



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/pub/yyufbed>



Derleme Makale

Katı-Sıvı Ekstraksiyonunda Matematiksel Modelleme ve Termodinamik Değerlendirme

Ümran CANSU^{*1}, Gökhan BORAN²

¹Harran Üniversitesi, OSB Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, 63200, Şanlıurfa, Türkiye

²Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Ümran CANSU, ORCID No: 0000-0002-0504-8308, Gökhan BORAN, ORCID No: 0000-0002-8871-8433

*Sorumlu yazar e-posta: umrancansu@harran.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 05.03.2024

Kabul: 29.08.2024

Online Aralık 2024

DOI: [10.53433/yyufbed.1447518](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1447518)

Anahtar Kelimeler

Katı-sıvı ekstraksiyon,
Kinetik modelleme,
Termodinamik

Öz: Çözücü ekstraksiyonu gıda endüstrisinde sıkça kullanılan basit ve aynı zamanda etkili bir tekniktir. Son yıllarda özellikle atıkların işlenmesi, ekonomik katma değer artırılması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve biyolojik kaynakların verimli kullanılması için sıklıkla tercih edilen bir uygulamadır. Elde edilmek istenen bileşen ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak farklı parametrelerle uygulanan çözücü ekstraksiyonunda, çözücü ve karışımları, çözücü-hammadde oranı, sıcaklık ve hammadde özellikleri en çok üzerinde durulan parametreler olarak ön plana çıkmaktadır. Bu derleme çalışmada, söz konusu parametrelerin katı-sıvı ekstraksiyonunda verim üzerine etkisi ve işlemin matematiksel olarak modellenmesi üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca katı-sıvı ekstraksiyonu termodinamik yönden de değerlendirilmiştir. Katı-sıvı ekstraksiyonunda verimin artırılması, varyasyonların azaltılması, üretimde karşılaşılan zorlukların ve üretim maliyetinin düşürülmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla yapılan modelleme ve termodinamik çalışmalar; farklı ekstraksiyon parametrelerinin son ürünün verim ve kalitesi üzerine etkisini belirlemek, ekstraksiyonda gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayları açıklamak ve en önemlisi prosesin öngörülebilirliğini sağlamak bakımından önemlidir.

Mathematical Modeling and Thermodynamic Assessment in Solid-Liquid Extraction

Article Info

Received: 05.03.2024

Accepted: 29.08.2024

Online December 2024

DOI: [10.53433/yyufbed.1447518](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1447518)

Keywords

Kinetic modeling,
Solid-liquid extraction,
Thermodynamics

Abstract: Solvent extraction is a simple yet effective technique commonly used in the food industry. It has recently been preferred, especially in processing food waste, creating value-added products, preventing environmental pollution and efficient use of biological resources. In solvent extraction, different parameters depending on the extract, raw materials used, solvent and their mixtures, a ratio of solvent to raw material, temperature and raw material characteristics stand out as the most emphasized and studied parameters. In this review study, the effect of the mentioned above on extraction yield and recent studies on mathematical modelling of extraction are generally evaluated. In addition, solid-liquid extraction is examined thermodynamically. It is essential to increase efficiency in solvent extraction, minimize variations, and reduce costs and possible difficulties encountered in production. Therefore, mathematical modeling and thermodynamic evaluation are crucial tools to increase the product's yield and quality, explain physical and chemical events that occurred in the extraction process, and most, importantly, provide predictability for the process.

1. Giriş

Organik maddelerin içerdiği değerli ve biyoaktif bileşenlerin geri kazanımı için çözücü ekstraksiyonu yaygın kullanılan bir uygulamadır. Bu amaçla, hedef bileşenin içinde en iyi çözündüğü çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Elde edilmesi hedeflenen bileşenin çözücüye geçmesi sıcaklık ve karıştırma gibi unsurlarla sağlandıktan sonra çözücünün uzaklaştırılması gerekmektedir (Winitson ve ark., 2008). Birçok endüstride farklı uygulamaları olmasıyla beraber günümüz gıda endüstrisi de, çözücü ekstraksiyonu tekniklerine oldukça yoğunlaşmış olup bu tekniklerden yaygın bir şekilde faydalanmaktadır. Ayrıca, son yıllarda bitkisel ve hayvansal pek çok işleme artığının değerlendirilmesinin önem kazanması, bu değerli bileşenlerin geri kazanımı ve katma değerinin yükseltilmesi önem kazanmıştır (Winitson ve ark., 2008; Chan ve ark., 2014). Çözücü ekstraksiyonu, birçok ana gıda maddesinin elde edilmiş yöntemi olmasının yanı sıra söz konusu gıda atıklarının değerlendirilmesinde en çok kullanılan teknik olarak değerlendirilmektedir. Bununla birlikte gıda biliminde atıkların değerlendirilmesi ve değerli bileşenlerin geri kazanımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen bu çalışmalar genellikle bitkisel gıda atıklarından aktif bileşiklerin elde edilmesine yoğunlaşmıştır. Örneğin; üzüm posasından fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu, domates çekirdeklerinden protein ekstraksiyonu, zeytin yapraklarından antioksidan bileşenlerin ekstraksiyonu gibi çalışmalar mevcutken, hayvansal ürün işleme atıkları olan deri, kemik vb atıklardan çözücü ekstraksiyonu ile jelatin elde edilmesi gibi çalışmalar bulunmaktadır (Mantell ve ark., 2002; Seikova ve ark., 2004; Carcel ve ark., 2010; Cansu & Boran, 2015; Cansu & Boran, 2022).

Organik maddelerden çeşitli bileşenlerin ekstraksiyonu pek çok sektörde uygulama alanı bulmaktadır. Ekstraksiyon işleminde verim, hız, maliyet ve son ürünün kalite unsurları önem arz etmektedir. Gıda sektöründe ekstraksiyon yoluyla elde edilen bileşenler için de söz konusu unsurlar önemlidir ve en çok üzerinde durulan unsur verim olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, ekstraksiyonda kullanılan hammaddeye uygulanacak ön işlemler, hedef bileşen için elde edilecek verim miktarını önemli derecede etkilemektedir. En yüksek verim için, hedef bileşenin öncelikle izole edilmesi, hedef bileşen haricindeki bileşenlerin hammaddeden uzaklaştırılması, hammaddenin yüzey alanının artırılması, uygun sıcaklık, süre ve hammadde:çözücü oranı uygulanarak ekstraksiyon yapılması hedeflenir. Ayrıca, ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu ve kinetik modelleme, ekstraksiyon koşullarının prosesi, verim ve kalite unsurlarını nasıl etkilediğinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Kinetik çalışmalar, verim ve kalite unsurlarına etkiyen unsurların etki düzeyinin anlaşılması ile hedeflenen verim ve kalite düzeylerine ulaşması temin etmektedir (Chan ve ark., 2014).

Katı-sıvı ekstraksiyonu belli bir hızda ve belli bir kinetik ile ilerlemektedir. Kinetik modelleme bu işlemin ilerleyişini matematiksel olarak açıklayan ve tahminlerde bulunmayı kolaylaştıran bir yaklaşımdır. Ekstraksiyon kinetiği belli olan bir prosesin, ekstraksiyonun herhangi bir zaman diliminde veya herhangi bir parametre düzeyinde anlık ilerleyişi (genellikle verim) tahmin edilebilir olmaktadır. Kinetik modelleme, biyokimyasal reaksiyonlar ile birlikte mikrobiyolojik ve fiziksel (kristalizasyon, yoğunluk değişimi, kütle transferi) değişimlerde de kullanılmaktadır (Tijskens ve ark., 2011; Chan ve ark., 2014). Ekstraksiyon prosesinin termodinamik olarak incelenmesi bir diğer önemli konu olarak ortaya çıkmakta, prosesin enerji ihtiyacının belirlenmesi ve ekstraksiyon hız ve veriminin hangi düzeyde olacağı hakkında bilgi vermektedir. Termodinamik parametrelerin incelenmesi sayesinde ekstraksiyon işleminde elde edilen hedef bileşenin ekstraksiyon süresince ısı ve enerji ile ilgili davranışları tespit edilmiş olmaktadır.

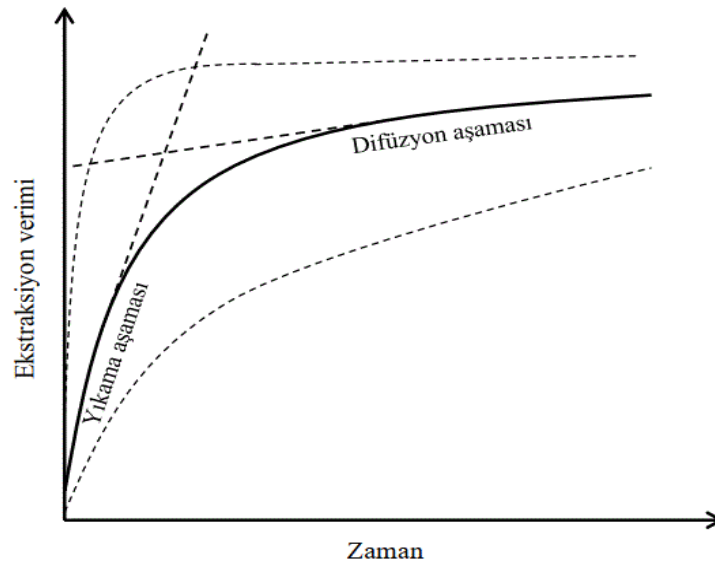
Bu çalışmada; çözücü ekstraksiyonu genel anlamda ele alınarak, özellikle gıda işleme artıkları ile ilgili yapılan çözücü ekstraksiyonunun işleyiş mekanizması ve en çok uygulanan parametrelerine değinilmiştir. Gıda artıkları ile yapılan ekstraksiyon işlemleri, kinetik modelleme ve termodinamik yaklaşımlar derlenerek aktarılmıştır. Bunun yanında çözücü ekstraksiyon işleminin tahmin edilebilirliği için en çok kullanılan matematiksel modeller ve kinetik parametreler açıklanmıştır.

2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu; temelde iki aşamada gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, aktif bileşenlerin çözücüye geçişi zamana karşı grafiğe geçirildiği zaman ekstraksiyon eğrisi elde edilir ve birçok hammadde için aktif bileşenin çözücüye geçişini temsil eder. Ekstraksiyon eğrisi genellikle hızlı

ekstraksiyon aşaması (yıkama aşaması) ve yavaş ekstraksiyon aşamasından (difüzyon aşaması) oluşmaktadır (Şekil 1).

Ekstraksiyon işleminde, çözücünün aktif bileşene teması ve dolayısıyla aktif bileşenin çözücüye geçişi gerçekleşir (Perez ve ark., 2011; Chan ve ark., 2014). Çözücünün hammaddenin ile teması sonucunda hızlı ekstraksiyon aşaması başlamakta ve bu aşama hedef bileşenin çözücüye en hızlı geçiş yaptığı aşama olmaktadır. Söz konusu aşama, hızlı ekstraksiyon aşaması veya yıkama aşaması olarak adlandırılmakta ve hammaddede bulunan hedef bileşenin doğrudan çözücüye geçtiği aşamadır (Chan ve ark., 2014). Hedef bileşenin ana materyalde bulunduğu konuma ve kullanılan parametrelerin etkinliğine bağlı olarak genel anlamda hızlı ekstraksiyon (yıkama) aşamasında hedef bileşenin büyük kısmı elde edilebilmektedir. Herhangi bir ekstraksiyon işleminde elde edilecek en yüksek hedef bileşen veriminin %70'i hızlı ekstraksiyon basamağında gerçekleşmektedir. Öyle ki, bu oran bazen %90'ları bulabilmektedir. Bu nedenle, hızlı ekstraksiyon aşamasının verimi toplam ekstraksiyon verimini çok önemli ölçüde etkilemektedir (Perez ve ark., 2011; Cansu & Boran, 2022). Ekstraksiyon veriminin zamana karşı grafiğinde hızlı ekstraksiyon aşaması yüksek eğimli bir eğri olarak yer alır (Şekil 1). Bu aşamada, hedef bileşen çözücüye çok hızlı bir şekilde geçtiği için geçiş hızının belirlenmesi biraz karmaşık ve güçtür (Cansu & Boran, 2022).



Şekil 1. Ekstraksiyon eğrisi (Chan ve ark., 2014).

Ekstraksiyon işlemindeki ikinci aşama ise difüzyon aşaması olarak bilinmekte ve bu aşamada hammaddenin daha iç kısımlarında bulunan ve ayrılması daha zor olan hedef bileşenin çözücüye geçişi beklenmektedir. Ekstraksiyonda kullanılan çözücünün hammaddenin iç kısımlarına nüfuzu daha zor olmakta ve bu nedenle bu kısımda yer alan hedef bileşenin geri kazanımı daha yavaş gerçekleşmektedir (Winitsorn, 2008; Chan ve ark., 2014). Bu aşama, ekstraksiyon eğrisinde yıkama aşamasının sonrasında seyreden ve daha düşük eğimli hatta gittikçe yataya yakın bir eğri olarak devam eden yavaş ekstraksiyon basamağı ya da difüzyon aşaması olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1). Ekstraksiyon hızı ve verimi, yıkama aşamasında hammaddede yer alan hedef bileşen konsantrasyonuna, çözücü etkinliğine, sıcaklığa ve karıştırma-çalkalama gibi mekanik işlemlere bağlı iken; difüzyon aşamasında hammaddenin şekil ve boyut gibi özellikleri yanı sıra yüzey alanı, parçalanma düzeyi gibi unsurlara bağlı olarak gerçekleşmektedir (Perez ve ark., 2011).

2.1. Çözücü ekstraksiyonunda önemli parametreler

Ekstraksiyonda kullanılacak hammadde ve elde edilmesi planlanan hedef bileşene göre farklı çözücü ve ekstraksiyon koşulları uygulanmaktadır. Bu durum, hedef bileşenin istenen özelliklerde ve yüksek verimde elde edilebilmesine yöneliktir. Çözücü ekstraksiyonunda öne çıkan en önemli

parametreler; hedef bileşen konsantrasyonu, hedef bileşenin çözünürlüğü, ekstraksiyonda kullanılan çözücü türü, hammadde yüzey alanı, ekstraksiyon sıcaklık ve süresi, karıştırma veya çalkalama gibi mekanik işlemlerin varlığı ve çözücü:hammadde oranı olarak sıralanabilir. Her ekstraksiyon işleminde, yukarıda bahsi geçen parametrelerin en yüksek verim ve kalitenin elde edilmesi için optimize edilmesi gerekmektedir (Büyüktuncel, 2012).

2.1.1. Çözücü türü ve karışımları

Ekstraksiyonda kullanılan farklı çözücüler, hedef bileşenin geçişi için gerekli olan aktivasyon enerjisi eşliğini farklı düzeylerde aşar (Rakotondramasy-Rabesiaka ve ark., 2009; Chan ve ark., 2014). Bu enerjiyi daha hızlı aşan çözücü ve/veya çözücü karışımları, hammaddede matriksinde bulunan ve çözücüye geçmesi zor olan hedef bileşenin etkin bir şekilde çözülmesini sağlamaktadır. En yaygın olarak kullanılan çözücüler inorganik bir çözücü olan destile suyun yanı sıra etanol ve hekzan gibi organik çözücülerdir. Ayrıca bu çözücülerin farklı oranlarda karışımları da enerji bariyerini daha etkin bir şekilde aşmak ve en az çözücü ihtiyacı için kullanılmaktadır. En uygun çözücü türü ve/veya karışımı kullanıldığında, özellikle yıkama aşamasının daha hızlı gerçekleşmesi, dolayısıyla ekstraksiyon süresinin kısaltması ve ekstraksiyon veriminin artması sağlanmaktadır (Rakotondramasy-Rabesiaka ve ark., 2009).

2.1.2. Çözücü/katı madde oranı

Doğru bir çözücü/katı madde oranı, aktif bileşenlerin difüzyon sırasında kütle transfer bariyerini düşürerek ekstraksiyon verimini artırmaktadır. Genel kütle transferi ilkelerine paralel olarak, yüksek çözücü/hammadde oranı ve hammadde ile çözücüde bulunan hedef bileşen konsantrasyonu arasındaki farkın daha yüksek olması, hedef bileşenin çözücüye daha hızlı geçmesi ile sonuçlanmaktadır (Carciochi ve ark., 2018). Ancak optimum çözücü oranından yüksek bir oran seçildiğinde ekstraksiyon verimi artmamakla birlikte çözücü artışı da oluşmaktadır. Bu durum, son ürün elde edilirken ekstraksiyon işlemi maliyetini artırmaktadır (Herodez ve ark., 2003; Franco ve ark., 2007; Qu ve ark., 2010). Bununla birlikte yüksek çözücü/katı madde oranı yıkama aşamasındaki verimi artırırken, yıkama aşamasındaki hedef bileşenin geçiş hızının çözücü/katı madde oranından önemli ölçüde etkilenmediği tespit edilmiştir. (Herodez ve ark., 2003). Düşük çözücü/katı madde oranında gerçekleştirilen ekstraksiyonda, denge veriminin düşmesi nedeniyle yüksek çözücü/katı madde oranında gerçekleştirilenlere ekstraksiyonlara göre çok daha hızlı dengeye ulaşma eğiliminde olmaktadır (Stanisavljevic ve ark., 2008).

2.1.3. Parçacık büyüklüğü

Aktif bileşenlerin difüzyonunu en çok etkileyen parametre katı materyalin parçacık büyüklüğü olarak saptanmıştır (Qu ve ark., 2010). Parçacık boyutunun küçülmesiyle beraber artan yüzey alanına bağlı olarak hem yıkama hem de difüzyon aşamasında hedef bileşenlerin difüzyon hızı artmaktadır. Buna bağlı olarak ekstraksiyon süresi kısalmaktadır. Ayrıca hammaddenin parçacık boyutu küçüldükçe hem hücreler arasında hem de hücre içinde bulunan bileşenlerin daha hızlı şekilde çözücü ile karşılaşması mümkün olmakta ve ekstraksiyon veriminin artması sağlanmaktadır. Ancak bu durum, aynı zamanda kullanılan ana materyalin geometrik şekli ile de ilişkilidir. Çok ince ve düz plaka şeklindeki materyallerde hedef bileşenin çözücüye geçiş hızı daha çok hammadde boyutlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Wongkittipong ve ark., 2004). Parçacık boyutunun küçülmesi ile birlikte ekstraksiyon çözeltisine istenmeyen bileşenlerin geçiş miktarı da artmaktadır (Qu ve ark., 2010; Cisse ve ark., 2012). Bu durum, son ürünün saflık derecesini ve kalitesini olumsuz yönde etkilemekte ve bununla birlikte istenmeyen maddelerin hedef bileşenden ayrılmasını zorunlu kılmaktadır.

2.1.4. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi

Ekstraksiyon sıcaklığı aktif bileşenlerin dayanımını etkileyen ve kontrol eden parametre olarak bilinmektedir. Sıcaklığın etkisi, enerji bariyerini düşürerek hedef bileşenin difüzyon hızının artmasının yanında hem yıkama hem de difüzyon aşamasının verimini de artırmaktadır. Ancak bu durum her ekstraksiyon işlemi için geçerli değildir. Yüksek sıcaklıklar ile yapılan ekstraksiyonlar, termal olarak

stabil olmayan bileşenlerin zarar görmesine dolayısıyla son ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Sıcaklığa duyarlı bileşenler için uygun ekstraksiyon sıcaklığının seçilmesi hem bileşenlerin bozulmasını hem de ekstraksiyon etkinliğini etkilemektedir. Bunun yanında, termal olarak stabil olan aktif bileşenler için farklı sıcaklıkların uygulanması ekstraksiyon süresinin kısalmasını sağlamaktadır (Rakotondramasy-Rabesiaka ve ark., 2009; Cisse ve ark., 2012; Xiao ve ark., 2012).

2.1.5. Çözücünün iyon konsantrasyonu

Hedef bileşen izoelektrik noktanın altında ve üstündeki pH değerlerinde çözünmektedir. İzoelektrik nokta dışındaki pH değerleri hedef bileşenin geçiş hızını etkilemektedir. Öyle ki bazı pH değerleri tampon görevi görerek hedef bileşenin geçişini yavaşlatırken bazı pH değerleri ise daha hızlı çözünmesini ve geçmesini sağlamaktadır. Ayrıca, elektriksel kuvvetin asit veya alkali muameleler ile ortadan kaldırılması, yapısal değişikliklerle hedef bileşenin daha kolay taşınmasını sağlayabilmektedir (Liu ve ark., 2015). Bu durumda, çözücünün pH değeri hedef bileşenin çözücüye geçiş hızını artırmak ve daha yüksek verim elde etmek için ayarlanmaktadır (Cansu & Boran, 2022).

3. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Kinetiği ve Modelleme

Matematiksel modeller; prosesin uygulanmasını, optimizasyonunu, dizaynını ve kontrolünü kolaylaştıran araçlar olarak düşünülebilir. Ekstraksiyon işlemi söz konusu olduğunda, matematiksel modeller enerji, zaman, hammadde ve çözücünün etkin kullanımını sağlamaktadır. Kinetik modeller; gıda kalitesi ile ilgili kimyasal, fiziksel ve mikrobiyel değişimlerin gidişatını göstermektedir.

Kinetik çalışmalar ile gıdalarda meydana gelen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik reaksiyonların gidişatı ve hızı modellenebilir ve söz konusu modeller ile endüstriyel proseslerin öngörülebilirliği artırılabilir. Ayrıca, kinetik modeller ile söz konusu reaksiyonların hangi parametrelerden nasıl etkilendiği de ortaya konabilir. Kinetik modeller, belli bir prosesin hangi koşullarda hangi sonuçları üreteceğini tahmin etmek için kullanılabilir araçlardır (Van Boekel Maj, 2000). Ekstraksiyon aşamalarında elde edilen ürün kalitesi ve verimin hangi parametrelerden etkilendiği ya da ne yönde etkilendiği ancak matematiksel bir yöntemle açıklanabilmektedir. Böylece, ekstraksiyon prosesi için gereken enerji ihtiyacı, kullanılacak hammadde miktarı, gerekli ekstraksiyon süresi, beklenen verim gibi unsurlar tahmin edilebilir (Van Boekel Maj, 2000; Chan ve ark., 2014).

Gıda alanında yapılan modelleme çalışmaları daha çok bitkisel kaynaklı aktif bileşenlerin çözücü ekstraksiyonu ile eldesi ve kinetik modellenmesi ile ilgili olarak yapılmıştır. Ancak son zamanlarda hayvansal ürün işleme artıkları ile ekstraksiyon ve modelleme çalışmaları ön plana çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda ekstraksiyon prosesinin hangi parametrelerden ne derece etkilendiği araştırılmış ve ekstraksiyon veriminin artırılması için parametreler farklı düzeylerde uygulanmıştır. Çizelge 1’de, literatürde mevcut çalışmalarda belirtilen ekstraksiyon parametreleri ve matematiksel modeller verilmiştir.

Çizelge 1. Çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan kinetik modelleme çalışmaları

Ekstraksiyon İşlemi	Model	Parametre(ler)	Kaynak
Darıdan polisakkarit ekstraksiyonu	I. derece	Ekstraksiyon sıcaklığı Çözücü oranı Karıştırma hızı	Zhu (2022)
Kolombiya propolisinin ekstraksiyonu	I. derece Parabolik difüzyon Peleg’s	Ekstraksiyon sıcaklığı	Barrientos-Lezcano ve ark. (2023)
Su yosunundan biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu	Peleg’s	Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması	Golshany ve ark. (2024)
Fındık kabuklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu	I. derece Peleg’s Kararsız difüzyon Film teorisi	Ekstraksiyon sıcaklığı Partikül büyüklüğü Çözücü oranı	Dulo ve ark. (2023)

Çizelge 1. Çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan kinetik modelleme çalışmaları (devam)

Ekstraksiyon İşlemi	Model	Parametre(ler)	Kaynak
Mantardan polisakkarit ekstraksiyonu	Difüzyon kontrolü	Farklı ekstraksiyon yöntemleri Ekstraksiyon sıcaklığı	Hou ve ark. (2024)
Portakal kabuğundan uçucu yağ ekstraksiyonu	I. derece	Ekstraksiyon sıcaklığı Çözücü oranı Çözücü çeşidi	Amanullah (2024)
Domates işleme atıklarından likopin ekstraksiyonu	I. derece Difüzyon kontrolü Peleg's	Çözücü oranı Ekstraksiyon sıcaklığı	Poojary ve ark. (2015)
Arpadan toplam polifenol ekstraksiyonu	Kararsız difüzyon	Çözücü oranı ve çeşidi Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi	Paunovic ve ark. (2014)
Bitkilerden andrografolid ekstraksiyonu	Difüzyon kontrolü	Çözücü oranı ve çeşidi Partikül büyüklüğü Ekstraksiyon sıcaklığı	Wongkittipong ve ark. (2004)
Balıktan kolajen ekstraksiyonu	Parabolik difüzyon Peleg's	Farklı balık türlerinin ekstraksiyon verimlerinin modellerle karşılaştırılması	Kiew & Don (2013)
Yağ ekstraksiyonu	Difüzyon kontrolü	Çözücü oranı	Franco ve ark. (2007)
Antioksidan ekstraksiyonu	Difüzyon kontrolü	Ekstraksiyon sıcaklığı Çözücü oranı Partikül büyüklüğü	Herodez ve ark. (2003)
Tütün çekirdeğinden yağ ekstraksiyonu	Kararsız difüzyon	Çözücü çeşidi ve oranı	Stansiavljevic ve ark. (2008)
Nar kabuğundan toplam fenolik bileşen ekstraksiyonu	Oran yasası	Çözücü oranı Partikül büyüklüğü Ekstraksiyon sıcaklığı	Qu ve ark. (2010)
Üzüm çekirdeklerinden toplam polifenol ekstraksiyonu	Peleg's	Partikül büyüklüğü Ekstraksiyon sıcaklığı	Bucic-Kojic ve ark. (2007)
Tavuk derisinden jelatin ekstraksiyonu	I. derece Oran yasası Peleg's	Çözücü oranı Partikül büyüklüğü Çözücü iyon konsantrasyonu	Cansu & Boran (2022)
Soya fasulyesinden daidzein ve genisteinin ekstraksiyonu	Peleg's	Çözücü çeşidi Çözücü oranı Ekstraksiyon sıcaklığı	Nan ve ark. (2018)
Safran çiçeği biyo-kalıntılarından polifenol ve antosiyanin ekstraksiyonu	Oran yasası	Çözücü oranı	Da Porto & Natolino, (2018)
Kanola yağı ve tokoferol ekstraksiyonu	Difüzyon kontrolü	Ekstraksiyon sıcaklığı	Fernández ve ark. (2012)
Mısır tohumundan biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu	I. derece Parabolik difüzyon Oran yasası	Çözücü çeşidi ve karışımları Ekstraksiyon zamanı	Aranha ve ark. (2021)
Mercimek kabuğundan fenolik ekstraksiyonu	Parabolik difüzyon Oran yasası Peleg's	Çözücü çeşidi ve karışımları	Galgano ve ark. (2021)

3.1. Matematiksel modelleme yöntemleri

3.1.1. Birinci derece kinetik model

Hammaddede bulunan hedef bileşen, tek yönlü reaksiyon gibi, tek taraflı olarak solüsyona geçmektedir (1. Eşitlik). Madde geçişi ekstraksiyon işlemi tamamlanana kadar devam etmektedir.

$$V_m = V_s \quad (1)$$

Bu denklemden; V_m hedef bileşenin hammaddedeki konsantrasyonunu (mg/g) ve V_s ise çözücüye geçen hedef bileşen konsantrasyonunu (mg/g) göstermektedir. Ekstraksiyon kütle denkliği (2. Eşitlik) aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\frac{d(V)_s}{dt} = -k[(V)_m - (V)_s] \quad (2)$$

Bu denklemden; k , ekstraksiyon hız sabitini (1/s) göstermektedir. 2. eşitliğin integrali alınarak daha sade ve kullanışlı olan 3. eşitlik elde edilebilir (Poojary & Passamonti, 2015).

$$(V)_s = V_m(1 - \exp^{-kt}) \quad (3)$$

Genellikle V_m değeri, limit denge konsantrasyonu olarak ele alınmakta ve teorik olarak elde edilebilecek en yüksek hedef bileşen konsantrasyonu olarak düşünülmektedir (Cacace & Mazza, 2003; Poojary & Passamonti, 2015).

3.2. Kütle transfer kinetik modeli (difüzyon kontrol metodu)

Düz plaka geometrisine sahip materyallerden hedef bileşenin ekstraksiyon modellenmesi için Fick'in difüzyon yasası kullanılan bir diğer yöntemdir (Perez ve ark., 2011; Cheung ve ark., 2012). Yatışkın olmayan sistemlerde ve çözücü içindeki hedef bileşen konsantrasyonunun zamanla değiştiği durumlarda uygulanan 2. Fick yasası 4. eşitlikte verilmiştir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-B_n t) \quad (4)$$

Verilen eşitlikte; M_t herhangi bir t (dakika) zamanında çözücüye geçen hedef bileşen miktarını (mg/mL) ve M_∞ ise elde edilebilecek en yüksek hedef bileşen miktarını (mg/mL) temsil etmektedir. Söz konusu modelde, sadece düz plaka şeklinde olan materyallerin geometrisi göz önüne alındığı zaman ekstraksiyon ile ilgili başlangıç ve sınır koşulları şu şekilde gerçekleşir;

$$\begin{aligned} t = 0 > M &= 0 \\ t = t_0 > M &= M_0 \\ t = t > M &= M_t \\ t \rightarrow \infty > M &= M_\infty \end{aligned} \quad (5)$$

Yukarıda verilen değerler yeterince uzun sürelerde gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemiyle 4. eşitliğin çözümlenmiş hali 6. eşitlik elde edilir;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A \exp[-Bt] \quad (6)$$

Buradaki A ve B katsayıları geometrisi düz plaka şeklinde olan materyaller için şu şekilde tanımlanmıştır;

$$A = \frac{8}{\pi} \quad (7)$$

$$B = \frac{D_e \pi^2}{4L^2} \quad (8)$$

Karakteristik uzunluk olarak değerlendirilen L değeri materyalin parçacık boyutuna göre değişiklik göstermektedir. 8. eşitlikteki etkin difüzyon katsayısı (D_e), farklı sıcaklıklar yapılmış ekstraksiyonlar için tespit edilebilir ve Arrhenius tipi şu eşitlikle çözümlenmektedir;

$$D_e = D_0 \exp\left[\frac{\Delta E a_d}{RT}\right] \quad (9)$$

Bu eşitlikte; D_0 denklem sabiti, $\Delta E a_d$ aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R gaz sabiti (kJ/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır (K) (Crank, 1975; Spiro & Page, 1984; Poojary & Passamonti, 2015).

3.3. Peleg modeli

Ekstraksiyonda çeşitli kinetik modeller kullanılabilir. Söz konusu kinetik modeller ya temel matematiksel modellerden türetilmiş ya da ekstraksiyon ile elde edilen verilerin işlenmesi ile oluşturulmuştur. Üstsel olmayan ve deneysel temelli olan Peleg modeli (Peleg, 1988);

$$C_t = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (10)$$

olarak ifade edilmekte ve pek çok ekstraksiyon çalışmasında uygulanmış bir modeldir (So & Macdonald, 1986; Peleg, 1988). Burada C_t (mg/g), hedef bileşenin t (s) zamanındaki konsantrasyonunu, C_0 (mg/g), hedef bileşenin $t=0$ zamanındaki konsantrasyonunu, K_1 ve K_2 ise sırasıyla hız sabiti ve kapasite sabitini göstermektedir (So & Macdonald, 1986; Bucic-Kojic ve ark., 2007).

3.4. Kararsız difüzyon modeli ve film teorisi

Çözücü ekstraksiyonunun yıkama ve difüzyon aşamalarını ayrı ayrı açıklayan ve bu aşamalara göre düzenlenmiş olan modellerin temeli Fick'in difüzyon yasalarına dayanmaktadır (Veljkovic & Milenovic, 2002).

Film teorisi

$$\frac{c}{c_\infty} = 1 - (1 - b) e^{-kt} \quad (11)$$

Kararsız difüzyon modeli

$$\frac{c}{c_0} = (1 - b') e^{-k't} \quad (12)$$

Burada, b ve b' ekstraksiyon işleminde yıkama aşamasının kat sayılarını açıklarken, k ve k' difüzyon aşamasının katsayılarını temsil etmektedir (Wongkittipong ve ark., 2004).

3.5. Oran yasası modeli

Bu model, hedef bileşenlerin ekstraksiyonu için uyarlanan ikinci derece bir kinetik modeldir (Qu ve ark., 2010; Pan ve ark., 2012). Daha çok konvansiyonel veya konvansiyonel olmayan ekstraksiyon işlemleri için uyarlanan bu modelde çözücüye geçen hedef bileşen miktarı oransal olarak tanımlanır ve 13. eşitlikte olduğu gibi ifade edilir.

$$\frac{c}{t} = \frac{1}{\left(\frac{1}{h}\right) + \left(\frac{t}{c_{\infty}}\right)} \quad (13)$$

$$h = k_1 c_{\infty}^2 \quad (14)$$

Burada; c konsantrasyonu, t zamanı, c_{∞} maksimum verimi temsil etmektedir. 13. eşitlikte, c/t başlangıçtaki ekstraksiyon miktarını, 14. eşitlikte belirtilen k_1 , ikinci dereceden ekstraksiyon sabitini gösterir (Rakotondramasy-Rabesiaka ve ark., 2009; 2010).

3.6. Parabolik difüzyon modeli

Bu model, polinomal şekilde ilerleyen ekstraksiyon prosesleri için kullanışlı bir modeldir. Genel denklem;

$$y = \sum_{i=0}^n A_i t^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

şeklinde olup, verim miktarına göre uyarlanmıştır. Kim ve ark. (2002), bu denklemi üç aşamalı bir polinomal denklem haline getirmiş ve uygulamıştır.

$$y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}} + A_2 t \quad (16)$$

16. eşitlikte verilen denklem, ekstraksiyon süresince gerçekleşen 3 aşamayı da temsil etmektedir. Bu modelde yıkama aşaması, difüzyon aşaması ve kimyasal reaksiyon aşaması göz önüne alınmaktadır.

$$y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Genel olarak, hedef bileşenler için geçerli olan 2 aşamalı ekstraksiyonu (yıkama ve difüzyon) temsil eden denklem ise 17. eşitlikte verilmiştir. Burada; A_0 yıkama aşaması katsayısını, A_1 difüzyon aşaması katsayısını ve y zamana bağlı verimi temsil eder (Kim ve ark., 2002; Kiew & Don. 2013).

4. Katı-Sıvı Ekstraksiyonunun Termodinamiği

Enerjinin aktarımı ve dönüşümü termodinamiğin asıl ilgi alanı olarak bilinmektedir. Termodinamik, çeşitli sistemlerin madde ve/veya enerji alışverişiyle ilgilense de söz konusu olayların hızıyla ilgilenmez. Termodinamik yasaları, çok genel bir geçerliliğe sahip olmalarının yanında karşılıklı etkileşimin ayrıntılarına veya incelenen sistem ve proseslerin özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermemektedir. Bu sayede sistemin veya prosesin sadece madde veya enerji giriş-çıkışının bilinmesi ile bu sisteme uygulanabilir olup olmadığı anlaşılabilir. Katı-sıvı ekstraksiyonunda madde ve ısı alış-verişi yoluyla termodinamik yasalar uygulanabileceği gibi ekstraksiyon işleminde ısı ve enerjiye bağlı olarak gerçekleşen olayların açıklığa kavuşturulmasını sağlayabilecek diğer bir husustur. Termodinamik parametreler; ekstraksiyon işleminin enerji gereksinimi ve bu sırada gerçekleşen biyokimyasal olayları, proses ilerleyişini ve düzenliliği belirtmektedir.

Katı sıvı ekstraksiyon işleminin biyokimyasal ve fiziksel değişimlerinin tanımlanması ve açıklığa kavuşturulması için hem aktivasyon termodinamiği hem de ekstraksiyon termodinamiği parametreleri ayrı ayrı hesaplanabilmektedir. Bu sayede aktivasyon parametreleri, aktif bileşenin katı materyalden sıvı faza geçişi esnasındaki gerekli enerji, düzen durumu ve prosesin ilerleyişi belirlenirken,

ekstraksiyon termodinamiğinde ise ekstraksiyon işleminin genel anlamda uygulanabilir, kendiliğinden, endotermik ya da ekzotermik olup olmadığı anlaşılabilir.

4.1. Aktivasyon termodinamiği

Katı-sıvı ekstraksiyonunda, hammaddedeki hedef bileşenlerin çözücüye transferi için gerekli aktivasyon enerjisi ve bu esnada gerçekleşen fiziksel ve biyokimyasal olguların tanımlanması için aktivasyon parametreleri belirlenmektedir. Aktivasyon termodinamiği kısaca ekstraksiyondaki difüzyon olayının başlangıç noktasını tanımlamaktadır. Bu amaçla; hedef bileşenin çözücüye geçiş anındaki aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisindeki değişim (ΔH^*), aktivasyon entropisindeki değişim (ΔS^*) ve aktivasyon serbest enerjisindeki değişim (ΔG^*) hesaplanabilmektedir. Aktivasyon enerjisi, aşağıda verilen Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmaktadır.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (18)$$

Arrhenius eşitliğinde; k , hız sabitini, A , Arrhenius sabitini (1/s), E_a , aktivasyon enerjisini (J/mol), R , gaz sabitini (J/mol K) ve T , ise mutlak sıcaklığı (K) belirtmektedir (Price & Spitzer, 1994). Arrhenius eşitliğinden türetilen ve aşağıda verilen formüller kullanılarak katı-sıvı ekstraksiyonu için aktivasyon termodinamik parametreleri hesaplanabilmektedir.

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (19)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (20)$$

Aktivasyon termodinamik parametreleri katı-sıvı ekstraksiyonunun ilk gerçekleşme zamanını anlamlı hale getirmektedir. Öyleki aktivasyon enerjisi, hammaddeden çözücüye geçiş için enerji miktarını ve eşik enerji değerini belirtirken ekstraksiyon sıcaklığına bağlı difüzyon hızı hakkında bilgi vermektedir. Entalpi, çevreden alınan veya çevreye verilen ısı miktarı olarak tanımlanmaktadır. Aktivasyon entalpisi (ΔH^*), ekstraksiyonda difüzyon işleminin gerçekleşebilmesi için enerji (ısı) gereksiniminin olup (endotermik) olmadığını (ekzotermik) ifade etmektedir. Herhangi bir sistem veya prosesin düzensizliği ya değişmez ya da artar. Genel anlamda ayrı duran maddelerin iç enerjileri bir arada olandan daha düşüktür ve bu maddeler daha düzensizdir. Buna verilebilecek önemli bir örnek difüzyon olayıdır. Hammaddenin içindeki hedef bileşen bir arada ve daha sık yapıdadır, dolayısıyla iç enerjisi yüksektir. Çözücüye geçtiği anda çözücü içinde daha geniş bir alana dağılır ve taneler birbirinden uzaklaşarak daha düşük iç enerjiye sahip olur. Bu durum entropi artışıyla uyumludur. Ekstraksiyon işleminde aktivasyon entropisi (ΔS^*), hedef bileşenin hammaddeden çözücüye geçiş anındaki düzensizliğini göstermektedir. Termodinamik parametrelerin hiçbiri kendi başına bir olayın veya bir tepkimenin yönünü ve ilerleme durumunu açıklamak için yeterli değildir. Ancak entalpi ve entropinin bir fonksiyonu olan serbest enerji, tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını ve yönünü tahmin için kullanılmaktadır. Hammaddeden çözücüye hedef bileşen geçişinin kendiliğinden ilerleyen (egzergonik) veya kendiliğinden ilerlemeyen (endergonik) bir işlem olduğunu ve çözücüye madde geçişinin olabilmesi için enerji ihtiyacı olup olmadığını gösteren parametre aktivasyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*) olarak bilinmektedir. Negatif bir aktivasyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*) değeri olayın kendiliğinden başlayacağını (egzergonik) gösterirken, pozitif bir aktivasyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*) değeri olayın kendiliğinden başlayamayacağını, başlayabilmesi için enerji gerektiğini ifade etmektedir.

4.2. Ekstraksiyon termodinamiği

Ekstraksiyon termodinamiği, aktivasyon termodinamiğine nazaran ekstraksiyon olayının tamamını açıklamaktadır. Katı-sıvı ekstraksiyonuna ait genel termodinamik değişimleri belirlemek ve prosesi anlamak için ekstraksiyonun termodinamik parametreleri aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$k_e = c_t/c_k \quad (21)$$

$$\Delta G^0 = -R.T.lnk_e \quad (22)$$

$$lnk_e = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (23)$$

Burada c_t (mg), T (K) sıcaklığında çözücüdeki madde konsantrasyonunu ve c_k (mg), hammaddede kalan madde miktarını göstermektedir. R , ideal gaz sabitini (8.314 J/mol); ΔH^0 , entalpi değişimini; ΔS^0 , entropi değişimini ve ΔG^0 ise Gibbs serbest enerji değişimini temsil etmektedir (Price & Spitzer, 1994).

Ekstraksiyon işlemine ait entalpi değişimi (ΔH^0) ile, söz konusu işlemin endotermik veya egzotermik olduğu, yani enerji gereksinimi olup olmadığı belirlenmektedir. Sürecin düzensizliği ile ilgili bilgi veren entropi değişimi (ΔS^0), difüzyon olayından sonra çözücüye geçen bileşenin eğilimini belirtmektedir. Ayrıca ekstraksiyon işleminde, çözücüye geçen bileşenin geri dönüşsüz ve sürekli bir şekilde geçişe devam ettiğini göstermektedir. İş yapamayan enerji olarak tabir edilen Gibbs serbest enerji değeri, ekstraksiyon prosesinin kendiliğinden ilerlemeye yatkın olup olmadığını (itici bir enerji gereksinimi ihtiyacı olup olmadığını) veya ekstraksiyon prosesinin elverişli olup olmadığını göstermektedir. Bununla beraber, aynı ekstraksiyon işlemi farklı sıcaklıklarda egzergonik veya endergonik özellik göstermesi mümkün olmaktadır. Bu durum belli bir sıcaklıkta elverişli ve öngörülebilir bir işlemin başka sıcaklıkta elverişsiz ve uygulanamaz olabileceğini veya tam tersi durumun olabileceğini göstermektedir.

Katı-sıvı ekstraksiyonu ve kinetik modellemeler ile ilgili yapılan çalışmalar daha çok bitkisel bazlı materyallerde uygulandığı gibi bu alanda yapılan ekstraksiyonun termodinamik yaklaşımı da yine bitkisel bazlı materyallerde ön plana çıkmaktadır. Gıda alanında literatürde mevcut katı-sıvı ekstraksiyonu termodinamik çalışmalarına dair örnekler Çizelge 2' de verilmektedir.

Söz konusu çalışmaların büyük bir kısmı, bitkisel işleme atıkları ve/veya bitkisel materyallerden yağ ekstraksiyonunun termodinamik yaklaşımını içermektedir. Bunun yanında diğer çalışmalarda fenolik bileşikler, karotenoidler ve flavonoidler farklı parametrelerde ekstra edilmiş ve yapılan ekstraksiyon prosesi termodinamik yönden incelenmiştir. Ancak bu çalışmalarda aktivasyon termodinamik parametrelerin yanı sıra daha çok ekstraksiyon termodinamiği parametreleri tespit edilmiş ve açıklığa kavuşturulmuştur.

Çizelge 2. Çözücü ekstraksiyonu ile yapılmış termodinamik çalışmalar

Ekstraksiyon İşlemi	Termodinamik model	Araştırılan ekstraksiyon koşulları	Termodinamik parametreler	Kaynak
Darıdan polisakkarit ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı Çözücü oranı Karıştırma hızı	$E_a, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Zhu (2022)
Mantardan polisakkarit ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı Farklı ekstraksiyon yöntemleri	$E_a, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Hou ve ark. (2024)
Elma posasından polifenolik ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Çözücü karışımları Ekstraksiyon sıcaklığı	E_a	Hobbi ve ark. (2021)
Mango çekirdeğinden yağ ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Parçacık boyutu Ekstraksiyon sıcaklığı	$E_a, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Agu ve ark. (2020)
Maydanozdan apigenin-glikozit ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Çözücü karışımları Çözücü/örnek oranı Ekstraksiyon sıcaklığı	$E_a, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Janković ve ark. (2021)

Çizelge 2. Çözücü ekstraksiyonu ile yapılmış termodinamik çalışmalar (devam)

Ekstraksiyon İşlemi	Termodinamik model	Araştırılan ekstraksiyon koşulları	Termodinamik parametreler	Kaynak
Soya fasulyesinin atıklarından İzoflavon ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Hua ve ark. (2009)
Zeytin kekinden yağ ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Meziane & Kadi (2008)
Meyve kabuğundan karotenoid ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Chutia & Mahanta (2021)
Pamuk tohumundan gossipol ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Singh ve ark. (2020)
Kahve çekirdeği ve endüstriyel pres kekinden yağ ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Çözücü türleri Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Oliveira ve ark. (2019)
Hindistan cevizi atıklarından yağ ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Çözücü türleri Parçacık boyutu Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Sulaiman ve ark. (2013)
Mısır tohumundan yağ ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Çözücü/örnek oranı Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Stamenkovic ve ark. (2020)
Palm yapraklarından α -Tokoferol ekstraksiyonu	Aktivasyon ve ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$\Delta H^*, \Delta S^*, \Delta G^*$ $Ea, \Delta G^0$	Ofori-Boateng & Lee (2014)
Yulaf lipidleri ve fosfolipitler ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Li ve ark. (2021)
Havuçtan β -karoten ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Da Silva ve ark. (2020)
Microalglerden yağ ekstraksiyonu	Aktivasyon ve ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$\Delta H^*, \Delta S^*, \Delta G^*$ $Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Ahmad ve ark. (2014)
Pamuk tohumu küspesinden gossipol ekstraksiyonu	Ekstraksiyon termodinamiği	Ekstraksiyon sıcaklığı	$Ea, \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$	Saxena ve ark. (2012)

5. Sonuç

Çözücü ekstraksiyonu, katı materyallerden uygun bir çözücü ve/veya çözücü karışımları kullanılarak hedef bileşenlerin elde edilmesi ilkesine dayanmaktadır. Ekstraksiyon sürecinin uygulanabilirliği açısından hedef bileşenin kalitesi ve verimi ön planda tutulmaktadır. Kullanılan hammaddenin çeşidi ve hedef bileşene bağlı olarak kalite ve verimin en yüksek seviyelerde gerçekleşmesi için farklı ekstraksiyon parametreleri üzerinde durulmaktadır. Bu parametrelerin başında ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi gelmektedir; çözücü çeşidi, çözücü karışım oranları, karıştırma hızı, parçacık büyüklüğü ve çözücünün iyon konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Temel olarak çözücü ekstraksiyonu yıkama ve difüzyon aşamalarından oluşmaktadır. Yıkama aşamasında hammaddenin çözücü ile ilk temas eden kısımlarında bulunan hedef bileşenin alındığı, yıkama aşamasında ise çözücünün geç ulaştığı kısımlarda bulunan hedef bileşenin alındığı aşama olarak değerlendirilmektedir.

Farklı uygulamalar ile farklı endüstrilerde kullanılan katı-sıvı ekstraksiyonunun gerçekleşme mekanizması, hangi kinetik yolla ilerlediği, prosesi en çok etkileyen parametrelerin derlendiği bu çalışmada ayrıca çözücü ekstraksiyonunun da gıda alanındaki uygulamalarına değinilmiştir. Özellikle gıda atıklarının değerlendirilmesinde ve/veya biyoaktif bileşenlerin elde edilmesinde tercih edilen bu tekniğin işlem süresince ilerleyişini matematiksel olarak açıklayan modeller incelenmiştir. Söz konusu modellerin temeli Fick'in difüzyon yasalarına dayanmakla beraber bazı modeller modifiye edilmiştir. Fick yasaları ise temel de zamana bağlı gerçekleşen difüzyon hızı üzerine oluşturulmuştur. Bu matematiksel modeller çözücü ekstraksiyonuna yüksek oranda uyumluluk göstererek ekstraksiyonun zamana bağlı açıklanabilir olmasını sağlamıştır. Böylece hem zaman hem de enerji kayıpları minimize edilebilecektir. Bunun yanında ekstraksiyonun ısı ve enerji ile ilgili davranışlarının termodinamik kavramlar ile nasıl değerlendirileceği açıklanmıştır. Çözücü ekstraksiyonunda hedef bileşenin enerji bariyerini aşması, çözücüye geçiş zamanı ve bu esnada gerçekleşen hal değişimleri ile ilgili enerji ve ısı değişimleri aktivasyon ve ekstraksiyon termodinamiği ile açıklığa kavuşturulabilmektedir. Aynı zamanda herhangi bir termodinamik parametrenin ekstraksiyon koşullarından nasıl etkilendiği belirlenebilmesi çözücü ekstraksiyonunu anlamlı hale getirmektedir.

Herhangi bir gıda bileşeninin en yüksek verim ve kalitede elde edilebilmesi için dikkat edilecek ekstraksiyon parametreleri belirlenebilir. Proses parametre ve koşullarının ürün kalitesi ve verimine etkisi önemlidir. Bu parametrelerden hangisinin ne düzeyde olacağı kinetik modeller ile tespit edilebilmektedir. Buna bağlı olarak zaman tasarrufu, çözücü gibi kimyasalların daha az kullanımı ve prosesin daha verimli ve ekonomik olarak gerçekleşmesi mümkün olacaktır. Ekstraksiyon işleminin ısı ve enerji ihtiyacı termodinamik olarak açıklandığında prosesin enerji ihtiyacı ve uygulanabilir olup olmadığı değerlendirilebilir.

Kaynakça

- Ahmad, A. L., Yasin, N. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2014). Kinetic studies and thermodynamics of oil extraction and transesterification of *Chlorella* sp. for biodiesel production. *Environmental Technology*, 35(7), 891-897. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.855263>
- Agu, C. M., Menkiti, M. C., Ohale, P. E., & Ugonabo, V. I. (2020). Extraction modeling, kinetics, and thermodynamics of solvent extraction of *Irvingia gabonensis* kernel oil for possible industrial application. *Engineering Reports*, 3(4), 12306. <https://doi.org/10.1002/eng2.12306>
- Amanullah, M. F., Rasamani, P., & Sukumar, M. (2024). Process kinetics optimization for extraction of essential oil from the peel of *Citrus sinensis* for the development of food packaging film. *Journal of Food Process Engineering*, 47(4), e14613. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14613>
- Aranha, A. C. R., de Matos Jorge, L. M., Nardino, D. A., Sipoli, C. C., Suzuki, R. M., Tonin, L. T. D., & Defendi, R. O. (2021). Modelling of bioactive components extraction from corn seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 175, 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.021>
- Barrientos-Lezcano, J. C., Gallo-Machado, J., Marin-Palacio, L. D., & Builes, S. (2023). Extraction kinetics and physicochemical characteristics of Colombian propolis. *Journal of Food Process Engineering*, 46(11), e14272. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14272>
- Bucic-Kojic, A., Planinic, M., Tomas, S., Bilic, M., & Velic, D. (2007). Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 236-242. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>
- Büyüktuncel, E. (2012). Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri I. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, (2), 209-242.
- Cacace, J. E., & Mazza, G. (2003). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, 59(4), 379-389. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00497-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00497-1)
- Cansu, Ü., & Boran, G. (2015). Optimization of a multi-step procedure for isolation of chicken bone collagen. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 35(4), 431. <https://doi.org/10.5851/kosfa.2015.35.4.431>

- Cansu, Ü., & Boran, G. (2022). Kinetic evaluation of gelatin extraction from chicken skin and the effect of some extraction parameters. *Journal of Food Process Engineering*, 45(4), e13995. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13995>
- Carcel, J.A., Garcia-Perez, J.V, Mulet, A., Rodriguez, L. & Riera, E. (2010). Ultrasonically assisted antioxidant extraction from grape stalks and olive leaves. *Physics Procedia*, 3(1), 147 -152. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.021>
- Chan, C. H., Yusoff, R., & Ngoh, G. C. (2014). Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(6), 1169-1186. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.001>
- Cheung, Y. C., Siu, K. C., & Wu, J. Y. (2012). Kinetic models for ultrasound-assisted extraction of water-soluble components and polysaccharides from medicinal fungi. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2659–2665. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0929-z>
- Chutia, H., & Mahanta, C. L. (2021). Green ultrasound and microwave extraction of carotenoids from passion fruit peel using vegetable oils as a solvent: Optimization, comparison, kinetics, and thermodynamic studies. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 67, 102547. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102547>
- Cisse, M., Bohuon, P., Sambe, F., Kane, C., Sakho, M., & Dornier, M. (2012). Aqueous extraction of anthocyanins from Hibiscussabdariffa: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*, 109(1), 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.012>
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2nd ed.). Oxford, UK: Oxford University Press.
- Da Porto, C., & Natolino, A. (2018). Extraction kinetic modeling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods. *Food Chemistry*, 258, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.059>
- Da Silva, H. R. P., Iwassa, I. J., Marques, J., Postau, N., Stevanato, N., & Da Silva, C. (2020). Enrichment of sunflower oil with β -carotene from carrots: Maximization and thermodynamic parameters of the β -carotene extraction and oil characterization. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(4), 14399. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14399>
- Dulo, B., De Somer, T., Moyo, M., Nakyese, E., Githaiga, J., Raes, K., & De Meester, S. (2023). Kinetic modeling of phenolic compounds extraction from nutshells: influence of particle size, temperature and solvent ratio. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(19), 23565–23579. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04993-1>
- Fernández, M. B., Perez, E. E., Crapiste, G. H., & Nolasco, S. M. (2012). Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models. *Journal of Food Engineering*, 111(4), 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.036>
- Franco, D., Pinelo, M., Sineiro, J., & Nunez, M. (2007). Processing of Rosa rubiginosa: Extraction of oil and antioxidant substances. *Bioresource Technology*, 98(18), 3506–3512. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.012>
- Galgano, F., Tolve, R., Scarpa, T., Caruso, M. C., Lucini, L., Senizza, B., & Condelli, N. (2021). Extraction kinetics of total polyphenols, flavonoids, and condensed tannins of lentil seed coat: Comparison of solvent and extraction methods. *Foods*, 10(8), 1810. <https://doi.org/10.3390/foods10081810>
- Golshany, H., Yu, Q., & Fan, L. (2024). Comparative extraction and antioxidant potential of bioactive compounds from Fucus vesiculosus: Kinetic modeling and UPLC-Q-TOF-MS phenolic profiling. *Food Bioscience*, 57, 103575. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.103575>
- Herodež, Š. S., Hadolin, M., Škerget, M., & Knez, Ž. (2002). Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, 80(2), 275–282. [https://doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00382-5](https://doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00382-5)
- Hobbi, P., Okoro, O. V., Delparte, C., Alimoradi, H., Podstawczyk, D., Nie, L., Bernaerts, K. V., & Shavandi, A. (2021). Kinetic modelling of the solid–liquid extraction process of polyphenolic compounds from apple pomace: influence of solvent composition and temperature. *Bioresources and Bioprocessing*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00465-4>
- Hou, F., Song, S., Yang, S., Wang, Y., Jia, F., & Wang, W. (2024). Study on the Optimization, Extraction Kinetics and Thermodynamics of the Ultrasound-Assisted Enzymatic Extraction of Tremella fuciformis Polysaccharides. *Foods*, 13(9), 1408. <https://doi.org/10.3390/foods13091408>

- Hua, L., Guoqin, H., & Dan, L. (2009). Study of thermodynamic mechanism for using organic solvent to extract isoflavone from soybean residuals. *Journal of the Korean Chemical Society*, 53(4), 427-431. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2009.53.4.427>
- Janković, S., Mitić, M., Arsić, B., & Stankov-Jovanović, V. (2020). The kinetic and thermodynamic studies of solid-liquid extraction of apigenin-glycosides from parsley (*Petroselinum crispum*). *Separation Science and Technology*, 56(13), 2253–2265. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1821219>
- Kiew, P. L., & Don, M. M. (2013). Screening and empirical kinetic models of collagen extraction from selected Malaysian freshwater fish. *Journal of Food Engineering*, 36(4), 428–438. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2012.00683.x>
- Kim, J. Y., Kim, C. L., & Chung, C. H. (2002). Modelling of nucliderelease from low-level radioactive parafin waste: A comparison of simulated and real waste. *Journal of Hazardous Materials*, 94(2), 161–178. [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00062-6](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00062-6)
- Li, Y., Obadi, M., Qi, Y., Shi, J., Liu, S., Sun, J., Chen, Z., & Xu, B. (2021). Extraction of oat lipids and phospholipids using subcritical propane and dimethyl ether: experimental data and modeling. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 123(1), 2000092. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000092>
- Liu, D., Wei, G., Li, T., Hu, J., Lu, N., Regenstein, J. M., & Zhou, P. (2015). Effects of alkaline pretreatments and acid extraction conditions on the acid-soluble collagen from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) skin. *Food Chemistry*, 172, 836-843. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.147>
- Mantell, C., Rodriguez, M., & Martinez de la Ossa E. (2002). Semi-batch extraction of anthocyanins from red grape pomace in packed beds: Experimental results and process modeling, *Chemical Engineering Science*, 57(18), 3831–3838. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(02\)00320-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00320-2)
- Meziane, S., & Kadi, H. (2008). Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 85(4), 391–396. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1205-2>
- Nan, G., Gao, Y., Guo, L., Meng, X., & Yang, G. (2018). Solid-liquid extraction of daidzein and genistein from soybean: Kinetic modeling of influential factors. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 48(10), 946–953. <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1525565>
- Ofori-Boateng, C., & Lee, K. T. (2014). Ultrasonic-assisted extraction of α -tocopherol antioxidants from the fronds of *Elaeis guineensis* Jacq.: Optimization, kinetics, and thermodynamic studies. *Food Analytical Methods*, 7(2), 257–267. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9619-3>
- Oliveira, E. R., Carvalho, G. R., Cirillo, M. A., & Queiroz, F. (2019). Effect of ecofriendly bio-based solvents on oil extraction from green coffee bean and its industrial press cake. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 1739-1753. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20190102>
- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G. G., & McHugh, T. H. (2012). Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.015>
- Paunović, D. Đ., Mitić, S. S., Kostić, D. A., Mitić, M. N., Stojanović, B. T., & Pavlović, J. L. (2014). Kinetics and thermodynamics of the solid-liquid extraction process of total polyphenols from barley. *Savremene Tehnologije*, 3(2), 58-63. <https://doi.org/10.5937/savteh1402058p>
- Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216–1217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
- Perez, E. E., Carelli, A. A., & Crapiste, G. H. (2011). Temperature dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. *Journal of Food Engineering*, 105(1), 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.025>
- Poojary, M. M., & Passamonti, P. (2015). Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. *Food Chemistry*, 173, 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.127>
- Price, W. E., & Spitzer, J. C. (1994). The kinetics of extraction of individual flavanols and caffeine from a Japanese green tea (Sen Cha Uji Tsuyu) as a function of temperature. *Food Chemistry*, 50(1), 19-23. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90086-8)
- Qu, W., Pan, Z., & Ma, H. (2010). Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. *Journal of Food Engineering*, 99(1), 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.020>

- Rakotondramasy-Rabesiaka, L., Havet, J. L., Porte, C., & Fauduet, H. (2009). Solid–liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L. Kinetic modeling of influential parameters. *Industrial Crops and Products*, 29(2–3), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.10.001>
- Rakotondramasy-Rabesiaka, L., Havet, J. L., Porte, C., & Fauduet, H. (2010). Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. *Separation and Purification Technology*, 76(2), 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.030>
- Saxena, D., Sharma, S., & Sambhi, S. (2012). Kinetics and thermodynamics of gossypol extraction from defatted cottonseed meal by ethanol. *Polish Journal of Chemical Technology*, 14(2), 29-34. <https://doi.org/10.2478/v10026-012-0067-4>
- Seikova, I., Simeonov, E., & Ivanova, E. (2004). Protein leaching from tomato seed-experimental kinetics and prediction of effective diffusivity, *Journal of Food Engineering*, 61(2), 165–171. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(03\)00083-9](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(03)00083-9)
- Singh, S., Sharma, S. K., & Kansal, S. K. (2020). Extraction of natural pigment gossypol from defatted cottonseed using 2-propanol-water green solvent, its kinetics and thermodynamic study. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7539–7550. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04665-6>
- So, G. C., & Macdonald, D. G. (1986). Kinetics of oil extraction from Canola (Rapeseed). *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(1), 80-86.
- Spiro, M., & Page, C. M. (1984). The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: Hydrodynamic aspects. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 925–930. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740350818>
- Stamenkovic, O. S., Kostic, M. D., Tasic, M. B., Djalovic, I. G., Mitrovic, P. M., Biberdzic, M. O., & Veljkovic, V. B. (2020). Kinetic, thermodynamic and optimization study of the corn germ oil extraction process. *Food and Bioproducts Processing*, 120, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.013>
- Stanisavljević, I. T., Stojičević, S. S., Veličković, D. T., Lazić, M. L., & Veljković, V. B. (2008). Screening the antioxidant and antimicrobial properties of the extracts from plantain (*Plantago major* L.) leaves. *Separation Science and Technology*, 43(14), 3652-3662. <https://doi.org/10.1080/01496390802219091>
- Sulaiman, S., Abdul Aziz, A. R., & Aroua, M. K. (2013). Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. *Journal of Food Engineering*, 114(2), 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.025>
- Tijssens, L. M. M., Hertog, M. L. A. T. M., & Nicolai, B. M. (2001). *Food process modeling*. Abington, UK: Woodhead Publishing.
- Van Boekel Maj, S. (2000). Kinetic modeling in food science: a case study on chlorophyll degradation in olives. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(1), 3-9. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000101\)80:1%3C3::AID-JSFA532%3E3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000101)80:1%3C3::AID-JSFA532%3E3.0.CO;2-3)
- Veljkovic, V. & Milenovic, D. (2002). Extraction of resinoids from St. John's worth (*Hypericum perforatum* L.) II. Modeling of extraction kinetics. *Chemical Industry*, 56(2), 60–67. <https://doi.org/10.2298/hemind0202060v>
- Winitorn, A., Douglas, P.L., Douglas, S., Pongampai, S. & Teppetoon, W. (2008). Modeling the extraction of valuable substances from natural plants using solid–liquid extraction. *Chemical Engineering Communications*, 195(11), 1457-1464. <https://doi.org/10.1080/00986440801967288>
- Wongkittipong, R., Prat, L., Damronglerd, S., & Gourdon, C. (2004). Solid–liquid extraction of rographolide from plants-experimental study, kinetic reaction and model. *Separation and Purification Technology*, 40(2), 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.02.002>
- Xiao, X., Song, W., Wang, J., & Li, G. (2012). Microwave-assisted extraction performed in low temperature and in vacuum for the extraction of labile compounds in food samples. *Analytica Chimica Acta*, 712, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.034>
- Zhu, A. (2022). Kinetics and thermodynamics of water extraction of foxtail millet polysaccharides. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(2), 510-520. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.131368.4244>