzerine Ortak Etkilerinin Gösterildiği Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kesikli karıştırmalı ve soksalet ekstraksiyonları ile çay fabrikalarında değerlendirilemeyen ve hiçbir ekonomik değeri olmayan çay lifinden ve evsel atık demlenmiş çay posasından kafein eldesinin paket çaydan kafein eldesi ile hız ve verimlilik açısından karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında her üç çayla kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonu çalışmalarında S/K oranının, sıcaklığın, karıştırma hızının, çözücü türünün ve paket çay da ayrıca tanecik boyut aralığının; soksalet sistem ekstraksiyonu çalışmalarında ise S/K oranının ve çözücü türünün kafein eldesinin hız ve verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Tüm çaylar için kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunun ikinci derece kinetik modellemesi, soksalet sistem ekstraksiyonunun ise birinci derece kinetik modellemesi yapılarak kinetik sabitler bulunmuştur. Ayrıca kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunda Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak her bir çaydan kafein eldesini etkileyen bağımsız parametrelerin ortak etkileri araştırılmış ve ikinci dereceden quadratik polinom eşitlikler bulunarak her bir sistemin üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri çizilmiştir.

Tüm kesikli karıştırmalı ve soksalet sistem ekstraksiyonu çalışmalarında her bir çay için kararlı durumda elde edilen birim çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı (q_{den}), çözücüye geçen kafein derişimi (C_{den}) ve % verim değerleri Çizelge 6.1.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.1.'den tüm çay çeşitleri için hem kesikli karıştırmalı, hem de soksalet sistem ekstraksiyon çalışmalarında S/K oranının 50:1'e kadar artmasıyla (katı miktarı azaldıkça) katı sıvı etkileşiminin daha iyi olmasından q_{den} ve verim değerlerinin arttığı, C_{den} değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Sonuçlardan hem kesikli karıştırmalı hem de soksalet ekstraktörlerde çay lifinden ve demlenmiş çay posası atığı (DÇPA)'ndan özütlenen kafeinin yaklaşık aynı miktarlarda, paket çaydan ekstrakte edilen kafein miktarının ise diğer çayların iki katı olduğu görülmektedir. 50:1 S/K oranında kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyon çalışmasında paket çaydan özütlenen kafein miktarı 38,51 mg/g iken, soksalet sistem ekstraksiyonunda bu değer 44,14 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.1.'den tüm çay çeşitleri için kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyon çalışmalarında sıcaklığın 30°C'tan 60°C'a kadar arttırılmasıyla kafeinin çözünürlüğünün artmasına bağlı olarak, çaydan özütlenen kafein miktarlarının, çözücüye geçen kafein derişimlerinin ve

verimlerin önemli derece arttığı gözlenmektedir. Sıcaklığın 30°C'tan 60°C'a kadar artırılmasıyla çay lifinden özütlenen kafein miktarı 12,54 mg/g'dan 23,09 mg/g'a, demlenmiş çay posası atığından özütlenen kafein miktarı 12,35 mg/g'dan 19,80 mg/g'a, paket çaydan özütlenen kafein miktarı ise 28,18 mg/g'dan 41,95 mg/g'a çıkmıştır. Soksaleet sistem ekstraksiyon çalışmalarında ise çözücünün kaynama sıcaklığında çalışıldığından 79°C'ta paket çaydan özütlenen kafein miktarı daha yüksek olarak 44,14 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.1.'den tüm çay çeşitleri için kesikli karıştırmalı ekstraksiyon çalışmalarında karıştırma hızının 60 rpm'den 140 rpm'e kadar artırılmasıyla dış difüzyon direncinin azalmasına bağlı olarak, çaydan özütlenen kafein miktarlarının, çözücüye geçen kafein derişimlerinin ve verimlerin arttığı gözlenmektedir. Karıştırma hızının 60 rpm'den 140 rpm'e kadar artırılmasıyla çay lifinden özütlenen kafein miktarı 18,02 mg/g'dan 24,90 mg/g'a, demlenmiş çay posası atığından özütlenen kafein miktarı 17,97 mg/g'dan 21,98 mg/g'a, paket çaydan özütlenen kafein miktarı ise 34,43 mg/g'dan 43,39 mg/g'a çıkmıştır.

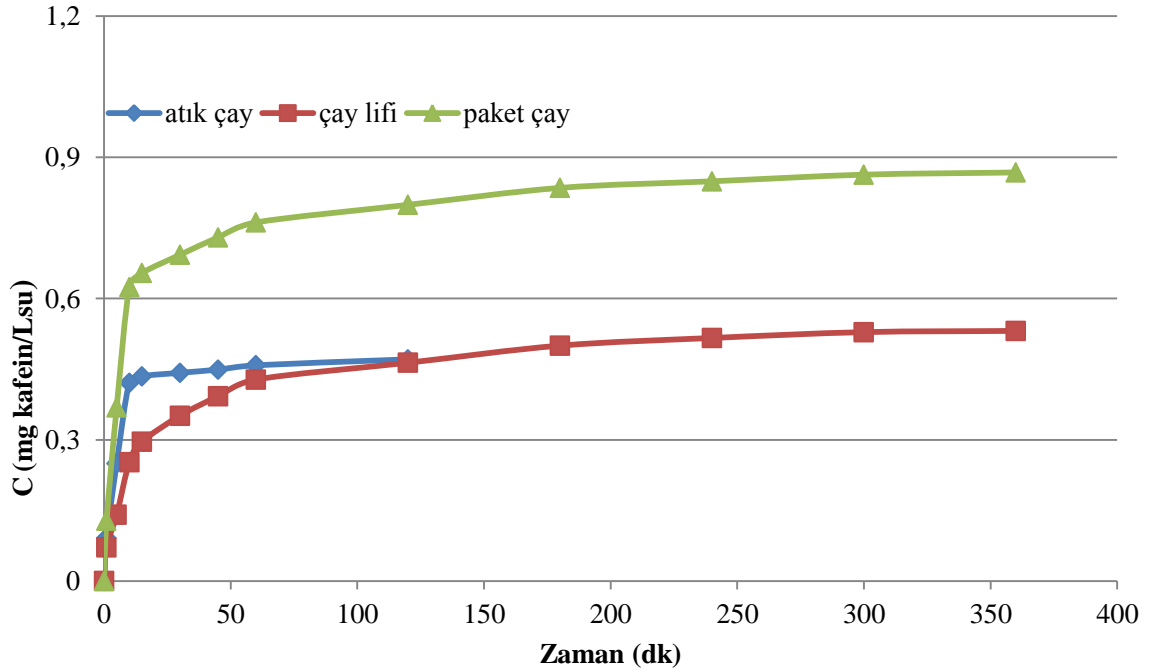
Tüm çay çeşitleri için hem kesikli karıştırmalı hem de soksaleet ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak su ve etanol kullanıldığında, Çizelge 6.1.'den suya özütlenen kafein miktarının, suya geçen kafein derişiminin ve verimin etanole göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Paket çay için kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunda su ve etanole özütlenen kafein miktarları sırasıyla 46,47 mg/g ve 43,39 mg/g bulunmuşken, soksaleet sistem ekstraksiyonunda bu değerler sırasıyla 47,02 mg/g ve 44,14 mg/g olarak saptanmıştır.

Çizelge 6.1. Kesikli Karıştırmalı ve Soksalet Ekstraksiyonu Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Kararlı Durumda Elde Edilen Birim Çay Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Kafein Miktarları (q_{den}), Çözücüye Geçen Kafein Derişimleri (C_{den}) ve % Verim Değerlerinin Karşılaştırılması

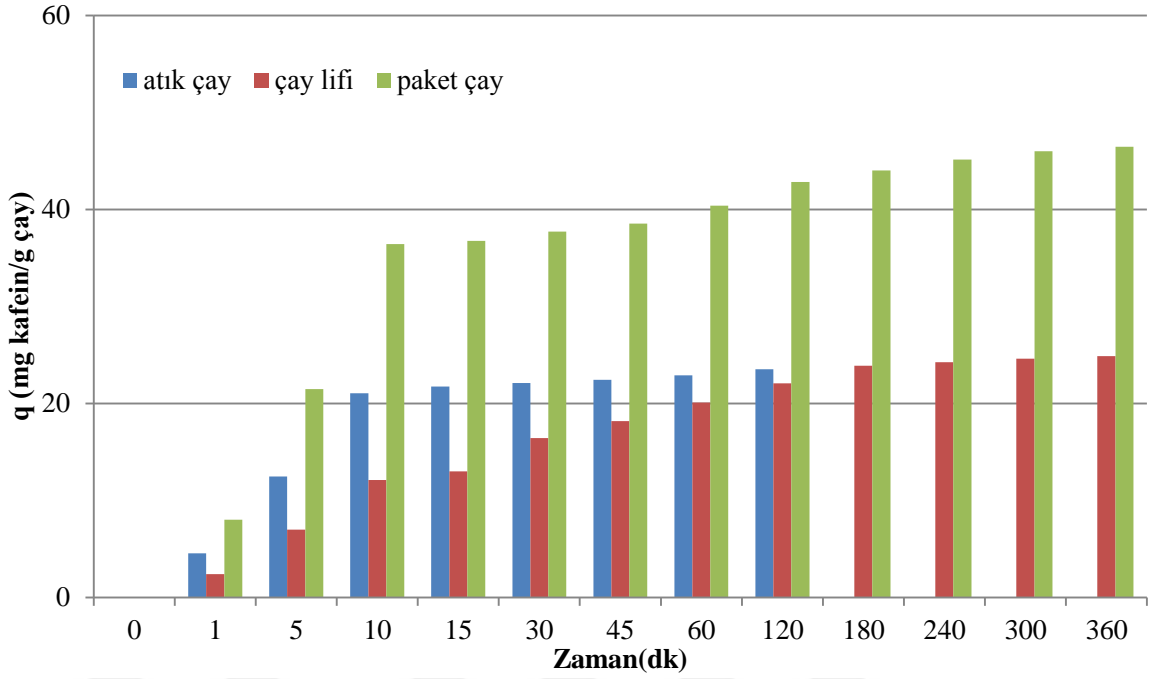
	Parametre	Değer	Çay Lifi			Demlenmiş Çay Posası			Paket Çay			
			C_{den} g/L	q_{den} mg/g	% verim	C_{den} g/L	q_{den} mg/g	% verim	C_{den} g/L	q_{den} mg/g	% Verim	
												Atığı
Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu	S/K oranı (L/kg)	10:1	1,020	10,20	1,02	1,00	10,00	1,00	1,98	19,81	1,98	
		20:1	0,676	13,51	1,35	0,669	13,38	1,34	1,41	28,15	2,82	
		30:1	0,580	17,39	1,74	0,500	15,01	1,50	1,13	33,90	3,39	
		40:1	0,444	17,78	1,77	0,414	16,55	1,66	0,875	35,01	3,50	
		50:1	0,356	17,81	1,78	0,344	17,18	1,72	0,763	38,15	3,82	
	Sıcaklık (°C)	30	0,251	12,54	1,25	0,247	12,35	1,23	0,564	28,18	2,82	
		45	0,356	17,81	1,78	0,344	17,18	1,72	0,763	38,15	3,82	
		60	0,462	23,09	2,31	0,396	19,8	1,98	0,839	41,95	4,20	
	Karıştırma hızı (rpm)	60	0,360	18,02	1,80	0,359	17,97	1,80	0,689	34,43	3,44	
		100	0,462	23,09	2,31	0,396	19,8	1,98	0,839	41,95	4,20	
		140	0,498	24,9	2,49	0,439	21,98	2,20	0,868	43,39	4,34	
	Çözücü Türü	etanol	0,498	24,9	2,49	0,439	21,98	2,20	0,868	43,39	4,34	
		Su	0,531	26,57	2,66	0,471	23,54	2,35	0,929	46,47	4,65	
	Soksalet Sistem Ekstraksiyonu	S/K oranı (L/kg)	10:1	1,15	11,5	1,15	1,11	11,1	1,11	2,46	24,66	2,47
			20:1	0,796	15,92	1,59	0,779	15,58	1,56	1,46	29,16	2,92
			30:1	0,615	18,47	1,85	0,559	16,78	1,68	1,12	33,59	3,36
			40:1	0,556	22,22	2,22	0,461	18,44	1,84	0,931	37,26	3,73
			50:1	0,516	25,80	2,58	0,445	22,22	2,22	0,883	44,14	4,41
Çözücü Türü		etanol	0,516	25,80	2,58	0,445	22,22	2,22	0,883	44,14	4,41	
		Su	0,542	27,12	2,71	0,479	24,04	2,40	0,940	47,02	4,70	

Kesikli karıştırılmalı sistem ekstraksiyon çalışmalarında her bir çay için en yüksek hız ve verimin elde edildiği S/K oranının 50:1, sıcaklığın 60°C, karıştırma hızının 140 rpm olduğu ve suyun çözücü olarak kullanıldığı optimum koşullarda elde edilen C-t ve q-t eğrileri Şekil 6.1 ve 6.2.'de sunulmuştur. Şekil 6.1.'den paket çaydan kafein ekstraksiyonunun en hızlı ve en yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Kararlı hale gelme süreleri karşılaştırıldığında ise demlenmiş çay posası atığından kafein ekstraksiyonunun iki saat içinde tamamlandığı, diğer iki çayla ancak altıncı saatte kararlı hale ulaşıldığı gözlenmektedir. Optimum koşullarda çay lifinden, demlenmiş çay posası atığından ve paket çaydan çözücüye geçen kafein derişimleri sırasıyla 0,531 mg/L, 0,471 mg/L ve 0,929 mg/L olarak saptanmıştır.

Şekil 6.2.'den de paket çaydan özütlenen kafein miktarının en yüksek olduğu, ancak ekstraksiyonun daha uzun sürede tamamlandığı görülmektedir. Paket çayın kafein içeriğinin en yüksek olması ΔC derişim farkını arttırdığından, paket çaydan kafein ekstraksiyonu daha hızlı ve daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Çay lifinin yapısından dolayı iç difüzyon dirençlerinin etkin olmasıyla çay lifinden özütleme en yavaş ve daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Demlenmiş çay posası atığından kafein ekstraksiyonu ise atığın gördüğü ön işlem nedeniyle en hızlı ve en kısa sürede gerçekleşmiştir.



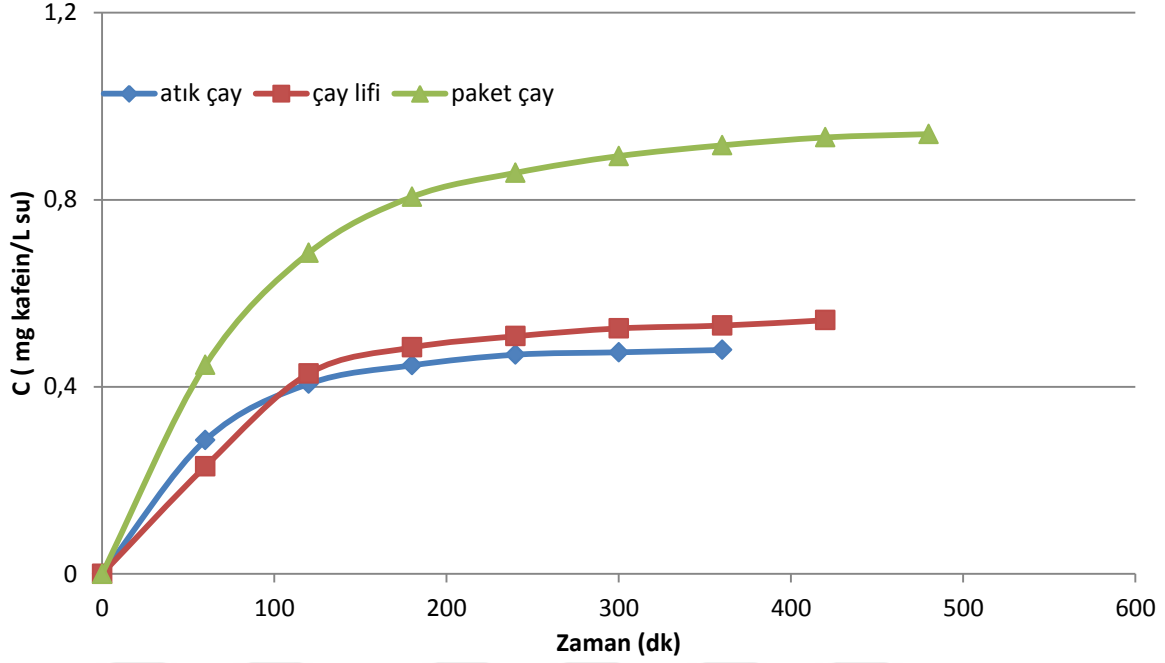
Şekil.6.1. Kesikli Karıştırılmalı Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen C-t Eğrileri (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm; Çözücü=Su)



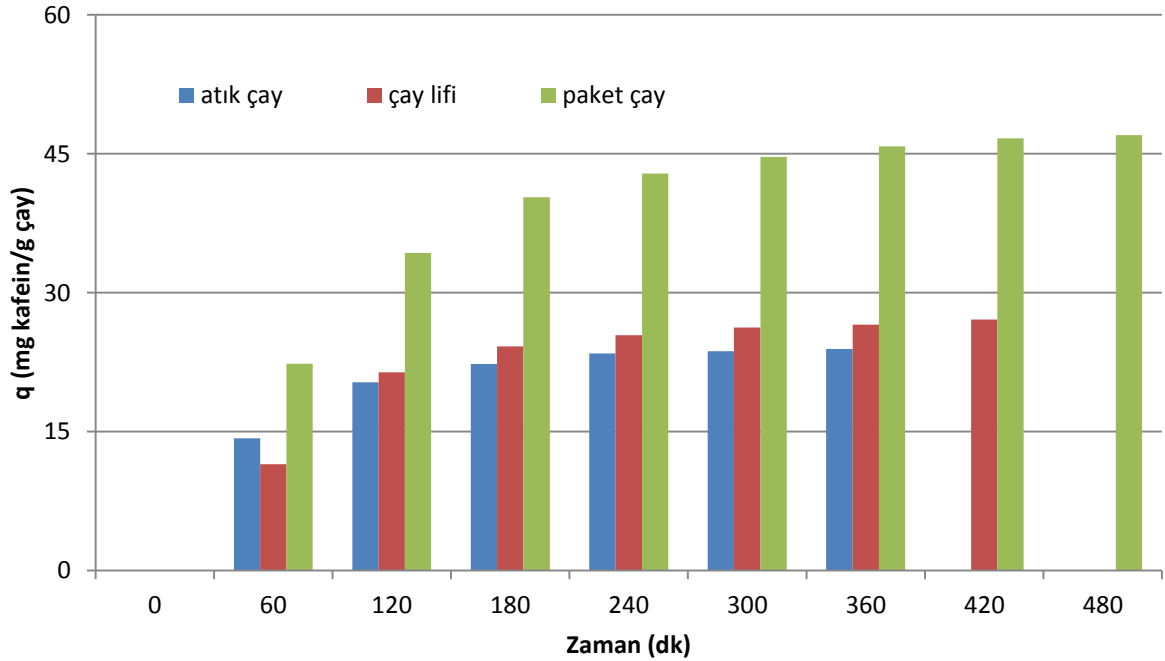
Şekil 6.2. Kesikli Karıştırılmalı Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen q-t Eğrileri (Sıcaklık=60°C; S/K=50:1; Karıştırma Hızı=140 rpm; Çözücü=Su)

Soksalet ekstraksiyonu çalışmalarında su çözücüsü ile suyun kaynama sıcaklığında 50:1 S/K oranında her bir çay için en yüksek hız ve verimin elde edildiği C-t ve q-t eğrileri Şekil 6.3 ve 6.4.'te sunulmuştur. Şekil 6.3.'ten paket çaydan kafein ekstraksiyonun yine en hızlı ve en yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Yine aynı şekilde kararlı hale gelme süreleri karşılaştırıldığında demlenmiş çay posası atığından kafein ekstraksiyonun altı saatte, çay lifinden kafein ekstraksiyonun yedi saatte ve paket çaydan kafein ekstraksiyonunun sekiz saatte kararlı hale ulaştığı gözlenmektedir. Optimum koşullarda çay lifinden, demlenmiş çay posası atığından ve paket çaydan çözücüye geçen kafein derişimleri sırasıyla 0,542 mg/L, 0,479 mg/L ve 0,940 mg/L olarak saptanmıştır. Kesikli sistem ekstraksiyon çalışmalarıyla karşılaştırıldığında çözücüye geçen kafein derişimleri çok fark etmemekle birlikte, soksalet ekstraksiyonunun kararlı hale ulaşma sürelerinin uzadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni de soksalet ekstraksiyonunda karıştırmanın olmamasının katının çözücüyle temasını engellemesi, çözücünün buharlaşıp yoğuşma süresinin uzun olmasıyla açıklanabilir.

Şekil 6.4.'ten de paket çayın içerdiği kafein miktarının en yüksek olmasından dolayı özütlenen kafein miktarının en yüksek olduğu görülmektedir. Şekilden ayrıca tüm çaylar için ekstraksiyonun daha uzun sürede kararlı duruma ulaştığı gözlenmektedir.



Şekil 6.3. Sokslet Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen C-t Eğrileri (Sıcaklık:100°C; S /K:50:1; Çözücü:Su)



Şekil 6.4. Sokslet Ekstraksiyon Çalışmalarında Her Bir Çay İçin Optimum Koşullarda Elde Edilen q-t Eğrileri (Sıcaklık=100°C; S/K=50:1; Çözücü=Su)

Tüm çaylar için çalışılan tüm parametrelerde kesikli karıştırılmalı sistem ekstraksiyonunda ikinci derece kinetik model, sokslet sistem ekstraksiyonunda ise birinci derece kinetik

model, ekstraksiyon davranışını tanımlamak için kullanılmıştır. Tüm çaylar için çalışılan tüm parametrelerde bu modellerden bulunan hız sabitleri ve başlangıç hızları Çizelge 6.2.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden hem kesikli karıştırmalı hem de soksalet ekstraksiyonlarında çalışılan tüm parametrelerde demlenmiş çay posası atığında ekstraksiyonun daha kısa sürede tamamlanmasından dolayı en yüksek hız sabitleri, paket çayda paket çayın en yüksek kafein içeriğine sahip olmasından dolayı en yüksek başlangıç hız değerleri elde edilmiştir.



Çizelge 6.2. Tüm Çaylar İçin Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonunda İkinci Derece Kinetik Modelden Bulunan Hız Sabitleri ve Başlangıç Hızları ile Soksalet Sistem Ekstraksiyonunda Birinci Derece Kinetik Modelden Bulunan Hız Sabitleri ve Başlangıç Hızlarının Karşılaştırılması

	Parametre	Değer	Çay lifi		Atık çay		Paket çay		
			k_2	h	k_2	h	k_2	H	
			L/g dk	g/L dk	L/g dk	g/L dk	L/g dk	g/L dk	
Kesikli Karıştırmalı Sistem Ekstraksiyonu	S/K oranı (L/kg)	10:1	0,031	0,037	0,130	0,069	0,045	0,126	
		20:1	0,063	0,021	0,173	0,042	0,048	0,064	
		30:1	0,069	0,018	0,273	0,033	0,049	0,057	
		40:1	0,088	0,014	0,275	0,026	0,074	0,045	
		50:1	0,098	0,011	0,344	0,023	0,087	0,040	
	Sıcaklık (°C)	30	0,093	0,008	0,319	0,015	0,068	0,021	
		45	0,098	0,011	0,344	0,023	0,087	0,040	
		60	0,104	0,020	0,426	0,030	0,105	0,051	
	Karıştırma Hızı (rpm)	60	0,087	0,011	0,232	0,017	0,101	0,031	
		100	0,097	0,020	0,426	0,030	0,105	0,051	
		140	0,136	0,025	0,452	0,048	0,151	0,065	
	Çözücü	etanol	0,136	0,025	0,452	0,048	0,151	0,065	
		su	0,124	0,026	0,666	0,061	0,152	0,073	
	Soksalet Sistem Ekstraksiyonu	S/K Oranı (L/kg)		k_1*10	$h*10$	k_1*10	$h*10$	k_1*10	$h*10$
				dk ⁻¹	g/L dk	dk ⁻¹	g/L dk	dk ⁻¹	g/L dk
10:1			0,115	0,086	0,122	0,083	0,009	0,323	
20:1			0,119	0,043	0,126	0,042	0,074	0,099	
30:1			0,122	0,028	0,131	0,021	0,069	0,054	
40:1		0,124	0,021	0,134	0,014	0,067	0,039		
50:1		0,127	0,018	0,135	0,013	0,062	0,035		
Çözücü Türü		etanol	0,127	0,018	0,135	0,010	0,062	0,035	
	su	0,120	0,019	0,146	0,020	0,108	0,057		

Kesikli karıştırmalı sistem ekstraksiyonunun optimizasyonu için Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak, her bir çayda bağımlı değişken birim kuru çay kütlesi başına ekstrakte edilen kafein miktarı(q)nı bağımsız değişkenler karıştırma hızı (K.H.), sıcaklık (T), S/K oranı (S/K) ve ekstraksiyon süresi (zaman:t) parametrelerine bağlayan ve bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkene ortak etkilerini gösteren ikinci derece quadratik polinom eşitliklerden çaydan özütlenen kafein miktarları hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hem deneysel ve hesaplanan değerlerin birbirine yakın bulunması hem de ANOVA istatistiksel test sonuçları her bir çay için elde edilen eşitliklerin optimizasyon için kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 6.3.'te literatürde değişik çay çeşitleriyle farklı ekstraksiyon koşullarında bulunan sonuçları tez sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Literatürde çay lifi ile yapılan çalışmalarda çay lifinden özütlenen kafein miktarı 11,56-18,92 mg/g (%1,11-%1,90 verim) aralığında bulunmuşken, tez çalışmasında bu değerler kesikli sistemde 26,57 mg/g (%2,66 verim), soksalet ekstraksiyonunda 27,12 mg/g (%2,7 verim) olarak tespit edilmiştir. Literatürde demlenmiş çay posası atığı ile yapılan bir çalışma mevcut değildir. Tarafımızdan ilk defa bu atıktan kafein eldesi araştırılmış ve birim atık kütlesi başına kesikli sistemde 23,54 mg/g (%2,35 verim), soksalet ekstraksiyonunda ise 24,04 mg/g (%2,40 verim) kafein özütlendiği saptanmıştır. Literatürde siyah Türk çayından kafein ekstraksiyonu ile ilgili pek çok çalışma mevcut olup, birim kuru çay kütlesi başına özütlenen kafein miktarlarının 20 mg/g-50 mg/g (%2-%5 verim) arasında değiştiği görülmektedir. Tez çalışmasında ise bu sonuçlara benzer olarak paket siyah çaydan özütlenen kafein miktarının kesikli sistemde 46,47 mg/g (%4,65 verim), soksalet ekstraksiyonunda ise 47,02 mg/g (%4,70 verim) kafein olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.3. Literatürde Farklı Çay Türlerinin Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri ve Deney Koşullarında Bulunan Sonuçların Tez Sonuçları ile Karşılaştırılması

Referans	Çay Türü	Ekstraksiyon Sistemi	Deney koşulları	q (mg/g)	% verim
Yazıcıoğlu, T. [56]	Çay lifi				1,22-2,93
İçen, H. [42], [82]	Çay lifi	Kesikli karıştırmalı	T=98,5C S/K=18,5 K.H.=200 rpm 0,250<dp<0,355mm	11,56	1,15
		Süperkritik		18,92	
Khokhar vd. [57]	Siyah çay	Kesikli karıştırmalı	T=60C-100C % 80 metanol	25-28	
Sharma vd. [58]	Siyah çay	Vorteks sistem	Su –metanol	8,5-46	
	CTC çay		Su	17,5	
Türkmen, N. [25]	Siyah çay	Kesikli karıştırmalı	S/K=50:1	23,84	
			Su	23,33	
			%80'lik Etanol	21,49	
Obando vd. [59]	Siyah çay	Fermantasyon	T=20-30°C t=60-150 dk	14,25 16,95	
Zuo vd. [60]	Fujian çay	Kesikli karıştırmalı		21,6	
Kaptan, B. [31]	Siyah çay				2,7-5,0
Bae vd. [62]	Siyah çay	Isı geri kazanım	t=90 dk.	27,0	
		Ultrason destekli	S/K=50:1	21,0	
		Mikrodalga dest.	%50 etanol	13,5	
		Kesikli karıştırmalı		9,4	
Özdemir, F. [64]	Siyah çay			15-25	
Yurdagel, Ü. [65]	Siyah çay			28-39	
Tez Çalışması	Çay Lifi	Kesikli karıştırmalı	S/K=50:1, T= 60°C K.H.=140 rpm Çözücü=Su	26,57	2,66
		Soksalet sistem	S/K=50:1 Çözücü=Su	27,12	2,71
	DÇPA	Kesikli karıştırmalı	S/K=50:1, T= 60°C K.H.=140 rpm Çözücü=Su	23,54	2,35
		Soksalet sistem	S/K=50:1 Çözücü=Su	24,04	2,40
	Paket Çay	Kesikli Karıştırmalı	S/K=50:1, T= 60°C K.H.=140 rpm Çözücü=Su	46,47	4,65
		Soksalet sistem	S/K=50:1 Çözücü=Su	47,02	4,70

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında Türkiye’de üretilen çay miktarına bağlı olarak çay fabrikalarında atık olarak çıkan ve hiçbir ekonomik değer taşımayan çay lifinden ve çay tüketimine bağlı olarak yine büyük miktarlarda atılan demlenmiş çay posası atığından kafein ekstraksiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar hız ve verimlilik açısından paket çaydan özütlenen kafein miktarlarıyla karşılaştırıldığında, her iki atığın da kafein ekstraksiyonunda ekonomik olarak kullanılabilceğini göstermektedir. İleriki çalışmalar bu atıklardan kafein ekstraksiyonun sürekli ekstraksiyon sistemlerinde gerçekleştirilmesini, süperkritik ve mikrodalga destekli ekstraktörler gibi daha farklı ekstraktörlerin kullanımının araştırılmasını ve kafeinin ürün olarak ayrılması işlemlerinin optimizasyonunu hedeflenmektedir.



REFERANSLAR

- [1] Gonzalez de Mejia, E., Ramirez-Mares, M. C., Puangpraphant S., Bioactive components of tea: Cancer, inflammation and behavior, *Brain, Behavior and Immunity*, 23 (6), 721-731, **2009**.
- [2] Nas S., Öksüz, M., Siyah çayda kalite, *Gıda*, 3, 157-162, **1987**.
- [3] VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Çay Sanayi O.İ.K. Raporu*, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 9-15, **1991**.
- [4] Kuroda, Y., Hora, Y., Antimutagenic and anticarcinogenic activity of tea polyphenols, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 436, 69-97, **1997**.
- [5] Kaçar, B., *Çayın Biyokimyası ve İşleme Teknolojisi*, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Çay-Kur Yayını, 6, 329 s., Ankara, **1987**.
- [6] Yao, L.H., Jiang, Y.M., Caffin, N., D'Arcy, B., Datta, N., Liu, X., Singanusong, R. and Xu, Y., Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets, *Food Chemistry*, 96, 614-620, **2006**.
- [7] Wang, H., Helliwell, K., Epimerisation of catechins in green tea infusions, *Food Chemistry*, 70, 337-344, **2000**.
- [8] Obanda, M., Owuor, P.O., Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74, 209-215, **1997**.
- [9] Wright, L.P., Mphangwe, N.I., Nyirenda, H.E., Apostolides, Z., Analysis of caffeine and flavan-3-ol composition in the fresh leaf of *Camellia sinensis* for predicting the quality of the black tea produced in Central and Southern Africa, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1823-1830, **2000**.
- [10] Owuor, P.O., Obanda, M., Nyirenda, H.E., Mphangwe, N.I.K., Wright, L.P., Apostolides, Z., The relationship between some chemical parameters and sensory evaluations for plain black tea (*Camellia sinensis*) produced in Kenya and comparison with similar teas from Malawi and South Africa, *Food Chemistry*, 97, 644-653, **2006**.
- [11] Lin, J.K., Lin, C.L., Liang, Y.C., Lin-Shiau, S.Y., Juan, I.M., Survey of catechins, gallic acid, and methylxanthines in green, oolong, pu-erh, and black teas, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3635-3642, **1998**.
- [12] Uzunalić, P., A., Škerget, M., Knez, Ž., Weinreich, B., Otto, F., Grüner, S. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine, *Food Chemistry*, 96, 597-605, **2006**.
- [13] Yang, X.R., Ye, C.X., Xu, J.K., Jiang Y.M., Simultaneous analysis of purine alkaloids and catechins in *Camellia sinensis*, *Camellia ptilophylla* and *Camellia assamica* var. Kucha by HPLC, *Food Chemistry*, 100, 1132-1136. **2007**.
- [14] Tosun, İ., Karadeniz, B., Çay ve Çay Fenoliklerinin Antioksidan Aktivitesi, *OMÜ Zir.Fak. Dergisi*, 20(1):78-83, **2005**.
- [15] Katiyar, S.K., Mukhtar, H., Tea Antioxidants in Cancer Chemoprevention, *Journal of Cellular Biochem Suppl.*, 27: 59-67, **1997**.

- [16] Anonim, <http://biriz.biz/cay/ctcayimalati.pdf> (Eylül, 2016).
- [17] Ghodake, H. M., Goswami, T. K., Chakraverty, A., Mathematical modeling of withering characteristics of tea leaves, *Drying Technology*, 24: 159–164, 2006.
- [18] Kacar, B., *Yapraktan bardağa*, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, 23, 1992.
- [19] Xu, N., Chen, Z. Green tea, black tea and Semi-fermented tea. In: Tea: bioactivity and therapeutic potential, *Taylor and Francis*, 2002.
- [20] Tomlins, K.I. and Mashingaidze, A. Influence of withering, including leaf handling, on the manufacturing and quality of black teas-a review, *Food Chemistry*, 60, 573-580, 1997.
- [21] Yao, L., Liu, X., Jiang, Y., Caffin, N., D'Arcy, B., Singanusong, R., Datta, N., Xu, Y., Compositional analysis of teas from Australian supermarkets, *Food Chemistry*, 94, 115-122, 2006.
- [22] Caffin, N., D'Arcy, B., Yao, L., Rintoul, G., *Developing an index of quality for Australian tea*, RIRDC Publication, Publication of Rural Industries Research and Development Corporation, 04/033, Australia, 2004.
- [23] Tokuşoğlu, Ö., *Siyah çayların başlıca fenolik bileşenleri (flavanoller, flavonoller, tanninler) ve aroma özellikleri üzerine araştırmalar*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2001.
- [24] Peterson, J., Dwyer, J., Jacques, P., Rand, W., Prior, R., Chui, K., Tea variety and brewing techniques influence flavonoid content of black tea, *Journal of Food Composition and Analysis*, 17 (3-4), 397-405, 2004.
- [25] Türkmen, N., Farklı Sınıf Çaylarda Kıvırma Proseslerinin ve Değişik Hasat Dönemlerinin Çayın Fenolik Madde ve Alkaloid Bileşimine Etkisi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [26] Nas, S., Siyah çay üretiminde hammadde, teknoloji, kalite ilişkisi, *Çaykur Dergisi*, 6:18-19, 1986.
- [27] Sud, R.G., Baru, A., Seasonal variations in theaflavins, thearubigins, total colour and brightness of Kangra orthodox tea (*Camellia sinensis* (L) O Kuntze in Himachal Pradesh, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1291-1299, 2000.
- [28] Muthumani, T., Senthil-Kumar, R.S.. Influence of fermentation time on the development of compounds responsible for quality in black tea, *Food Chemistry*, 101, 98-102, 2007
- [29] Bhattacharyya, N., Seth, S., Tudu, B., Tamuly, P., Jana, A., Ghosh, D., Bandyopadhyay, R., Bhuyan, M., Sabhapandit, S., Detection of optimum fermentation time for black tea manufacturing using electronic nose, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122, 627-634, 2007.
- [30] Cloughley, J.B., *The determination of oon time in the factory in line, theaflavin analysis during fermentation*, The tea Research Foundation of Central Africa, Quarterly Newsletter, 55. 16-19, Mulanj, Malawi, 1979.
- [31] Kaptan, B., Rize Çaylarının Terkip ve Keyfiyeti ile Bunlar Üzerinde İşlemenin Tesirine Ait Araştırma, T.C. Tarım Bakanlığı, Ziraat İşleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 1968.

- [32] Tekeli, S.T., Çay Yetiştirme, İşleme, Pazarlama, Dönüm Yayınları 5, Ankara Basım ve Ciltevi, Ankara, **1976**.
- [33] Poyrazoğlu, E.S., Gürses, Ö.L. İşlenmiş Türk çaylarının kaliteleri üzerinde araştırma, *Gıda*, 16, 201-208, **1991**.
- [34] Özdemir, F., Topuz, A., Erbaş, M., Ortodoks ve Çaykur yöntemleri ile üretilen farklı sınıf siyah çayların mineral içerikleri, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23, 809-815, **1999**.
- [35] Mc Ketta, J., Cunningham, W.A., *Mc Ketta Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 5, 424-440, **1977**.
- [36] Toprakkıran Mert. N., *İçeceklerde kafein tayini için yeni bir biyosensör hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2010**.
- [37] Astill, C., Birch, M.R., Dacombe, C., Humphrey, P.G., Martin, P.T., Factors affecting the caffeine and polyphenol contents of black and green tea infusions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5340-5347, **2001**.
- [38] Sarath Babu V.R., Patra S., Karanth N.G., Kumar M.A., Thakur M.S., Development of a biosensor for caffeine, *Analytica Chimica Acta*, 582, 329-334, **2007**.
- [39] Kirk- Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., 1, 566, **1983**.
- [40] Elvers, B., Howskins, S., Russey, W., *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A 22,383, 1985,
- [41] Wiley, J., *Handbook of Solvent Extraction*, America, 601-602, **1983**.
- [42] İcen, H., *Çay Fabrikası Atıklarından Kafein Eldesi ve Optimum Şartların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2001**.
- [43] Anonim, <http://www.webmd.com/vitamins-supplements/>, (Aralık, 2016).
- [44] Van Dam, R.M. , Willett, WC., Manson, JAE., Hu, FB. , Coffee, caffeine, and risk of type 2 diabetes, *Diabetes Care*, 29:398 – 403, **2006**.
- [45] Başaran A., Sarıbay G.F., Akın S., Korkusuz F., Relation between caffeine consumption and bone mineral density, *Turkish Journal of Geriatrics*, 8 (2: 61-68) **2005**.
- [46] Revelle,W., Humphreys, M.S., Simon, L., Gillinand, K., The interactive effects of personality , Time of day and caffeine: a test of the arousal model, *Journal of Experimental Psychol General*, 109, 1-31, **1980**.
- [47] Meyers, F.H., Jawets, E, Goldfie, A., *Medikal Farmakoloji*, 230-234, **1986**.
- [48] Anonim, www.turkiyedoktorlari.com, (Aralık, **2016**).
- [49] Katz, N.S., Skitf R.H., Multi-Phase Liquid Solvent Decaffeination, United States Patent, US04,545,998 , USA, **1985**.
- [50] Zosel, K., Process for Recovering Caffeine, United States Patent, US03,806,619, Germany, **1998**.

- [51] Kirk, R.E. Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, c. 2,s. 738, The Interscience Encyclopedia Inc, FDA Status. Food Technol, 37 (9): 8.5, **1948**.
- [52] Johnson, A.H., Peterson, M.S., *Encyclopedia of Food Technology*, 145, AVI Publ. Co, Westport CT, **1974**.
- [53] Saldaña, M.D.A., Mohamed, R.S., Mazzafera, P., Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from mate tea leaves, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Print ISSN 0104-6632, **2005**.
- [54] Kirk Othmer., *Encyclopedia of Chemical Technology*, The Interscience Encyclopedia, Inc.,Vol. 3, New York, **1981**.
- [55] Hirsbrunner, P., Purification of Caffeine, United States Patent, US04,768,662, *Switzerland*, **1998**.
- [56] Yazıcıoğlu, T., Çay endüstrisi artıklarından pilot tesisi ölçüsünde kafein eldesi, *TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü*, Gebze, **1980**.
- [57] Khokhar, S., MagnUSDottir, S.G.M., Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 565-570, **2002**.
- [58] Sharma, V., Gulati, A., Ravindranath, S.D., Kumar, V., A simple and convenient method for analysis of tea biochemicals by reverse phase HPLC, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 583-594, **2005**.
- [59] Obanda, M., Owuor, P.O., Mang'oka, R. Changes in the chemical and sensory quality parameters of black tea due to variations of fermentation time and temperature , *Food Chemistry*, 75, 395-404, **2001**.
- [60] Zuo, Y., Chen, H., Deng, Y., Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector, *Talanta*, 57, 307-316, **2002**.
- [61] Khanchi, A.R., Mahani, M.K., Hajhosseini, M., Maragheh, M.G., Chaloosi, M., Bani, F., Simultaneous spectrophotometric determination of caffeine and theobromine in Iranian tea by artificial neural Networks and its comparison with PLS, *Food Chemistry*, 103, 1062-1068, **2007**.
- [62] Bae, IK., Ham, HM., Jeong, MH., Kim, DH., Kim, H.J., Simultaneous determination of 15 phenolic compounds and caffeine in teas and mate using RP-HPLC/UV detection: Method development and optimization of extraction process, *Food Chemistry*, 172,469-475, **2015**.
- [63] Bermejo, V.D., Ibáñez, E., Reglero, G., Fornari, T., Effect of cosolvents (ethyl lactate, ethyl acetate and ethanol on the supercritical CO₂extraction of caffeine from green tea, *The Journal of Supercritical Fluids*, 107- 507–512, **2016**.
- [64] Özdemir, F., Yeşil çay ve işlenmiş farklı sınıf çayların sürgün dönemi ve rakıma bağlı olarak polifenolik madde değişimi, *TÜBİTAK-TOGTAG Proje Sonuç Raporu*, 3286, **2006**.
- [65] Yurdagel, Ü., Paket çaylarının analitik nitelikleri üzerinde araştırmalar, *Gıda*, 9(2), 71-75,**1984**.
- [66] Perry, R.H., Green D., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6th ed., Mc Graw Hill., New York, **1985**.

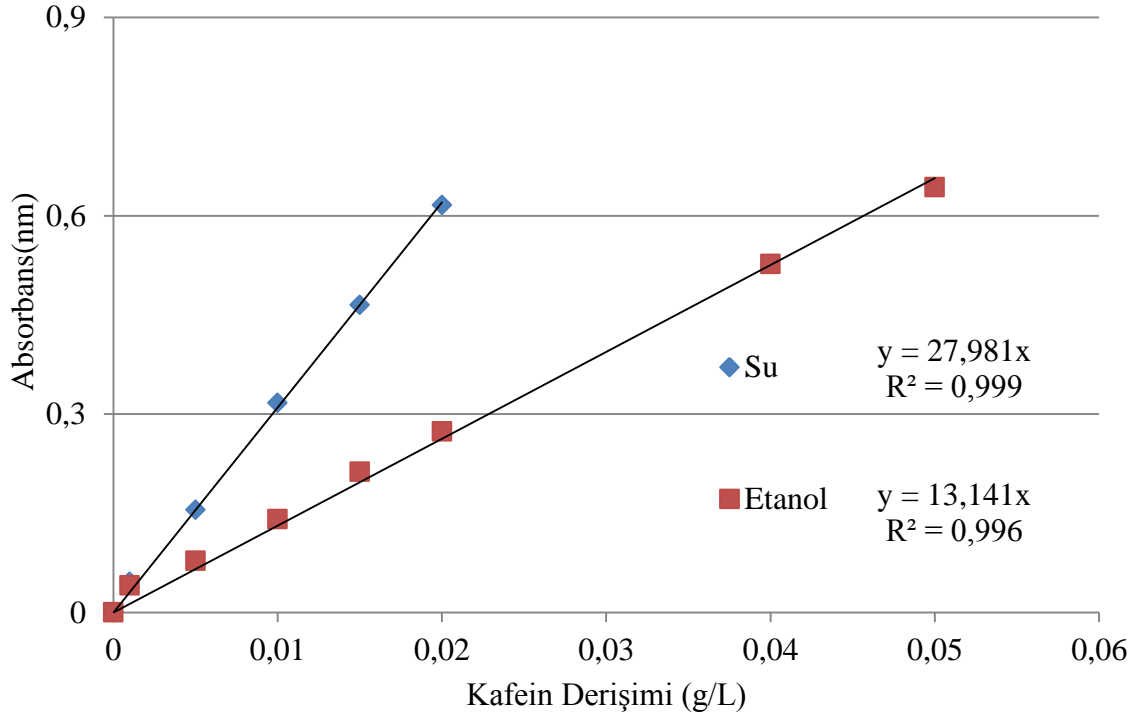
- [67] Gülbaran, E., *Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları Cilt-III Kütle İletimi ve Uygulamaları*, İTÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Sayı 137, İstanbul, **1981**.
- [68] McCabe, W.L., Smith J.C. ve Harriot P., *Unit Operations of Chemical Engineering* (6th Edition), McGraw-Hill, Singapore, **2001**.
- [69] Wingard, M.R., Philips, R.C., The effects of temperature on extraction rate, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 149-152, **1951**.
- [70] Rezaie, M., Farhoosh, R., Iranshahi, M., Sharif,A., Golmohamadzadeh, S., Ultraonic-assisted extraction of antioxidative compounds from Bene (*Pistacia Atlantica* Subsp. *Mutica*) hull using various solvents of different physicochemical properties, *Food Chemistry*, 173,577-83, **2015**.
- [71] Gu, C.-H., Li, H., Gandhi, R. B., R Aghavan, K ., Grouping solvents by statistical analysis of solvent property parametes:implication to polymorph screening, *International Journal of Pharmaceutics*, 283, 117-25, **2004**.
- [72] Zygler, A., Slomińska, M., Namiesnik J., *Soxhlet Extraction and New Developments such as Soxtec*, In: J. Pawliszyn, Ed., *Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Analytical Techniques for Scientists*, Vol. 2, Theory of Extraction Techniques, 65-82, 2012,
- [73] Anonim, [https://tr.wikipedia.org/wiki/ Soxhlet_ekstraktörü](https://tr.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_ekstraktörü), (Ekim, **2016**).
- [74] Banga, JR., Balsa-Canto, E., Moles, CG., Alonso, AA., Improving food processing using modern optimization methods, *Trends Food Sci & Tech*, 14: 131-144, **2003**.
- [75] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1-39, **1998**.
- [76] Saxena, D. K., Sharma, S.K, Sambhi, S.S., Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction, *Grases y Acetes*, 62 (2),198-205,**2011**.
- [77] Turan, M. D., Altundoğan H. S., Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (yyy) kullanımı, *Madencilik*, 50, 3, 11-23, **2011**.
- [78] Eren, İ., *Patateslerin osmotik dehidrasyonunun "response surface" metodu kullanılarak optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2004**.
- [79] Koç, B., Ertekin F. K., Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, *Gıda Teknoloji Derneği Gıda Dergisi*, cilt 35 sayı, **2009**.
- [80] Aksu, Z., Gönen, F., Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves, *Seperation and Purification Technology*., 49, 205-216, **2006**.
- [81] Vieira, S., Hoffman, R., *Estatistica Experimental*, Atlas, São Paulo, **1989**.
- [82] İçen, H., Gürü, M., Effect of ethanol content on supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from tea stalk and fiber wastes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55, 156–160, **2010**.
- [83] Cnanasambandam, R., Protor A., Determination of pectin degree of esterification by diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Food Chemistry*, 68,327-333, **2000**.

- [84] Paradkar, M.M., Irudayaraj, J., A Rapid FTIR Spectroscopic Method for estimation of caffeine in soft drinks and total methylxanthines in tea and coffee, Journal of Food Science, 67,7,2507-2511, **2002**.

EKLER

EK 1. Kafein Çalışma Doğrularının Elde Edilmesi

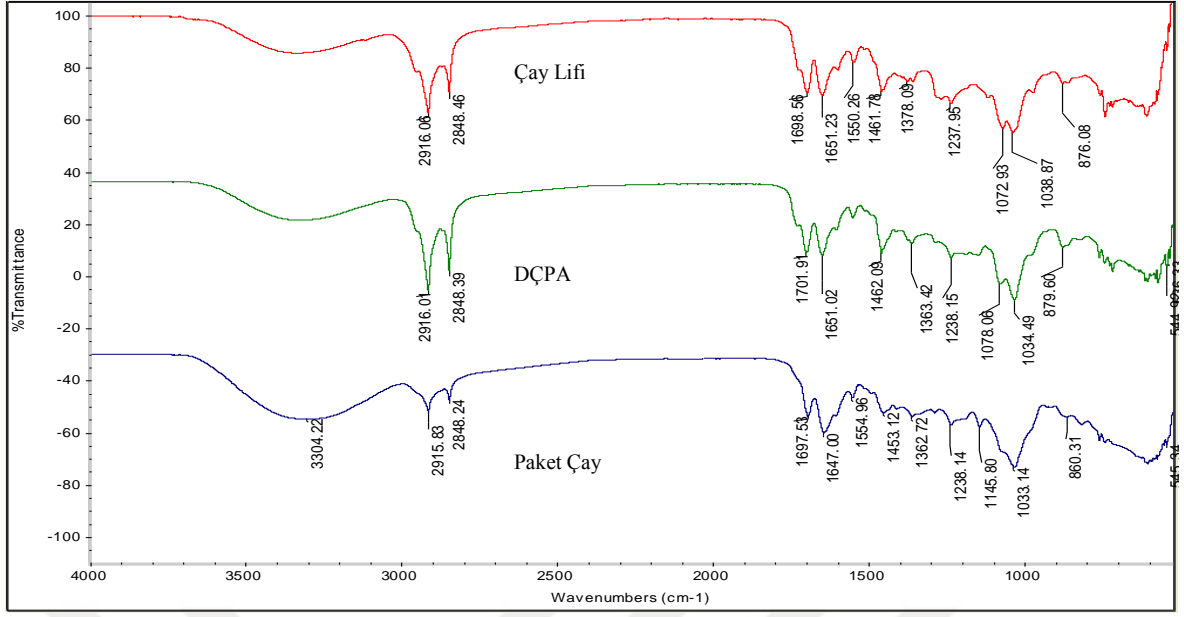
Ekstraksiyonla su veya etanol faza geçen kafeinin bulunması için, çözücülerin her biri ile analitik saflıktaki kafeinden 100 ml hacminde 0,2 g/L derişiminde stok kafein çözeltileri hazırlanmış ve 0,05 g/L'ye seyreltilmiş çözeltilerle Labomed marka ve model spektrofotometrede dalga boyu taraması yapılarak, kafeinin her iki çözücü için UV-görünür bölgedeki optimum dalga boyu olarak bulunan 280 nm'de çözeltilerin absorbanları okunarak kafein çalışma doğruları elde edilmiştir (Şekil E.1.).



Şekil E.1. Kafeinin Etanol ve Su Çözücülerinde Elde Edilen Çalışma Doğruları

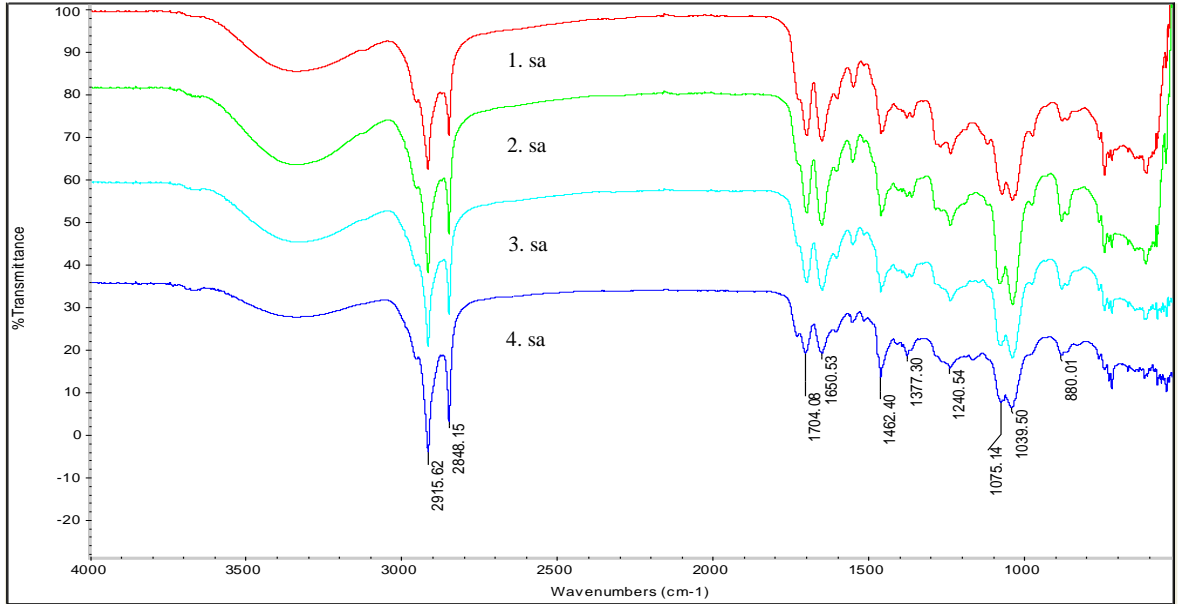
EK 2. Çay Lifinden, Demlenmiş Çay Posası Atığından ve Paket Çaydan Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütlerin FTIR Analizleri

FTIR analizleri her bir çay türünden ekstraksiyonla elde edilen özütün ve dolayısıyla kafeinin karakteristik fonksiyonel gruplarını tanımlayabilmek için yapılmıştır. Şekil E.2.1' de her bir çayın su ile S/K=50:1 oranında yapılan ekstraksiyonları sonucunda elde edilen özütlerinin FTIR spektrumları görülmektedir. 3304,80 cm^{-1} civarındaki geniş ve yoğun pikler alkollerin, fenollerin ve pektin, selüloz gibi karboksilik asitlerin yoğun O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu O-H bağlarının FTIR spektrumlarında bulunması serbest hidroksil grupların çay yapısında bulunduğu bilinmesiyle desteklenmektedir [83]. 2844,73 cm^{-1} ve 2921,35 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler metil grubun C-H bağlarının asimetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kafein yapısının üç metil grup içermesi bu pikin kafein varlığının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. 1850,53 cm^{-1} ve 1704,09 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pikler karbonil gruplarının (C=C, C=O, C=N) gerilmelerini ifade etmektedir. 1462,40 cm^{-1} ve 1377,30 cm^{-1} arasındaki pikler simetric ve asimetric CH_3 bağlarından kaynaklanmaktadır 1240,5 cm^{-1} ve 1039,50 cm^{-1} aralığında görülen minik pikler ise zayıf C-C bağlarına işaret eder [84]. 880,01 cm^{-1} deki bağlar C-H bağlarının bozunduğunu göstermektedir. Şekilden her üç çay türünün FTIR analizleri karşılaştırıldığında, elde edilen özütlerin çok fazla yapısal farklılıklarının olmadığı söylenebilir.



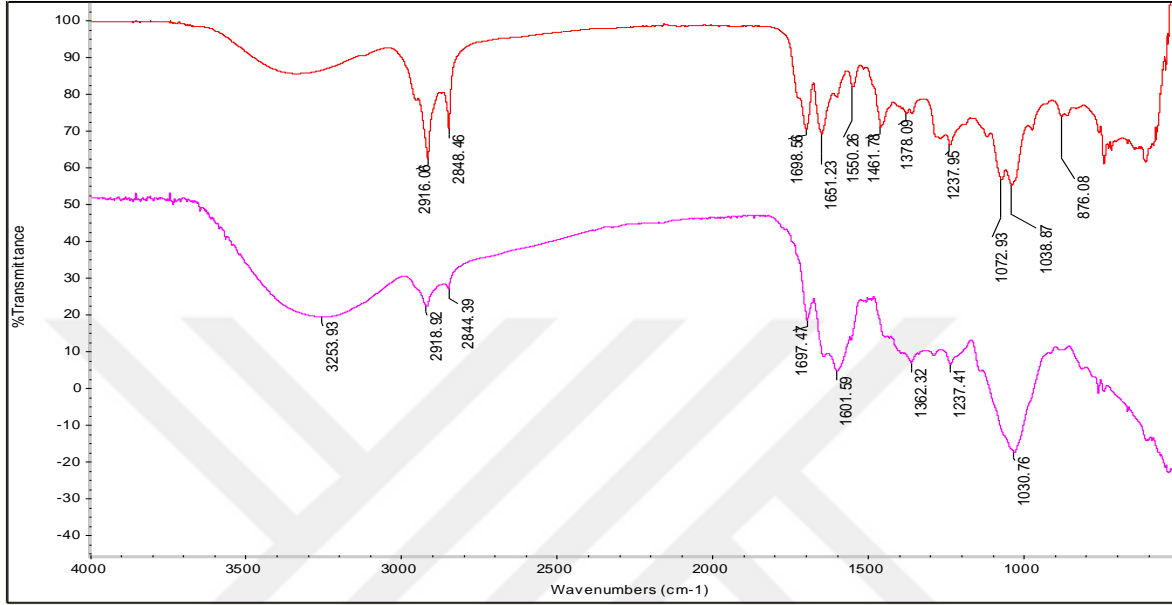
Şekil E.2.1. Her Üç Çay Tipinin Su ile Ekstraksiyonunda Elde Edilen Özütlerin FTIR Analizlerinin Karşılaştırılması

Çay lifinden su ile ekstraksiyonda her saat başında alınan özütlerdeki kafeinin zaman ve sıcaklıkla yapılarında bir bozunma olup olmadığının anlaşılması amacı ile de FTIR analizleri yaptırılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil E 2.2.' de verilmiştir. Şekilden zamana bağlı olarak özüt yapısında bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil E.2.2. Çay Lifinden Su ile Ekstraksiyonda Her Saat Başında Alınan Özütlerin FTIR Spektrumları

Su ve etanol çözücülerle ekstraksiyonda çay özütlerin yapılarında bir bozunma olup olmadığını anlaşılması amacı ile FTIR analizleri yaptırılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil E.2.3'te verilmiştir. Şekilden su çözücüsünde çayda bulunan fenolik yapıların daha fazla çözünmesine ve su çözücüsünün yapısına bağlı olarak 3253,93 cm⁻¹ 'de dalga boyunda daha geniş ve yoğun O-H piki gözlenmiştir.



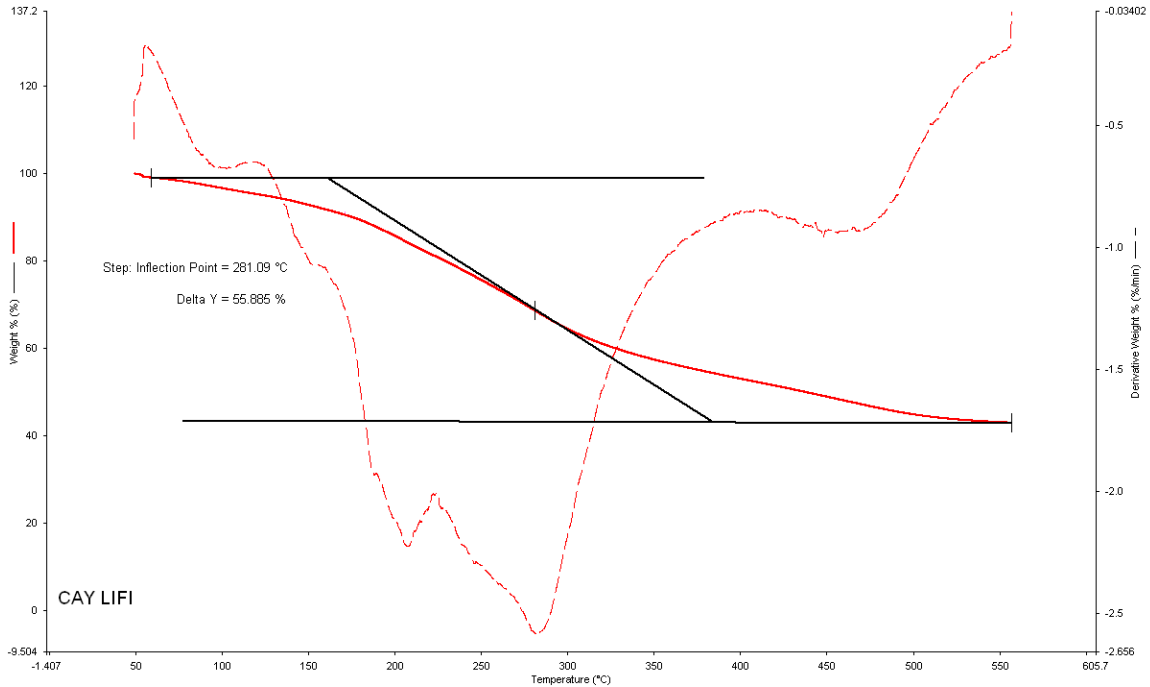
Şekil E.2.3. Su ve Etanol Çözücülerle Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütlerin FTIR Analizleri

EK 3. Çay Lifinden, Demlenmiş Çay Posası Atığından ve Paket Çaydan Ekstraksiyonla Elde Edilen Özütlerin TGA Analizleri

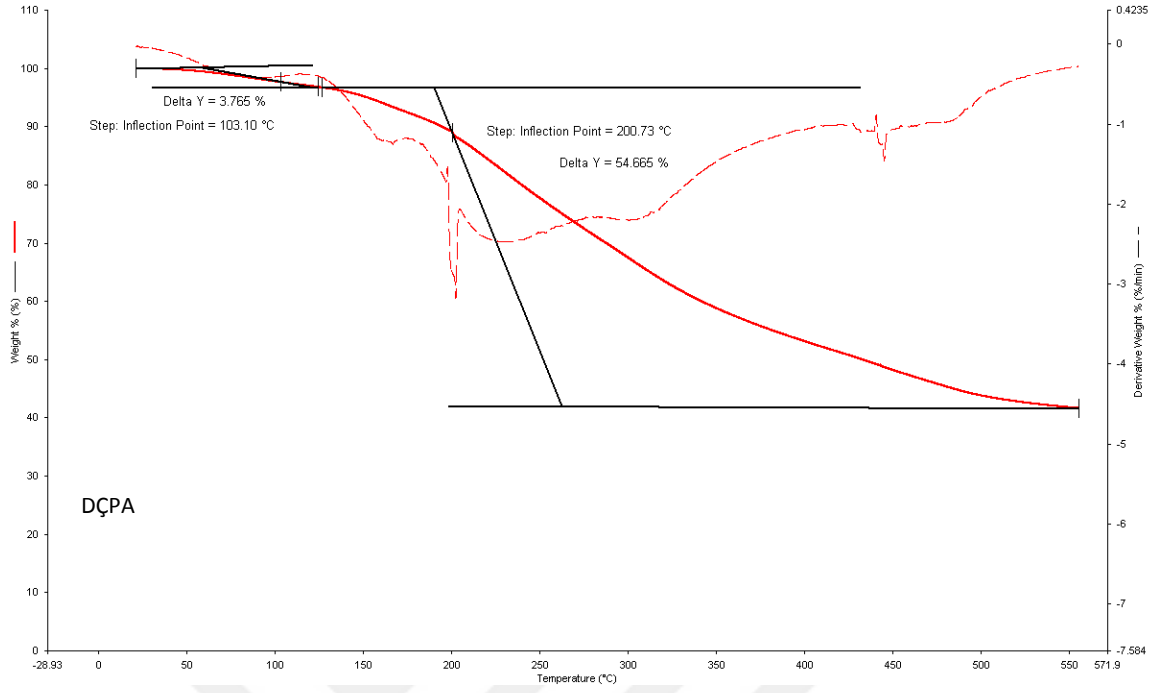
Şekil E.3.1.'den çay lifi özütünün yapısındaki önemli bozunmanın 281,09°C'ta gerçekleştiği ve bu sıcaklıkta kütle kaybının %55,88'ini kaybettiği görülmektedir. Ekstraksiyon deneylerinde kesikli karıştırmalı ekstraksiyonda en yüksek 60°C'ta ve soksalet ekstraksiyonunda çözücülerin kaynama sıcaklıklarında çalışıldığından, ekstraksiyon sıcaklığının çay lifinin yapısında dolayısıyla kafein yapısında bir bozunmaya neden olmadığı söylenebilir.

Şekil E.3.2.'den demlenmiş çay posası atığının özütünün 103,10°C'ta %3,76'lık bir kütle kaybı (su kaybı) yaşadığı ve bu kaybın çayın daha önce ön işlemden geçmesinden dolayı olduğu görülmektedir. Şekilden ayrıca atığın yapısındaki önemli bozunmanın 200,73°C'ta gerçekleştiği ve bu sıcaklıkta kütle kaybının %54,65'ini kaybettiği görülmektedir. Çalışılan sıcaklıklar düşünüldüğünde, ekstraksiyon sıcaklığının demlenmiş çay posası atığının yapısında dolayısıyla kafein yapısında bir bozunmaya neden olmadığı söylenebilir.

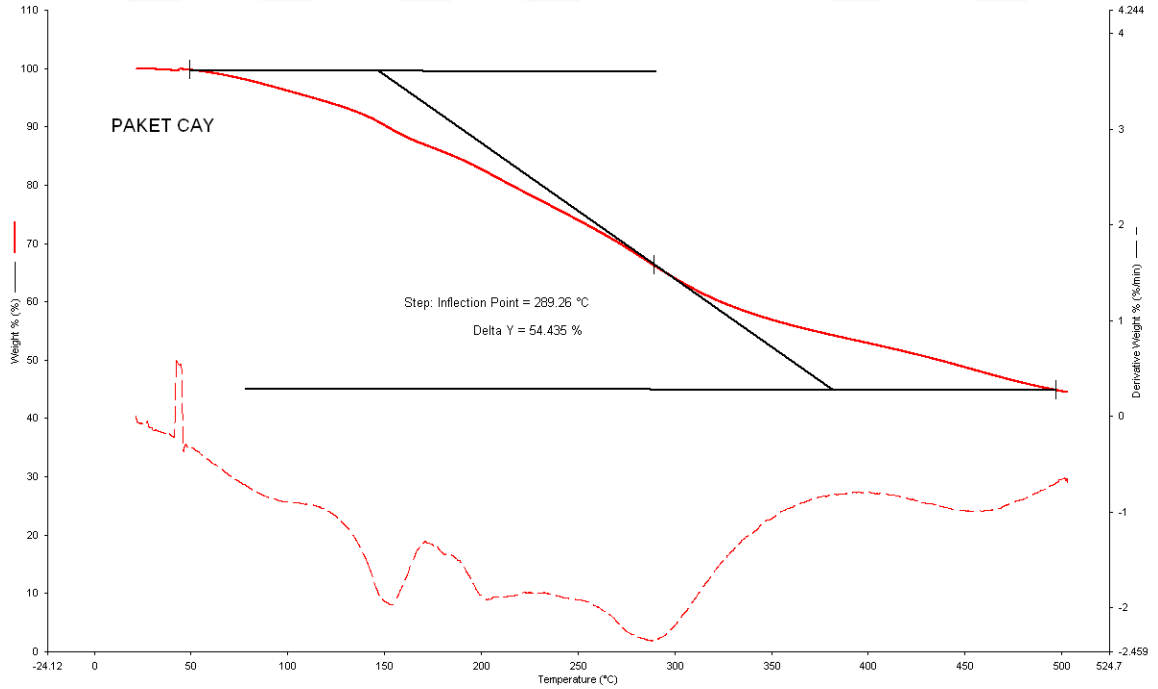
Şekil E.3.3.'den ise paket çaydan elde edilen özütün yapısındaki önemli bozunmanın 289,26°C'ta gerçekleştiği ve kütle kaybının %54,43'ünü kaybettiği görülmektedir. Yine aynı şekilde çalışılan sıcaklıklar düşünüldüğünde, ekstraksiyon sıcaklığının paket çay yapısında dolayısıyla kafein yapısında bir bozunmaya neden olmadığı söylenebilir.



Şekil E 3.1. Çay Lifinden Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütün TGA Spektrumu



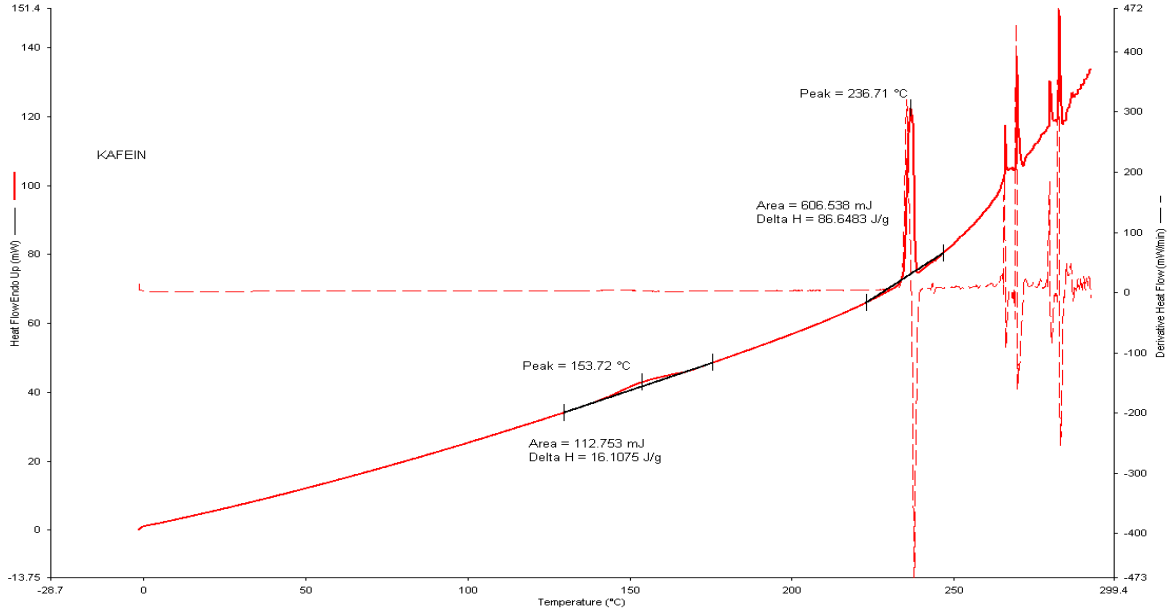
Şekil E 3.2. Demlenmiş Çay Posası Atığından Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütün TGA Spektrumu



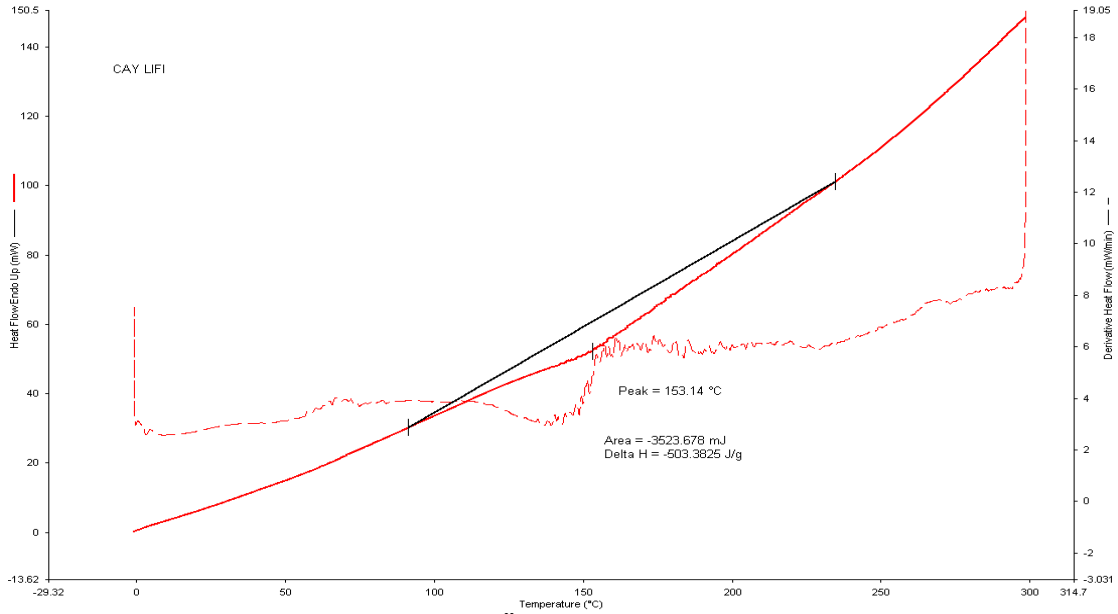
Şekil E 3.3. Paket Çaydan Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütünün TGA Spektrumu

EK 4. Çay Lifinden Ekstraksiyonda Elde Edilen Özütün DSC Analizi

Sıcaklığa bağlı olarak sadece çay lifi özütünün fiziksel ve kimyasal yapısında meydana gelen değişimleri incelemek için DSC analizi yapılmış ve çay özütündeki kafeinin varlığı kesinleştirilmiştir. Şekil E.4.1.'den saf kafeinin literatürde de belirtildiği gibi 153,72°C'ta süblimleştiği, 236,71°C'ta ise eridiği gözlenmektedir [38]. Şekil E 4.2'den ise çay lifinden ekstrakte edilen özütte de 153,14°C'ta fiziksel değişimin meydana geldiği, ancak saf kafeindeki gibi erime noktasının belirlenemediği tespit edilmiştir.



Şekil E.4.1. Saf kafeinin DSC Analizi



Şekil E.4.2. Çay Lifinden Elde Edilen Özütün DSC Analizi

EK 5. Yanıt Yüzey Metodu Uygulanarak Ekstraksiyon Yöntemiyle Çay Lifinden Elde Edilen Kafein Miktarının Bulunmasında Elde Edilen İstatistiksel Analiz Sonuçları

Aşağıda verilen ANOVA istatistiksel test sonuçları, bağımsız değişken parametreleri olarak seçilen karıştırma hızı, sıcaklık, S/K oranı ve zamanın bağımlı değişken olarak belirlenen çay lifinden özütlenen kafein miktarını önemli derecede ve doğrudan etkilediğini, elde edilen ikinci dereceden polinom eşitliğin ise ekstraksiyon sistemini % 99 uyumlukla tanımladığını göstermektedir.

Response: mg kafein/g çay lifi ANOVA for Response Surface Quadratic model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Significant
Model	1303.18	14	93.08	117.12	< 0.0001	Significant
<i>A-KARISTIRMA HIZI</i>	55.48	1	55.48	69.80	< 0.0001	
<i>B-SICAKLIK</i>	98.42	1	98.42	123.84	< 0.0001	
<i>C-S/K</i>	106.00	1	106.00	133.37	< 0.0001	
<i>D-ZAMAN</i>	548.76	1	548.76	690.48	< 0.0001	
<i>AB</i>	0.82	1	0.82	1.04	0.3248	
<i>AC</i>	0.41	1	0.41	0.52	0.4822	
<i>AD</i>	22.02	1	22.02	27.71	< 0.0001	
<i>BC</i>	0.49	1	0.49	0.62	0.4430	
<i>BD</i>	39.03	1	39.03	49.11	< 0.0001	
<i>CD</i>	113.48	1	113.48	142.78	< 0.0001	
<i>A²</i>	6.42	1	6.42	8.07	0.0124	
<i>B²</i>	9.70	1	9.70	12.21	0.0033	
<i>C²</i>	0.55	1	0.55	0.69	0.4177	
<i>D²</i>	157.32	1	157.32	197.95	< 0.0001	
Residual	11.92	15	0.79			
<i>Lack of Fit</i>	11.92	14	0.85			
<i>Pure Error</i>	0.000	1	0.000			
Cor Total	1315.10	29				

The Model F-value of 117.12 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that an F-value this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, D, AD, BD, CD, A², B², D² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	0.89	R-Squared	0.9909
Mean	9.31	Adj R-Squared	0.9825
C.V. %	9.57	Pred R-Squared	0.9667

EK 6. Yanıt Yüzey Metodu Uygulanarak Ekstraksiyon Yöntemiyle DÇPA'ndan Elde Edilen Kafein Miktarının Bulunmasında Elde Edilen İstatistiksel Analiz Sonuçları

Aşağıda verilen ANOVA istatistiksel test sonuçları, bağımsız değişken parametreleri olarak seçilen karıştırma hızı, sıcaklık, S/K oranı ve zamanın bağımlı değişken olarak belirlenen DÇPA'dan özütlenen kafein miktarını önemli derecede ve doğrudan etkilediğini, elde edilen ikinci dereceden polinom eşitliğinin ise ekstraksiyon sistemini yine % 99 uyumlukla tanımladığını göstermektedir.

Response: mg kafein/g DÇPA ANOVA for Response Surface Quadratic model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Significant
Model	1115.20	14	79.66	494.99	< 0.0001	Significant
A-KARISTIRMA HIZI	48.94	1	48.94	304.11	< 0.0001	
B-SICAKLIK	55.06	1	55.06	342.11	< 0.0001	
C-S/K	112.20	1	112.20	697.22	< 0.0001	
D-ZAMAN	396.97	1	396.97	2466.78	< 0.0001	
AB	2.04	1	2.04	12.71	0.0028	
AC	1.74	1	1.74	10.83	0.0050	
AD	7.78	1	7.78	48.37	< 0.0001	
BC	0.048	1	0.048	0.30	0.5915	
BD	40.70	1	40.70	252.94	< 0.0001	
CD	95.84	1	95.84	595.58	< 0.0001	
A ²	0.99	1	0.99	6.16	0.0254	
B ²	2.54	1	2.54	15.81	0.0012	
C ²	0.29	1	0.29	1.83	0.1964	
D ²	153.17	1	153.17	951.78	< 0.0001	
Residual	2.41	15	0.16			
Lack of Fit	2.36	12	0.20	11.29	0.0351	significant
Pure Error	0.052	3	0.017			
Cor Total	1117.61	29				

The Model F-value of 494,99 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that an F-value this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, D, AB, AC, AD, BD, CD, A², B², D² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev. 0.40 R-Squared 0.9978
Mean 9.67 Adj R-Squared 0.9958
C.V. % 4.15 Pred R-Squared 0.9895

EK 7.Yanıt Yüzey Metodu Uygulanarak Ekstraksiyon Yöntemiyle Paket Çaydan Elde Edilen Kafein Miktarının Bulunmasında Elde Edilen İstatistiksel Analiz Sonuçları

Aşağıda verilen ANOVA istatistiksel test sonuçları, bağımsız değişken parametreleri olarak seçilen karıştırma hızı, sıcaklık, S/K oranı ve zamanın bağımlı değişken olarak belirlenen paket çaydan özütlenen kafein miktarını önemli derecede ve doğrudan etkilediğini, elde edilen ikinci dereceden polinom eşitliğin ise ekstraksiyon sistemini ise % 98 uyumlukla tanımladığını göstermektedir.

Response: mg kafein/g PAKET ÇAY ANOVA for Response Surface Quadratic model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Significant
Model	4885.20	14	348.94	105.29	< 0.0001	Significant
A-KARISTIRMA HIZI	152.08	1	152.08	45.89	< 0.0001	
B-SICAKLIK	219.11	1	219.11	66.11	< 0.0001	
C-S/K	168.28	1	168.28	50.78	< 0.0001	
D-ZAMAN	3019.02	1	3019.02	910.96	< 0.0001	
AB	0.97	1	0.97	0.29	0.5963	
AC	0.042	1	0.042	0.013	0.9116	
AD	20.70	1	20.70	6.25	0.0246	
BC	15.52	1	15.52	4.68	0.0470	
BD	66.64	1	66.64	20.11	0.0004	
CD	114.19	1	114.19	34.45	< 0.0001	
A ²	63.12	1	63.12	19.05	0.0006	
B ²	56.43	1	56.43	17.03	0.0009	
C ²	5.09	1	5.09	1.53	0.2344	
D ²	42.55	1	42.55	12.84	0.0027	
Residual	49.71	15	3.31			
Lack of Fit	49.71	14	3.55			
Pure Error	0.000	1	0.000			
Cor Total	4934.91	29				

The Model F-value of 105.29 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that an F-value this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, D, AD, BC, BD, CD, A², B², D² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev. 1.82 R-Squared 0.9899
Mean 21.63 Adj R-Squared 0.9805
C.V. % 8.42 Pred R-Squared 0.9710

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Nurcan TABAK
Doğum Yeri: Rize
Doğum yılı: 1989
Medeni Hali: Bekar
E-posta: nurcantabak53@gmail.com
Adres: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
BEYTEPE/ANKARA

Eğitim

Lise: Selçuklu Anadolu Lisesi
Lisans: Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce: İyi düzey

İş Deneyimi

2012 Ekmekçioğulları Metal Kimya Sanayi Ticaret A.Ş. (staj)
2011 T.C Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi
Başkanlığı (staj)

Deneyim Alanları

Yakıt Pilleri
Ekstraksiyon
İletken Polimerler

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

TABAK. N., KÖSE. D. A., ÖZTÜRK. B., ASAN. A., ÖZTÜRK. Z., Karışık Ligantlı Al(II) Metali ve 4-Vinil Piridin İçeren Koordinasyon Bileşiğinin Sentezi ve Hidrojen Depolama Performansının Belirlenmesi, 10. Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul, **2012**.





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:25/01/2017

Tez Başlığı / Konusu: ÇAY BİTKİSİNDEN EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE KAFEİN ELDESİNİN OPTİMİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç ve e)Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 159 sayfalık kısmına ilişkin, 25/012017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.


25/01/2017

Adı Soyadı: Nurcan TABAK
Öğrenci No: N13127157
Anabilim Dalı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Programı: YÜKSEK LİSANS
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.



Prof. Dr. Zümriye AKSU