T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK ETANOL ORTAMINDA PORTAKAL KABUĞU ESANSININ KATALİTİK DETERPENİZASYONUYLA KATMA DEĞERİ YÜKSEK BİLEŞİKLERİN ÜRETİMİ

EMRE YILMAZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MESUT AKGÜN

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK ETANOL ORTAMINDA PORTAKAL KABUĞU ESANSININ KATALİTİK DETERPENİZASYONUYLA KATMA DEĞERİ YÜKSEK BİLEŞİKLERİN ÜRETİMİ

Emre YILMAZOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 28.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

İstanbul Üniversitesi _____

Doç. Dr. Dilek KILIÇ APAR

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nun 215M075 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans öğrenimimden itibaren bana sadece bilimsel çalışma yapmayı değil karşılaşılan sorunlara makul mühendislik çözümleri sunmayı da öğreten, yüksek lisans öğrenimimde süperkritik akışkan teknolojileri konusunda engin bilgi birikimini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve ilgi çekici bir konuda tezimi hazırlamamı sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Mesut AKGÜN'e,

Deneylerim sürerken bana kolaylık tanıyarak çalışmalarıma devam etmem için destek olan, henüz çok uzun bir zaman olmasa da onlarla çalışmaktan zevk aldığım ve ilerleyen yıllarda bu zevkin artacağına inandığım başta İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Mehmet BİLGİN ve Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. İsmail İNCİ hocalarım olmak üzere tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı öğretim üye ve elemanlarına,

Laboratuvar çalışmalarımız esnasında dostluklarıyla sıcak bir ortam sağlayan, birlikte iyi bir ekip olduğumuza inandığım arkadaşlarım Araş. Gör. Gamze DALGIÇ ve Özge SELÇUK'a,

Portakal kabuğu yağı tedariğinde ve özellikle GC-MS analizlerinde çok yardımcı olan Sayın Tarkan ERBAŞ şahsında tüm Peral Kimya Sanayii çalışanlarına,

Yardımları dolayısıyla Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Hanifi SARAÇ, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ, sayın Doç. Dr. Serkan EMİK, sayın Doç. Dr. Koray GÖK ve sayın Araş. Gör. Berrin SAYGI'ya,

Bu tez çalışmasını 215M075 numaralı proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a,

Ve her şey bir yana, beni kitaplarla tanıştırdıkları günden beri insan kalarak yaşayabilmem konusunda ellerinden geleni yapan, onlarsız olamayacağım biricik aileme en samimi duygularımla teşekkür ederim.

Kasım, 2016

Emre YILMAZOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.2 Literatür Özeti 1
1.3 Tezin Amacı 3
1.4 Hipotez 4

BÖLÜM 2

PORTAKAL VE ÜRÜNLERİ 5

2.1 Turunçgiller Hakkında Genel Bilgi 5
2.2 Portakal 8
2.2.1 Fiziksel Özellikleri 9
2.2.2 Kimyasal Özellikleri 10
2.2.3 Üretim, Tüketim ve Ticareti 12
2.2.4 Portakalın İşlenmesi 22
2.3 Portakaldan Elde Edilen Ürünler 25
2.3.1 Pektin 25
2.3.2 Pektin ezmesi ve diyet lifi 27
2.3.3 Posa suyu 28
2.3.4 Meyve suyu kesecikleri 28
2.3.5 İçecek katkı maddeleri 28
2.3.6 Yağ ve limonen 30

2.3.7 Turunçgil melası ve alkollü içki bazı 30
2.3.8 Vitaminler, mineraller ve biyoaktif maddeler 30
2.3.9 Kabuk 33

BÖLÜM 3

UÇUCU YAĞLAR 38

3.1 Genel Bilgi 38
3.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 40
3.3 Uçucu Yağ Kalitesi 42
3.4 Kullanım Alanları 44
3.5 Ticari Değeri 48
3.6 Sınıflandırılması 49
3.6.1 Monoterpenler 51
3.6.2 Seskiterpenler 52
3.6.3 Diterpenler 53
3.6.4 Alkoller 54
3.6.5 Aldehitler 54
3.6.6 Asitler 55
3.6.7 Esterler 55
3.6.8 Ketonlar 55
3.6.9 Laktonlar 56
3.7 Uçucu Yağ Üretim Yöntemleri 57
3.7.1 Soğuk pres 58
3.7.2 Destilasyon 59
3.7.2.1 Su destilasyonu 59
3.7.2.2 Su ve buhar destilasyonu 60
3.7.2.3 Buhar destilasyonu 60
3.7.3 Ekstraksiyon 61
3.7.3.1 Enfluaj 61
3.7.3.2 Maserasyon 61
3.7.3.3 Çözücü (Sokslet) ekstraksiyonu 61
3.7.3.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon 63
3.7.3.5 Eşzamanlı destilasyon-ekstraksiyon 63
3.7.3.6 Turbo destilasyon-ekstraksiyon 64
3.7.3.7 Sıkıştırılmış/Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu 64
3.7.3.8 Katı faz mikroekstraksiyonu 64
3.7.3.9 Süperkritik ekstraksiyon 65
3.8 Portakal Kabuğu Yağı 66
3.9 Limonenin Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmalar 72

BÖLÜM 4

SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİLERİ 76

4.1 Süperkritik Faz 76
4.2 Süperkritik Akışkanların Avantajları 81
4.3 Süperkritik Akışkan Uygulamaları 86

4.3.1 Ekstraksiyon 89
4.3.2 Fraksiyonlama 91
4.3.3 Gazlaştırma 92
4.3.4 Polimerizasyon 93
4.3.5 Partikül boyutu tasarımı 94
4.3.6 Reaksiyon 96
4.3.7 Kromatografi 97
4.4 Süperkritik Akışkan Teknolojilerinde Kullanım Zorlukları 98

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA 99

5.1 Kullanılan Araç ve Gereçler 99
5.1.1 Sarf malzemeleri 99
5.1.2 Katalizörler 101
5.2 Deney Düzeneği 104
5.3 Deneyin Yapılışı 106
5.4 Reaktörde Kalma Zamanı 107

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 109

KAYNAKLAR 123

EK-A

PORTAKAL KABUĞU UÇUCU YAĞININ GC-MS SONUCU 139

ÖZGEÇMİŞ 141

SİMGE LİSTESİ

a	Peng-Robinson hâl denklemi maddesel sabiti
b	Peng-Robinson hâl denklemi maddesel sabiti
F	Hacimsel debi
P	Basınç
P_c	Kritik basınç
P_r	İndirgenmiş basınç
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
V	Reaktör hacmi
ρ	Yoğunluk
τ	Reaktörde kalma zamanı
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Disperse X-Ray Spectroscopy)
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FAOSTAT	Gıda ve Tarım Örgütü İstatistik Birimi
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FID	Alev İyonlaşma Dedektörü (Flame Ionization Detector)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GRAS	Genel olarak zararsız sayılır (Generally Recognized As Safely)
HPLC	Yüksek Performans/Basınç Sıvı Kromatografisi (High Performance/Pressure Liquid Chromatography)
IR	Kızıl ötesi (Infrared)
LD50	Popülasyon nüfusunu %50'ye düşürmek için gerekli doz
MS	Kütle Spektrometrisi (Mass Spectrometry)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SK	Süperkritik
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UV	Mor ötesi (Ultraviyole)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi (X-Ray Fluorescence Spectrometer)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Turunçgil meyvelerinin yetiştiği kuşak 6
Şekil 2. 2 2008/2009-2013/2014 sezonlarında turunçgil ve portakal üretimi 8
Şekil 2. 3 Portakal meyvesi 9
Şekil 2. 4 2000/01-2012/13 sezonları arasında ülkemizde portakal ithalatı ve ihracatı 20
Şekil 2. 5 2000/01-2012/13 sezonları arasında ülkemizde portakal üretimi ve tüketimi 20
Şekil 2. 6 Portakal meyvesinin toplanması 23
Şekil 2. 7 Ekstraktörü besleyen taşıyıcı bantlarda portakalların boyutlandırılması 24
Şekil 2. 8 Portakal işleme süreci 25
Şekil 2. 9 Pektin üretim süreci 26
Şekil 2. 10 Bir ton portakalın işlenmesi süreci 33
Şekil 2. 11 Portakal atıklarının işlenmesi süreci 34
Şekil 2. 12 Portakal kabuğunun biyorafinerisi 37
Şekil 3. 1 İzopren molekülü 50
Şekil 3. 2 Mevalonat ve MEP/DOXP yollarından terpenik bileşiklerin türemesi 51
Şekil 3. 3 Bazı monoterpenler ve monoterpenoidler 52
Şekil 3. 4 Bazı seskiterpenler, seskiterpenoidler ve seskiterpenlaktonlar 52
Şekil 3. 5 Bazı diterpen ve diterpenoidler 53
Şekil 3. 6 Bazı alkoller 54
Şekil 3. 7 Bazı aldehitler 54
Şekil 3. 8 Bazı asitler 55
Şekil 3. 9 Bazı esterler 55
Şekil 3. 10 Bazı ketonlar 56
Şekil 3. 11 Bazı laktonlar 56
Şekil 4. 1 Saf bir maddenin faz diyagramı 76
Şekil 4. 2 Süperkritik faz geçişi 79
Şekil 4. 3 Mueller ve ekibinin deney düzeneği 85
Şekil 4. 4 Süperkritik akışkan ortamında izolasyon ve sentez süreçleri 90
Şekil 4. 5 Süperkritik ekstraksiyon sistemi 90
Şekil 4. 6 Süperkritik akışkan ile fraksiyonlama prosesi 92
Şekil 4. 7 Süperkritik akışkan kromatografisi 97
Şekil 5. 1 Portakal kabuğu uçucu yağı 100

Şekil 5. 2 Etanol 100
Şekil 5. 3 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri 101
Şekil 5. 4 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü 101
Şekil 5. 5 Ni/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri 102
Şekil 5. 6 Ni/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü 102
Şekil 5. 7 Pd/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri 103
Şekil 5. 8 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü 103
Şekil 5. 9 Deney düzeneğinin şeması 104
Şekil 5. 10 Reaktör 105
Şekil 5. 11 Vakumlu döner buharlaştırıcı 105
Şekil 5. 12 GC-MS cihazı 107
Şekil 6. 1 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı 109
Şekil 6. 2 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı 110
Şekil 6. 3 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten dönüşümünün sıcaklığa bağlığı 111
Şekil 6. 4 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda α-terpinolen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı 112
Şekil 6. 5 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün basınca bağlığı 113
Şekil 6. 6 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen, 1-menten ve α-terpinolen oranlarının basınca bağlığı 113
Şekil 6. 7 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda başlıca bileşenlerin reaksiyon süresine bağlığı 114
Şekil 6. 8 Ni/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı 114
Şekil 6. 9 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı 115
Şekil 6. 10 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı 115
Şekil 6. 11 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı 116
Şekil 6. 12 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün basınca bağlılığı 117
Şekil 6. 13 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün basınca bağlılığı 117
Şekil 6. 14 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten, p-mentan ve 1-bütanol dönüşümünün basınca bağlılığı 118
Şekil 6. 15 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen, p-simen ve 1-bütanol dönüşümünün reaksiyon süresine bağlılığı 118
Şekil 6. 16 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümü reaksiyon şeması 120
Şekil 6. 17 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümü reaksiyon şeması 120

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Bazı turunçgil türlerinin kimyasal özellikleri……10
Çizelge 2. 2 100 gramda besin değeri……11
Çizelge 2. 3 Üretim ve tüketim miktarları……13
Çizelge 2. 4 Kişi başı tüketim……14
Çizelge 2. 5 2001 yılında net ithalat ve ihracat miktarları……15
Çizelge 2. 6 2010/11 sezonunda en çok portakal üreten ülkeler……16
Çizelge 2. 7 2010/11 sezonunda en çok portakal ihraç eden ülkeler……17
Çizelge 2. 8 2010/11 sezonunda en çok portakal ithal eden ülkeler……18
Çizelge 2. 9 2010/11 sezonunda en çok portakal işleyen ülkeler……19
Çizelge 2. 10 1992-2011 yılları arasında ülkemizde dikili portakal ağacı sayıları ve portakal üretimi……21
Çizelge 2. 11 Portakal kabuğunun yüzdece kimyasal bileşimi……34
Çizelge 2. 12 Portakal kabuğunun g/kg kuru madde cinsinden kimyasal bileşimi……35
Çizelge 2. 13 Portakal kabuğundan üretilen kompostun bileşimi……36
Çizelge 3. 1 Çeşitli bitkilerin uçucu yağ çıkarılan organları……39
Çizelge 3. 2 Portakal cinslerinin yağ verimi……68
Çizelge 3. 3 Bazı ticari portakal ürünlerinin kimyasal ve toksikolojik özellikleri……70
Çizelge 4. 1 Bazı akışkanların kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve yoğunlukları……77
Çizelge 4. 2 Akışkanların özelliklerinin karşılaştırılması……80
Çizelge 4. 3 Suyun fiziksel özelliklerinin faz geçişlerinde değişimi……83
Çizelge 4. 4 Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamalar……86

ÖZET

SÜPERKRİTİK ETANOL ORTAMINDA PORTAKAL KABUĞU ESANSININ KATALİTİK DETERPENİZASYONUYLA KATMA DEĞERİ YÜKSEK BİLEŞİKLERİN ÜRETİMİ

Emre YILMAZOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Ülkemiz iklimsel ve coğrafik koşulları sayesinde dünyanın önde gelen narenciye üreticilerindendir. Özellikle portakal üretiminde ilk 10 ülke arasında yer alan Türkiye'de bu meyvenin üretim miktarı 2000'li yıllarda sürekli olarak 1 milyon tonun üzerinde seyretmiştir. Buna karşılık hem ülke içinde katma değere sahip ileri ürünlerin üretimi hem de ihracat yeterli seviyede değildir. Örneğin, TÜİK verilerine göre 2013/14 sezonunda 1,8 milyon tonluk arzın yalnızca 417 bin tonu ihraç edilmiş, geri kalanı yurt içinde kullanılmıştır. Kullanımın büyük bir bölümü meyve ve meyve suyu şeklindedir. Diğer yandan gıda, temizlik, kozmetik ve eczacılık gibi çok çeşitli alanlarda bitkisel kaynaklardan elde edilen bileşikler kullanılmaktadır. Portakalın da bir üyesi olduğu turunçgil türü meyveler ise içerdikleri bileşenler ve bunların miktarı bakımından oldukça ilgi görmektedir.

Esansiyel yağ veya esans gibi adlarla da tanımlanabilen uçucu yağlar bitkilerin belirli bölgelerinde yer alan özelleşmiş hücrelerce üretilebileceği gibi bazen bitkinin tüm dokularında da üretilebilir. Bitkisel kaynaklardan uçucu yağların eldesi konusunda çok eski zamanlardan beri çalışılmaktadır. Destilasyon, ekstraksiyon, süperkritik akışkan teknolojilerinin yanı sıra soğuk veya sıcak baskı uygulamalarıyla da uçucu yağ üretimi gerçekleştirilmektedir.

Uçucu yağlar başlıca üç tür bileşenden oluşur: Terpenler ağırlıklı olarak bulunan hidrokarbonlardır. Terpenoid adı da verilen ve aldehit, keton, alkol gibi kökler taşıyan oksijenli terpenler bir diğer bileşen sınıfıdır. Bunlar terpenlerden daha az bulunsa da uçucu yağın karakteristik özelliklerini sağlarlar. Ayrıca kükürt ve azot gibi elementleri içeren bileşenler de ayrı bir sınıfta değerlendirilir.

Isı ve ışığa maruz kalan terpenler okside olarak özellikleri olumsuz etkiler. Uçucu yağların kullanıldığı süreçlerde olası bozulmaları önlemek için deterpenasyon adı verilen bir önişlem uygulanabilir. Bu işlemin süperkritik koşullarda gerçekleştirilmesi görece düşük maliyetli olması, çözücü geri kazanımı/giderimi gerektirmemesi ve kaliteli ürün vermesi sebebiyle tercih edilir. Süperkritik akışkanların sahip olduğu üstün özellikler ve sürecin denetim kolaylığı diğer olumlu yanlarıdır.

Çalışmamızda soğuk baskı yöntemiyle üretilmiş portakal kabuğu yağı işlenmiştir. Yapılan GC-MS analizlerinde uçucu yağın %90-95'ini oluşturan limonenin süperkritik etanol ortamında katalitik reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve ağırlıklı olarak p-simen bileşiği elde edilmiştir. Deneyler etanolün süperkritik noktası olan 240,7°C ve 6,137 MPa üzerindeki koşullarda Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 ve Pd/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak, dolgulu yatak bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan her bir katalizör için ortam sıcaklığının, basıncının ve reaksiyon süresinin verime olan etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik etanol, portakal kabuğu yağı, katalitik reaksiyon, Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3

ABSTRACT

PRODUCTION OF VALUABLE COMPOUNDS BY CATALYTIC DETERPENIZATION OF ORANGE PEEL OIL IN SUPERCRITICAL ETHANOL

Emre YILMAZOĞLU

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mesut AKGUN

Our country is one of the leading citrus producer in the world by means of climatical and geographical conditions. In Turkey that rank as in first ten country especially in orange producing, the producing amount of this fruit in 2000s continuously been above 1 million tonnes. Whereas both production of value-added further product inland and exportation is not sufficient. For instance, according the TUIK datas of 2013/14 season only 417 thousand tonnes of 1,8 million tonnes demand has been exported, the rest are used in domestic. A large part of usage is fruit and juice. On the other hand various fields like food, cleaning, cosmetic and pharmacy, the compounds are used obtained from herbals. The citrus type fruits also has orange as a member draw intense interest in that the compounds they contain and its quantities.

Volatile oils that identifiabled names like essential oil or essence as can be produced by specialized cells takes place in a certain gland of plants, sometimes can be produced in all tissues of plant. Since the year dot have been studied about the obtain essential oils from herbals. Besides distillation, extraction, supercritical fluid technologies, with cold and hot pressure applies the essential oil production can be carried out.

Essential oils are formed by three main components: Terpenes are hydrocarbons which are founded mainly. Oxygen-containing terpenes equipped with roots such as aldehyde, ketone and alcohol also called as terpenoid are another component class.

Even these compounds found less than terpenes, provides the characteristic features of essential oils. Also sulfur and nitrogen like element containing components are evaluated in another class.

Terpenes that exposured to heat and light oxidizes and negatively effect its features. For prevent the possible deformations in essential oils usage periods, a pretreatment called deterpenation is applied. This process prefered by the reason of carried out in supercritical conditions relatively low cost, not requiring solvent recovery/removal and top quality products. Superior property and ease of check are other positive aspects that belong the supercritical fluids.

In our study orange peel oil processed which was produced by cold pressure technique. Catalytic reaction of limonene composed of 90-95% of the orange peel oil according to GC-MS analysis carried out in supercritical ethanol, and it was obtained the compound p-cimene mainly. The experiments carried out in a packed bed reactor using Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts in over supercritical conditions of ethanol that its critical points are temperature of 240,7°C and pressure of 6,137 MPa. The effects of reaction temperature, reaction pressure and reaction time on yield were investigated for each catalyst used.

Keywords: Supercritical ethanol, orange peel oil, catalytic reaction, Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Deterpenasyon işlemi ile yağ daha kararlı hâle gelir ve suyla daha iyi karışabilir. Kendine özgü duyusal ve terapötik özellikleri gelişir. Deterpenasyonun ölçüsü ham yağın hacminin işlenmiş yağın hacmine oranıyla belirlenir ve bu işleme folding dendiğinden ölçü fold sayısı olarak verilir. 5 ile 20 fold arasındaki yağlar marketlerde bulunabilirken 20'den fazla fold yağlar terpensiz yağ olarak satılır [1].

Uçucu yağların içerdiği yabancı maddelerin uzaklaştırılmasında sık sık destilasyon gibi basit, kolonlu ayırma sistemleri kullanılmaktadır. Ancak özel kullanım alanlarına yönelik olarak belli maddeleri gidermek ya da tam tersi belli maddelerin oranını arttırmak daha ileri çalışmalar gerektirir. GC, HPLC, MS, NMR gibi analiz teknikleriyle desteklenen yöntemler özel bileşimli uçucu yağların araştırılıp geliştirilmesinde kullanılır [2].

Vakum ve buhar destilasyonu veya çözücü ekstraksiyonuyla deterpenasyon yapılabilir. Ancak bu işlemlerin her saflaştırma adımında ürün kalitesi azalır [3]. Deterpenasyon süreci dolgulu kolon kromatografisi ile gerçekleştirildiğinde ise yüksek geri kazanım maliyeti, yanıcı ve zehirli organik çözücü kullanımı gibi sorunlar görülebilir [4]. Süperkritik akışkan ile ekstraksiyon, membran ile ayırma, absorpsiyon ortamı olarak kullanılan iyonik sıvılarla mikrodalga ekstraksiyonu ile de deterpenasyon yapılmaktadır [5]. Bunlara ek olarak enzimatik dönüşüm ve süperkritik adsorpsiyon/desorpsiyon işlemleri de bu amaçla kullanılmaktadır [6].

SK-CO_2 ile deterpenasyon işlemi karşıt akışlı kolonla ayırma ve süperkritik desorpsiyon şeklinde gerçekleştirilebilir. Bunlardan ilki ham yağın işlenmesinde kullanıma daha

uygunken ikinci yöntem önceden işlenmiş yağlar için daha geleneksel bir yaklaşımda bulunur [1].

Portakal yağının karşıt akışlı kolonda deterpenasyonu tek ve çok kademeli sistemlerde gerçekleştirilebilir. Burada yüksek çözünürlük oranı seçiciliği azaltsa da geri döngü oranını arttırmak beslemeye göre düşük çözücü oranıyla alınan seçiciliğe ulaştırır. En önemli nokta ise faz dengesinin doğru kurulmasıdır [7]-[11].

Uzakdoğuda yetişen bir çeşit narenciye türü olan Yuzu kabuğu yağının seskiterpen oranı SK-CO_2 kullanılarak arttırılmış, böylece yağın değeri yükseltilmiştir [3].

Adam katalizörü (PtO_2) ile 60-80°C arasında ve 0,46 MPa'da portakal kabuğu yağının bileşimi değiştirilmiş ve organoleptik bileşiklerin oranı arttırılmıştır [12].

Deterpenasyon konusunda bir adsorban ile istenen içeriği tutulan uçucu yağların daha sonra bir süperkritik akışkanla karşılaştırılmasını içeren fraksiyonasyon da üzerinde çalışılan bir konudur [13].

Terpenlerin dönüşümü konusunda özellikle çamgiller ailesine ait bitkilerin uçucu yağlarının ana bileşeni olan α-pinen ile ilgili çalışılmıştır. Bu bileşikten limonen üretimi ile ilgili olarak [14] çalışmasında Cu/Ni format kullanılarak kaynayan uçucu yağdan 8 saatlik işlem sonunda simen-mentan karışımı elde edilmiş, [15] çalışmasında SK-etanolde sıcaklığın ürün miktarı ve seçiciliğe etkisi incelenmiştir. [16]'da, [17]'de ve [18]'de SK fazdaki metanol, etanol ve 1-propanolün izomerizasyondaki ve termolizdeki davranışları üzerine çalışılmıştır. Aynı çalışmaların α- ve β-pinenin için karşılaştırmalı bir örneği de [19]'dur.

Limonenin katalitik dönüşümü izomerizasyon ve hidrojenasyon reaksiyonları üzerinden ilerlemiştir. Pd katalizör kullanılan çalışmada [20] SK-CO_2 ve H_2 ortamında limonenin %100 dönüşümü sonucu elde edilen üründe trans-p-mentan/cis-p-mentan oranı 2/1'dir. Basıncın artışı süreci hızlandırmıştır. Ayrıca alümina destekli Pd katalizörün C destekli olaran göre daha aktif olduğu, daha yüksek reaksiyon başlangıç hızı verdiği anlaşılmıştır [21]. [22]'de silika destekli Pd katalizörün, [23]'de ise titanyum katalizörün p-simen seçiciliğine etkisine bakılmıştır.

Sentetik C sorbent destek üzerinde Pt katalizörün kullanıldığı SK-CO_2 ve H_2 ortamında hem tek fazın hem de çift fazın ürünlere etkisi incelenmiştir [24]. Süperkritik ortamda %50-50 p-mentan izomerleriyle noktalanan süreç iki fazlı sistemde %90 limonen dönüşümü, %70 kısmi hidrojenasyon ürünü olan p-ment-1-en ile sonlanmıştır. [25] çalışmasında sadece iki fazlı sistemdeki davranış çalışılırken [26]'de de böyle bir sistemde sentetik C destekli Pt ve Pd katalizörlerin reaksiyonda yarattığı farklılıklar anlaşılmıştır. Buna göre, Pd'den daha aktif bir yapıya sahip olan Pt katalizör daha kararsız davranmış, nihai üründe p-mentan izomerleri Pt katalizörlü denemelerde eşmolar görülürken Pd katalizörlü denemelerde 2/1 trans/cis oranında gözlenmiştir.

Limonenin titanyum silikalit katalizör kullanılarak yapılan oksidasyonuyla geniş bir ürün yelpazesi elde edilebilmiş, seçimli bir sonuca varılabilmesi için denemeler yapılmıştır [27]. Metal(Salen) katalizörler kullanılarak limonenin SK-CO_2 ortamındaki oksidasyonu başarılmıştır [28].

Pd ve Ni elementlerinin katalitik etkilerinin incelendiği çalışmada [29] limonenden p-simen elde edilirken dehidroaromatizasyon reaksiyonunda açığa çıkan H_2 moleküllerinin biyojet yakıtı üretiminde kullanılması amaçlanmıştır. [30]'da ve [31]'de ise zeolit destekli Pd katalizör eşliğinde yürütülen aynı reaksiyonun gerçekleştirildiği atmosferin ve metal katkısının etkileri üzerine çalışılmıştır.

Terpenlerin çeşitli reaksiyon süreçleri sonucu değerli bileşiklere dönüştürülmesinde kullanılan diğer katalizörlerle de ilgili derlemeler bulunmaktadır [32].

1.2 Tezin Amacı

Monoterpenoidler yüksek kimyasal değişkenlikleri, optikçe aktiflikleri ve eşsiz kimyasal yapıları sayesinde organik kimya için değerli ham maddelerdir. Birçok monoterpen ve onların dönüşüm ürünleri aroma maddeleriyle pestisitlerin üretiminde, değerli organik bileşiklerin sentezi amacıyla ilaç kimyası ve kozmetik sanayilerinde kullanılır. Diğer yandan, monoterpenlerin geleneksel dönüşümü sık sık asidik kataliz gerektirir ve ürün karışımları büyük miktarda atık içerir [33].

Süperkritik akışkanlar asidik atıkların ve halojenli hidrokarbonlar gibi zehirli çözücülerin uzağında, alternatif bir reaksiyon ortamı sunar. Ayrıca bir süperkritik akışkanın kritik

noktası çevresinde küçük sıcaklık ve basınç ayarlarıyla fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişimler sağlanabilir. Bu, özellikle reaksiyon koşullar hassasiyet gerektiren sentez uygulamalarında önemlidir. Bu yüzden reaksiyonu süperkritik koşullarda yürütmek reaksiyon ortamının özelliklerinin ayarlanması, reaksiyon hızının arttırılması, faz geçişlerinde yaşanan taşınım kısıtlarının önüne geçilmesi, seçiciliğin geliştirilmesi ve çözücü ayırma aşamasının reaksiyon aşamasıyla birleştirilmesi avantajlarını sağlar.

Bunca olumlu yanına karşın monoterpen ve monoterpenoidlerin kimyasal dönüşümünde kullanımı ancak on yıl kadar önce başlamıştır ve günümüzde bu alanda yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

Kimyasal süreçlerde sürekli reaktörlerin kullanımı sıcaklık, basınç, akış hızı, kalma zamanı gibi reaksiyon parametrelerinin ayarlanmasında, proses güvenliğinin geliştirilmesinde ve en uygun boyutlandırmanın belirlenmesinde yarar sağlar.

Bu çalışmada, hâlihazırda ülkemizde ağırlıklı olarak sofralık tüketimi yapılan portakal meyvesinin ileri teknolojik işlemler sonucunda katma değeri yüksek ürünlere dönüşümü üzerinde çalışılmıştır. Özellikle katalitik reaksiyon süreçlerinde katalizör etkinliğini arttıran ve reaksiyon ortamını üstün özelliklerle donatan süperkritik akışkan ortamında, portakal kabuğundan elde edilen uçucu yağın bileşimi değiştirilerek fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek hedeflenmiştir. Bu amaçla, aromatik ürünlerin duyusal özelliklerini bozmayacak bir süperkritik akışkan olarak çeşitli amaçlarla sıkça kullanılagelen etanol denenmiştir.

1.3 Hipotez

Portakal kabuğundan elde edilen uçucu yağın içeriğindeki kararsız bileşiklerin daha kararlı bileşiklere dönüştürülmesi gaz veya sıvı ortamda yapılan/yapılacak çalışmalara göre süperkritik ortamda katalizör etkinliği artacağından daha verimli olacaktır. Platin, nikel ve palladyum katalizörlerin özellikle limonenin daha değerli bileşiklere parçalanması konusunda etkili olacağı, bu amaçla süperkritik akışkan olarak kullanılacak etanolün ürünün duyusal özelliklerini bozucu bir etki yapmayacağı, etanolün deterpenize olmuş yağdan kolaylıkla geri kazanılacağı, sonuçta uçucu yağın daha kaliteli bir karakter kazanacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

PORTAKAL VE ÜRÜNLERİ

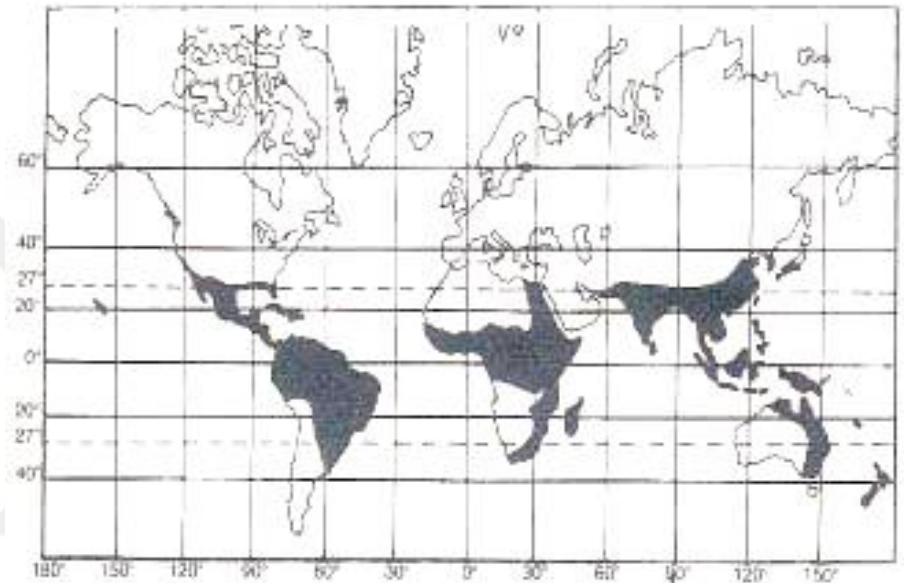
2.1 Turunçgiller Hakkında Genel Bilgi

Ruteceae (Sedef otugiller) ailesi, Aurantioideae (Citroideae) altailesi, Citreae soyu altındaki Citrinae altsoyuna ait 13 cinsten biri olan Citrus cinsi, ülkemizde narenciye veya turunçgil olarak bilinir. Eucitrus altcinsinde yenebilen, Papeda altcinsinde ise yenmeyen turunçgil türleri bulunur [34].

Turunçgil cinsi meyveler uzun ömürlü olup çeşitleri fazladır: Citrus aurantifolia (lime), Citrus aurantium (turunç), Citrus grandis (pomelo, şadok), Citrus limon (limon), Citrus medica (ağaç kavunu), Citrus paradisi (greyfurt), Citrus reticulata (mandalina, tangerin) ve Citrus sinensis (tatlı portakal) kültür ortamında yetiştirilen cinslerden en çok bilinenleridir.

Turunçgil meyveleri güneybatı Çin ile kuzey Hindistan civarındaki Himalayalar bölgesinden türemiştir. Kristof Kolomb 1493 yılında batı yarım küreden aldığı tohumları günümüzde Haiti olarak bilinen Hispanyola Adası'na götürmüştür. Bu tür meyvelerin üretimi 19. yy.'ın sonuna doğru Amerika'da ticarileşmiştir. 20. yy.'ın ortalarına gelindiğinde başlıca üretim merkezleri Florida, Teksas ve Kaliforniya iken 1962'de Florida'da yaşanan don olayının ardından bir grup yerel sanayici Brezilya'nın Sao Paulo şehrinde turunçgil bahçeleri ve fabrikaları kurmuştur. Bu girişim hızla büyümüş ve 1980lerin ortalarında Sao Paulo üretim miktarı bakımından Florida'nın önüne geçmiştir [35].

Ekvatorun iki yanındaki 20° enlemleri arasında bolca turunçgil yetiştirilirken bölgesel olarak iki yarım kürede de 40° enlemlerine kadar üretim yapılabilmektedir (Şekil 2.1). Tropik bölgelerde 1800 metreden, subtropik bölgelerde 750 metreden daha yukarılarda yetişir. Nemli bölgelerde ticari bir değeri olabilecek kadar büyük miktarlarda üretim pek mümkün değildir. Çünkü hem bu koşullarda iyi bir renk tutturmak zordur hem de yüksek nem böcek ve hastalıkları arttırır. Yalnız mandalina yüksek nem koşullarında yetiştirilebilir.



Şekil 2. 1 Turunçgil meyvelerinin yetiştiği kuşak [35]

Yetiştirme için en uygun günlük sıcaklık ortalaması 23-30°C'dir. 13°C'nin altında ve 38°C'nin üzerinde büyüme ciddi oranda düşer. Toprak sıcaklığı 12°C'nin üzerindeyken kök büyür. Bitkiler kısa süreli hafif don olaylarından sağlam çıkabilirken -3°C gibi bir sıcaklığa uzun zaman maruz kalmak yapılarını büyük ölçüde etkiler. -8°C'de dallar kurur ve -10°C'de genellikle ağaç tümüyle ölür. Çiçek ve genç meyveler don olaylarına karşı biraz daha duyarlıdır. Ağaçlar uykudayken dondan daha az etkilenir. Şiddetli rüzgâr çiçek ve olgunlaşmamış meyvelerin dökülmesine neden olur [36].

Kuzeyde Haziran'da, güneyde ise Aralık'ta çiçeklerden zayıf olanları dökülür. Çiçeklenmeden sonra meyvelerin olgunlaşmasına kadar 7-14 ay geçer. Kuzeyde hasat Ekim/Kasım'dan Mayıs/Haziran'a kadar sürerken güneyde Nisan/Mayıs'tan Kasım/Aralık'a kadardır. Limon için ise çiçeklenme daha uzun sürer ve hasat yıl boyunca yapılabilir.

Yetiştirildiği toprağın yeterince hava alması ve derinliğinin en az 1-2 m olması gerekir. Ekim için durgun sulardan ve su geçirmez tabakalardan uzak bir yer tercih edilir. Çok sulu topraklarda yetiştirilmez. Yaprak dökmediği için turunçgiller yıl boyunca terler ve su gereksinimi fazladır. Genellikle 900-1200 mm/yıldır. Fakat yine de su gereksinimi toprağa, iklime, bitkinin türüne ve boyutuna göre değişir.

Yeterli magnezyum içermekle birlikte çinko, bakır ve mangan gibi elementleri de bulundurması gereken toprağın pH'ı 5-8 arasında olmalıdır. Turunçgil tarımında toprağın içeriğine bağlı olmakla birlikte 100-200 kg/ha azot, 35-45 kg/ha fosfor ve 50-160 kg/ha potasyum içeren gübre kullanılabilir. Toprağın tuz içeriği ürün alımını doğrudan etkiler. Toprağın tuz derişimi g/l veya elektrik iletkenliği (EC, ECe) (dS/m) cinsinden ölçülürken verim ECe 1,7 iken %0, ECe 2,3 iken %10, ECe 3,3 iken %25, ECe 4,8 iken %50 ve ECe 8 mmhos/cm iken %100 düşer [36].

Sürgün kısımları bir türden diğerine aşılanarak farklı türler elde edilebilir. Genellikle 4x4 ya da 8x8 şekilde ekim yapılır. Kare dışında üçgen, dikdörtgen veya altıgen de oluşturulabilir. Dik yamaçlarda teraslarda ya da kenar hattı boyunca ekilebilir. Hektar başına 200-800 ağaç dikilebilir. Turunçgiller yetiştirilirken aynı zamanda eşlikçi bitki olarak baklagillerden bir tür tercih edilebilir.

Genellikle ekildikten 3 yıl sonra meyve vermeye başlayan bitkilerin 5 yıldan önce pek ekonomik getirisi olmaz. Bir turunçgil ağacının verimi yıldan yıla değişirken bazen iki yıllık bir meyve verme döngüsü de görülebilir. Portakalın yıllık verimi ağaç başına 400-550 meyve ve 25-40 ton/ha kadardır. Su kullanımına göre %85 civarında nem içeren meyvelerin özgül ağırlığı 2-5 kg/m^3'tür.

Turunçgil üretimi 1999 yılından beri 60 milyon tonu aşmıştır. Portakal tüm turunçgiller arasında büyük farkla başı çeker. 1996-97 döneminde Brezilya 19 milyon tonluk portakal üretimi yapmıştır. Arjantin ise dünya üretiminin çeyreğine denk gelen 800 bin tonluk limon üretimi yapmıştır. Dünya portakal üretimi 1994-95 sezonundan itibaren 50 milyon tonu aşmıştır ve hızlı bir artış göstermektedir [37].

Ülkemizde turunçgil ekiminin %89,47'si Akdeniz, %9,35'i Ege'de yapılır. Az miktarda da Marmara ve Doğu Karadeniz'de üretilmektedir. Akdeniz'de portakalın %92'si, limonun

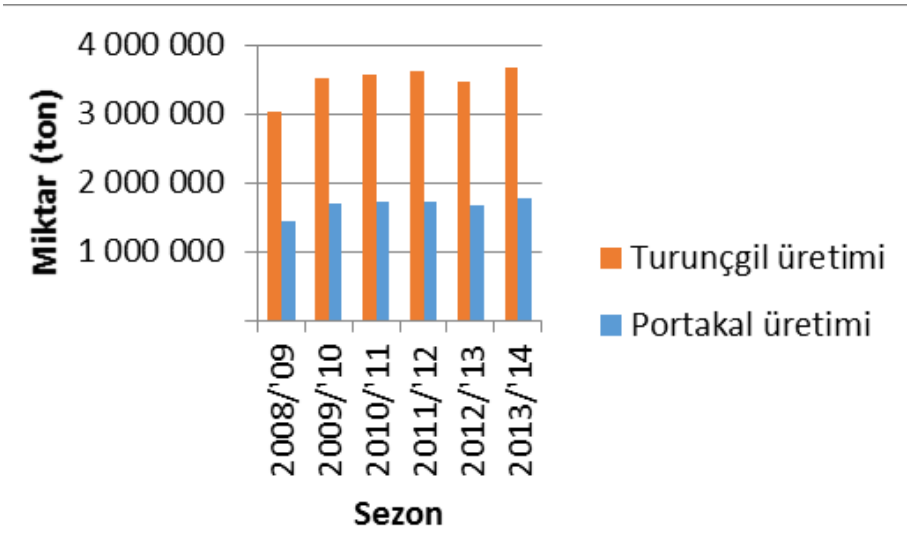
%93'ü ve mandalinanın %78,21'i üretilirken illere göre en fazla turunçgil yetiştirilen il %23,9 ile Adana'dır. Portakal için ise iller Antalya, Adana, Mersin, Hatay, Aydın ve Muğla şeklinde sıralanmaktadır [38].

2008/2009 ve 2013/2014 sezonları arasını kapsayan dönemde ülkemizde turunçgil üretimi ortalama 3,5 milyon ton kadardır. İthalat 165 bin, ihracat 1,4 milyon ton civarındadır. Üretim kayıpları 85 bin ton, diğer kayıplar ise 170 bin ton dolaylarındadır. Sonuçta yurt içinde turunçgil tüketimi 2 milyon ton ile bunun birkaç 100 bin ton üzeri arasındadır. Kişi başına düşen turunçgil tüketimi yaklaşık 30 kilogramdır. Yeterlilik derecesi ise ortalama %150'dir [39].

2.2 Portakal

Uluslararası dolaşıma çıkan meyveler arasında turunçgilleri yalnız muz geçer. 2001 yılında hazırlanan FAOSTAT raporuna göre, yıllık 98,7 milyon tonluk turunçgil üretiminin %62'si portakal, %17'si mandalina ve tangerin, %5'i ağaç kavunu, %11'i lime ve limon, %5'i greyfurttur [36].

2008/09 ile 2013/14 sezonları arasındaki dönemde üretilen turunçgil meyveleri arasında portakalın oranı %45-50 arasında değişmiştir (Şekil 2.2).



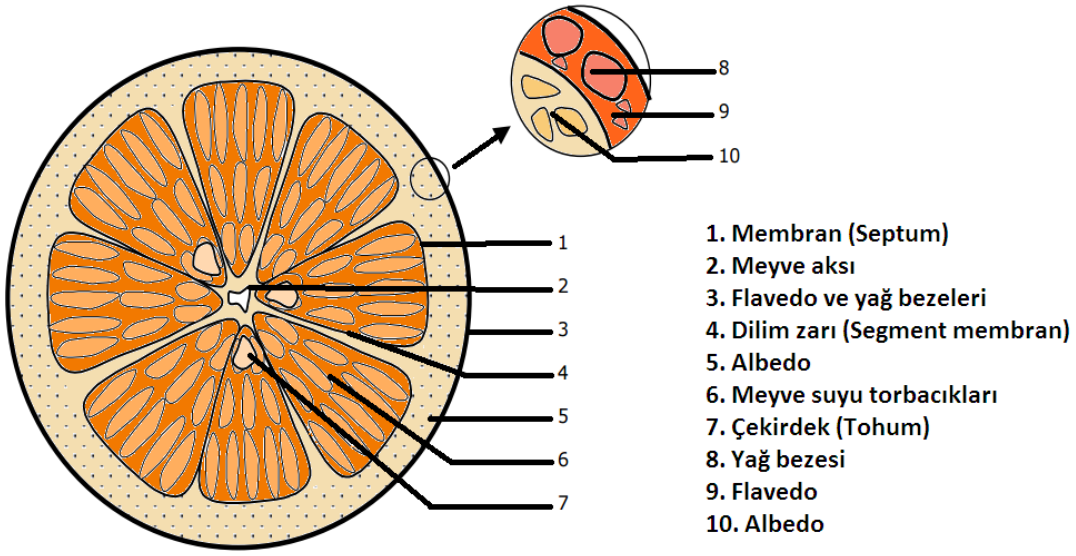
Şekil 2. 2 2008/2009-2013/2014 sezonlarında turunçgil ve portakal üretimi [39]

Portakal kuzey yarım kürede Şubat-Nisan, güney yarım kürede Temmuz-Ekim ayları başta olmak üzere yıl boyu ekilebilir [38].

En çok bilinen portakal türleri Washington Navel, Navelina, Navelate, Lane Late, Yafa, Valencia, Moro, Taracco, Alanya Dilimli, Şeker, Sanguinelli, Fukumoto ve Cara Cara'dır [34].

2.2.1 Fiziksel Özellikleri

Portakal meyvesi dilimli bir meyvedir. Cinsine göre kabuk kalınlığı birkaç mm ile 1 cm arasında değişir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi kabuğun dış kısmına flavedo, açık sarı iç kısmına ise albedo denir. Yağ kesecikleri flavedo tabakasında, dışarıya daha yakın ve rastgele dağılmış hâlde bulunur. Albedo tabakasının ana bileşeni pektin olup lifli bir yapısı vardır. Ayrıca albedo tabakası meyvenin sap noktasıyla dip noktası arasında uzanarak bir eksen yaratır. Meyvenin kabuğu genellikle insan beslenmesinde kullanılmazken zarlarla birbirinden ayrılmış şekildeki meyve dilimleri asıl yenen kısımdır. Bu dilimler meyve suyu keseciklerinden oluşur.



Şekil 2. 3 Portakal meyvesi

Meyvenin rengi kalitenin göstergesi değildir. Meyve havanın soğukluğuna bağlı olarak sararır. Subtropik iklim bölgelerindeki erken ve geç hasatlarda ve nemli topraklarda olgun meyveler yeşil olur. Subtropik bölgelerde meyveler sonbahar sonu ve kış başında

sarı veya turuncu olup ilkbaharda hasat zamanı dışında yine yeşildir. Nemli topraklarda ince ve pürüzsüz kabuklu büyük meyveler sulu olup toplam çözünür katı miktarı ve asit derişimi düşüktür [35].

2.2.2 Kimyasal Özellikleri

Tatlı portakal flavonoidler, steroidler, hidroksiamidler, alkanlar, yağ asitleri, kumarinler, peptidler, karbonhidratlar, karbamatlar, alkilaminler, karotenoidler, uçucu bileşikler ile potasyum, magnezyum, kalsiyum ve sodyum gibi elementler barındırır [40].

Tatlı portakalda çok bulunan flavononlar hesperidin, narirutin ve didimin, flavonlar ise 6,8-di-C-glu-apigenin ve poncirindir. Ticari meyve sularında greyfurt sularında bulunan naringin flavononu ve limon sularında bulunan diosmin flavonu da görülür [41].

Ortalama bir portakal 131 gram kadardır ve bunun 3,1 gramı liftir. Enerji içeriği 62 kcal kadar olup bünyesinde 70 mg askorbik asit, 40 mg folat, 237 mg potasyum barındırır [42].

Çizelge 2. 1 Bazı turunçgil türlerinin kimyasal özellikleri [43]

	Kan portakalı	Tatlı portakal	Limon	Bergamot	Acı portakal
Meyve suyu (%)	50,167a	45,600b	27,733d	35,560c	26,533d
Asitlik (g/l)	10,17c	1,09d	40,29b	0,710d	49,920a
Toplam şeker (g/l)	127,993a	123,750a	75,983b	72,760b	122,467a
Aroma (µg/ml)	157,55b	344,46a	140,75b	355,94a	99,52b

Harfler benzerlikleri gösterir.

Olgunlaşma sürecinde asit miktarı azalırken, şeker ve aromatik bileşiklerin miktarı artar. Şeker miktarı ne kadar yüksekse meyve o kadar kalitelidir [35]. En çok tüketilen turunçgil meyvelerinin içerdiği asit, şeker ve aroma miktarı Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 100 gramda besin değeri [45]

	Meyve (Taze)	Meyve suyu (Taze)	Portakal kabuğu (İşlenmemiş)
Kalori	47-51	40-48	
Nem	86,0 g	87,2-89,6 g	%72,5
Protein	0,7-1,3 g	0,5-1,0 g	1,5 g
Yağ	0,1-0,3 g	0,1-0,3 g	0,2 g
Karbonhidrat	12,0-12,7 g	9,3-11,3 g	25,0 g
Lif	0,5 g	0,1 g	
Kül	0,5-0,7 g	0,4 g	0,8 mg
Kalsiyum	40-43 mg	10-11 mg	161 mg
Fosfor	17-22 mg	15-19 mg	21 mg
Demir	0,2-0,8 mg	0,2-0,3 mg	0,8 mg
Sodyum	1,0 mg	1,0 mg	3,0 mg
Potasyum	190-200 mg	190-208 mg	212 mg
A Vitamini	200 IU	200 IU	420 IU
Tiamin	0,10 mg	0,09 mg	0,12 mg
Riboflavin	0,04 mg	0,03 mg	0,09 mg
Niyasin	0,4 mg	0,4 mg	0,9 mg
Askorbik asit	45-61 mg	37-61 mg	136 mg

Portakal meyvesi oldukça besleyicidir. Yapısal maddelerin yanında, ciddi oranda vitamin ve mineraller de barındırır. Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi meyve suyu içerik bakımından meyveden geri kalmamaktadır. Ayrıca sanılanın aksine taze portakal kabuğu da beslenmede gerekli maddeleri önemli miktarlarda içermektedir.

Turunçgil meyveleri yeşile veya beyaza yakın açık sarıdan kırmızıya yakın turuncuya kadar çeşitli renklere sahip olabilir. Bu rengin kaynağı endokarp ve flavedoda bulunan kromoplastlardaki karotenoid pigmentidir. Ham meyvelerde daha çok bulunan klorofil pigmenti olgunlaşma sürecinde kaybolur. Portakal türlerinde olgunlaşma sırasında karotenoid miktarı artarken limon ve greyfurtta azalır. Portakalların içerdiği toplam karotenoid miktarının %50-75 kadarı meyvenin kabuğunda bulunur [44].

Tespit edilen bir zararı bulunmayan portakal bazı metabolizmalarda diğerlerinden farklı sonuçlara neden olabilir. Taze sıkılmış portakal suyu ve dondurulmuş portakal konsantresi 2 haftalıkla 6 yaş arasındaki 406 çocuğa kusma, anormal bağırsak hareketleri ve isilikle ilişkisinin anlaşılması için verilmiştir. Egzamalı ve sağlıklı çocuklara portakal kabuğu uygulanmıştır. Kusma, bağırsak bozulması ve isilik görülmemiş ancak beklendiği gibi egzamalı çocuklarda sağlıklı olanlardan daha fazla pozitif reaksiyon gözlenmiştir [46].

2.2.3 Üretim, Tüketim ve Ticareti

Turunçgiller yılda 100 milyon tonu aşan üretim miktarlarıyla dünyanın en önemli bitkisel ürünleri arasındadır. Dünyanın en büyük portakal ve endüstriyel portakal suyu üreticisi Brezilya'dır [4].

80li yıllardan itibaren portakal üretiminde ciddi bir artış gözlenmiştir. Bu artış farklı ekonomik sınıflarda yer alan ülkelerde farklı oranlarda olmuştur. Örneğin, 1980lerin sonundan 1990ların sonuna kadarki sürede dünya portakal üretimi %3,5 artarken, bu oran gelişmiş ülkelerde %2,0, gelişmekte olan ülkelerde %4,2 olmuştur. Sanayileşmiş ülkelerde tarıma daha az yatırım yapılması burada etkilidir.

Çizelge 2.3'te gelişmiş ülkelerle gelişmemiş/gelişmekte olan ülkeler arasındaki üretim ve tüketim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Üretim ve tüketim miktarları (bin ton/yıl) [37]

	Dünyada			Gelişmiş ülkelerde			Gelişmekte olan ülkelerde		
	1988	1998	2001	1988	1998	2001	1988	1998	2001
Üretim miktarı	62100	87598	89071	25781	28785	29138	36319	58813	59933
Taze meyve olarak tüketim	22957	30236	33283	8155	7191	6304	14802	23045	26979
İşlenmiş hâlde tüketim	16625	25542	23469	15678	24304	22172	947	1238	1297

Dünyada 80li yıllarda 15,7, 90lı yıllarda 22,4 milyon ton portakal işlenmiştir. Sonraki yıllarda da bu görünüm genel olarak devam etmiş ve 2010/2011 sezonunda 23,9 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bunun 9,2 milyon tonu kuzey yarım kürede, 14,7 milyon tonuysa güney yarım kürededir. Bilindiği gibi karaların çoğunluğu kuzeydedir ve burada hem portakal üretimi hem de nüfus yerleşimi daha fazladır. Türkiye ise aynı sezonda 75 bin ton portakal işlemiştir.

90ların sonunda meyve suyu üretim hacmi 50 milyar litreye ulaşmıştır ki bunun maddi değeri 630 milyar dolardır. Sadece ABD'de gerçekleşen üretim 20 milyar litre ve değeri 18 milyar dolardır. Kalabalık bir ülke olan ABD'de hızlı yaşam tarzı diğer modern ülkelerde olduğu gibi meyve tüketiminden çok meyve suyu tüketimini arttırmaktadır. Dünya çapında yapılan üretimin çeyreği Brezilya'da yapılmaktadır [35].

Ayrıca bu ülkelerde meyveleri sofralıktan çok işlenmiş şekilde tüketme eğilimi vardır. Portakalı taze meyve olarak tüketme oranı aynı dönemde dünyada %2,8, gelişmekte olan ülkelerde %4,5 artarken gelişmiş ülkelerde %1,3 azalmıştır. İşlenmiş hâldeki portakal tüketimindeki artış oranı ise dünyada %4,4, gelişmiş ülkelerde %4,5 ve gelişmekte olan ülkelerde %2,7 artmıştır. Dünya piyasalarında dolaşımda olan başlıca portakal ürünleri portakal suyu, portakal yağı, portakal çiçeği, portakal çiçeği balı, turunçgil balı ve turunçgil marmelatıdır [47].

Çizelge 2. 4 Kişi başı tüketim (kg/yıl) [37]

	Dünyada			Gelişmiş ülkelerde			Gelişmekte olan ülkelerde		
	1988	1998	2001	1988	1998	2001	1988	1998	2001
Taze meyve olarak	4,51	5,12	5,41	6,53	5,46	4,73	3,85	5,02	5,57
İşlenmiş hâlde	3,26	4,32	3,81	12,55	18,46	16,65	0,25	0,27	0,27

Çizelge 2.4'te ülkelerin sanayileşme durumlarına göre kişi başı yıllık portakal ve portakal ürünü tüketimleri verilmiştir. Avrupa'da kişi başı taze meyve tüketimi yılda 12,6 kg'dan 9,5 kg'a düşerken işlenmiş meyve miktarı 28 kg taze meyveye eşdeğerdir. Dünya işlenmiş meyve tüketiminin %90'ı Kuzey Amerika ve Avrupa'nın gelişmiş ülkelerinde gerçekleşmektedir. Aynı dönemde işlenmiş meyve tüketimi Meksika'da %70, Brezilya'da %54 kadar artmıştır.

Gelişmiş ülkelerde taze meyve tüketimi azalırken Meksika, Hindistan, Arjantin, Brezilya gibi gelişmekte olan ülkelerde ve Çin'de artmaktadır. Bu yönelimin nedenleri portakal suyunun taze meyvenin yerini alması ve muz, çilek ve üzüm gibi meyvelerin taşıma ve saklama koşullarındaki gelişmeler sayesinde turunçgiller kadar sağlam kalabilmesidir.

Çin ve ABD arasında imzalanan ticaret anlaşması Çin piyasasında ithalatın önünü açmıştır ancak ne taze ne de işlenmiş portakal ürünlerinin bu mesafelerde büyük miktarlarda taşınması mümkündür [37]. Üretime göre daha yavaş artan talep sonucu hem taze hem de işlenmiş meyvelerin fiyatı düşmüştür. Ekim miktarı azaltılmış, daha dengeli bir arz-talep ilişkisi yaratılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 2.5, sanayileşme-küreselleşme yolundaki dünyada yukarıda sözü edilen eğilimi gözler önüne sermektedir.

Çizelge 2. 5 2001 yılında net ithalat ve ihracat miktarları (bin ton) [37]

	Dünyada			Gelişmiş ülkelerde			Gelişmekte olan ülkelerde		
	1988	1998	2001	1988	1998	2001	1988	1998	2001
	Taze meyve olarak								
İthalat	6639	7658	7780	5959	6410	6549	679	1248	1231
İhracat	7043	7991	8306	4603	5305	5459	2439	2686	2848
	İşlenmiş hâlde								
İthalat	10501	14360	13421	10188	14045	13050	313	315	371
İhracat	11977	19439	19925	1905	2173	1994	10072	17266	17931

Dünyada 80li yıllarda ortalama portakal üretimi 39,1, 90'lı yıllarda 54,3 milyon tondur. 2004/2005 sezonundan beri 60 milyon tonun üzerinde olan üretim 2010/2011 sezonunda 70,7 milyon tonu da aşmıştır. Kuzey yarım küredeki üretim güneydekinin iki katı civarındadır. 2010/2011 sezonunda üretimin 45,5 milyon tonu yerkürenin kuzeyinde, 25,1 milyon tonu güneyinde gerçekleşmiştir.

Çizelge 2. 6 2010/11 sezonunda en çok portakal üreten ülkeler [48]

	Üretim (bin ton)
Brezilya	20 645,0
ABD	7 937,2
Çin	5 900,0
Hindistan	5 319,0
Meksika	4 100,0
İspanya	3 344,7
Mısır	2 430,0
Endonezya	2 064,3
İtalya	1 950,0
İran	1 722,7
Pakistan	1 542,4
Güney Afrika	1 309,0
Türkiye	1 260,0

Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi üretimin yaklaşık olarak 8 milyon tonu ABD'de, 12,7 milyon tonu Akdeniz bölgesinde, 6 milyon tonu Çin'de, 5,3 milyon tonu Hindistan'da, 4,1 milyon tonu Meksika'da, 1,7 milyon tonu İran'da, 1,5 milyon tonu Pakistan'da, 2

milyon tonu Endonezya'da, 2,8 milyon tonu diğer ülkelerde, Akdeniz içinde 2,4 milyon tonu Mısır'da, 3,3 milyon tonu İspanya'da, 2 milyon tonu İtalya'da, 1,2 milyon tonu Türkiye'de gerçekleşmiştir. Güney yarım küredeyse 20,6 milyon tonu Brezilya'da, 1,3 milyon tonu Güney Afrika'da, 1 milyon tonu diğerlerinde, 580 bin tonu Arjantin'de gerçekleştirilmiştir.

İhracat ortalaması 80lerde 4 milyon ton, 90larda 4,5 milyon ton, ithalat ortalaması 80lerde 3,9 milyon ton, 90larda 4,4 milyon tondur. İhracat 2004/2005 sezonunda 5 milyon tonu bulmuş ve 2010/2011 sezonunda 6,2 milyon tona ulaşmıştır (Çizelge 2.7).

Çizelge 2. 7 2010/11 sezonunda en çok portakal ihraç eden ülkeler [48]

	İhracat (bin ton)
İspanya	1 501,7
Güney Afrika	955,0
ABD	753,0
Mısır	750,0
Yunanistan	383,0
Türkiye	319,5
Fas	175,1
Arjantin	130,0
Avustralya	120,0
İtalya	117,4

İthalat 2004/2005 sezonunda 4,7 milyon tondur. İhracat sürekli arttığı hâlde ithalat bir artıp bir azalmış ve 2009/2010 sezonunda 5,7 milyon ton, 2010/2011 sezonunda ise 5,06 milyon ton şeklinde gerçekleşmiştir (Çizelge 2.8). İhracat büyüklüğü kuzey yarım kürede 4,8 milyon ton, güney yarım kürede 1,4 milyon ton, ithalat büyüklüğü ise kuzey yarım kürede 4.98 milyon ton, güney yarım kürede 80 bin ton dolaylarındadır.

Çizelge 2. 8 2010/11 sezonunda en çok portakal ithal eden ülkeler [48]

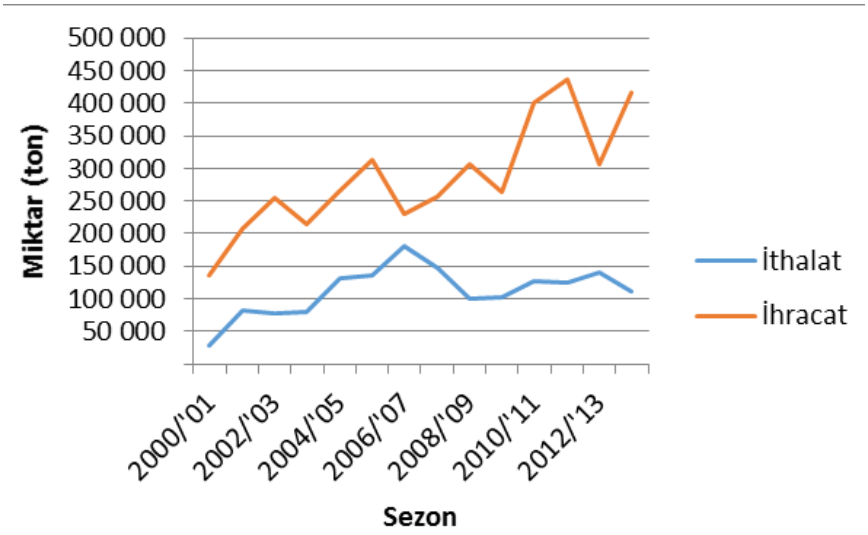
	İthalat (bin ton)
Rusya	600,0
Almanya	473,7
Fransa	419,0
Hollanda	416,3
Suudi Arabistan	310,0
Birleşik Krallık	268,1
Kanada	205,0
Kore Cumhuriyeti	142,0
Polonya	136,7
Ukrayna	123,9
Japonya	120,0
Belçika-Lüksemburg	118,0

Portakal işleme konusunda ise en büyük üretici Brezilya açık ara öndeyken yine büyük üreticilerden biri olan ABD arkasından gelmektedir. Bu iki ülke arasındaki fark, yukarıda sözü edildiği gibi, Brezilya'nın taze meyve tüketimiyle birlikte gelişmekte olan bir ülke olarak işlenmiş portakal ürünlerine artan eğilimine karşılık ABD'nin yerleşmiş sanayii ve geniş çaplı hizmet sektörüyle ilişkili olan ağırlıklı işlenmiş portakal ürünleri tüketimidir.

Çizelge 2. 9 2010/11 sezonunda en çok portakal işleyen ülkeler [48]

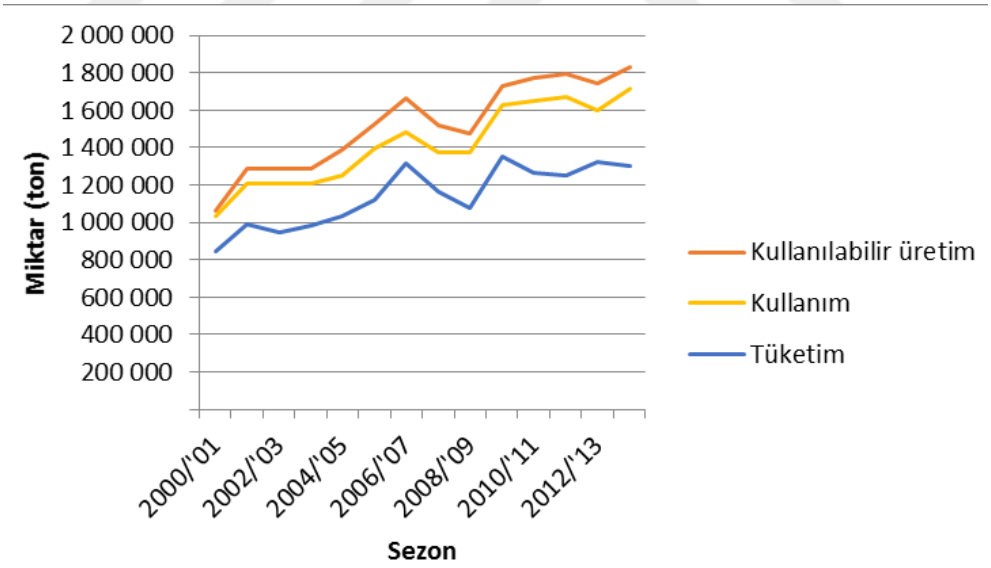
	İşlenmiş portakal miktarı (bin ton)
Brezilya	14 239,0
ABD	5 895,0
Meksika	1 120,0
İspanya	690,0
İtalya	605,5
Güney Afrika	240,0
Çin	180,0
Avustralya	140,0
Yunanistan	130,0

Türkiye'de 2000 yılında 1 milyon tonun üzerine çıkan portakal üretimi günümüze kadar neredeyse 2 milyon tona yaklaşmıştır. Bu süreçte üretimin çeşitli aşamalarında gerçekleşen üretim kaybı ortalama yıllık 50 bin tondur. İthalat yıllara göre farklılık göstermekle birlikte genellikle 100 bin tonun üzerindedir. 2000/2001 ile 2013/2014 sezonları arasında ihracat da 3 katına çıkarak 400 bin tonu geçmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4 2000/01-2012/13 sezonları arasında ülkemizde portakal ithalatı ve ihracatı [39]

Ortalama 100 bin tonluk diğer kayıplar hesaba katıldığında tüketim yaklaşık 850 bin tondan başlamak üzere 1,3 milyon tona ulaşmıştır. Ancak genel olarak artış eğiliminde olan tüketim miktarının yıldan yıla dalgalandığı görülmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5 2000/01-2012/13 sezonları arasında ülkemizde portakal üretimi ve tüketimi [39]

Ülkemizde portakal türlerinden en çok üretileni Washington'dur. 2011 yılında yaklaşık 10,5 milyon tane bu türden ağaç varken Yafa türünden ağaç sayısı sadece 665 bin kadardır. Çizelge 2.10'da ülkemizdeki portakal ağacı sayılarıyla ürün miktarının yıllara

göre değişimi verilmiştir. Toplamda 1,7 milyon tonluk üretimden 1,5 milyar liralık değer elde edilmiştir. Aynı yıl turunçgillerin toplam üretimi 3,6 milyon ton ve değeri 2,7 milyar liradır. Portakal dışında mandalina türleri ile limon, altıntop (greyfurt) ve turunç listeye giren diğer turunçgillerdir. Genel toplam 18,4 milyon tonluk üretim ve 24 milyar liralık bir değerdir [47].

Çizelge 2. 10 1992-2011 yılları arasında ülkemizde dikili portakal ağacı sayıları ve portakal üretimi [47]

	Meyve veren ağaç sayısı	Üretim (ton)
1992	10.350.000	820.000
1993	10.532.000	840.000
1994	10.910.000	920.000
1995	11.065.000	842.000
1996	11.260.000	890.000
1997	11.330.000	740.000
1998	11.300.000	970.000
1999	11.475.000	1.100.000
2000	11.680.000	1.070.000
2001	11.800.000	1.250.000
2002	11.770.000	1.250.000

Çizelge 2.10 1992-2011 yılları arasında ülkemizde dikili portakal ağacı sayıları ve portakal üretimi (devamı)

2003	12.200.000	1.250.000
2004	12.400.000	1.300.000
2005	12.071.000	1.445.000
2006	12.275.000	1.535.806
2007	12.221.000	1.426.965
2008	13.044.000	1.427.156
2009	13.394.000	1.689.921
2010	13.418.000	1.710.500
2011	12.948.000	1.730.146

2005/2006 ve 2006/2007 sezonlarında bilgi elde edilemediğinden bu sezonlar dışında hesaplanan kişi başına tüketim ortalama 15 kilogramdır. Kullanılabilir üretimin yurt içi kullanıma oranını veren yeterlilik derecesi sürekli olarak %100'ün üzerindedir. Bu da ülkemizin gereksiniminden daha fazla portakal üretebildiği anlamına gelmektedir. Bu dönemde en yüksek yeterlilik derecesi 2011/2012 sezonunda %122,9 ile görülmüştür [39].

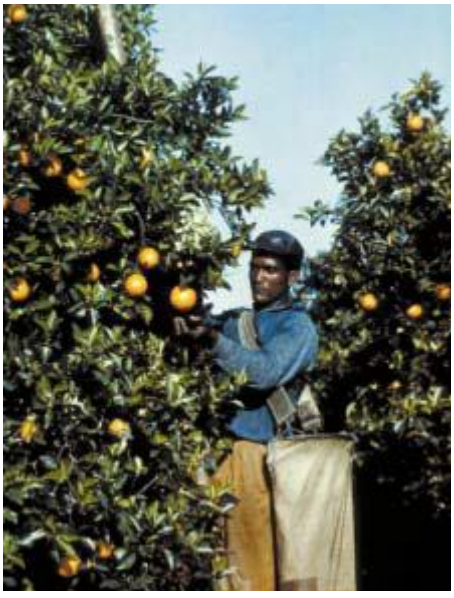
2.2.4 Portakalın İşlenmesi

Özellikle yumuşak meyveler uzun süre saklanamadığından bunların hızlıca tüketilmesi gerekir. Bunun yerine meyve suyuna da işlenebilirler. Uzun süre dayanabilen bazı meyveler ise bekledikleri yerde deforme olabilir. Bunların da tüketilebilecek kısımlarından meyve suyu üretilebilir. Ağız ve diş sağlığı bozuk olup meyve

tüketemeyenler meyve suyu içebilir. Meyveler ısıtma, soğutma, taşıma ve karakterizasyon gibi işlemlerde meyve suyundan daha fazla zorluk çıkarır. Katkı maddeleri kolaylıkla bünyesine katılabilir. Gıda maddelerine eklenebilir. Hem güvenli, kararlı, ekonomik hem de hammadde kaynağı ya da mevsim gibi dış etkenlerden etkilenmeyen bir üretim sağlar. Kuzey Amerika'da portakal suyu standardı 12° Brix/Asit'tir. Bu değer ideal olduğu hâlde 10-14° Brix/Asit arası değerler kabul edilir.

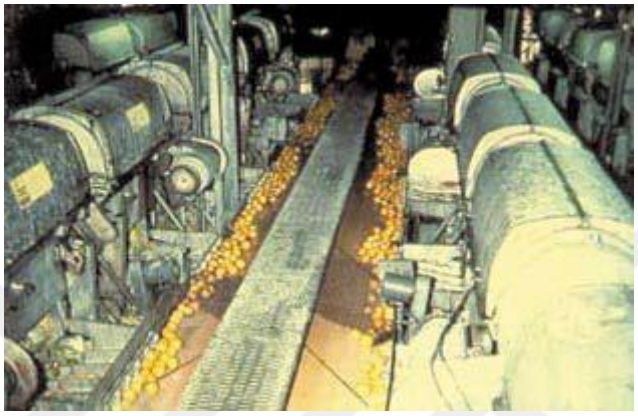
Modern bir turunçgil işleme tesisi yılın 200 günü, çalıştığı dönemde haftada 6-7 gün ve tam kapasiteye yakın bir performansla çalışabilecek altyapı ve işletme gücüne sahiptir. Tek bir modern ekstraktör saatte 10 ton portakal işleyebilir ki bu miktar yaklaşık 5 bin tane portakala denk gelir. Büyüklükçe seçilmiş portakallar her birinde 8-10 ekstraktörün bulunduğu yollarda ilerler. Böyle bir çalışma saatte 300-400 tonluk bir kapasite yaratır. Brezilya'da en büyük işletmelerin kapasitesi saatte 1000 tondan fazladır [35].

Çoğunlukla elle toplanan portakallar kasalarla kamyonlara yüklenir (Şekil 2.6). İşletmenin yüksek kapasitede çalışabilmesi için bahçe ile işletme en fazla 1-2 günlük mesafede olmalıdır. Bazen yıkama ve büyüklükçe ayırma gibi işler işletmeye gidilmeden önce yapılır. Tartılan kamyonların boşaltılması hidrolik sistemlerle kısa sürede gerçekleştirilir. Boş kamyon tartılıp geri döner.



Şekil 2. 6 Portakal meyvesinin toplanması [35]

İşlenemeyecek kalitede olan meyveler, yaprak ve sap gibi parçalar ile diğer maddelerin ayrıldığı seçme-eleme işleminden sonra içeri alınır. Aynı zamanda işlenmek üzere içeri gönderilen meyvelerden örnekler alınır ve analiz yapılır. Ticari açıdan önemli olmasının yanında kamu sağlığı için de gerekli olan analizlerde meyvenin dışında ürünlerden de örnekler incelenir. Meyveler iyice yıkanıp temiz suyla çalkalandıktan sonra elle veya mekanik olarak büyüklüklerine göre ayrılır ve ekstraktörlere gönderilir (Şekil 2.7).



Şekil 2. 7 Ekstraktörü besleyen taşıyıcı bantlarda portakalların boyutlandırılması [35]

Orta boyutlardaki bir portakal işleme tesisi Şekil 2.8'teki gibidir ve şu aşamaları kapsar:

1. Üretim

2. Tartım ve kayıt

3. Boşaltım

4. Ayıklama (dal, yaprak, böcek vd.)

5. Ayıklama (ıskarta)

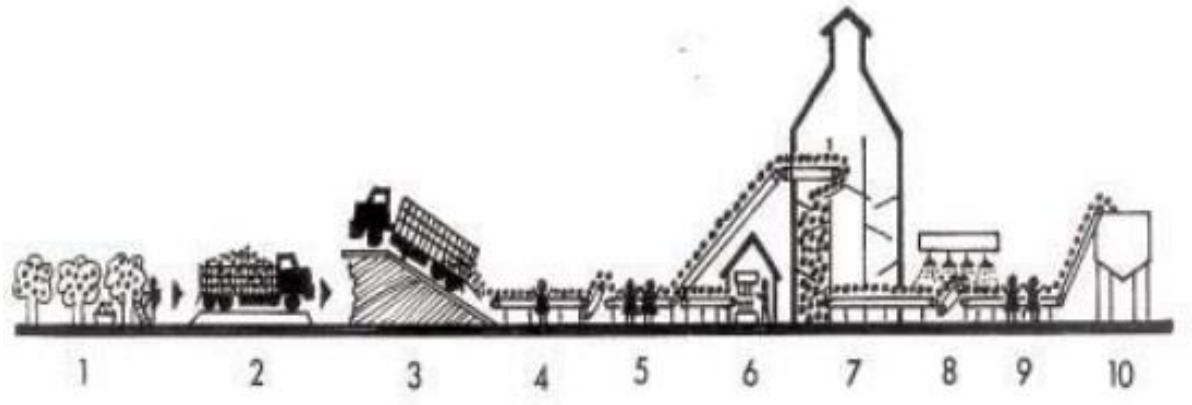
6. Kalite kontrol

7. Sınıflandırılmış depolama

8. Yıkama

9. Ayıklama ve boyutlandırma

10. Ekstraktöre yükleme



Şekil 2. 8 Portakal işleme süreci [35]

Ekstraksiyon sırasında baskı sonucu keseciklerden sızan yağ suya karışır. Sıvı faz posadan ayrılarak birkaç santrifüjden geçirilir. Yağ fazı soğutulup içerdiği vaks çöktürülür. Diğer yandan kabuk suyla karıştırıldıktan sonra vidalı sıkıştırıcıdan geçirilir. Bu yağa soğuk sıkım yağ denir. Günümüzde hâlâ soğuk sıkım dendiği hâlde artık soğuk sıkıştırıcı kullanılmamaktadır.

Erken hasat duyusal özelliklerin yeterince gelişmemesine ve düşük verime neden olurken hasadın geç yapılması bozulmanın başlaması dolayısıyla kaliteyi düşürür. Meyveye ekim alanıyla işletme arasındaki süreçte uygun şekilde davranılmaması zedelenmelere, kirlenmeye ve bozulmaya yol açar. Ayrıca sıcaklığın ve işleme süresinin doğru ayarlanmaması da kaliteyi büyük oranda düşürür [35].

2.3 Portakaldan Elde Edilen Ürünler

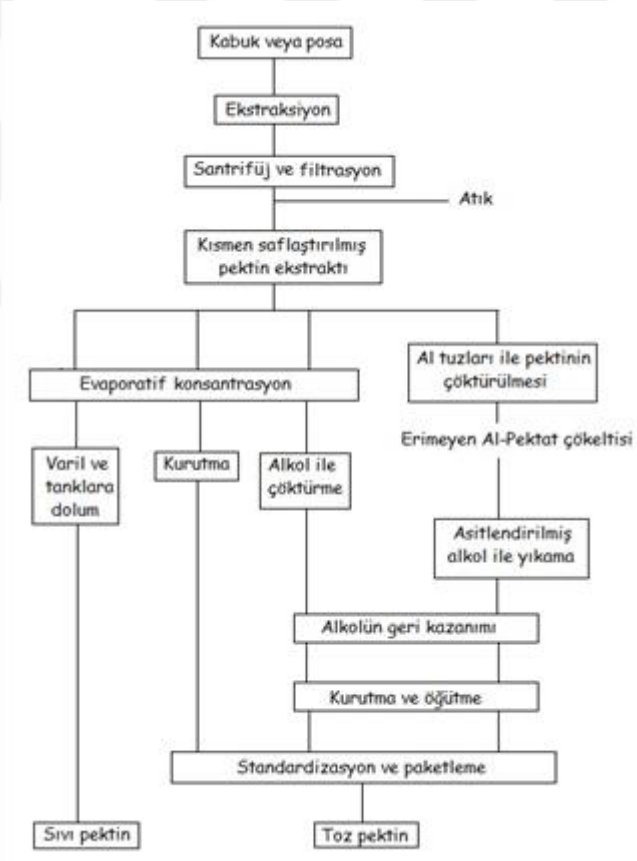
2.3.1 Pektin

Pektik maddeler bitki hücre duvarlarında bulunan kolloidal poligalakturonik asitlerden oluşmuş karbonhidrat türevi bir gruptur. Yarısı gıdada kullanılmak üzere pektin üretimi ilaç, kozmetik ve tekstil sanayilerine yönelik yapılmaktadır. Reçel, marmelat, jöle, şekerleme üretiminde ve genel olarak kıvam arttırıcı olarak kullanılır.

Pektin en bol miktarda turunçgil kabuklarıyla elma posalarında bulunur. Bazı ülkelerde şeker pancarı küspesi ve ayçiçeği tohum tablalarından da üretilir. Sisal, üzüm posası, kızılcık, tatlı patates artıkları ve bazı tropik bitkilerden üretim yapılabilse de bu ekonomik değildir.

Turunçgil kabuklarından pektin üretimi 1950li yıllardan önce başlamıştır. İçerdiği pektin bakımından turunçgiller lime, limon, portakal ve greyfurt şeklinde sıralanır. Turunçgil kabuklarının albedo tabakasının asıl bileşeni pektindir. Burada kuru madde olarak %30-35 oranında pektin bulunurken kabuklarda bu oran taze hâlde %2-4, kuru hâlde %20-40 arasındadır [49].

Pektin üretimi kabuktan asit ve şekerin alınması, asidik ekstraksiyon, çöktürme, saflaştırma ve standardizasyon basamaklarını içerir. Ekstraksiyonda kullanılan su çevre kirliliğine neden olmaktadır. Tesislerin enerji maliyeti yüksektir. Pektin üretimi genellikle yılda en az 30 bin tonluk üretim yapan büyük çaplı meyve suyu üretimi tesislerinde eş zamanlı yürütülür. Bu sebeple dünyada pektin üretimi az sayıda işletmecinin denetimindedir.



Şekil 2. 9 Pektin üretim süreci [49]

Şekil 2.9'da turunçgil kabuklarından pektin üretim sürecine ait blok diyagramı verilmiştir. Suda çözünmeyen protopektin, kabukların asitlendirilmiş su içinde ısıtılmasıyla pektinik aside dönüştürülüp hidrolize edilir. Asitliği sağlamak için

hidroklorik asit, sülfürik asit, sitrik asit veya tartarik asit kullanılabilir. Pektinin kendisinin hidrolize olmaması ve aşırı derecede deesterifikasyona uğramaması için koşullar iyi ayarlanmalıdır. Süreç pH 1,5-3,0 ve 60-100°C koşullarında 30 dakika veya daha uzun sürelerde gerçekleştirilir. Ekstraksiyondan sonra santrifüj ve/veya filtrasyon ile pektin kabuklardan ayrılır. Vakumlu buharlaştırıcılarda %4 derişime kadar yoğunlaştırılarak viskoz yapılı sıvı pektin üretilebilir.

Pektin ekstraktının püskürtmeli veya döner kurutucuda işlenmesiyle üretilen toz pektin daha çok tercih edilir ancak daha pahalıya mal olur. Belli bir derecede derişiklendirilen ekstraktın 2-propanol, metanol veya etanol ile çöktürülmesinden sonra oluşan jelin preslenip kurutulması da bir diğer yöntemdir. Bundan başka ekstrakta alüminyum veya bazen de bakır tuzları gibi çözünmeyen bir tuz katıldıktan sonra asitlendirilmiş alkolle yıkama yapılır. Ardından %50'den fazla nem içeren ürün, kurutuculardan geçirilerek belli bir nem derecesine kadar kurutulur.

1/2 ağırlık/hacim oranında hazırlanan portakal kabuğu-su karışımına ekilen Trichosporon penicillatum adlı mikroorganizma protopektini suda çözünür hâle getirir. Pektin 30°C'de 15-20 saat mayalanmaya bırakılan kabuklar yumuşamaya başlamadan karışımdan ayrılır. 1 kg kabuktan 20-25 g pektin üretilebilir. Depolama sırasında da kabukta bulunan pektolitik enzimler pektinin parçalanmasına neden olur [49].

2.3.2 Pektin ezmesi ve diyet lifi

Turunçgiller iyi bir lif deposu sayılabilir. Diyet lifleri olarak da bilinen kompleks karbonhidratlardan doymamış polisakkaritler de turunçgillerde bulunur. Sağlıklı bir beslenme düzeninde günde 25-30 g kadar doymamış polisakkarit alınması önerilir fakat çoğu modern ülkede bu miktar ortalama 15 g'dır. Orta boy bir portakalda 3 g civarında diyet lifi bulunur. Toplam lifin %65-70'i pektindir. Kalanı da selüloz, hemiselüloz ve çok az miktarda da reçinedir. Portakal kabuğunun yapısında lif benzeri lignin de vardır [42].

Suyu alındıktan sonra kurutulan turunçgil kabukları iyi bir pektin kaynağıdır ve pektin ezmesi olarak adlandırılır. Pektin üreticileri için diğer tesislerden gelen bu hammadde üretimin sürekliliği açısından oldukça değerlidir.

Turunçgil kabukları nemli hâlde ya da kurutulduktan sonra diyet lifi olarak da ilgi görür. İçerdiği çözünür ve çözünmez lifler özellikle son yıllarda toplam kolesterolün düşük tutulması konusunda değerlenmiştir. Bunların güçlü yağ ve su bağlayıcı özelliği nedeniyle zaman zaman et emülsiyonlarında da kullanıldığı olur [49].

2.3.3 Posa suyu

Portakalın ağırlıkça %5'i keseciklerdir. Bu keseciklerde 12° Brix portakal suyu bulunur. Ekstraksiyon sonrasında keseciklerde hâlâ bir miktar meyve suyu kalır. Çok aşamalı bir filtreli ekstraktöre alınır ve suyla karşıt akışlı yıkama yapılırsa bunun %90'ı kazanılır. Viskozitesini düşürmek için pektin enzimleri katılır ve ekstraktörden çıkan meyve suyuyla karıştırılarak ürün miktarı arttırılır veya ayrı olarak satışa sunulur. Posa suyu içeceğe matlık katar ve meyve suyunu daha ucuza elde etmek için kullanılır.

2.3.4 Meyve suyu kesecikleri

Ekstraktörden çıkan kesecikler pastörize edilir, kurutulur ve satılır. Posa yıkamadan alınan yıkanmış kesecikler %2'den daha az meyve suyu içerir ve kurutulabilir. Yıkanmadan kurutulan keseciklerin rengi kararır ve tadı bozulur. Kesecikler dondurularak saklanabilir. Kesecikler derişik portakal suyuna katılabilir veya içeceklerin tadını veya görüntüsünü ayarlamak üzere ayrı olarak satılabilir. Hacimce büyük olan kesecikler özellikle uzak doğu ülkelerinde içecek ve yoğurtlara katılarak tüketilir. Son yıllarda ülkemizde de bu tür içecekler piyasada bulunmaktadır. Böylesi kesecikler işlenmemiş meyveden ısı veya enzim yardımıyla kazanılabilir.

2.3.5 İçecek katkı maddeleri

Kabuk, çekirdek ve kesecikler vitamin, şeker ve meyve suyu ajanları içerir. Bromlu bitkisel yağlar veya reçinelerin gliserol esterleri meyve sularında bulanıklık yaratmak için kullanılırken bunun yerine doğal bir alternatif olarak turunçgiller işlenirken kazanılan bazı maddeler kullanılabilir.

Son zamanlarda üreticiler meyve sularını şeker bileşikleri, aroma, pektin, folik asit, karotenoidler ve vitaminlerle zenginleştirerek yeni ürünler şeklinde tüketiciye

sunmaktadır. Bu amaçla turunçgillerin işlenmesi sırasında çıkan bazı maddeler kullanılabilmektedir.

Gıdalar işlenirken meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler ürünün kalitesini olumsuz etkileyebilir. Böyle durumlarda işleme sırasında aroma katkısı yapılır. Bu yüzden aroma maddelerinin gıda işleme sürecinden önce veya süreç sırasında kazanılması gerekir. Polar bileşiklerin ekstraksiyonu süperkritik su ile yapılır.

Biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen aroma maddelerinin seyreltik sulu çözeltilerinden kazanımı süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yapılmaktadır. Örneğin etanol fermantasyon ile üretildikten sonra SK-CO_2 ile ekstrakte edilmektedir [50].

Turunçgil içeceğinde bulutsu görünümü yaratan maddeler hücresel organeller ve membranlar, yağ damlacıkları, flavonoid kristalleri ile pektin, selüloz ve hemiselüloz gibi hücre duvarı bileşenleridir. Bu yapılar bulanıklığın yanında meyve suyunun karakteristik renk, koku ve tat özelliklerini etkiler. Bu doğal bulanıklık flokülat olarak bilinir. Zamanla çöküp karıştırma sonucu yeniden sıvı içine dağılır. Diğer yandan alkolsüz içeceklerin büyük çoğunluğuna bulanıklaştırma ajanı katılır. Bu ajanla içeceğin renk ve tat gibi özelliklerinin düzenlenmesine de katkıda bulunulur. Önceki yıllarda bromlu bitkisel yağlar yapay bulanıklaştırıcı olarak kullanılırken günümüzde bunların kullanımı sınırlanmıştır. Ayrıca tüketici talepleri nedeniyle de katkı maddelerinin doğal olması istenmektedir. Soya proteini katılmış pektin çözeltisi birçok çalışmada kararlı bir bulanıklık yaratmıştır.

Turunçgil meyveleri sıkıldığında ağırlıklarının neredeyse yarısı kabuk, zar ve çekirdek gibi atıklara dönüşür. Bunlardan ayrıca yararlanmak meyve suyu sanayiine ekonomik katkıda bulunur. Bu tür yan ürünler genellikle hayvan yemlerine katılabilir. Bunun dışında turunçgil kabuğu sitroflavonoid, karetonoid, koku bileşeni ve diyet lif kaynağı eldesinde kullanılır. Bulanıklaştırma ajanı tuz eklenmesiyle proteinlerin ekstraksiyonu sonrasında üretilebilir. Bunun yerine alkol eklenmesiyle veya hamur ya da bira mayası fermentasyonuyla da elde edilebilir. Bu ekstraksiyon süreçlerinde fermentasyon kullanıldığında çözünür katı bileşimi %50'ye düşerken alkol katılarak yapıldığında %72'ye varmaktadır. Alkol ekstraksiyonu portakal kabuğunun kendine özgü rengini de

giderir. Enzimatik işlemle ise çözülebilir katı miktarı azaltılmadan ve portakal kabuğu rengi ortadan kaldırılarak bulanıklaştırma ajanı üretilebilir [51].

2.3.6 Yağ ve limonen

Turunçgil yan ürünlerinden en önemlisi kabuk kaynaklı uçucu yağdır. Çünkü bazı turunçgil yağları elde edildikleri meyvelerin değerinden 20 kat daha fazladır. Ekstraksiyondan elde edilen yağ aldehitler, alkoller ve esterlere fraksiyonlanarak içeceklerin aromasının ayarlanmasında kullanılabilir. Asitli içecekler, dondurmalar, kekler, hava temizleyiciler, çeşitli parfümeri ve kozmetik ürünlerinde portakal yağı kullanılır. A vitamininin üretilmesinde kullanılan ve antioksidatif-antikanserojen özellik gösteren karotenoidler de portakal yağı karışımının içeriğinde yer alır [52].

Meyve suyunun yoğunlaştırılması sırasında buharlaşan yağ yoğuşturularak alınabilir. Yağların deterpenasyonu ile istenmeyen duyusal özelliklerin giderilmesi sağlanır ve satışa uygun hâle getirilir. Limonen başta olmak üzere turunçgillerin içerdikleri terpenler vakum altındaki deterpenasyon işleminde yağdan uzaklaştırılıp kazanılabilir. Kimyasal formülü 1-metil-4-izopropenil-1-sikloheksen olan limonenin temizleyici ve inceltici gibi özellikleri vardır. Bunun dışında birçok bileşiğin sentezinde kullanılabildiğinden organik kimya ve biyokimyada önemli bir bileşiktir.

2.3.7 Turunçgil melası ve alkollü içki bazı

Turunçgil kabuğu kireçlenip sıkıştırıldıktan sonra şekerlerin büyük bir kısmı likör adı verilen sıvı fazda kalır. Genellikle 50° Brix değerinde melas oluşana kadar buharlaştırılır. Melas tekrar kabukla karıştırılır, sonra katı oranının artması için kurutulur. Melas meyve suyundan alkol mayalanabildiğinden içki üretiminde kullanılan sanayi tipi bir fermentasyon suşudur. Alkollü içkilerin yanı sıra sirke ve aminoasit üretiminde de yararlanılır.

2.3.8 Vitaminler, mineraller ve biyoaktif maddeler

Turunçgil meyvelerinden elde edilen maddeler yalnız tat ve koku gibi aromatik özellikleri değil sağlığa olumlu etkileri sayesinde de tercih edilirler. İçerdikleri vitamin, mineral ve lifler büyüme ve gelişme için önemlidir. Besleyici değeri olmayıp biyoaktif

özelliği bulunan diğer bileşikler de son yıllarda belirlenmiştir. Fitokimyasallar da içinde olmak üzere biyoaktif maddeler kronik hastalıklara yakalanma riskini azaltır. Bu nedenle sağlıklı beslenmeye yönelik diyetlerde turunçgillere özel önem verilir.

Portakal meyvesi dolaşım sistemi hastalıkları, kalp rahatsızlıkları, yüksek tansiyon, felç, kanser, Spina bifida ve Anensefali gibi omurilik rahatsızlıkları, katarakt ve anemiyi önleyici etkiler barındıran bileşikler içerir. Astım, katarakt, böbrek taşı, kemik hastalıkları ve osteoporoz üzerinde de etkisi olduğu belirtilmiştir.

Bitkisel kaynaklardan alınabilen fitokimyasallar kanser ve kalp hastalıkları gibi kronik rahatsızlıklara karşı vücut direnci sağlar. Monoterpenler, limonoidler (triterpenler), flavonoidler, karotenoidler ve hidroksisinamik asit turunçgillerden elde edilen bazı fitokimyasallardır. Antikarsinojenik (kanser yapıcı maddeleri engelleyen) mekanizma sayesinde antioksidan etki yapar. Karsinojenleri gideren enzimlerin etkisini arttırır. Kalın bağırsak bölgesini düzenler ve nitrozaminleri engeller.

Kılcal damar hastalıklarına ve kansere karşı etkisi tespit edilen naringin ve hesperidin flavonoidleri kabukta bolca bulunur. Sıcak su veya bazik uygulama ile kabuktan alınabilirler.

Turunçgillerin en iyi C vitamini kaynağı olduğu bilinir. C vitamini (askorbik asit) vücutta bağ doku, deri, damar, kemik ve diş sağlığı ile yaraların kapanması için gerekli kolajen oluşumunda önemli rol oynar. Stres ve kansızlığa karşı gereken inorganik demir emilimi için gerekir. Sanılanın aksine soğuk algınlığını önlemese de hastalığın daha kolay atlatılmasını sağlar. Serbest radikaller tarafından proteinlerin, yağ asitlerinin ve DNA'nın oksitlenmesiyle hücre yapısının bozulmasını önleyen antioksidan etkisi vardır.

C vitamini eksikliği ve iskorbüte karşı her gün 10 mg C vitamini alınmalıdır. Ancak günde 30-100 mg alınması sağlık açısından daha olumlu sonuçlar verir. Hatta bazı güncel çalışmalarda kronik hastalıklara karşı 200 mg/gün tüketim önerilmiştir. 500 mg/gün ve daha fazla tüketimlerde ise demir fazlalığı gibi sorunlar görülmektedir. Orta boy bir portakal 70, greyfurt 56, 225 ml portakal suyu 125 mg C vitamini içerir.

Turunçgiller glisemik ve glisemik olmayan karbonhidratlar (şeker ve lifler), potasyum, folik asit, kalsiyum, fosfor, magnezyum, bakır, B1 (tiyamin), B2 (riboflavin), B3 (niyasin),

B5 (pantotenik asit) ve B6 vitaminleri ve bazı fitokimyasalları içerir. Ayrıca yağ, sodyum ve kolesterol içermemesi de beslenme açısından olumlu bir yanıdır.

Folik asit hücre oluşumu ve büyüme, DNA, RNA ve alyuvar oluşumu için gereklidir. ABD'de kadınların 180, erkeklerin 200 µg/gün kadar folik asit alması önerilmiştir. Son yıllarda sinir sistemi ve kadın-doğum rahatsızlıklarına yakalanmamak için 400 µg/gün alınabileceği belirtilmiştir. 225 ml portakal suyunda 75 µg folik asit vardır.

Potasyum vücudun su ve asit dengesini sağlar. Sinirlerden kaslara iletim, kas tepkisi ve vücut basıncının ayarlanmasında elektrolit olarak görev alır. Yüksek sodyum miktarına karşı potasyum miktarının düşük olması vücutta kronik hastalıkların oluşmasına neden olur. Önerilen tüketim miktarı 200 mg/gün'dür. Orta boy bir portakalda 235, 225 ml portakal suyunda 500 mg potasyum bulunur.

Ortalama enerji değerinin yüksek olmaması kilo sorunu olanlar için bir diğer ilgi çekici özelliğidir. Orta boy bir portakal 60-80, greyfurt 90 ve bir yemek kaşığı (15 ml) limon suyu 4 kcal enerjiye sahiptir. Turunçgillerin temel enerji verici bileşeni karbonhidratlardır. Früktoz, glikoz ve sükroz gibi basit şekerlerle sitrik asit içerirler [52].

Portakal kabuğundan violaksantin başta olmak üzere boyar maddeler ekstrakte edilebilir [53].

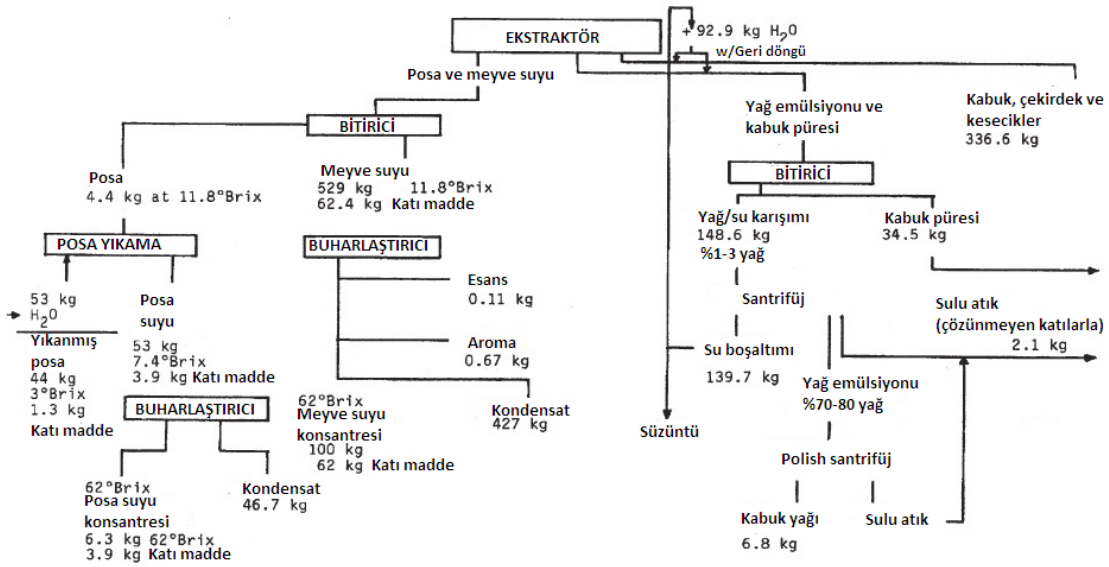
Karotenoidler çeşitli renkleri nedeniyle kullanılan doğal, bol, zehirsiz, yağda ve suda çözünebilen gruplara sahip, provitamin A aktivitesi gösteren, antikanserojen ve antioksidan pigmentlerdir. Sertifika gerektirmez, miktar kısıtlaması yoktur ve "renk maddesi" adıyla üretime katılabilir. Homojen ve kararlı olması gerekmektedir. Doğada 300'den fazla karotenoid bulunurken bunların 115'inin kaynağı turunçgillerdir. Turunçgillerin içerdiği karotenoidlerin %70'i kabuğun flavedo tabakasındaki plastitlerde bulunur. Portakal ağırlığının yarısını oluşturan kabuk meyve suyu sanayiinde bir atıktan öte önemli bir pigment kaynağıdır. Portakal kabuğu karotenoidleri aseton ekstraksiyonu, saponifikasyonla hekzan ekstraksiyonu, jel kromotografisi, limonen ekstraksiyonu, ince tabaka kromatografisi, santrifüj ve HPLC ile elde edilebilmiştir [54].

2.3.9 Kabuk

Atık kabuk, meyve suyu kesesi, çekirdek ve diğer kırpıntılardan oluşup taze meyvenin %50-70'i kadardır. %55 kadarı portakal olmak üzere her yıl 88 milyon tondan fazla turunçgil meyvesi üretilir. Dolayısıyla portakal kabuğu atığı miktarı 21 milyon ton civarındadır ki bunun üçte biri portakal işleme tesislerinde kullanılmak üzere kolaylıkla erişilebilir durumdadır [55], [56].

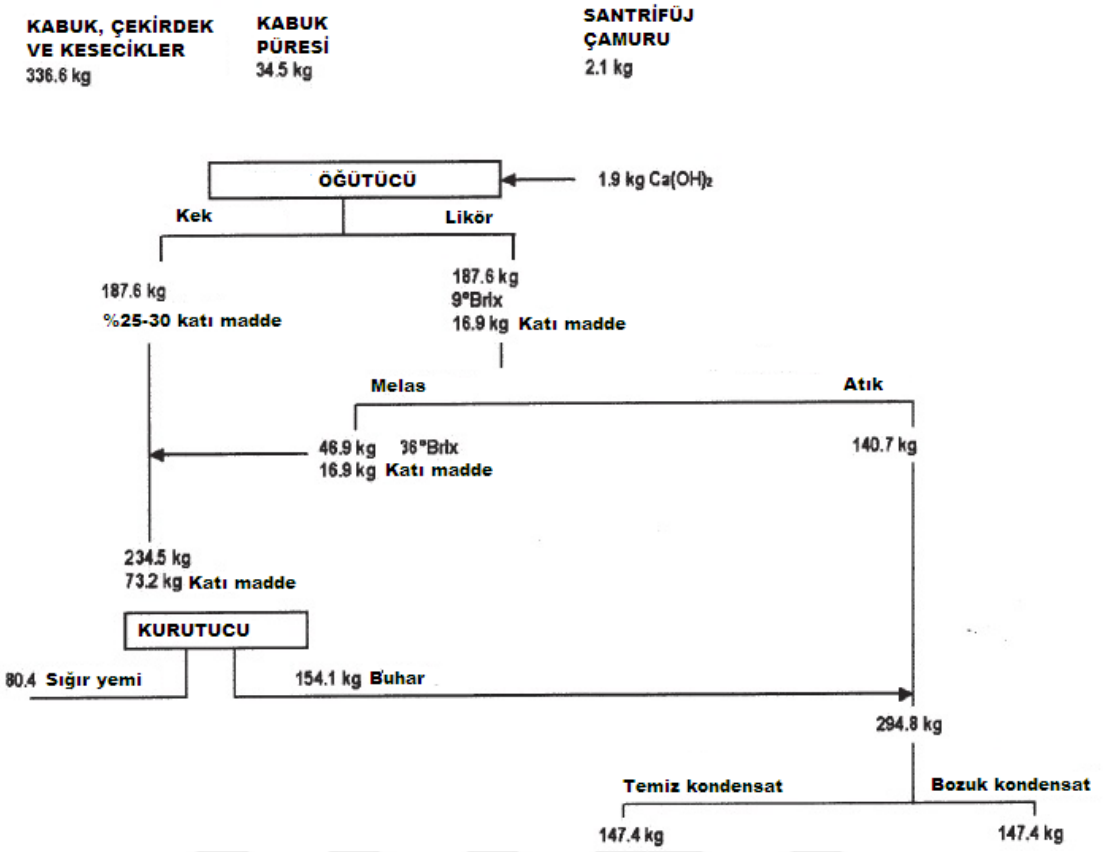
Ekstraktörlerden çıkan kabuk %80 civarında su içerir. Suyunu ve şekerinin bir kısmını bırakması için kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ile muamele edilir. Sıkıştırılan karışım ateşli döner kurutuculara alınır. Kısmen kuruduktan sonra pelletlenip depolanır. Yaklaşık %10 nem içeriğiyle kuru kabuk süt ineklerinin yiyeceklerinde kullanılır. Küçük ve orta boyutlardaki işletmelerde ekstraktörden çıkan kabuk ya güneşte kurumaya bırakılır ya da %1'lik $Ca(OH)_2$ çözeltisiyle ıslatılır.

1 tonluk Valensiya portakalının meyve suyu ve diğer ürünlere işlenmesi sırasında izlenen süreç ve kütle dengesi Şekil 2.10'daki gibidir.



Şekil 2. 10 Bir ton portakalın işlenmesi süreci [35]

Fabrikada işlenen portakal miktarı arttıkça atıklar da önemli miktarlara ulaşır. Bunların işlenmesi de Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 11 Portakal atıklarının işlenmesi süreci [35]

2008 yılı verilerine göre evsel katı atıkların miktarı 24,36 milyon ton ve bitkisel atıklar bunun %1,21'i kadar yani 297.004 tondur. Meyve, sebze ve diğer bitkisel kökenli maddelerin ev, yemekhane ve sanayi mutfağında kullanım öncesi ayıklanan bölümleri evsel bitkisel atık sayılırken ağaç ve diğer bitkilerin yetiştikleri yerde dökülüp mutfağa girmeyen yaprak, dal, kabuk ve meyve gibi bölümleri de evsel olmayan bitkisel atık olarak tanımlanır.

Endüstriyel portakal suyu üretilen bir işletmeden çıkan kabuk atığının yüzdece kimyasal bileşimi şöyledir (Çizelge 2.11):

Çizelge 2. 11 Portakal kabuğunun yüzdece kimyasal bileşimi [55]

Çözünür şeker	Nişasta	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Pektin	Kül	Yağ	Protein	Diğer
16,90	3,75	9,21	10,50	0,84	42,50	3,50	1,95	6,50	4,35

Burada diğer olarak tanımlanan bileşen sitrik, malik, malonik, askorbik ve oksalik asidi içerir.

Öte yandan 1 kg portakal kabuğunun kuru madde içeriği sadece 233 g'dır. Bunun bileşimi ise şu şekildedir (Çizelge 2.12):

Çizelge 2. 12 Portakal kabuğunun g/kg kuru madde cinsinden kimyasal bileşimi [55]

Organik madde	Ham protein	Nötr deterjanda çözünmeyen lif	Asidik deterjanda çözünmeyen lif	Fosfat	pH
975	58	200	129	1,7	3,64

Laktik asit	Asetik asit	Propiyonik asit	İzobütirik asit	Kalsiyum
23	20	0,3	0,6	7,3

Tüm bitkisel atık ve artıklar farklı amaçlarla kullanılabileceği gibi kompost üretimine de katılabilir. Kompost, biyokimyasal olarak ayrışabilen her türlü organik maddenin çeşitli organizmalar marifetiyle stabilize ve mineralize edilmiş hâli olup toprak iyileştirilmesinde kullanılır. Ancak 2008 yılında belediyelerin topladıkları katı atığın yalnızca %1,1'i kompostlaştırılmıştır [57].

Oksijensiz sindirim ve alkol mayalanması ile portakal kabuğu işlenebilir. Yeme katkı maddesi olarak ya da tek başına olduğu gibi veya pelletlenerek kullanılabilir.

Süt verimini arttırmak için geviş getiren hayvanlara portakal kabuğu verilebilir. Portakal artığıyla nişastaca zengin yemlere göre daha fazla kilo alırlar. Ancak portakal kabuğu katkısının yemde çok miktarda olması sindirim organlarındaki epitel dokuyu bozan parakeratoza neden olabilir. Ayrıca artığın biriktirildiği yerden kaynaklanan mantar zehirlenmesi de söz konusu olabilir.

Portakal kabuğundan kompost üretiminde ise karbon/azot oranı 24/1, pH 6,3 ve nem içeriği %60'a ayarlanarak iyi bir kompost üretilebilir. Düzenli olarak karıştırılıp su

eklenen yığında 65-70 günlük termofilik evrenin ardından 3 ayın sonunda kompost elde edilir [55]. Bu kompostun bileşimi Çizelge 2.13'teki gibidir:

Çizelge 2. 13 Portakal kabuğundan üretilen kompostun bileşimi [55]

Hava geçirgenliği (%)	14
Su tutma kapasitesi (mL/L)	590
Yığın yoğunluğu (g/cm3)	1,05
İletkenlik (mS/m)	480
Fosfor (mg/L)	15
Potasyum (mg/L)	1170
Kalsiyum (mg/L)	362
Magnezyum (mg/L)	121
Sodyum (mg/L)	32
Klorit (mg/L)	143
Bor (mg/L)	0,31
Suda çözünür azot (mg/L)	126
Suda çözünür organik madde (mg/L)	4788
Toplam karbon (% kuru madde)	8,85
Toplam azot (% kuru madde)	1,26
Karbon/azot oranı	7

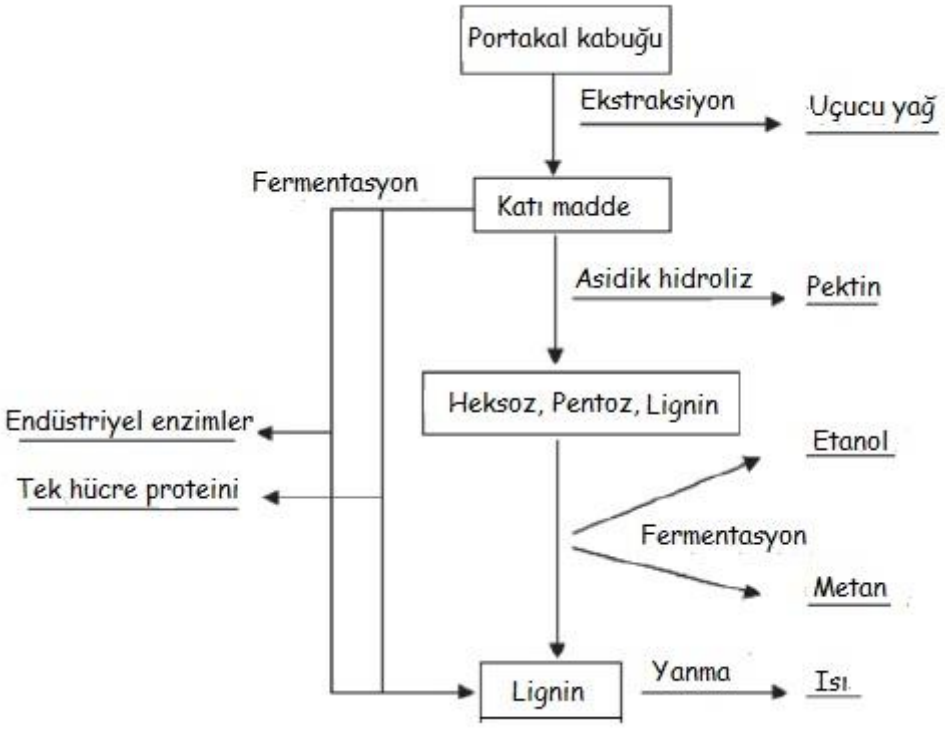
Kompostun dışında portakal kabuğu atıklarının direkt olarak kullanımı da mümkündür. Marul üretiminde denenmiş ve posa atıkları bitki büyümesini %30 geliştirirken kabuk

atıklarının %130 geliştirdiği görülmüştür [55]. Gazlaştırmayla ve döner fırında pirolizle enerjisinden yararlanılmıştır [58]. Portakal kabuğu atığı lignoselülozik yapısı sayesinde etanol üretimi için de kullanılabilir. Laboratuvarlarda ve pilot tesislerde etanol üretiminde kullanılmıştır [56].

Dünya uçucu yağ üretimi yılda yaklaşık 45-50 bin ton miktar ve 1 milyar ABD doları değerdedir. Bu yağların %65'i odunsu bitkilerden elde edilir. 2009 yılında Türkiye'de portakal üretimi 1.689.000 ton olmuştur. Portakal kabuk/meyve oranının %15 olduğundan hareketle üretimin 253.350 tonu yaş kabuktur. Bundan elde edilen yağ ilaç sanayinde kullanılmakla birlikte birçok yiyeceğin hazırlanmasına da katılır. Mide ve bağırsak iltihapları, sarılık, mide düşüklüğü, iştahsızlık ve ishale karşı etkilidir. Çeşitli bitki çaylarına da katılmaktadır.

Ülkemizde kuru portakal kabuğu 40 TL/kg, portakal kabuğu reçeli 18 TL/kg, portakal kabuğu yağı 12 TL/20 mg olup, ABD'de organik portakal kabuğunun kg fiyatı 24,59 $'dır [57].

Şekil 2.12'de portakal kabuğunun çeşitli şekillerde değerlendirilebildiği görülmektedir.



Şekil 2. 12 Portakal kabuğunun biyorafinerisi [55]

BÖLÜM 3

UÇUCU YAĞLAR

3.1 Genel Bilgi

Uçucu yağlar esansiyel yağlar, esanslar veya eterik yağlar olarak da bilinirler. Su ile karışmadıklarından yağ sınıfında yer alırlar ancak sabit yağlardan farklıdırlar. Işık ve oksijene maruz kaldıklarında reçineleşirler. Bu yüzden kullanılmadan önce uzun süre saklanacaksa ağzı kapalı ve koyu renkli şişelere konulmalıdır [59].

Yağların uçucu bileşenleri bitkilerde gliseritlerin enzimlerce indirgenmesi sonucu oluşabilen aromatik veya kokulu maddelerdir. Bu yağlar gliseritlerin esterleri olmadıklarından diğer yağlardan farklıdır [60].

300 civarında bitki ailesinden 100 kadarı aromatik kabul edilir. Çamgiller (Pinaceae), defnegiller (Laureceae), mersingiller (Myrtaceae), sedefotugiller (Rutaceae), ballıbabagiller (Labiatae veya Lamiaceae), maydanozgiller (Apiaceae veya Umbelliferae), zencefilgiller (Zingiberaceae), papatyagiller (Asteraceae veya Compositae), karabibergiller (Piperaceae), süsengiller (İridaceae), sirkengiller veya kazayağıgiller (Chenopodiaceae), mineçiçeğigiller (Verbenaceae), turpgiller (Brassicaceae) ve düğünçiçeğigiller (Ranunculaceae) başlıca aromatik bitki aileleridir [61], [62].

Bitkilerde %0.01-10 arasında uçucu yağ bulunur [62]. Uçucu yağlar bitkinin kökünde (zencefil), kabuğunda veya gövdesinde (tarçın), yapraklarında (nane, defne), tohumlarında (biber, karanfil, anason), meyvelerinde (turunçgiller, çilek), çiçeklerinde (gül, yasemin) ya da her yerinde (lavanta, kekik) bulunabilir [63].

Çizelge 3. 1 Çeşitli bitkilerin uçucu yağ çıkarılan organları [62], [64]

Yaprak	Çiçek	Meyve kabuğu	Çekirdek	Odun	Meyve	Kabuk	Sakız	Köksap	Kök
Fesleğen	Sarı papatya	Bergamot	Badem	Kâfur	Baharatlar	Çin tarçını	Buhur	Sarımsak	Kediotu
Defne	Adaçayı	Greyfurt	Anason	Sedir	Ardıç	Tarçın	Mür		
Tarçın	Pamuk	Limon	Kereviz	Gül ağacı	Biber				
Okaliptus	Sardunya	Lime	Kimyon	Sandal ağacı					
Limon otu	Zufa otu	Portakal	Muskat						
Hint defnesi	Yasemin	Tangerin	Hindistan cevizi						
Keklikotu	Lavanta								
Silhat	Manuka								
Nane	Mercanköşk								
Çam	Portakal								
Biberiye	Gül								
Çay	Ylangylang								
Keklik üzümü									
Kekik									
Maydanoz									

Bitkilerin türüne ve yetişme özelliklerine göre değişse de genellikle uçucu yağ üretilen kısımları Çizelge 3.1'deki gibidir.

Zencefil kökünden %6-7 kadar uçucu yağ çıkarken nane yapraklarından %2-3, kekik baharatından %1,5-3, gül çiçeğinden %0,025 oranında uçucu yağ alınabilmektedir. Bu da doğal olarak fiyata etki etmektedir [62], [65].

Türkiye'de tıbbi değeri olan 500 kadar bitkinin kültüre alınmışlarının sayısı çok azdır. Aromatik bitkilerin neredeyse tümü doğadan toplanmaktadır. Bu da istatistiksel çalışmaların zorlukla yürütülmesine neden olmaktadır. Çünkü yalnız kültür ortamında yetiştirilen bitkilerin TÜİK tarafından kaydı tutulabilmektedir.

Avrupa ülkelerinde az miktardaki tarım arazisi ve yüksek işçilik maliyetleri sonucu bitkisel üretimin çok azaldığı söylenebilir. Ülkemizden en çok ihraç edilen tıbbi ve aromatik bitki türleri defne, kekik, adaçayı, anason, kişniş, kimyon, rezene, çemen, mahlep, meyan, keçiboynuzu, ıhlamur, sumak, biberiye, çörekotu ve nanedir. Diğer yandan en çok ithal edilen tıbbi ve aromatik bitki türleri ise defne, kekik, adaçayı, anason, kişniş, kimyon, rezene, çöven, ginseng, meyan, keçiboynuzu, ıhlamur, sumak, zerdeçal, biberiye, çörekotu, tarçın, karanfil, zencefil, Hindistan cevizi, köri ve kakuledir [66].

3.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Uçucu yağların her biri bileşimindeki maddeler ve bunların oranlarıyla kendilerine özgü olup duyusal özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bazılarında bir veya birkaç bileşik ağırlıklı olarak bulunurken bazılarında da 100'ün üzerinde madde görülebilir [59], [62], [67].

Çok sayıda bileşenden oluşan uçucu yağların karmaşık yapılı olduğu söylenebileceği gibi, bileşenlerin çoğunlukla terpen sınıfından ve birbirine benzer yapılara sahip olması nedeniyle uçucu yağlar basit karışımlar da sayılabilir [68].

Genellikle açık renkli olup özgül ağırlıkları da birbirine yakındır. Yoğunlukları bakımından uçucu yağlar yağdan çok suya benzer [2]. Kolayca kristalleşebilirler. Su ile sürüklenebilirler. Çoğunlukla serbest hâlde ama bazen de glikozitler şeklinde bulunurlar [62]. Kırılma indeksleri genellikle yüksektir [59].

Uçucu yağların düşük polariteleri ve molekül ağırlıkları ile yüksek buhar basınçları süperkritik akışkanlar içerisindeki çözünürlüklerini arttırır. Limonen ve alfa-pinen gibi 10 karbonlu monoterpenlerin oda sıcaklığındaki 1 milibarlık buhar basınçları 100°C'de 100 milibar civarına çıkar. Karyofilen ve kadinen gibi büyük moleküllü seskiterpenlerin uçuculuğu bunların 1/10'u-1/20'si kadardır. Karvon ve geraniyol gibi terpenoidler ile anetol ve eugenol gibi fenil propan türevlerinin seskiterpenlere benzer buhar basınçları vardır. Yateranon adlı seskiterpenoid 100°C'de ancak 1 milibar buhar basıncına sahiptir.

Çözünürlüğe etkiyen polarite dielektrik sabiti ile ilişkilidir. Fonksiyonel gruplar bu sabiti arttırır. Angelica yağının dielektrik sabiti 2,9, hardal yağınınki ise 16,56'dır [69].

Oksijenli bileşenleri koku, tat ve terapötik etki bakımından daha üstündür. Birçoğunda bol miktarda antioksidan madde bulunur. Uçucu yağların antioksidan özelliği içerdiği terpenler ve fenolik bileşiklerden gelir. Bu özellik genellikle bunların serbest radikalleri emen ve nötralize eden, reaktif oksijen türlerini gideren ve özellikle demir ve bakır katyonları olmak üzere metalleri birbirine kenetleyen indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri ile ilgilidir [2], [70].

Uçucu yağlar yanıcı madde sınıfında olduğundan havayollarında taşınması konusunda sorunlar yaşanmaktadır [71].

Birbirine fiziksel olarak çok benzeyen bileşikler bulunabilir. Hatta izomer yapılar bileşimin oluşturulmasında önemli yer tutar. Bunlar bazen çok küçük oranlarda olduklarından ayrı ayrı isimlendirilmezken bazen de sık karşılaşılan bileşiklerin farklı izomerleri farklı özel adlarla anılabilir. Örneğin, sitral bileşiğinin cis- izomeri geraniyal, trans- izomeri ise neral olarak bilinir.

Çoğu uçucu yağ fototoksiktir. Bu yüzden ışığa maruz kaldığında zararlı etkiler gösterecek şekilde değişir. Tatlı aromalı yağlar bozulduğunda genellikle acılaşır. Çok miktarda alındığında bulantıya ve iştah kaybına neden olabilir.

3.3 Uçucu Yağ Kalitesi

Yapay eşdeğerleri uçucu yağların içeriğini hiçbir zaman tam olarak yansıtamaz [64]. Bununla birlikte bitkilerin uçucu yağ oranların bitkilerin toplandığı yöre, iklim, toplama dönemi ve saati gibi etkenlerden etkilenir.

Uçucu yağların niteliği belirlenirken iki nokta göz önüne alınır: Uçucu yağa özgü özellikleri taşıması ve içerdiği bileşenlerin adı ile miktarı. Fizikokimyasal analizlerle (GC ve HPLC gib) bileşenler tanımlanır ve UV, IR, NMR ve MS gibi yöntemlerle bilinen bileşenlerin miktarları bulunur [63]. Uçucu kısmın bileşiminin tanımlanması için genellikle gaz kromatografisi (GC) kullanılır.

Uçucu yağların kalitesinin değerlendirilmesinde özgül ağırlık, optik çevirme, kırılma indeksi, erime, donma ve kaynama noktaları, renk ve çözünürlük gibi fiziksel özellikler ile asit ve sabunlaşma indisi, toplam alkol, ester, aldehit ve keton içeriği gibi kimyasal özellikler dikkate alınır. Yapılan tüm analizlerin sonunda uçucu yağın saflık derecesi ve kalitesi belirlenir.

Piyasadaki birçok uçucu yağ kârı arttırmaya yönelik çabalar nedeniyle düşük kaliteli olabilir ya da maliyeti düşürmek amacıyla katılmış farklı bileşikler içerebilir.

Destilasyon ve ekstraksiyon ile fazla miktarda ve düşük kaliteli yağ üretilir. İşlem süresinin uzaması doğal olarak maliyeti arttırır. Çözücü, süperkritik sıvı, mikrodalga, sıkıştırılmış çözücü, katı-faz mikro ve çok yönlü ekstraksiyon yöntemleriyle uçucu yağ elde edilebilir.

Terpenoidler uçucu yağın duyusal özelliklerini asıl belirleyen bileşiklerdir. Oksijen veya sıcakla karşılaşan terpenler duyusal ve terapötik özelliklerin bozulmasına neden olur. Süperkritik süreçle deterpenasyonu gerçekleştirmek ılıman koşulları sağlayabilecek bir sistem oluşturmanın görece düşük maliyetli olması, üründen çözücü geri kazanımı/giderimi gerektirmemesi ve kaliteli deterpenasyon ürünü vermesi sebebiyle tercih edilir [72].

Turunçgil uçucu yağlarına giderek artan talep karşısında bazı üretici ve satıcılar yağın içeriğini bozmaktadır. Uçucu olmayan kısımda bulunan polimetoksiflavonlar (PMF) ateş düşürücü ve antikarsinojenik etkilerinin anlaşılmasıyla dikkatleri üzerine çekmiştir. Turunçgil yağlarının uçucu kısımları GC ile analiz edilirken limonen ve diğer terpenler ile terpenoidler ve aldehitler ayrışır. GC ile analizlerinin yapılacağı ortalama koşullarda (en fazla 320°C gibi) buharlaşmayacak kadar düşük uçuculuğa sahip kısmın analizi HPLC ile yapılır. PMFler ve furokumarin ile vaks ve pigmentler ayrışır [73]. Uçucu yağın soğumasıyla oluşan alt faza stearopten, üst faza elaopten denir [74].

Vaksların yağdan uzaklaştırılmasıyla bunlardan kaynaklanan bulanıklık giderilir. Güneş kremi ya da aromaterapide kullanılacaksa kumarinler ve psoralenler gibi fototoksik bileşiklerin de uzaklaştırılması gerekir [75].

Bugüne dek uçucu yağların 200'den fazla bileşeni tanımlanmış olup bu sayı her geçen gün artmaktadır. Uçucu kısım yağın ağırlığının %85-99 kadarını sağlar. Diğerleriyle birlikte çok az da olsa kükürtlü ve azotlu bileşikler de uçucu olup aromaya katkıda bulunur. Bilinen uçucu bileşiklerin çoğu tüm turunçgil meyvelerinde bulunur. Terpenler hidrofobik olduklarından yağ içinde çok az su bulunur. Terpenlerin kendisi koku maddelerinin çözücüsü gibi davranır.

Uçucu olmayan kısmın ağırlığı bazı tatlı portakal türlerinden elde edilen yağlarda %1'den başlar, lime yağlarında %15'e kadar çıkar. Uzun hidrokarbon zincirleri, yağ asitleri, steroller, karotenoidler ve heterosiklik bileşikler bu kısmı oluşturur. Oksijenli heterosiklik bileşiklerin biyoaktif özellikleri anlaşıldıkça uçucu olmayan kısım daha fazla çalışılmaya başlanmıştır. Uçucu olmayan kısmın kokuya katkısının az olması, değişik dokulara sahip olması, kararlılığının yüksek olması ve ulaşılabilirliğinin sınırlı olması nedeniyle seyreltildiği ve hakkında sahtecilik yapıldığı pek görülmez.

Fakat uçucu kısım değiştirilmeye çok açık olduğundan turunçgil yağlarının karakteristik özelliklerinin çıkarılması konusunda pek güvenilir değildir. Bu yüzden HPLC analizleri GC analizlerine göre turunçgil yağlarının özgünlüğünün belirlenmesi konusunda öne çıkar [73].

3.4 Kullanım Alanları

WHO dünyada 20 bin bitki türü olduğunu tespit etmiştir. Bunlardan aromatik bileşenler içeren 4000 tanesinden yarısı dünya genelinde, 500'ü ise Batı Avrupa'da ticari değere sahiptir. Avrupa'nın tümünde 12 bin kadar bitki çeşidi varken Türkiye'de bu sayı 10 binin üzerindedir ve bunların 1/3'ü aromatiktir. 3000 bitki de endemik özelliktedir. Aktarlarda 300 civarında bitkinin ürünleri satılmakta olup 70-100 çeşit bitkinin de ihracatı yapılmaktadır [2], [66].

Roma, Yunan ve Mısır uygarlıklarında uçucu yağlar bolca kullanılmıştır [59]. Eski ve Yeni Ahit'te buhur, mür, kasnı otu sakızı, tarçın, çin tarçını, biberiye, zufa otu ve hint sümbülü gibi 200'den fazla aroma, tütsü ve merhemden söz edilmektedir. Viral, bakteriyel, parazitik ve fungal kirliliklerin giderilmesinde kullanılagelmiştir [64].

1900lerin başında Fransız kimyacı Rene-Maurice Gattefosse "aromaterapi" üzerine çalışmaya başlamıştır. Bir laboratuvar kazası sonucu kolu yanan Gattefusse kolunu en yakındaki sıvı olan lavanta yağına sokmuştur. Kolunun normalden daha kısa sürede iyileşmesi üzerine uçucu yağların özelliklerine eğilmiştir [64].

Uçucu yağlar günlük yaşamda kullanılan maddelerin çoğuna kokunun ve tadın düzenlenmesi amacıyla katılır. Gıda, temizlik, parfümeri, kozmetik, eczacılık başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda değişik miktarlarda üretime katılmaktadır. Gazoz, meyve suyu ve likör gibi içecekler, dondurma, puding, hazır çorba, bisküvi, çerez, reçel gibi yiyecekler, kolonya, parfüm, losyon, diş macunu, ilaç, şampuan, sabun ve deterjan gibi ürünlerin üretim aşamasında aroma verici olarak uçucu yağlar kullanılmaktadır. Bunların dışında boyaların, petrokimya ürünlerinin, bazı tekstil uygulamalarının hoş olmayan kokularının bastırılmasında da uçucu yağlardan yararlanılmaktadır. Dünyada uçucu yağın %63'ü koku ve tat, %34'ü alkolsüz içkiler ve %3'ü ilaç için kullanılmaktadır [65].

Uçucu yağlar genel olarak antiseptik, antispazmodik, analjezik, antivirütik, antibakteriyel, antibiyotik, antimikotik, antiparazitik, antifungal, insektisit, herbisit, nematosit, antidepresan, tansiyon düzenleyici, merkezi sinir sistemini uyarıcı özelliktedirler [62], [76]-[78].

Bitkiler ve baharatlar gibi doğal kaynaklardan elde edilen fitojenik ürünler antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri sayesinde besicilikte ve özellikle kanatlı ve arı üretiminde büyük ilgi görmektedir. Yumurta ve et gibi hayvansal gıdalardan kaynaklanan oksidatif baskının vücuda zararları bitkisel uçucu yağlardan elde edilen katkı maddeleriyle azaltılmaya ve giderek ortadan kaldırılmaya çalışılır [65], [70].

Aromatik bitkilerin ne derecede antioksidan etkisi olduğu içerdiği ikincil bileşenlere bağlıdır. Bu da bireysel (morfogenetik, ontogenetik, diurnal ve ekolojik) ve genetik farklılıklarına bağlı olmaktadır. Flavonoidler, fenolik asitler ve fenolikterpenler uçucu yağların en fazla içerdikleri fenolik bileşiklerdir. Serbest radikalleri giderme, metal şelatlama ve tekli oksijen oluşumunu azaltma ya da engelleme şeklinde antioksidatif etki gösterebilirler. Bu tür bileşikler bitkilerin yaprak, çiçek ve odunsu yapılarında daha çok bulunur. Türkiye'de yetişen aromatik bitkilerden en çok antioksidan içerenler biberiye, adaçayı, sumak, kekik, mercanköşk ve zahleptir [61].

Kekik ve mercanköşk uçucu yağlarının ana bileşeni olan karvakol antibakteriyeldir ve çevre dostu olması sayesinde AB içinde gıda maddelerine katılabilir [79]. Doğal katkı maddelerine olan ilgi nedeniyle gıda, kozmetik ve eczacılıkta önemi artmıştır [70].

Kimyon tohumu tatlandırıcı olarak kullanımının yanında diş ağrısı, hazımsızlık, ishal, epilepsi ve sarılık sorunlarına karşı kullanılan baharatlardandır. Diüretik, gaz giderici, sindirimi kolaylaştırıcı, antispazmodik olup hafif sindirim sorunları, dispeptik baş ağrısı, kolik tedavisinde kullanılır ve karaciğer fonksiyonunu arttırır. Anason eczacılık, parfümeri ve gıdada kullanılır. Antispazmodik, antimikrobiyal, insekdisidal ve antifungaldir. Dispeptik sorunlara, nezleye, hafif balgam oluşumuna önerilir [67].

Son yıllarda doğal verim arttırıcı yem katkıları olarak bitkiler, bitki özütleri ve bunlardan kazanılan yağlar kullanılmaya başlanmıştır [62].

En antiseptik yağlar geyik otu, tarçın, kekik, karanfil, lavanta ve okaliptüstür. Kekikten elde edilen timol fenolden 20 kat daha antiseptiktir [80]. Kâfur anestezik, balgam söktürücü ve kaşıntı gidericidir. Borneol dezenfektan ve deodorantlarda kullanılır. Pelinotunda bulunan tujen absent yapımına katılır [64]. Biberiye uyarıcı, lavanta rahatlatıcıdır.

Kediotu yağının etken bileşikleri yatıştırıcı, lavanta yağı antiseptik ve iltihap kurutucu, nane yağı içindeki mentol nefes açıcı, kekik yağındaki timol mikrop öldürücü, limonen ve ökaliptol solunum sistemini güçlendirici özelliktedir [78]. Sedir ve lavanta uçucu yağları böcek kovucudur [69].

Limonen antibakteriyel ve antifungaldir. Kimyasal geri dönüşüm süreçlerinde polistirenin çözücüsü olarak limonenin değeri son yıllarda keşfedilmiştir [81].

Doğada bolca bulunan ve kolaylıkla elde edilebilen pinenlerin kullanım alanları çok geniştir. Özellikle farklı izomerleri bulunan terpineol sentezinde kullanılabilir. Terpineol leylak çiçeğinde bulunmadığı hâlde leylak kokusu üretimi terpineol ile yapılır. Diğer yapıların sentezine elverişli olması, katıldığı karışımları bozmaması ve fiyatının görece düşüklüğü terpineole ilgiyi arttırır [82].

Baharatlara aromasını veren uçucu yağlar ve oleoresinler olup bunların içerdiği antioksidan miktarı baharatların keskinliğini belirler [64]. Baharatların içerdiği uçucu yağlar pepsin, tripsin, lipaz ve amilaz gibi sindirim enzimlerinin salınımını arttırır [2]. Toksinlerin etkisini zayıflatır, bağışıklığı arttırır, kabızlığı ve hazımsızlığı giderir, cildi güzelleştirir, akne ve deri iltihabına iyi gelir.

Kitosan ve jelatin gıda koruma filmlerine portakal kabuğu uçucu yağı katıldığında antimikrobiyal ve antioksidan etki sayesinde duyusal özelliklerin kaybedilmesinde yavaşlama gözlenmiştir. Bazı baharat ve uçucu yağlar doğal antioksidan olarak gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmaya yönelik kullanılmaktadır [38].

Eczacılıkta ilaçların koku ve tatlarını değiştirmek amacıyla kullanılır. Tedavi edici özellikleriyle de kullanım alanları geniştir. Rubefiyan özelliği nedeniyle merhemlerde kullanılır.

Baharatlar mideyi rahatlatır, gaz söktürür, hazmı kolaylaştırır, safrayı arttırır. İdrar söktürür, böbrek ve mesanede oluşan taşların giderilmesine katkıda bulunur. Kurt düşürür, spazm giderir, enflamasyon giderir, yaraları iyileştirir, adet söktürür, romatizma ağrılarını giderir, ağrı keser. İnhalasyon yoluyla iyileştirici, rahatlatıcı ve enfeksiyon önleyici etkileri vardır. Yapay antioksidanların toksisiteye sahip olması nedeniyle bitkisel kaynaklı bu maddelere ilgi artmıştır. Hormon salınımını ve limbik sistemi etkiler. Dolaşım sistemiyle tüm organlara taşınır.

Monoterpenler kanser gelişimini olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilir. Fakat çoğu tümör önleyicidir. D-limonen kemirgenlerde meme, cilt, karaciğer, akciğer ve mide kanserine karşı etkide bulunur. Diğer monoterpenler de başlangıç aşamasında farelerde meme, akciğer ve mide kanserini geriletici etkide bulunmuştur. Peril alkol fare karaciğer kanserini ve geraniyol in vivo çalışmada fare lösemi hücrelerini geriletmiştir. Peril alkol ve d-limonen meme ve pankreas tümörlerini de etkilemiştir [84].

Uçucu yağlar ve bunlardan türetilen sıvı biyoaktif bileşiklerin hem buharlaşmasını ve oksidasyonunu önlemek için hem de kontrollü bir salınım sağlamak için sık sık (mikro)enkapsülasyon yapılır [79].

Dünya nüfusunun hâlen %70-80 kadarı bitkisel kaynaklardan elde edilen ilaç ve tedavi yöntemlerinden yararlanmaktadır [67].

Bitkilerde uçucu yağlar enfeksiyondan koruyucu olup hormon benzeri maddeler içerir. Hücre yenilenmesini destekler ve kimyasal savunma sisteminde görev alır. Bazıları sindirim sistemiyle alınırken çoğu cilde veya solunum sistemine uygulanır. Vücut yağı, kompresler, losyonlar, saç kremleri, parfümler, oda kokuları uçucu yağ barındırır.

Uçucu yağların etkili bir kullanım yolu solunumdur. Bu kullanımda esas etki limbik sistem üzerinedir. Uçucu yağların karıştırılması genellikle etkisini arttırır. Çoğu zaman solunarak değil belli bölgelere uygulanarak kullanılır. Ancak cildi tahriş edebilir. Lavanta ve sarıpapatya seyreltilmeden kullanılabilir. Tarçın, keklikotu ve diğerleri ise bölgesel kullanılmamalıdır. Fakat ayakların altına iyice seyreltilerek uygulanabilir. Lipotropik (yağı çözen) yapısı ve küçük molekülleri sayesinde oldukça hızlı bir şekilde deri altına, damar ve dokulara nüfuz edebilir. Bazı uçucu yağlar suyla veya kapsül hâlinde alınabilir. Bu şekilde pek kullanılmazlar çünkü etkileri epeyce azalır [2], [64].

Bazıları tahriş edebilir veya düzenli kullanılmadığında zararlı etkiler gösterebilir. Özellikle aksi belirtilmediği sürece en iyisi badem, jojoba ya da kayısı çekirdeği yağında %1-10 oranında bulunacak şekilde seyreltilmesidir. Soluma için bir difüzör veya yağ lambası kullanılması uçucu yağın ortama dağıtılmasında uygun bir yöntemdir [64].

3.5 Ticari Değeri

Ülkemiz çok yönlü kullanım alanına sahip yabani ve kültürel bitki zenginliğini barındırsa da ne yazık ki sadece bir işlenmemiş bitki ihracatçısıdır. Doğadan toplamayla ilgili bir yasal mevzuat olmaması bazı bitkilerin kültürel yetiştirilmesinin önünde engel olmuştur. Bu da standart bir bileşim, belirli bir kalite oluşmamasına neden olmuştur. Bazı bitkisel uçucu yağ kaynakları ise denetimsizce ve değerinin çok altında bir bedelle yurt dışına çıkarılmaktadır.

Uçucu yağ içeren bitkilerin büyük bölümü tarımsal üretimin önemli olduğu gelişmekte olan ülkelerde üretilirken bunların işlenmesi çoğunlukla gelişmiş ülkelerde yapılır. Gelişmekte olan ülkelerde üretilen uçucu yağlar teknolojinin eskiliği nedeniyle düşük kaliteli olabilmekte, hem yerinde kullanımı hem de dış satımı sekteye uğrayabilmektedir [59].

Bunca kullanım alanı olan uçucu yağlar ve bunların kaynağı bitkiler oldukça değerlenmiştir. Pastadan daha büyük bir pay almak kaliteli bir üretime, bu da kontrollü bir yetiştiriciliğe bağlıdır. Florası çok zengin olan ülkemizde uçucu yağ bitkilerinin gül dışında neredeyse tümü doğadan toplanmaktadır. Doğal ortamda yetişen bu bitkilerde uçucu yağ dağılımı tekdüze olmadığından kalite konusunda sıkıntılar yaşanabilmektedir. Buna karşılık tarla tarımıyla üretilen bitkiler hem doğal alandaki baskıyı azaltır hem de yüksek kaliteli uçucu yağ üretimine olanak tanır. Lavanta, nane, mersin, rezene, anason, kimyon, adaçayı, ardıç, biberiye, oğulotu ve hayıt uçucu yağları son yıllarda üretimine başlanan bazı yağlardır.

Ülkemiz bu konudaki kapasitesine rağmen gülyağı dışında üretimde ve ihracatta geride kalmaktadır. 2008'de %62,2 Fransa'ya, %12,6 Almanya'ya, %9,7 ABD'ye, %9,2 İsviçre'ye gülyağı, %48,2 ABD'ye, %22,1 Yunanistan'a, %16,9 Fransa'ya, %4,4 Polonya'ya, %4,2 Kanada'ya kekikyağı satışı yapılmıştır. Türkiye ile AB arasında 01.01.1996 tarihinde Gümrük Birliği Anlaşması'nın imzalanmasından beri uçucu yağların ithalat ve ihracatında gümrük vergisi muafiyeti vardır [65].

Ülkemizde daha çok gül yağı, kekik yağı, defne yağı, ardıç yağı, biberiye yağı, mersin yağı, nane yağı, lavanta yağı, adaçayı yağı, hayıt yağı, rezene yağı, kimyon yağı, karabaş otu yağı ve zencefil yağı ithalatı yapılmaktadır.

İhracatın ortalama yarısı gül yağıdır. Ardından büyük farkla kekik gelmektedir. İthalatta ise nane, turunçgiller ve oğul otu başta gelir. Uçucu yağın büyük bölümü Fransa, Almanya ve diğer Avrupa ülkelerine satılmaktadır. Madagaskar ve ABD de ülkemizden çok miktarda alım yapan ülkelerdendir. Buna karşılık en çok uçucu yağ satın aldığımız ülkeler de ABD, Hindistan, Fransa, Almanya, İspanya, İngiltere, İtalya ve Endonezya'dır.

Türkiye 2008'de 24,6 milyon dolarlık ihracat yapmıştır. Bunda gül ve kekik yağları öne çıkmaktadır. Aynı yıl 13,6 milyon dolarlık ithalat yapılmış, özellikle nane, limon ve portakal yağları alınmıştır [65].

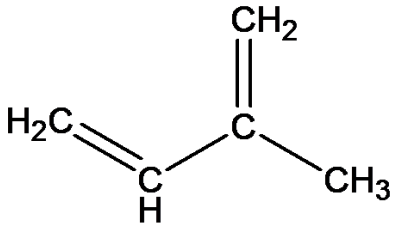
1991-2000 arasında dünyada yıllık tıbbi ve aromatik bitki ithalatı 400 bin ton ve 1,3 milyar ABD doları civarındadır. Bunun %80'i 12 ülkece karşılanmıştır. Bu ülkeler Çin, Hindistan, ABD, Almanya, Meksika, Mısır, Şili, Bulgaristan, Singapur, Fas, Pakistan ve Türkiye'dir. Ülkemizin bu toplamdaki payı %5'tir.

Türkiye en büyük kimyon (%26) ve kekik (%18) ihracatçılarındandır. Keçiboynuzu, defne, anason, haşhaş diğer ihracat kalemlerindendir. Gül, kekik, nane, mersin, rezene, anason, kimyon, adaçayı, ardıç, biberiye, oğulotu, hayıt yağları son yıllarda ülkemizde üretilen uçucu yağların başta gelenleridir. İhracat özellikle Fransa, Almanya ve İsviçre olmak üzere AB ülkeleriyle ABD'ye yönelik yapılmaktadır. Bu dört ülke Türkiye'de üretilen uçucu yağların %94'ünü alır [62].

3.6 Sınıflandırılması

Hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, ketonlar veya eterler bir uçucu yağda bulunması olası bileşiklerdir. Uçucu yağların bileşenleri dört grupta toplanır: Terpenik hidrokarbonlar, bunların oksijenli türevleri olan terpenoidler, fenilpropanoidler ve azotlu ya da kükürtlü bileşikler [82].

Uçucu yağlar 2000'den fazla bileşen içerir. Bunların %90'ı terpenlerdir. Terpenler 5 karbonlu izopren birimlerinden oluşur. İzopren molekülünün asıl adı 2-metil-1,3-bütadien olup formülü $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ şeklindedir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 İzopren molekülü

Terpenler zincir uzunluğuna göre hemiterpen (1 izopren), monoterpen (2 izopren), seskiterpen (3 izopren), diterpen (4 izopren), sesterterpen (5 izopren), triterpen (6 izopren), tetraterpen (8 izopren), politerpen (8+ izopren) ve kauçuk (+100 izopren) şeklinde sınıflandırılır. Ayrıca halka sayısına göre de asiklik (açık zincirli), monosiklik (tek halkalı), bisiklik (iki halkalı) ve trisiklik (üç halkalı) olarak adlandırılır [74].

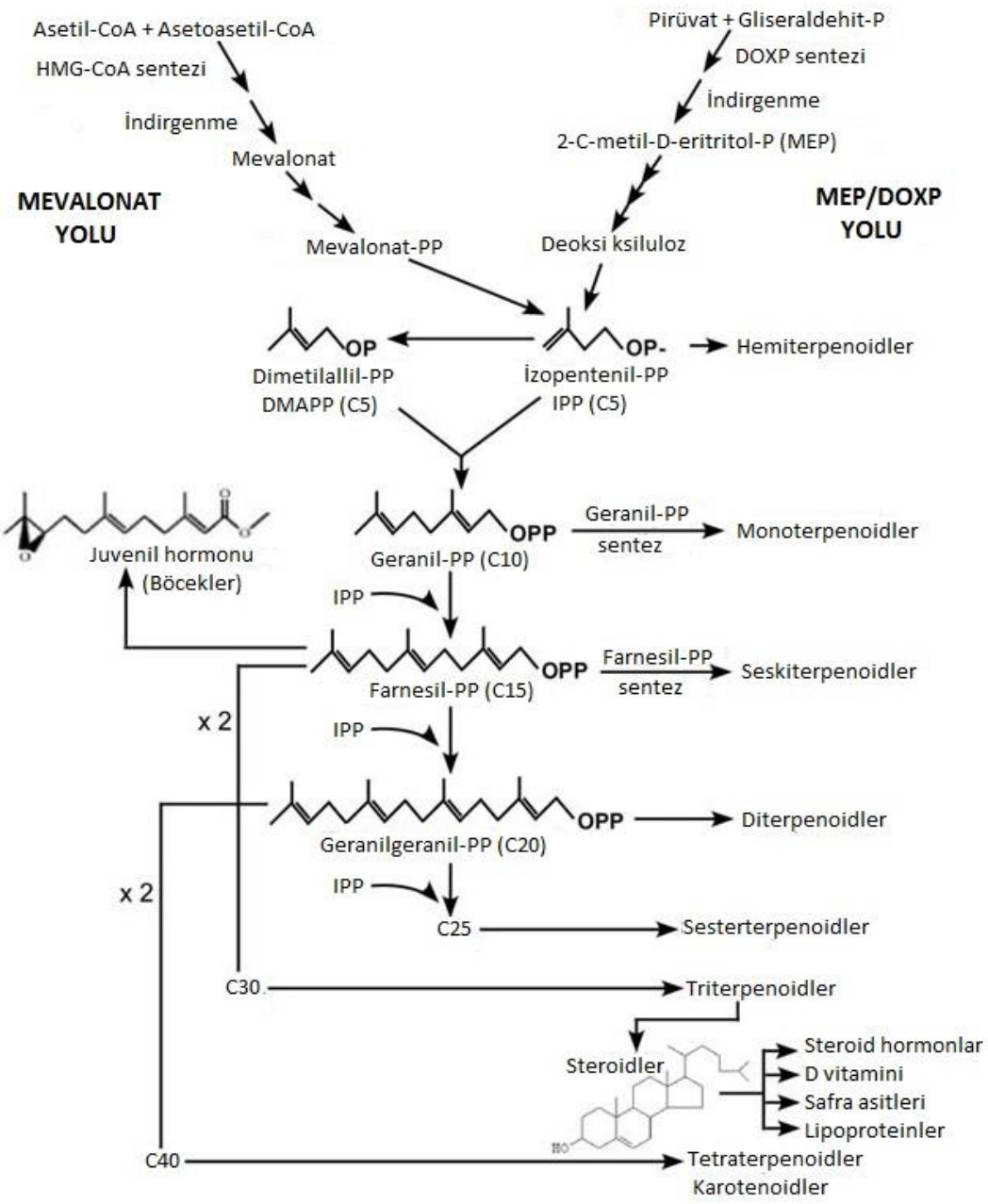
İzopren kuralı 1953-1954'te Ruzicka tarafından oluşturulmuş. Bu Wallach (1887) ve Robinson (1920)'un eski "yapısal izopren kuralı"nın modern hâlidir [82].

Uçucu yağların çoğu mono-, seski- ve diterpenler ile düşük molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, asiklik esterler veya laktonlar ve bazen de azotlu ya da kükürtlü bileşikler, kumarinler ve homolog fenilpropanoidler içerir [85], [70].

Uçucu yağ bileşiklerinden monoterpenler en düşük, seskiterpenler en yüksek kaynama noktasına sahiptir. Vaks, pigment, kumarin ve psoralenler ise uçucu değildir. Ayrıca terpenoidlerle birlikte seskiterpenler monoterpenlerden daha biyoaktiftir [86].

Çam ağaçları, turunçgiller, kişniş, okaliptüs, lavanta, limon otu, zambak, karanfil, kimyon, nanegiller, güller, biberiye, adaçayı, kekik, menekşe de aralarında birçok bitki tümden veya bir bölümleriyle kendilerine özgü koku, tat ve farmakolojik özelliklerini belirleyen terpenleri barındırır.

30 binin üzerinde tanımlı terpen vardır. İzopren tabanlı olduklarından izoprenoid olarak da bilinirler. İzoprenin izopropil kısmı baş, etil kısmı ise kuyruk olarak tanımlanır. Mono-, seski-, di- ve sesterterpenler baş-kuyruk, tri- ve tetraterpenler kuyruk-kuyruk şeklinde bağlanır. Terpen bileşiklerinin bitkisel dokulardaki sentezi Şekil 3.2'de verilmiştir.



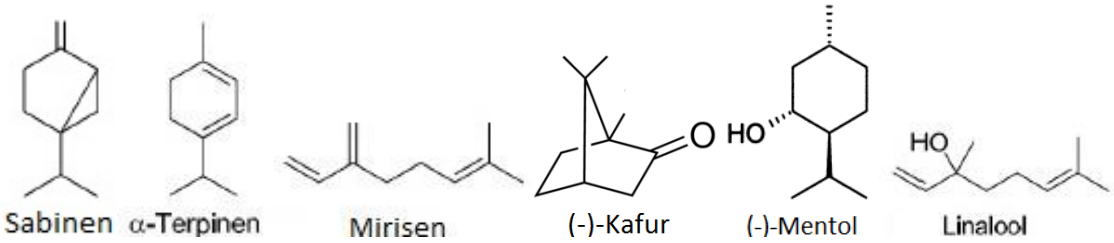
Şekil 3. 2 Mevalonat ve MEP/DOXP yollarından terpenik bileşiklerin türemesi [87]

Terpenik bileşiklerin doğada en sık karşılaşılan türleri aşağıda verilmiştir [62], [64], [88].

3.6.1 Monoterpenler

1500 kadar monoterpen tanımlanmıştır. Monoterpenler analjezik, antibakteriyel, balgam söktürücü, uyarıcıdır. Pelinotu (geraniyol, sitronellol), çam (borneol), servi (kâfur) ve karabiber (tujen) gibi bitkilerde karakteristik olarak bulunur.

Örneğin sabinen ve karen bisiklik, limonen, terpinolen, alfa-, beta- ve gama-terpinen monosiklik, mirisen ve osimen asiklik yapıdadır. Sabinol, sabinol asetat ve kâfur bisiklik, mentol, mentil asetat, karvon, ökaliptol ve askaridol monosiklik, sitronellol, linalool, linalil asetat ve sitral asiklik monoterpenoidlerdir (Şekil 3.3).

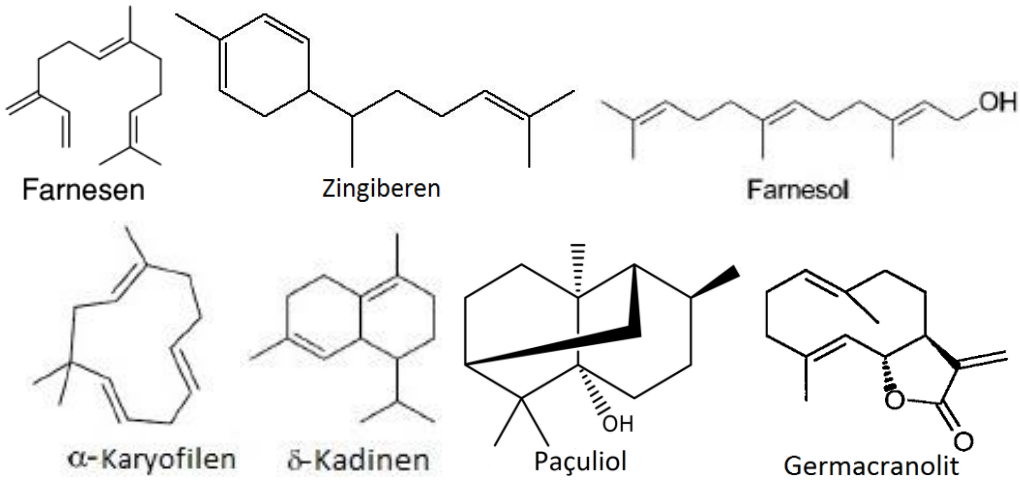


Şekil 3. 3 Bazı monoterpenler ve monoterpenoidler

3.6.2 Seskiterpenler

10 bin civarında seskiterpen türevi bulunur. Lineer ya da bir, iki ve üç halkalı olabilirler (Şekil 3.4). Genellikle ateş düşürücü, antiseptik, analjezik ve antialerjik özellik gösterirler. Bitkilerde farnesil pirofosfatlardan türerler. Bazıları kaza ve yaralanmalar sonucu açığa çıkan bileşikler olan ikincil metabolitlerin önemli bir kısmını oluştururlar. Papatya ve lavantada farnesen, fesleğen ve karabiberde beta-karyofilen bulunur.

Örnek olarak alfa-bizabolen, alfa-selinen, farnesol, zingiberen, kadinol, turmenon ve alfa-iyonon verilebilir [74]. 500'den fazlası kemoterapi sırasında da kullanılan sitotoksik, antitümör etkili seskiterpenlaktonlardır.

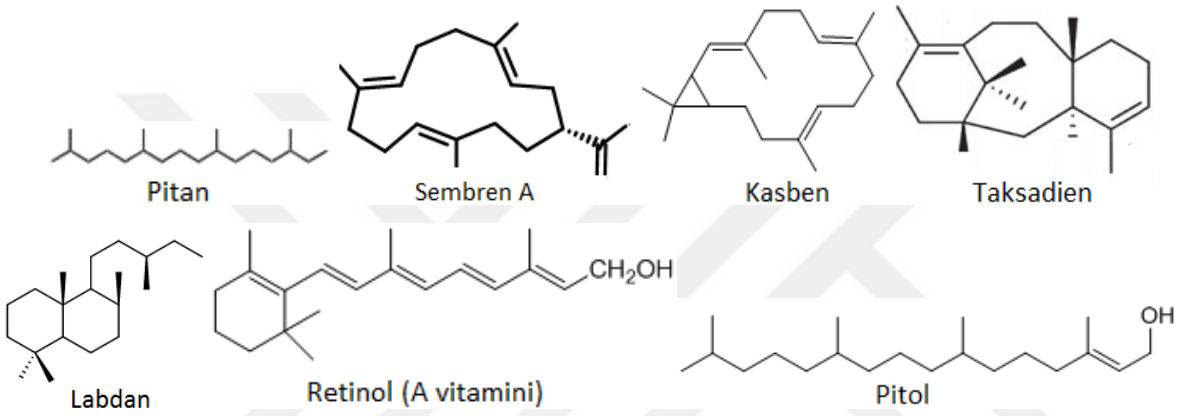


Şekil 3. 4 Bazı seskiterpenler, seskiterpenoidler ve seskiterpenlaktonlar

3.6.3 Diterpenler

Farklı yapısal özelliklerde olan 2500-5000 kadar diterpen tanımlanmıştır. Tüm bitkilerde bulunurlar ve 20 karbonlu yapılarda yer alırlar. Biyolojik sentezi plastitlerde gerçekleşir. Geranil geranil pirofosfattan türerler. Lineer ya da bir, iki, üç ve dört halkalı olabilirler (Şekil 3.5).

Genellikle mantar önleyici, hormon dengeleyici, kan basıncını ayarlayıcı, balgam söktürücü ve yatıştırıcı özellik gösterirler. Büyük moleküllü olduklarından destilasyonla elde edilmiş uçucu yağlarda nadiren bulunurlar. Reçinelerin yapısında görülürler.

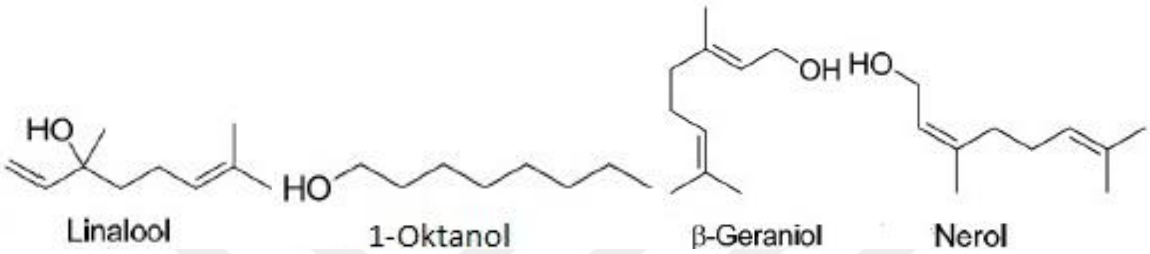


Şekil 3. 5 Bazı diterpen ve diterpenoidler

Bunlardan başka terpen bileşikleri de doğada görülür. Örneğin, tek izoprenden oluşan prenol ve izovalerik asit gibi 50 tane kadar hemiterpen vardır. 5000 civarında doğal triterpen bulunup bunların çoğu skualen ve türevleridir (protostan, arborinan gibi). 5 izopren biriminden oluşan skalaren ve serifol gibi yaklaşık 150 tane sesterterpen bulunur. 200 kadar doğal tetraterpen beta-karotenin türevi ya da parçalanma ürünü olduğundan karotenoid olarak bilinir ve en bilinenleri beta, beta-karoten, krastaksantin, astaksantin şeklinde adlandırılır. Politerpenler ise sekizden fazla izopren biriminden oluşur (plastokinon A, vitamin K1 gibi). Doğal kauçuk çift bağları cis-konumunda olan bir politerpendir. Epoksi terpenler aroma, tatlandırıcı, herbisit, fungusit, biyolojik ve terapötik aktif maddelerin üretiminde bir hammaddedir. Enantiosaf olduklarından değerlidirler.

3.6.4 Alkoller

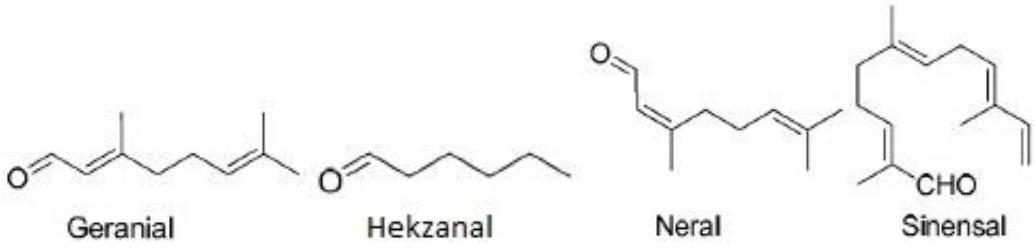
Genellikle mikrop, virüs ve bakterileri giderici etkileri olan alkolik bileşikler hidroksil grubu (–OH) içerirler (Şekil 3.6). Uçucu yağlarda bağımsız olarak bulunabilecekleri gibi bir terpen ya da bir esterle birleşik hâlde doğal olarak da oluşurlar. Kaç karbonlu olduklarına bağlı olarak vücutta ve deride çok az zararlı etki yaparlar ya da hiç yapmazlar. Ylang-ylang ve lavantada linalool, sardunya ve gülde geraniyol, nerolide nerol bulunur.



Şekil 3. 6 Bazı alkoller

3.6.5 Aldehitler

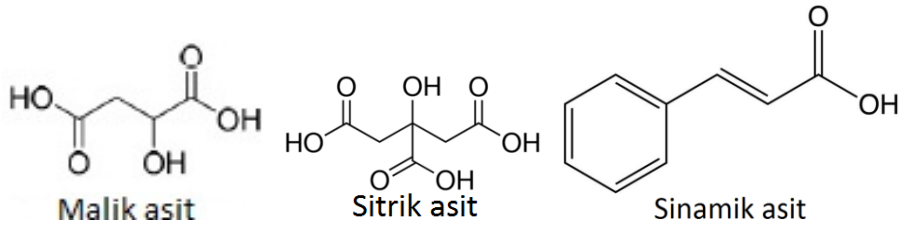
Yapılarında bulundurdukları karbonil grubuyla (-C(=O)-H) tanınan aldehitler çoğunlukla mantar, virüs, bakteri ve mikrop öldürücü, ateş düşürücü, yatıştırıcı olarak bilinir. Candida ve diğer mantarların neden oldukları rahatsızlıkların tedavisinde aldehit içeren uçucu yağlar kullanılır. Limon, limon otu ve melisada sitral (neral ve geraniyal), gülde sitronellal, çimende hekzanal bazı aldehitlerdir (Şekil 3.7).



Şekil 3. 7 Bazı aldehitler

3.6.6 Asitler

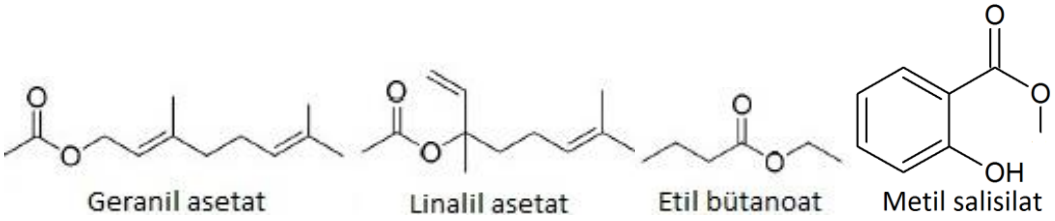
Asitler ateş düşürücüdür. Organik asitlerin bağımsız hâlleri genellikle uçucu yağlarda çok az bulunur. Asit dengesinin ayarlanmasında bitkiye yardımcı olurlar. Tarçında sinamik asit, turunçgillerde sitrik asit, elmada malik asit bulunur (Şekil 3.8).



Şekil 3. 8 Bazı asitler

3.6.7 Esterler

Alkol ve asidin birleşmesiyle oluşurlar. –(=O)-O- grubu içerirler. Ester içeren uçucu yağların antifungal ve yatıştırıcı etkisi vardır. Alkol grubu da bulundurduklarından antimikrobiyallerdir. Huş ağacı ve keklik üzümünde bulunan metil salisilat dışında zararsızlardır. Bergamot ve lavantada linalil asetat, sardunyada geranil format bulunur (Şekil 3.9).

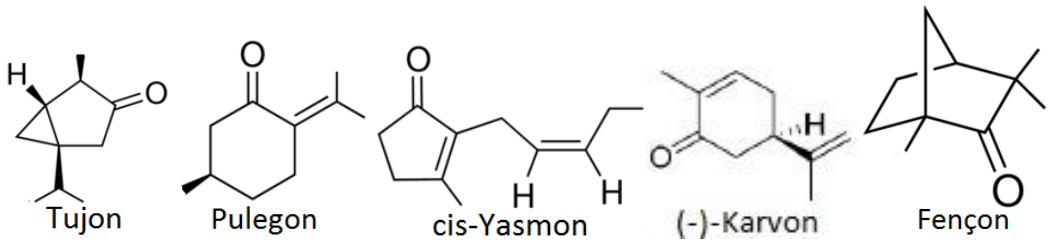


Şekil 3. 9 Bazı esterler

3.6.8 Ketonlar

Soğuk algınlığı önleyici, hücre arttırıcı, balgam söktürücü ve yara iyileştiricidirler. Bu yüzden genellikle üst solunum yollarıyla ilgili şikâyetlerde kullanılan bitkilerde bulunur. Mukus akışını rahatlatır ve nefes darlığını giderir. Yaranın kabuk bağlamasını kolaylaştırır. Genellikle çok zehirlidirler. Misk otu, adaçayı, solucan otu, mazı ve pelin yağlarında bulunan tujon en zehirli ketondur. Diğer zehirli ketonlar arasından bazıları yarpuzdaki pulegon, çördükteki pinokafurdur. Yasemin yağındaki yasmon, rezene

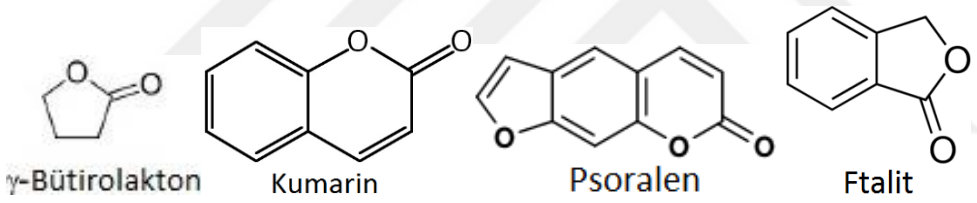
yağındaki fençon, nane ve dereotundaki karvon ve nanedeki menton zehirsizdir. Ketonlar –(=O)- grubu içerir (Şekil 3.10).



Şekil 3. 10 Bazı ketonlar

3.6.9 Laktonlar

Hidroksikarboksilik asitlerin halkalı esterleri olan laktonlar ateş düşürücü, iltihap kurutucu, balgam söktürücü özelliktedirler. Prostaglandin sentezini ve balgamı azaltma konusunda ketonlardan daha güçlüdürler. Kereviz ve selamotunda ftalit, orman iplikçiğinde kumarin, turunçgillerde psoralen bulunur (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11 Bazı laktonlar

Fitojenik terpenlerin ısıl-kimyasal dönüşümü dallanmış alkenlerin ve oligomerlerin üretimi için olduğu kadar çeşitli 7-10 karbonlu hidrokarbonlar ile mono ve polioksijenli bileşiklerin sentezinde de pratik öneme sahiptir. Birçoğunun dönüşüm ürünü kozmetik, parfümeri, ev kimyasalları, polimer ve bağlayıcı maddeler alanlarında kullanılır. Özellikle alfa ve beta pinen, kâfur, limonen, beta mirisen, verbenol gibi bileşiklerin sıklıkla süperkritik akışkanlar kullanılarak dönüşümü yapılır [16], [89]-[91].

Alfa-pinen doğada en çok bulunan monoterpendir. En çok dönüşümü yapılan bu bileşik iğne yapraklı ağaçların reçinelerinde bulunur. Isıl izomerizasyonuyla limonen, izomerik allo-osimenler ve pironenler, dallanmış siklohekzenler gibi monosiklik ve asiklik gaz ve sıvı ürünler verir. Beta-pinen beta-mirisen üretimi başta olmak üzere değerli kokuların ve bazı karotenoidlerin sentezinde kullanılır. Verbenol cis- ve trans- yapıda bulunabilen

bir bisiklik terpenoiddir. Ağaç kabuklarında yaşayan böceklerin feromonlarında etkendir. Koku maddeleri, sitral, izomerik piperetinoller ve A vitamini üretiminde değerlendirilir [16].

Örneğin, alfa-pinenin 180-250°C'de çözücüsüz sıvı faz ve 226-256°C'de gaz faz reaksiyonları %90 dönüşümü ancak birkaç saat ile birkaç gün arasındaki bekleme sürelerinde verirken süperkritik etanol içindeki reaksiyon aynı dönüşümü birkaç dakikada yakalanmıştır [89]. Etanol dışında metanol ve propanol de süperkritik çözücü olarak kullanılmıştır. Terpenoidlerin ve bunların fonksiyonel türevlerinin dönüşümü ise daha az çalışılmıştır [91].

Enzimatik sentez ekstraksiyon ve kimyasal sentezin zor olduğu durumlarda tercih edilir. Ilıman çalışma koşulları, yüksek katalitik verim ve düşük yan ürün miktarı monoterpenlerin esterlerinin üretilmesinde enzimlerin kullanımını arttırır [92].

3.7 Uçucu Yağ Üretim Yöntemleri

Romalılardan beri farklı şekillerde uçucu yağ elde edilmektedir. Modern yöntemlerle ilk üretimi ise Fars felsefeci İbn-i Sina (980-1037) yağda bekletme (enfluaj) yöntemiyle gülün taç yapraklarından esans elde ederek gerçekleştirmiştir [64].

Uçucu yağ oranı bitkinin herhangi bir yerinde %0,01-10 arasında bulunabilir. En çok çiçekli dallar olmak üzere yapraklar, çiçekler, meyveler, meyve kabukları, tohumlar, gövde ve dal kabukları, rizomlar, kökler uçucu yağ barındırır.

Su destilasyonu başta olmak üzere destilasyon yöntemlerinin yanı sıra ekstraksiyon ve presleme sıklıkla kullanılırken, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ve katı-faz mikroekstraksiyonu gibi teknikler son yıllarda geliştirilmiştir. Bunlardan en çok destilasyon kullanılırken en uygun yöntemin belirlenmesinde yağın ısı ve suyla etkileşimi, uçuculuğu ve sudaki çözünürlüğü dikkate alınır.

Bitkilerden uçucu yağ elde etmek için kullanılan geleneksel yöntemler hidrodestilasyon, buhar destilasyonu ve çözücü ekstraksiyonudur. İkincisi sıkça kullanılmaktadır. Kaynama noktası yüksek karışımların ya da uçucu olmayan maddelerden uçucu maddelerin ayrılması için kullanılan buhar destilasyonunda buharlaşma sıcaklığı buhar enjeksiyonuyla düşürülmektedir. Böylece yoğuşturma işlemi kolayca yapılır ve işlem

sırasında da oksidasyon engellenir. Ancak yüksek ısı bazı bileşenlerin yapısını bozabilir [59].

Buhar destilasyonu ısıya dayanıklı ve suda çözünmeyen uçucu yağların üretiminde kullanılır. Fakat yumru köklü bitkilerle menekşe ve yasemin gibi bazı çiçekler buhar ortamında zarar görür. Bu yüzden bu tür bitkilerin yağı çözücü ekstraksiyonuyla üretilir. Baharatların birçoğu da çözücü ekstraksiyonuyla işlenebilir. Portakal ve limon gibi turunçgillerin yağı ise ısı ve nemden olumsuz etkilenmeleri nedeniyle soğuk pres yöntemiyle elde edilir.

Bazı bitkiler ve genelde çiçekler hassas olduklarından tam olarak işlenemez ve uçucu yağlarının tümünü veremez. Bu durumlarda yağları absolüt olarak satılır.

Uçucu yağ üretimi için kullanılan yöntemler şöyledir:

3.7.1 Soğuk pres

Presleme yöntemi uçucu yağ bileşenlerinin ısıl etkiyle bozunması nedeniyle limon ve portakal gibi turunçgillerin kabuklarının işlenmesinde kullanılır. Bez bir torbaya konulan madde soğuk hidrolik preslerde sıkıştırılır ve alttan uçucu yağı elde edilir.

Bazı bitkisel kaynakların uçucu yağı basıncın etkisiyle çıkarılabilir. Turunçgillerin uçucu yağları kabukta düzensiz olarak dağılmış oval keseciklerde bulunduğundan bunların işlenmesinde soğuk pres yöntemi uygulanır. Buradan alınan ürün dekantasyon, filtrasyon ya da santrifüjle derişiklendirilebilir.

Ortamın soğuk olması yağın özelliklerinin bozulmasını önler. Ancak bu yöntemle uçucu yağlar su ile beraber alındığından suda çözünen bileşenler kaybedilebilir.

Soğuk pres turunçgil kabuklarından yağ eldesinde kullanılır. Yaklaşık 50°C sıcaklıkta sıkıştırma yapılır. Meyvenin kabuğu öğütülüp veya kıyılıp işlenir. Çıkan üründen uçucu yağın ayrılması gerekir. Bu işlemle alınan yağın raf ömrü çok kısadır, 6 aydan önce kullanılmalıdır [64].

3.7.2 Destilasyon

14. yy'ın başında İspanyollar ve Fransızlar uçucu yağ elde etmek için destilasyonu kullanmıştır. 16.yy'ın ortasında eczacılığın gelişmesiyle yeni yöntemlerin geliştirilmesine çalışılmıştır. Destilasyonla elde edilen uçucu yağlar bol miktarda düşük kaynama noktalı bileşenler ile az miktarda yüksek kaynama noktalı ve suda çözünen bileşenler içermektedir [59].

Destilasyonla işlenecek bitkisel maddelerden tohumlar önce öğütücü değirmenden, yapraklar ise kırma valslerinden geçirilerek tekdüze hâle getirilir.

• Su destilasyonu

• Su ve buhar destilasyonu

• Buhar destilasyonu

Vakum destilasyonu yüksek kaynama noktalı bileşiklerin kazanılması istendiğinde sıcaklığı arttırmak yerine basıncın düşürülmesine dayanır. Böylece daha düşük sıcaklıklarda destilasyon işlemi gerçekleştirilebilir.

3.7.2.1 Su destilasyonu

Su destilasyonuyla uçucu yağı çıkarılacak maddeler özgül ağırlıklarına ve kullanılan madde miktarına göre kaynayan suya batırılır veya bu suda yüzdürülür. Buhar-uçucu yağ karışımı yoğuşturucudan geçirilir. Bitkilerin ısıtma bölgelerine teması yağda bozulmaya neden olur. Uçucu yağın hidrolize uğraması ve işlemin yavaşlığı diğer olası dezavantajlardır. Diğer yandan birbirlerine yapışmaları engellendiğinden güller her zaman su destilasyonu ile işlenir.

Su destilasyonu küçük çaplı uygulamalarda Clavenger tipi cam kaplarla, büyük çaplı olanlarda ise imbiklerde gerçekleştirilir. Bitkisel kaynak katılmış suyun kaynatılması ve buharın yoğuşturulmasından ibarettir. En iyi performansı kök ya da gövdenin toz hâlinden yağ üretiminde gösterir. Bol miktarda yağ elde edilirken kaynatma sırasında uygulanan ısı bazı istenmeyen tepkimelere neden olabilir. Artifak oluşumu, hidroliz ve izomerizasyon görülebilir. Ortamın pH değeri uçucu yağın bileşimi için önemli olduğu hâlde böyle sistemlerde pH kontrol edilemez.

Diğer adıyla hidrodestilasyon artık iyice eskimiş bir sistemdir. İmbiğin kuru kalması, fazla ısınması, aromatiklerin yanması ve uçucu yağın kalitesiz çıkması riskleri vardır. Baharat tozları veya öğütülmüş odun gibi maddeler ve çok sert kök, gövde ve kabuklu yemişler için daha uygundur [64].

3.7.2.2 Su ve buhar destilasyonu

Bitkisel maddenin bulunduğu ızgaradan daha alt seviyedeki su ısıtılarak düşük basınçlı doygun buhar hâlini alır. Doygun buharın maddelerden geçirilmesi ve bunun yoğuşturucuda soğutulmasıyla uçucu yağ elde edilir. Maddenin su ile teması yoktur. Nane ve defne gibi bitkilerin yağı bu şekilde üretilir.

3.7.2.3 Buhar destilasyonu

Yağı alınmak istenen bitkisel maddelerden kızgın buhar geçirilir. Uçucu yağ yüklenen buhar yoğuşturucudan geçirilerek uçucu yağ ve su ayrı kaplarda biriktirilir. Birçok bitkinin işlenmesinde bu yöntem kullanılır.

Buhar üretilen kap kuru kalmamalıdır. Buharlı destilasyonun dezavantajı buhar üründen geçirilirken kanallar oluşturabildiğinden toz maddelerin bu şekilde işlenememesidir.

Kurutma, filtreleme ve santrifüjleme çeşitli yollarla elde edilen uçucu yağların kalitesini arttırmaya yönelik bazı yöntemlerdir. Sonuçta alınan yağlar serin, kuru ve karanlık ortamlarda depolanır. Yan ürün olan küspe ise kurutulduktan sonra yakıt veya gübre olarak kullanılabilir. Bunlar protein ve yağlarca zengin olduklarından melas gibi maddelerle karıştırılıp tatları düzenlendikten sonra hayvanlara yem olarak da verilebilir.

2004 yılında geliştirilen çözücüsüz mikrodalga ekstraksiyonu bir çeşit atmosferik basınçta destilasyondur. Bir miktar su ile Clavenger düzeneğine yerleştirilen kuru bitkisel madde verilen mikrodalga enerjisiyle ısıtılır ve buharlaşan uçucu yağ reaktör dışındaki soğutma sisteminde yoğuşturulur. Böyle bir sistem yüksek miktarda enerji ve çözücü madde gerektirmez, işlemi kısa sürede gerçekleştirir. Taze bitkilerin

işlenmesinde su ya da başka bir çözücü eklenmesine gerek olmazken bitki kuruysa işlemden önce madde suda bekletilir ve suyu emmesi sağlanır [59].

3.7.3 Ekstraksiyon

Bir karışımın sadece belirli bileşenlerini çözebilecek bir çözücü yardımıyla gerçekleştirilen bir ayırma işlemi olan destilasyon kadar olmasa da eski zamanlardan beri yapılan bir uygulamadır.

3.7.3.1 Enfluaj

En eski ekstraksiyon tekniğidir. Soğuk yağ kullanılarak yapılan bir emme işlemidir. Yağ bitkisel kaynağın yüzeyinde bir katman oluşturarak uçucu yağı emer. Alkolle yapılan yıkama sonucu yağ ile uçucu yağ ayrılır. Alkolün buharlaştırılmasıyla uçucu yağ elde edilir.

3.7.3.2 Maserasyon

Bu işlem uzun süren ve çözücüden kaynaklanan kirlilikler yaratan eski tip bir uygulamadır. Sıcak yağ kullanılarak yapılır. Uçucu yağdan çok bir çeşit çay elde edilir. Hammadde bitkisel yağa yatırılıp ısıtılır ve masaj yapılacak yere sürülmek üzere merhem kıvamında ürün elde edilir.

3.7.3.3 Çözücü (Sokslet) ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu hidrokarbon yapılı bir çözücü kullanımıyla gerçekleştirilir. Ürün filtre edilir ve destilasyonla yoğunlaştırılır. Kalan reçine veya vaks ile uçucu yağ karışımından alkol geçirilerek yağ alınır. Alkolün buharlaştırılmasıyla geriye yağ kalır. Çözücünün çok az miktarda bile kalması canlı sağlığını olumsuz etkileyebilir [64].

Çözücü ekstraksiyonunda bitkisel madde çözücüyle birlikte sokslet cihazında kaynatılmaktadır. Sanayide çözücü olarak genellikle hekzan veya etanol tercih edilirken laboratuvar çalışmalarında ise eter ya da pentan-diklormetan (2/1) kullanılabilmektedir. Destilasyonla çözücü geri kazanıldıktan sonra kalan yağsı kısım uçucu yağ bileşenlerini içerir.

Buhar destilasyonuna göre ekstraksiyonda daha düşük enerji tüketilir. Sokslet cihazında 60°C'den düşük ve daldırma yönteminde ise 5-25°C arasındaki sıcaklıklarda çalışılır. Sıcaklığın düşük olması uçucu yağ bileşenlerinin doğala daha uygun şekilde kazanımını sağlar. Yoğunlaştırma esnasında küçük moleküllü uçucu bileşenlerin kaybı ve artifak oluşumu söz konusudur. Ayrıca üründeki organik çözücü kalıntısının giderilmesi bir diğer sorunken saf ve kaliteli çözücüler de maliyeti arttırır.

Yasemin, sümbülteber gibi bitkilerin uçucu yağları ile baharatların yağ reçineleri sıcaklıktan çok çabuk etkilenir. Ayrıca çok az çıktığından buhar destilasyonunda gözlenemez. Bu yüzden bu tür maddeler çözücü ekstraksiyonuyla işlenir. Çoğu zaman seri ekstraktörler kullanılır. Kafes benzeri yapılardaki ham maddeye çözücü gönderilir ve bir süre beklenir. Ham madde üç kez yıkanır. İlk ekstrakt depolama tankına alınır. Uçucu yağın az miktarda bulunduğu sonraki ekstraktlar bir sonraki ekstraktörde taze hammaddeye gönderilir. Sonuçta toplanan tüm ekstraktın çözücüsü ve uçucu yağı buharlaştırıcıda vakum kullanılarak ayrılır.

Kullanılacak çözücü uçucu yağın özelliklerini bozmamalı, bitkisel vakslar, pigmentler ve albüminli maddelere karşı seçiciliği yüksek, ucuz, saf hâlde bulunabilir, düşük kaynama noktası ve yüksek uçuculuğa sahip olmalı, suyla karışmamalıdır. Aseton, petrol eteri, hekzan, etanol, dikloretan ve türevleri bu amaçla kullanılmaktadır. Bazı durumlarda çözücünün uçucu yağ içinde az miktarda bile bulunmaması istendiğinde ikinci bir çözücü daha kullanılabilir.

Çözücü ekstraksiyonunda uçucu olmayan yağlar da uçucu yağlarla beraber alınmaktadır. Ayrıca işlem uzun sürmektedir. Yüksek verim elde etmek için kullanılan çözücü miktarını arttırmak hem maliyeti hem de çevre kirliliğini arttırır. Üstelik bu sürecin gıda, ilaç ya da benzeri bir alanda yapılacak üretim için kullanılması büyük risk yaratabilir. Sonuç olarak uçucu bileşenlerin yüksek oranda ortamdan ayrılması, doymamış hidrokarbonlar veya ester bileşenlerinin ısı ve hidroliz etkisiyle kaybı, ekstraksiyonda verimin düşük olması, çözücünün zehirli özelliği bu geleneksel yöntemlerin kullanımını engeller. Yeni sistemler ise ekstraksiyon işleminin daha hızlı, daha verimli ve daha temiz bir şekilde yapılmasını sağlar. Uçucu ve yarı uçucu bileşikler

40-60^{o}C ve 80-100^{o}C aralıklarında oluşur. Gerekenden daha yüksek sıcaklık verilmesi artifak oluşumuna neden olabilir [59].

3.7.3.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

Mikrodalga teknolojisi 1940lardan beri kullanılmakta olup laboratuvara 1970lerin sonunda girmiştir. 0,3-300 GHz frekans aralığında yer alan elektromanyetik dalgalardır. Doğal ürünlerin ekstraksiyonu 2,5-75 GHz aralığındaki frekansta yapılır. Verim çözücünün içeriğine, bitkisel kaynağın türüne ve verilen mikrodalga enerjisine bağlıdır. Polar ve iyonik moleküller barındıran maddeler için ısı aktarımı daha hızlı gerçekleşir. Mikrodalgalarla ısıtmada tekdüze bir ısı aktarımı sağlanır. Mikrodalgalı ekstraksiyonda işlem ya sıcaklık ve basıncı kontrol edilebilen kapalı bir kapta ya da atmosfere açık bir kapta gerçekleştirilir. Kullanılan çözücü miktarı ve işlem süresi klasik yönteme göre daha kısadır. Bu yöntemle bitkilerden polifenoller ve lignanlar da ayrılabilir.

Çözücü ekstraksiyonunda mikrodalga kullanılması ısıtma süresini kısaltır. Geleneksel olarak çözücünün içinde bulunduğu kap ısıtıldıktan sonra çözücünün sıcaklığı kabın ısısıyla artmaktadır. Mikrodalga enerjisi ise direkt olarak çözücünün ısınmasını sağlar. Bu, daha az çözücü kullanılmasına katkıda bulunur. İlk durumda 3-48 saatlik bir ekstraksiyon işleminde 100-500 ml çözücü harcanırken mikrodalga kullanılarak 3-30 dakikalık işlemde 10-40 ml çözücü kullanılır [83]. Çözücü cinsi ve miktarı, sıcaklık, ısıtıcının gücü, ekstraksiyon süresi, maddenin içerdiği su miktarı ve matris özellikleri böyle ikili bir sistemde dikkate alınması gereken unsurlardır.

3.7.3.5 Eşzamanlı destilasyon-ekstraksiyon

Eşzamanlı destilasyon-ekstraksiyon sisteminde ikili cam kabın bir tarafında su içinde kaynak madde kaynatılırken diğer yanında da çözücü buharlaştırılır. Üst kısımda yer alan yoğuşturucuda su ve çözücü buharı arasında ekstraksiyon gerçekleşir. Ardından su ve çözücü kendi kaplarına geri döner ve her iki sıvı da tekrar yoğuşturularak uçucu yağ bileşenleri kazanılır. Suyla yapılan denemelerde çözücü olarak en iyi diklormetan etkinlik göstermiştir. Kullanılan çözücü polar ise bunun daha iyi geri kazanılması için örneğe katılan tuzlar da süreçte etkilidir. Verimin en yüksek olduğu süre genellikle 30-45. dakikalar olsa da işlem 1-2 saat sürdürülmektedir. Bu yöntemin dışında, çok

kullanılmamakla birlikte eşzamanlı destilasyon-adsorpsiyon ve destilasyon-membran ekstraksiyonu yöntemleri de bulunur [59].

3.7.3.6 Turbo destilasyon-ekstraksiyon

Bu yöntem sert ve ekstraksiyonu zor maddeler için uygundur. Bitkisel madde suya batırılıp buhar bu karışımdan geçirilir. Aynı su tekrar tekrar kullanılabilir. Ekstraksiyon süresi kısalır [64].

3.7.3.7 Sıkıştırılmış/Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu

Sıkıştırılmış çözücü ekstraksiyonunun klasik ekstraksiyon yönteminden farkı kullanılan çözücünün sıcaklık ve basıncının arttırılmış olmasıdır. Bu sayede gerek duyulan çözücü miktarı azalır, verim ve tekrarlanabilirlik artar. Sıcaklığın arttırılmasıyla süreç hızlanır. Basıncın ayarlanmasıyla da çözücünün sıvı hâlde tutulmasını sağlanır.

Çözücünün etkisinin arttırılması için bir diğer uygulama da çözücünün hızlandırılmasıyla yapılmaktadır. Çelik bir kapta çözücüyle birlikte bulunan katı ya da yarı katı hâldeki bitkisel madde fırında 50-200°C arasındaki belirli sıcaklığa ısıtılırken bir yandan da 500-3000 psi arasındaki önceden hesaplanmış bir değere basınçlandırılır. Sürecin başlamasından itibaren 5-10 dk geçtiğinde kaba yeni çözücü verilir ve kap içinde bir yıkama yapılmış olur. Kullanılan tüm çözücü azot gazı gibi bir sürükleyiciyle bir şişede toplanır [59].

3.7.3.8 Katı faz mikroekstraksiyonu

Bu yöntem laboratuvar çalışmalarında analiz süresinin yaklaşık %80'ini kaplayan örnek toplama ve hazırlama aşamasında iyileştirme sağlar. 1989'da Pawliszyn ve ekibi örnek hazırlama, ekstraksiyon ve yoğunlaştırma aşamalarını birleştirmeyi başarmıştır. Çalışmalar sonucunda yalnızca süre ve maliyette değil analizin doğruluğunda da gelişme görülmüştür. GC, GC-MS veya HPLC gibi analiz yöntemleriyle birlikte kullanılarak özellikle gıda, biyoloji ve çevre ile ilgili çalışmalarda gaz ya da çözelti hâlindeki madde bu yöntemle işlenebilir.

Ekstraksiyon cihazı bir şırıngaya benzeyip iç bölümde bir lif tutucu ve lif grubu bulunur. Son lif 1-2 cm uzunluğunda ince polimer film kaplı eritilmiş silika optik yapılı özel katı faz mikroekstraksiyon lifi olup ileri geri hareket edebilir. Terpenlerin tutulmasında PDMS-DVB (poli(dimetilsiloksan)-divinilbenzen) lifler kullanılır. İğne ortama sokulup lifi koruyan kısım geri çekilir ve lif ortamla temas eder. Polimer kaplama bir absorpsiyon/adsorpsiyon ile istenen maddeyi aldıktan sonra lif metal iğnenin içine geri çekilir. Analiz cihazına lifteki örnek termal desorpsiyon ile aktarılır. İşlem üzerindeki en önemli etken lif kaplamasının tipi ve kalınlığıdır.

İşlem toplamda 1-20 dk sürer. Uçucu bileşikler için kısa süre yeterli olurken daha az uçucu bileşikler daha uzun sürelerde işlenir. Sonuçta yöntem basit, ucuz, temiz ve kütle spektrometre uygulamaları için oldukça uygundur [59].

3.7.3.9 Süperkritik ekstraksiyon

Özellikle gıda sanayiinde kullanılmaktadır. Yüksek basınçlarda birçok çözücü yüksek verimle çalıştığından istenen ürün için ekstraksiyon yapılabilir. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda buhar basıncının artması etkinlik ve seçicilik arasında bir denge kurulmasını sağlar. Kritik altı koşullarda kolay çözünen bileşenlerin elde edilmesinde seçicilik yeterlidir. Farklı çözünürlüklere sahip bileşenlerin elde edilmesinde ise süreç düşük basınçlarda yürütülür. Bu durumda özellikle kokulu bileşiklerin ayrılması kolayca başarılabilir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu organik kirlilik yaratmaz, kullanılan çözücüler özellikleri dolayısıyla çok daha zararsızdır. Daha kısa süren işlemde yüksek kaynama noktalı bileşikler çok daha düşük sıcaklıklarda kazanılabilir. Sıvı çözücüler gibi çözme gücü gösterirken gazlarınkine yakın difüzyon katsayısıyla çözünen maddenin hızlıca yayılmasını sağlar.

Çok bileşenli maddelerin işlenmesinde gerekirse ikinci çözücü kullanılabilir. Sisteme yapılan bu katkı çözünürlükle birlikte bağıl uçuculuk farklılıklarını da arttırır. Böylece daha ılıman koşullarda, daha kısa sürelerde daha verimli bir işlem gerçekleştirilebilir.

Süperkritik ekstraksiyonun birçok avantajı vardır:

- Süperkritik akışkanların bir özelliği olarak küçük basınç ve/veya sıcaklık değişimleriyle seçicilik ve çözme gücü ayarlanabilir.
- Üründe çözücü kalıntısı bulunmaz ve kazanılan çözücü tekrar tekrar kullanılabilir.
- Birçok sisteme uyumlu ucuz, zararsız, yüksek seçiciliğe sahip ve yeterince üzerinde çalışılmış çözücüler vardır (su, karbondioksit, etanol vb.).
- Oksijensiz ortam istenmeyen tepkimelerin önüne geçer.

CO_2 ve SK-CO_2 uçucu yağ ekstraksiyonunda sıklıkla çözücü olarak kullanılır. Düşük basınçlarda 0-10°C arasında CO_2 1000 psi civarlarında maddeye pompalanır. Bu koşullarda CO_2 sıvıdır. 30,5°C'ye ısıtılıp 8000 pside pompalanırsa SK-CO_2 olur. Basıncın düşürülmesiyle her iki durumda da gazlaşan CO_2 uçucu yağı geride bırakır.

Amaç bitkinin kendi içerdiği aromaya en yakın bileşimi üretmek olduğunda bu işi en düşük sıcaklık ve basınçta yapmak en iyi sonucu verir. Yüksek sıcaklık yapıyı bozar [64].

Çok farklı yapılardaki geyik otu, boyun eğen, kişniş, papatya, mercanköşk, nane, turunçgille ve daha birçok bitki süperkritik ekstraksiyonla işlenebilir.

SK-CO_2 ekstraksiyonuyla yapılan portakal kabuğu yağı üretiminde de debi dolayısıyla basınç arttıkça verimin düştüğü görülmüştür [52].

Sonuçta süperkritik ekstraksiyon daha verimli, kullanılacak akışkana göre genellikle sağlığa ve çevreye zararsız, çok kısa sürede işlemin gerçekleşmesine olanak tanıyan, akışkan seçimi ile sıcaklık ve basınç ayarlaması sayesinde çeşitli maddelerle çalışılabilen, üründe kalıntı bırakmayan, oksijen, ısı ve diğer etkenlerle bozulmaya fırsat vermeyen bir yöntem olarak son yılların en gözde tekniklerindendir [59].

3.8 Portakal Kabuğu Yağı

Tüketimin ve turunçgil aromasının kullanımının artması ile son 20-30 yıldır turunçgil meyvelerinin üretimi ve işlenmesi artmıştır. Bunların meyve suyuna işlenmesinde açığa çıkan kabuk ve zar artıkları meyvenin ıslak kütlesinin %40-50'sine yakındır. Kabuklardaki flavedo katmanında yer alan balon şeklindeki yağ kesecikleri uçucu yağı barındırır. Bir ton meyveden 0,5-3 kilo arası uçucu yağ elde edilir. Turunçgil yağları meyvenin kendine özgü kokusunu veren seskiterpen gibi az miktardaki hidrokarbon

türlerinin dışında ağırlıklı olarak monoterpenleri içerir (%70-95) [60]. Oksijenli hidrokarbonlar genellikle aldehit türevlerine sahiptir. Ayrıca aldehit içeriği uçucu yağın kalitesini ve maddi değerini belirleyen ana belirteçlerdendir.

Tatlı portakal (Citrus sinensis) yağı en kolay ulaşılabilen ve en ucuz uçucu yağdır. Çiçeksi, baharatlı veya mentollü diğer uçucu yağlarla iyi karışır. Enerji vericidir. Ticari temizleyicilerde kullanılır. Ancak piyasada çoğunlukla doğal değil yapay yağlar bulunur. Kan portakalı (Citrus sinensis) da bir çeşit tatlı portakal sayılır. Yağı biraz daha ekşi ve bileşimi daha karışıktır. Acı portakal (Citrus aurantium) yağı tatlı portakal yağının tadı ile greyfurt yağının keskin acılığını taşır. Limon (Citrus limon) yağı oldukça canlandırıcı ve ferahlatıcı etkiye sahiptir. Kendine has aromasını limonenden alır. Bu bileşiği içerip turunçgillerden olmayan bitkisel uçucu yağlar da vardır. Limon otu ve limon mersini yağları önemli miktarda limonen içerir. Soğuk preslenmiş lime (Citrus aurantifolia), neroli uçucu yağı dışında turunçgil yağları arasında en çok aromatik olan yağı verir. Oldukça taze ve canlı kokar. Diğer aromalara katılırsa güzel bir karışım oluşturur. Zihni açar. Buhar destilasyonuyla da elde edilir. Greyfurt (Citrus paradisi) acılığı nedeniyle bazılarınca sevilmez. Yağı acılığı hâlâ taşırken bir yandan da tatlı kokar ve canlandırır. Bergamot (Citrus bergamia) yağı soğuk preslenmiş yağlar arasında en pahalılardandır. Portakalı andıran aroması daha karmaşık ve daha çiçeksidir. Fototoksik olduğundan cilde dikkatli uygulanmalı, kullanıldığında güneş ve mor ötesi ışınlardan uzak durulmalıdır. Buna neden olan bergaptenin uzaklaştırıldığı hâliyle de satılmaktadır. Buhar destilasyonuyla da elde edilebilir. Mandalina (Citrus reticulata) yağı en tatlı turunçgil yağıdır. Yatıştırıcı etkisi vardır. Tangerin (Citrus reticulata) yağı tatlı, ferah ve tatlı portakal yağından daha yoğun ve komplekstir. Turunç (Citrus aurantium) yağı buhar destilasyonuyla neroli ve acı portakal yağının üretildiği bitkiden elde edilse de kendine özgü bir aroması vardır. Turunç yağı yapraklardan, bazen de dal ve sürgünlerden, neroli yağı çiçeklerden destillenirken portakal yağı meyve kabuklarının soğuk preslenmesiyle işlenir. Neroli (Citrus aurantium) yağı turunçgil yağlarından maliyeti en yüksek olanıdır. Portakal ağacının çiçeklerinin destillenmesiyle üretilir. Oldukça çiçeksi ve tatlı olduğundan bazen turunçgil yağı yerine çiçek yağı olarak tanımlanır. Yoğun, pahalı ve az üretilen bir yağdır [93]. Organik değil de geleneksel

üretilmiş bitkilerin spreyle ilaçlanması nedeniyle soğuk presle elde edilmiş yağlarda çok az miktarda da olsa zehirli maddeler bulunabilir.

Dünyada 2010'da 68 milyon ton portakal üretilmiştir. Yaklaşık %70'i meyve suyu, marmelat ve diğer gıdalar için işlenir. Bunun yaklaşık yarısı atıktır. Dolayısıyla yılda ortalama 25-30 milyon ton portakal kabuğu atığı çıkar. Kabukların ağırlıkça ortalama %75-85 kadarı su, %6-8 kadarı mono- ve disakkaritler (glikoz, sükroz, früktoz), %1,5-3 kadarı polisakkaritlerdir (pektin, selüloz ve hemiselüloz). Asitliği pH 3-5 olup önemli miktarda uçucu yağ içerir [94].

Çizelge 3. 2 Portakal cinslerinin yağ verimi (kg yağ/ton meyve) [54]

Cins	En yüksek	En düşük	Ortalama
Valencia	8,1	5,2	6,7
Parson Brown	6,2	4,5	5,3
Pineapple	7,0	3,7	4,8
Temple	4,5	3,4	3,9
Hamlin	4,2	3,5	3,9

Weiss, 1997'ye göre, tatlı portakalın kabuk oranı %25, yağ oranı ise %0,8'dir. Bunu belirleyen ana etmen iklimsel koşullardır. Ohloff 1991'de portakal kabuk oranını %21,5-38,1 aralığında bulmuştur. Anon 2005'te portakalın yağ oranının %0,5, Tu vd. ise 2002'de çeşitli turunçgil meyvelerini incelediği çalışmasında yağ oranının genellikle % 0,2-2 arasında olduğunu belirtmiştir [60]. Taze meyvenin %0,3-0,8'i, kabuk atığının %1,5'a yakını uçucu yağdır. Atıkta kalan ortalama uçucu yağ oranı yaş ağırlığın %0,4-0,5'idir ama gelişmiş tesislerde bu oran %0,1-0,2'ye düşer [94]. Bazı portakal cinslerinin içerdiği yağ miktarları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Meyve suyunun çıkarılması sırasında kaybolan portakal aromasının yerine bu yağ katılabilir. Bu işlem, meyve suyu üretimi sırasında bir yan beslemeyle yapılabileceği gibi

uçucu yağ daha sonra kullanılmak üzere ayrılıp deterpenize edilip ye da edilmeden depolanabilir [4].

Portakal kabuğu yağı portakalın çeşidine, özütleme ve ayırma yöntemlerine bağlı olarak 200'den fazla, hatta bazen 400 bileşen içerebilir. Kabuk yağında terpen oranı meyvenin çeşidine göre %60-99 arasında değişir [95]. Tatlı portakalda ise bu oran ortalama %95'dir [96]. Yağda çoğunlukla monoterpen ve seskiterpenler ile diterpenler, küçük molekül yapılı alifatik hidrokarbonlar, asitler, alkoller, aldehitler, asiklik esterleri veya laktonları, istisnai olarak da azot ve kükürt içeren bileşikler, kumarinler ve fenilpropanoidler bulunur [80], [97].

Yağa aroma veren bileşiklerden başlıcası bu karışımın kütlece yaklaşık %1'ine denk gelen ve 10 karbonlu bir alkol olan linalooldür. Portakal kabuğu yağı bazı çalışmalarda limonen ile linaloolün yalancı-ikili karışımı sayılır [96].

FDA tarafından GRAS listesinde kabul edilmiştir. Gıdaları bozan, gıda zehirlenmelerine neden olan mikroorganizmalara, mikotoksin üreten küflere, patojenik ve dimorfik mayalara, hayvan ve bitki virüslerine karşı etkileri ispatlanmıştır. Yapay koruyucu maddelere alternatiftir. Başlıca gıda kaynaklı patojenlerin etkisini azaltır [98].

Portakal kabuğu yağı ve limonen uzun zamandır kalma zamanı, kararlılık ve enkapsülasyon verimi çalışmalarında kullanılan model maddelerdendir [96].

Soğuk sıkımla üretilmiş Malta çeşidi tatlı portakal kabuğu %1,21, Mousami'ninki %0,98 yağ vermiştir. GC/FID analizinde bileşimleri Malta için limonen (%61,08), α-tujen (%0,11), α-pinen (%0,84), kafur (%0,32), sitronellol (%4,18), sitral (%7,74), kapraldehit (%5,62), kaprinaldehit (%2,10), borneol (%7,63), α-terpinolen (%2,06), linalool (%1,28) ve sitranellil asetat (%0,22), Mousami için limonen (%76,28), α-pinen (%1,26), β-pinen (%5,45), α-terpinolen (%1,56),sitral (%1,74), kapraldehit (%0,35), 2-hekzenol (%1,26), dekanol (%0,35) ve linalool (%2,32) şeklinde olmuştur [60].

Ticari ürünler kimyasal işlemden geçirilmeden mekanik süreçlerle üretilir. Tümünün suda çözünürlüğü ihmal edilebilecek derecede az ve buharlarının kütlesi aynı mol sayısındaki H_2 gazının kütlesinden büyüktür. Bu ürünlerden bazıları farelere ağızdan her vücut kütlesi (kg) başına 5000 mg'dan fazla miktarda verildiğinde test grubunun

yarısının ölümüne neden olurken diğerleri gıda için kullanıma uygundur ve hiçbiri mutajenik etki göstermemiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3. 3 Bazı ticari portakal ürünlerinin kimyasal ve toksikolojik özellikleri [98]

Ürün	Spesifik gravite	Buhar basıncı	Toksikolojik bilgi
Soğuk sıkım Valenciya portakal yağı	0,84	1,1	LD50 (oral, rat)>5000mg/kg Mutajenik değil
5 fold Valenciya portakal yağı	0,86	1,0	LD50 (oral, rat)>5000mg/kg Mutajenik değil
Soğuk sıkım terpensiz Valenciya portakal yağı	0,88	1,0	LD50 (oral, rat)>5000mg/kg Mutajenik değil
Portakal suyu esansından üretilmiş terpenler	0,84	1,0	Tatlandırıcılarda GRAS
Soğuk sıkım portakal yağından üretilmiş terpenler	0,84	1,0	Tatlandırıcılarda GRAS
Destilasyonla üretilmiş d-limonen	0,84	1,2	LD50 (oral, rat)>5000mg/kg
Portakal esansından üretilmiş yüksek saflıkta terpenler	0,84	1,0	Tatlandırıcılarda GRAS

Turunçgil yağlarının ana bileşenlerinden olan limonenin (ya da D-limonen) kanser önleyici özelliği ispatlanmıştır. Vücutta asitliği düzenler. Ayrıca hem zihni hem de dolaşım ve sindirim sistemlerini rahatlatır ve kan pıhtılaştırıcı özelliği vardır. Ortalama olarak greyfurt, %95,12, limon %65,44, lime %49,01, mandalina %72,36, portakal %91,40, tangerin %94,62 oranında limonen içerir. Greyfurt dışında diğerleri fototoksiktir. Turunçgil yağları uçucu yağların en ucuzlarındandır. Portakal yağı diğerlerine geliştirici ve karakter kazandırıcı olarak katılabilir. Tarçın, buhur, karanfil,

sarımsak, sardunya, karabiber, sandal ağacı, vetiver, lavanta, muskat ve gül yağlarıyla karışabilir. %5-20 arasında katıldığında karakteri belirler [99].

Portakal kabuğu yağının antibakteriyel, antifungal, antiparazitik, antikanserojen, antioksidan, kolesterol düşürücü, antiobezite, kalp-damar sağlığını güçlendirici, antiosteoporotik, ultraviyole ışınlarından koruyucu, rahatlatıcı, gevşetici, anksiyolitik, insektisit özelliklerini gösteren onlarca çalışma bulunmaktadır [40], [71].

Antispazmodik: Devamlı öksürük, kasılmalar, kramplar ve ishal ile gelen spazmlarda kaslar ve sinirler portakal yağı ile rahatlatılabilir.

Yatıştırıcı: Stres veya iltihap durumlarında doğal bir yatıştırıcı olarak kullanılabilir. Yapay olanlar ise afyon veya diğer maddeler gibi uyuşturucuları içerir. Anksiyete, öfke, depresyon gibi sorunları hafifletir.

Afrodizyak: Portakal yağı cinsel soğukluk, sertleşme sorunları, libido düşüklüğü gibi durumlarda etki gösterir.

İltihap kurutucu: Aşırı baharat alımı, ateş, enfeksiyon, antibiyotiklerin yan etkisi, gaz, zehirli bir maddenin yenmesi, uyuşturucu ya da başka bir nedenle vücut içinde veya dışında oluşan iltihaplara karşı portakal yağı kullanılırsa rahatsızlık ve eklem ağrıları azaltılabilir.

Safra söktürücü: İç ve dış salgı bezlerinin çalışmasını destekler. Regli, emzirmeyi ve sindirimi kolaylaştırmak, safra, hormon ve enzimleri arttırmak için kullanılabilir.

Antiseptik: Bakteriler nedeniyle her zaman kesik ve yaraların mikrop kapma olasılığı vardır. Demirden tetanos kapılabilir. Portakal yağı bu tür durumlarda işe yarayabilir.

Antidepresan: Yaşama enerjisinin düştüğü zamanlarda portakal yağı zihinsel yorgunluğu azaltabilir. Aromaterapilerde bu yüzden sıklıkla kullanılır. Kalp ritmini ve kortizol salınımını düşürerek çocuklarda anksiyeteyi giderici etkisi ispatlanmıştır.

İdrar söktürücü: Portakal yağı gazın ve toksinlerin giderilmesine yardımcı olur. İdrar oluşumunu arttırarak ürik asit, safra, fazla tuz, fazla su ve diğer artıkların idrarla atılmasını sağlar. İştah arttırır, sindirimi ve yağ yakımını destekler.

Tonik: Metabolik sistemi ve bağışıklığı destekler, vücuda kuvvet verir.

Gaz giderici: Bağırsaklardaki gaz birikiminin iç organları yormasını engeller ve dışarı atımını sağlar. Gaz ayrıca kan basıncının artmasına, kalp sağlığının olumsuz etkilenmesine ve akut karın ağrısına neden olur. Dolayısıyla portakal yağı bu sorunların da ortadan kalkmasını sağlar.

Alzheimer önleyici: Alzheimer hastalarında ve diğer kişilerde portakal yağının hatırlamayı geliştirdiği görülmüştür.

Böcek ilacı: Karasineklerin larva ve pupalarıyla mücadele için kullanılabilir.

Tüm bunların dışında portakal kabuğu yağı kıvılcım ateşlemeli motorlarda yakıt olarak da kullanılabilir. Düşük oktanlı benzinlere katıldığında oktan sayısını ve motor-fren ısıl verimini arttırır. Dizel yakıta göre motor sıkıştırma oranını, yanma sonucu çıkan ısıyı, yanma süresini arttırır. NO_x gazlarının salınımı portakal yağı yakıtında dizel yakıta göre daha fazla, duman, hidrokarbon ve CO salınımı ise daha azdır [100], [101].

3.9 Limonenin Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Başta hidrojenasyon ve izomerizasyon yoluyla olmak üzere limonenin dönüşümüyle ilgili yapılan önemli bazı çalışmalar şunlardır:

Limonenin optikçe pasif izomeri olan dipentenin dönüşümünde Cu/Ni format kullanılmıştır [14]. 3/1 oranında Cu/Ni karışımı alınarak formik asidin metal karbonatlarıyla karıştırılmıştır. Çam reçinesinden elde edilen uçucu yağ kaynarken ağ. %2'si kadar miktarda katalizör katılmıştır. 8 saatlik sürecin sonunda yoğuşturucudan alınan her 3 birimlik ürünün 2 birimi simen, 1 birimi mentan olmuştur. Vakumlu fraksiyonla ürün bileşenlerine ayrılmış, simen kısmının p-, m- ve o- izomerler barındırdığı görülmüştür.

Süperkritik etanol ortamında α-pinenden limonen elde edilen çalışmalarda 560-660 K ve 120 atm koşullarında [15] sıcaklık arttıkça çoklu bağların tekli bağlara daha yüksek oranda dönüştüğü ve doymuş bileşiklerin oranının arttığı bulunmuştur. 300°C ve 100 atm koşullarında yapılan çalışmada 50 s kalma zamanının altında metanol, etanol ve 1-propanol kullanımı dönüşümü fark ettirmemiş, 300 s kalma zamanında dönüşüm metanol için %25, etanol için %40 ve 1-propanol için %70 olmuş [16], en yüksek yan ürün 1-propanol ortamında oluşmuş ve bundan dolayı en düşük limonen oluşumu da

bu ortamda görülmüştür [17]. Bir başka çalışmada da alkolün zincir uzunluğu arttıkça dönüşüm hızı da artmıştır. SK-etanolde sıcaklık ve basınç etkisiyle reaksiyon hızı artarken seçicilik değişmemiştir. SK-metanol ve SK-etanolün limonen seçiciliği eşit iken SK-1-propanolünki daha yüksektir [18].

Limonenin dönüşüm ürünlerinden ilk oluşanlar izomerizasyon ürünleri olan terpinolen ve terpinendir. Limonen ortamda bulunurken diğer bileşiklere dönüşmeye başlayan bu maddeler limonen tükendikten az zaman sonra biter. Daha yavaş bir artış hızına sahip olan p-menten ve p-simen hidrojenasyon ara ürünleriyken p-mentan hidrojenle doymuş hâldedir. Tüm bu süreç sıcaklığın artmasıyla hızlanır [20], [21].

P_K altında basıncın artmasıyla tam dönüşüm daha hızlı görülür ve p-menten izomerleri daha çabuk tükenir. Limonenin bitme zamanı basınçla fazla etkilenmezken asıl değişen ara basamaklardır [20].

Her ikisi de %5'lik olan alümina destekli Pd, C destekli Pd katalizörden daha aktif olup izomerizasyonu destekler niteliktedir. %0,5'lik alümina destekli Pd katalizörün izomerizasyon desteği %5'lik C destekli Pd katalizörden fazla olduğu hâlde hidrojenasyon desteği konusunda bunun tersi geçerlidir. Limonenin dönüşümü açısından ise önemli bir fark görülmemiştir [21].

Silika destekli Pd katalizörlerin diğer bileşiklere göre p-simen üretimine olan seçiciliği [22]'de değerlendirilmiştir. Atmosfer basıncında 200-400°C sıcaklıkta çeşitli özelliklerdeki katalizör destekleri ve taşıyıcı gazlar denenmiştir. Her durumda seçicilik %95'in üzerinde olmuştur.

Limonenden p-simen üretimi direkt dehidrojenasyonla olabileceği gibi izomerizasyon veya hidrojenasyon ürünlerinin dönüşümüyle de olabilir. Titanyum oksit 300°C'de atmosfer basıncı altında silika ve alümina temelli katalizörlere göre ürün miktarı ve p-simen seçiciliği açısından daha yüksek performans göstermiştir [23].

[24]'te ve [25]'te CO_2, H_2 ve limonen ortamında P_K'in hemen altındaki iki fazlı (sıvı+buhar) ve üstündeki tek fazlı (süperkritik) denemelerde limonen katalitik yolla hidrojenize edilmiştir. [24]'te sentetik karbon destek üzerinde 0,4 g Pt ile 50°C ve 16 MPa koşullarında çalışılmıştır. Tek fazlı sistemde ilk 5 dk'nın ardından p-mentanın cis- ve trans- izomerlerinin (%50-%50) üretimiyle tamamlanırken çift fazlı sistemde limonen

dönüşümü 20 dk sonra %90'da kalmış, p-ment-1-en (%70) ve p-mentan izomerleri (%10-%10) ile sonuçlanmıştır. Yüksek besleme hızında tam hidrojenasyona yaklaşılmıştır. [25] çalışmasına göre de H_2 basıncı iki fazlı sistemde p-ment-1-en bileşiğinin p-ment-3-en bileşiğine baskın gelmesini sağlamaktadır. Bu iki p-menten bileşiğinden ilki her koşulda daha yüksek oranda açığa çıkarken derişimleri H_2 basıncıyla değişmiştir. Ayrıca kritikaltı koşullarda izomerizasyon ürünü olarak terpinolen ve γ-terpinen oluşmuştur.

Limonenin kısmi hidrojenasyona uğradığı çalışmada [26] p-mentan izomerleri Pt katalizör eşliğinde eşmolar, Pd katalizör eşliğindeyse %65 trans-%35 cis olacak şekilde oluşmuştur. Pd katalizör reaksiyonun başında izomerizasyonu desteklerken basınç reaksiyon süresini, akış hızı ürün bileşimini etkiler. Düşük akış hızlarında ortamda limonenin kısmi hidrojenasyon ürünleri bulunabilirken yüksek hızlarda ürünler tamamen hidrojene olur. Pt katalizörün aktivitesi yüksek, metal kısmı sürüklenmeye ve zehirlenmeye yatkın olduğundan daha kararsızdır. Diğer yandan Pd katalizör reaksiyon öncesi aktifleşme aşaması geçirir. Tek faz-çift faz ve basınç-akış hızı denemeleri [24] ve [25] gibidir.

[27]'de limonenin H_2O_2 ve titanyum silikalit heterojen katalizörü ile oksidasyonu amaçlanmıştır. Sürecin başında limonenin halkasında bulunan çift bağın epoksidasyonuyla 1,2-epoksilimonen oluşur. İkincil olarak 8,9-epoksilimonen ve bu iki yapının epoksit halkalarının hidrasyonuyla da 1,2-epoksilimonen diol ve 8,9-epoksilimonen diol açığa çıkar. Sonrasında karveol, karvon, 1,2-8,9-diepoksit ve bunun diolü ile perilil alkol, perilil aldehit ve perilil asit üretilir.

SK-CO_2 altında limonenin hidrojenasyonunda iyonik sıvı da kullanılmıştır [5]. Sadece Ru/Al_2O_3 ile yapılan denemede %99,5 dönüşümde p-menten seçiciliği %10,2 iken %99,3-99,4 dönüşümde %99,6-99,7 seçiciliğe ulaşılmıştır. Bu sonuç düşük viskoziteli 1-desil-3-metilimidazolyum bis(trifluorometansülfonil)amid $[C_{10}mim]NTf_2$ iyonik sıvısıyla kaplanmış katalizör ile sağlanmıştır.

Olefin bileşiklerinin oksidasyon sürecinde oksijen verici olarak kullanımına ortam koşullarında zararlı iyodobenzen yan ürünü verdiği için çekinceli yaklaşılan iyodosilbenzen SK-CO_2 ile çok iyi karışması ve üründen ayrımının kolaylığı sayesinde

kullanılabilmiştir [28]. Diklorometan, asetonitril, aseton ve etil asetat organik çözücüleri içinde 24 saatte çalıştırılan sistemde katalizör/oksidan/substrat molar oranı 0,05/1/1 iken SK-CO_2 içinde 2 saatlik sürecin SK-CO_2/katalizör/oksidan/substrat molar oranı 42,8/0,005/1/1'dir. Kullanılan katalizör miktarı 1/10'a düşürüldüğü hâlde oldukça etkili bir süreç gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında Mn(Salen) kompleks ve etil asetat organik çözücü kullanımında dönüşüm %14,6'ya ve epoksit seçiciliği %46'ya kadar çıkmıştır. Ni(Salen) için ise diklorometan ortamında karveol seçiciliği %24,5 ve karvon seçiciliği %9,8 bulunmuştur. Dönüşüm oranı ise %5,8'dir. SK-CO_2 ortamında ise karvon neredeyse hiç görülmezken epoksit ve karveol seçiciliğinin genellikle arttığı söylenebilir. Reaksiyon süresinin 2 saatten 4 saate çıkarılmasıyla dönüşüm artarken seçiciliğin karveolden epoksite döndüğü ve CO_2 yoğunluğunun dönüşüm ve seçicilik oranlarını belirsiz şekilde etkilediği görülmüştür.

[29] ve [30] çalışmalarında limonenin p-simene dönüşümü sırasında açığa çıkan H_2 ile lipidlerin veya stearik asidin hidrodeoksijenasyonu, buradan alkan üretimi ve nihai olarak da biyojet yakıtı üretimi üzerine çalışılmıştır. Pd ve Ni elementlerinin bimetalik katalizör için uygunluğu, asitliğin, sözü edilen katalizörlerde destek olarak kullanılan zeolitin gözenek boyutunun, H_2 ve/veya N_2 atmosferin etkisi incelenmiştir. SiO_3/Al_2O_3 oranı 300 olan Pd/HZSM-5 ve Ni/HZSM-5 yapılar hem limonen hem de stearik asit için yüksek dönüşüm sağlamıştır. 280 C'de, 2 bar H_2 altında ve 120 dk'da stearik asit ağırlıklı olarak C17 ile C18 ve ester yapılarına dönüşmüştür. Tüm bu süreçte izomerizasyon ve dehidrojenasyon adımlarında atmosfere H_2 ilavesi hidrojenasyonu arttırdığından p-simen seçiciliğini düşürmüştür.

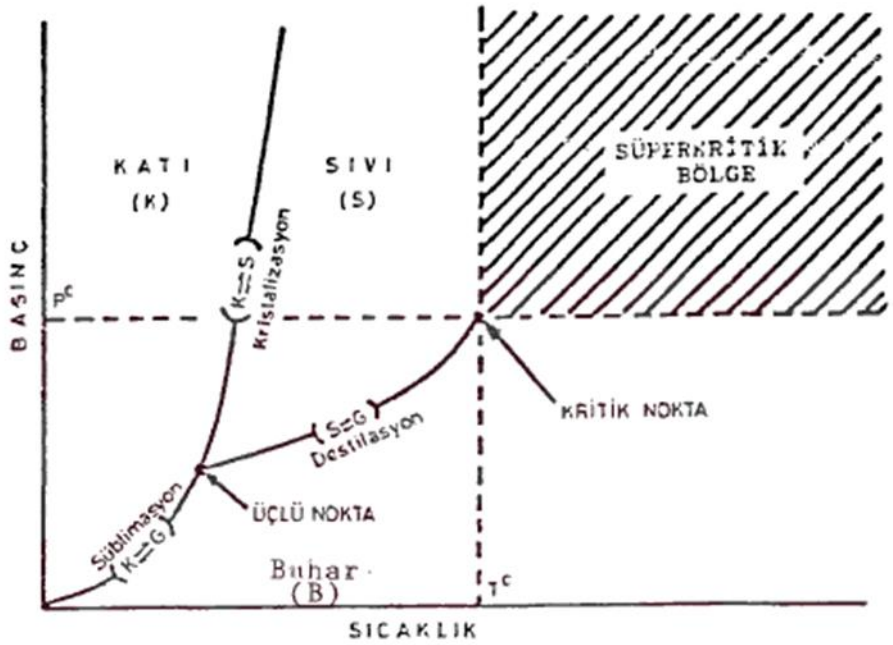
Zeolit destekli Pd üzerinde yürütülen dehidrojenasyonda transalkilasyon önlenmiş, Ce eklenerek p-simen seçiciliği geliştirilmiş ve katalizör kirlenmesi yavaşlatılmıştır [31]. İzomerizasyon zeolitin asit noktalarında gerçekleşebilirken Pd noktalarındaki hidrojenasyon/dehidrojenasyon mekanizmasıyla da sonuca ulaşılabilir.

BÖLÜM 4

SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİLERİ

4.1 Süperkritik Faz

Her saf madde Şekil 4.1'deki gibi bir faz diyagramına sahiptir. Sıcaklık ve basıncın etkisiyle faz geçişlerinin izlendiği bu diyagramlarda madde katı, sıvı veya gaz fazında bulunabildiği gibi faz geçiş çizgileri üzerinde katı+sıvı, katı+gaz veya sıvı+gaz şeklinde ikili fazlar içerir. Ayrıca her saf maddenin bir üçlü noktası ve bir de kritik noktası bulunur. Üçlü noktada madde katı+sıvı+gaz şeklinde her üç fazı da içeren bir fiziksel hâldedir.



Şekil 4. 1 Saf bir maddenin faz diyagramı [64]

Kritik nokta ise saf maddenin faz ayrımının ortadan kalktığı koşulları gösterir. Buna göre kritik noktanın üzerindeki bir koşul süperkritik koşul olarak tanımlanır. Maddenin bu noktadaki molar hacmine de kritik molar hacim denir. Süperkritik akışkana literatürde sıkıştırılmış gaz, yoğun gaz ya da yoğun akışkan olarak da rastlanılmaktadır [102].

Süperkritik özellikler 19. yüzyılın başında keşfedilmiştir. Baron Charles Cagniard De La Tour 1821 yılında belli bir sıcaklığın üzerine ısıtılan maddenin gaz veya sıvı özellikleri göstermediğini belirlemiştir. Bu belirli noktaya kritik nokta denmiştir. 1879'da Hannay ve Hogarth katı maddelerin süperkritik akışkanlarda çözünebildiğini belirlemiştir. 1898'de Villard iyodinden iyodoetanı elde etmek amacıyla ilk kez süperkritik akışkan kullanmıştır [103].

Süperkritik teknolojisinde kullanılan bazı akışkanların kritik noktaları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Bazı akışkanların kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve yoğunlukları [105]-[108]

Akışkan	**Tc (K)**	**Pc (MPa)**	**ρc (g/cm^3)**
Su	647,3	22	0,322
Karbondioksit	304,2	7,38	0,468
Metanol	512,6	8,09	0,272
Etanol	516,2	6,38	0,276
Propanol	536,7	5,17	0,275
2-Propanol	508,3	4,76	0,275
Etilen	282,4	5,04	0,218
Triflormetan	299,1	4,88	0,525
Etan	305,4	4,88	0,203

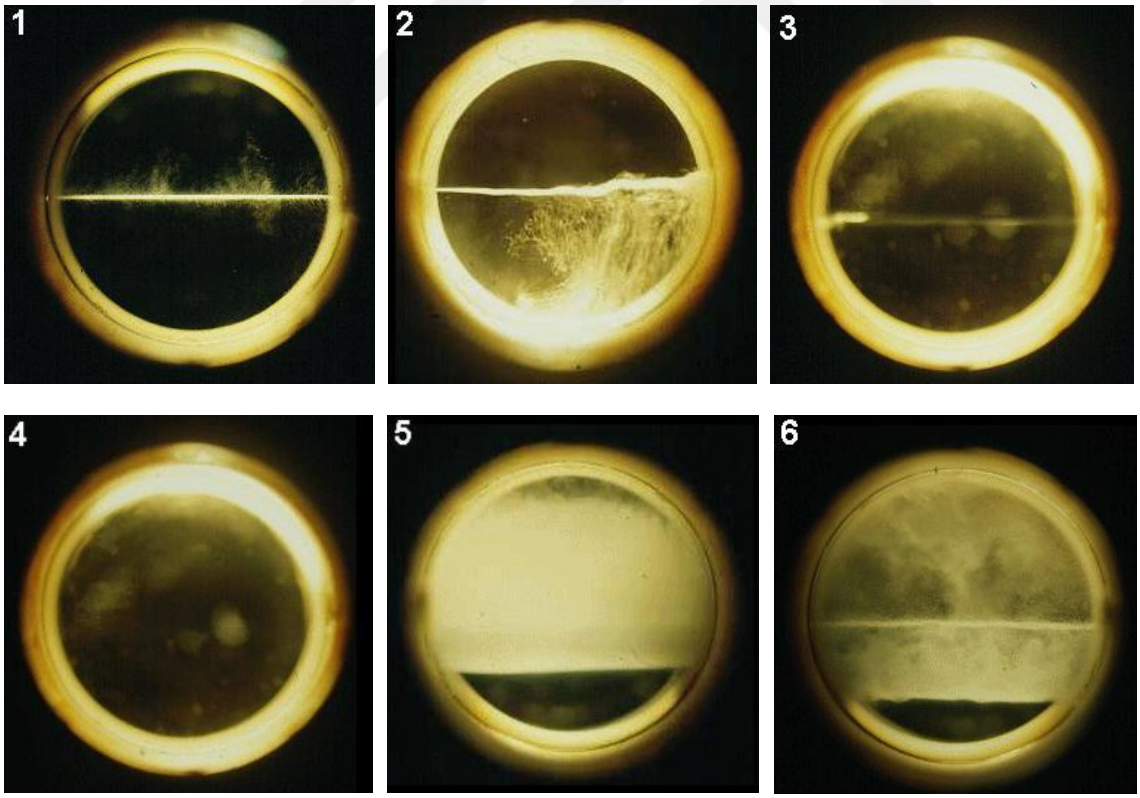
Çizelge 4.1 Bazı akışkanların kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve yoğunlukları (devamı)

Azotoksit	309,6	7,24	0,45
Sülfürhekzaflor	318,7	3,76	0,74
Propan	369,8	4,24	0,217
1,1-Difloretan	386,6	4,5	0,365
Amonyak	405,6	11,3	0,235
n-Bütan	425,2	3,8	0,225
Metilamin	430	7,46	0,202
1-Hekzen	504	3,17	0,238
t-Bütanol	506,2	3,97	0,269
n-Hekzan	507,4	3,03	0,233
Aseton	508,1	4,7	0,278
Toluen	591,7	4,11	0,292
p-Ksilen	616,2	3,52	0,28
Metan	190,6	4,6	0,162
Klorotriflormetan	302	3,92	0,579
Propilen	365	4,62	0,233
Dietileter	467,7	11,3	0,265
n-Pentan	469,6	3,37	0,237
Benzen	562,1	4,89	0,302

Çizelge 4.1 Bazı akışkanların kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve yoğunlukları (devamı)

Piridin	620	5,63	0,312
Ksenon	289,7	5,84	1,113
Etil asetat	250,2	22,06	

Saf hidrokarbonlar yanıcı ve patlayıcı özellik gösterebildikleri hâlde bazı durumlarda kullanıma uygundur. Aromatik bileşiklerin bazısı yüksek kritik koşulları nedeniyle ısıya karşı hassas bileşiklerin işlenmesinde kullanılamaz. Amonyak, kokusu nedeniyle pek kullanılmaz. Su, avantajlarının yanında genellikle korozif etki gösterir. Azotoksit ılıman kritik koşulları ve polaritesi sayesinde ilgi görse de yağlarla birlikte kullanıldığında patlamalara neden olabilir. Karbondioksidin apolar yapısının yüksek polariteye sahip bileşiklerle çalışıldığında yarattığı sorun ortama yardımcı çözücü katılmasıyla aşılabilir [109].



Şekil 4. 2 Süperkritik faz geçişi [110]

Süperkritik faza geçiş Şekil 4.2'de izlenmektedir. Bu tersinir süreç sırasında olanlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Kritik noktanın altındaki madde iki fazlıdır.

2. Sıcaklık artarken sıvı genleşir.

3. Faz ayrımı gittikçe belirsizleşir.

4. Süperkritik akışkan tek fazlıdır.

5. Sistem soğutulurken süreç tersine işler.

6. Sıvı ve buhar fazları birbirinden ayrılır.

Katı hâlde molekülleri bitişik ve bağlı olan maddelerin sıvı hâle geçtiklerinde molekülleri arasındaki uzaklık biraz artarken moleküller hâlâ birbirine bağlıdır. Viskozitesi yüksek sıvılarda bu bağlar oldukça güçlü olabilir. Gaz hâlde ise moleküller arasındaki uzaklık iyiden iyiye artar ve aralarındaki bağlar ortadan kalkar. Böylece gaz hâldeki madde bulunduğu ortamı tamamen doldurur.

Çizelge 4. 2 Akışkanların özelliklerinin karşılaştırılması [111]

Akışkan	**Yoğunluk** (g/cm^3)	**Vizkozite** ($g/cm*s$)	**Difüzivite** (cm^2/s)
Gaz [P=1 atm, T=15-30°C]	$0,6x10^{-3} – 2x10^{-3}$	$1x10^{-4} – 3x10^{-4}$	0,1 – 0,4
Sıvı [P=1 atm, T=15-30°C]	0,6 - 1,6	$0,2x10^{-2} – 3x10^{-2}$	$0,2x10^{-5} – 2x10^{-5}$
Süperkritik akışkan [$P=P_k$, $T=T_k$]	0,2 – 0,5	$1\text{-}x10^{-4} – 3x10^{-4}$	$0,7x10^{-3}$
Süperkritik akışkan [$P=4*P_k$, $T=T_k$]	0,4 – 0,9	$3x10^{-4} – 9x10^{-4}$	$0,2x10^{-3}$

Süperkritik akışkanlar ise sıvı ile gaz arasında çok ilginç özellikler gösterir. Süperkritik akışkanlar ne sıvı ne de gaz gibi ama hem sıvı hem de gaz gibi davranırlar. Örneğin, yoğunlukları ve difüziviteleri sıvılarınkine yakınken viskoziteleri gazlarınkine yakın değerlerdedir. Çizelge 4.2'de bu durum görülmektedir.

Normal koşullarda gazların kinematik viskozitesi 0,05-5 cm^2/s ve sıvılarınki $(0,2\text{-}1)x10^{-3}$ cm^2/s değerleri arasında iken süperkritik akışkanlarınki 0,001-0,05 cm^2/s dolaylarındadır [107].

4.2 Süperkritik Akışkanların Avantajları

Süperkritik akışkanların gelişmiş özellikleri çeşitli alanlarda büyük kolaylıklar sağlar. Özellikle farklı kritik noktaya sahip akışkanlar sayesinde süperkritik akışkan uygulamaları çok geniş bir alana yayılmıştır. Akışkanların süperkritik özelliklerinden yararlanılan başlıca mühendislik uygulamaları gazlaştırma, oksidasyon, ekstraksiyon ve destilasyondur.

Süperkritik akışkanların dikkate değer özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [103], [111]-[114]:

- Destilasyon gibi enerjiye dayalı ayırma tekniklerinde maliyetin giderek artması süperkritik teknolojisini daha değerli kılmıştır.

- Çözücülerin sahip olması gereken özellikler konusundaki yaptırımların artması sonucu süperkritik akışkanların yüksek performansı dikkat çekicidir.

- Ekstraksiyonda çözücü işlem sonunda kolayca ve tamamen ayrılabilir.

- Sıvı ekstraksiyona göre süperkritik CO_2 ile ekstraksiyon gıda ve ilaç gibi kısıtlı sıcaklıklarda çalışılan alanlarda daha uygundur.

- Sıvılarınkine benzer yüksek yoğunluğu ve çözme gücüyle birlikte gazlarınkine benzer düşük viskozitesi ve difüzivitesi sayesinde hareket yeteneği çok gelişmiştir.

- Yüzey gerilimlerinin olmaması ve mikro gözenekli yapılara kolayca nüfuz edebilmeleri uygulamada önemli kolaylıklar sağlar.

- Sıcaklık ve basınçla yoğunluğun değişmesi organik madde çözünürlüğünün denetimini sağlar.
- Sıvı çözücülere göre organik maddeleri daha kolay çözer.
- Çok farklı kritik noktalara sahip akışkanlar sayesinde uygulama alanı geniştir.
- Basınç ve sıcaklıktaki değişimlerle aynı akışkan farklı hammaddelerde kullanılabilir.
- Çevre kirliliği yaratmaz.
- Yakma işleminden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi birçok alanda tercih nedenidir.
- Diğer yöntemlere göre birim maliyet ve süre başına çok yüksek verimlerle gerçekleşir.
- Reaksiyon reaktan yapısından etkilenmez.
- Reaktanların ön hazırlığı gerekmez.
- Süperkritik faz ortamında karıştırmaya gerek yoktur.
- Diğer koşullardakine göre daha az yan ürün ve atık açığa çıkar.
- Bazı reaksiyonlarda katalizör gerekliliği ortadan kalkar.
- Geleneksel kesikli süreçlere oranla reaksiyon hızı saatlerden dakikalara, hatta saniyelere düşer.
- Reaksiyon hızı, seçiciliği ve verimi süperkritik akışkanın fiziksel özelliklerindeki küçük değişikliklerle değiştirilebilir.
- Üründen çözücü ayırma ve ürünü kurutma son işlemlerine gerek yoktur.
- Reaksiyon gerçekleştiği sürece daha ileri derecede bir saflaştırma işlemi gerektirmez.
- Genel olarak diğer yöntemlerden daha az enerji harcanır.
- İkinci çözücünün gerek duyulduğu durumlarda (az miktarda THF ve CO_2 gibi) reaktiflik ve seçicilik oldukça artar.
- Emek yoğunluklu bir çalışma gerektirmemesi sebebiyle işçilik maliyetlerinde azalma getirir.

- Kurulum maliyeti yüksek olsa da işletme maliyeti düşüktür.
- Taşınabilir sistemlere uygundur.

Yoğunluk, sıcaklığın normal koşullardan arttırılması sırasında az değişirken süperkritik koşullara geçildiğinde oldukça düşer. Ayrıca süperkritik akışkanın yoğunluğu sabit sıcaklıkta basınçla büyük oranda değişir. Aynı eğilim dielektrik sabiti, dinamik viskozite ve ısı aktarım katsayısı için de geçerlidir. Isı kapasitesi ise bunun tam tersi şeklinde davranır. Normal koşullardan süperkritik koşullara giderken artmayı sürdüren ısı kapasitesi burada sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla düşer. Yüzey gerilimleri sıfır olduğundan mikro gözeneklere kolaylıkla girerler [109].

Çizelge 4. 3 Suyun fiziksel özelliklerinin faz geçişlerinde değişimi [115]

	Birim	**Su**	**Kritikaltı su**	**Süperkritik su**	**Süperkritik su**	**Kızgın buhar**
Sıcaklık	°C	25	250	400	400	400
Basınç	MPa	0,1	5	25	50	0,1
Yoğunluk	g/cm^3	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
Dielektrik Sabiti	-	78,5	27,1	5,9	10,5	1
Isı Kapasitesi	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$	4,22	11,2	13	6,8	2,1
Dinamik Viskozite	mPa·s	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
Isı Aktarım Katsayısı	$\frac{mW}{m \cdot K}$	608	620	160	438	55

Süperkritik noktaya doğru ısınma sırasında yoğunluk, dielektrik sabiti, ısı kapasitesi, viskozite, ısı aktarım katsayısı, difüzivite, karışabilirlik, polarite, çarpışma sıklığı, dipol momenti gibi hemen hemen tüm fiziksel özellikleri değişir. Su söz konusu olduğunda bu

değişim Çizelge 4.3'te görülmektedir. Diğer akışkanlar için değerler farklı olsa da eğilim benzerdir.

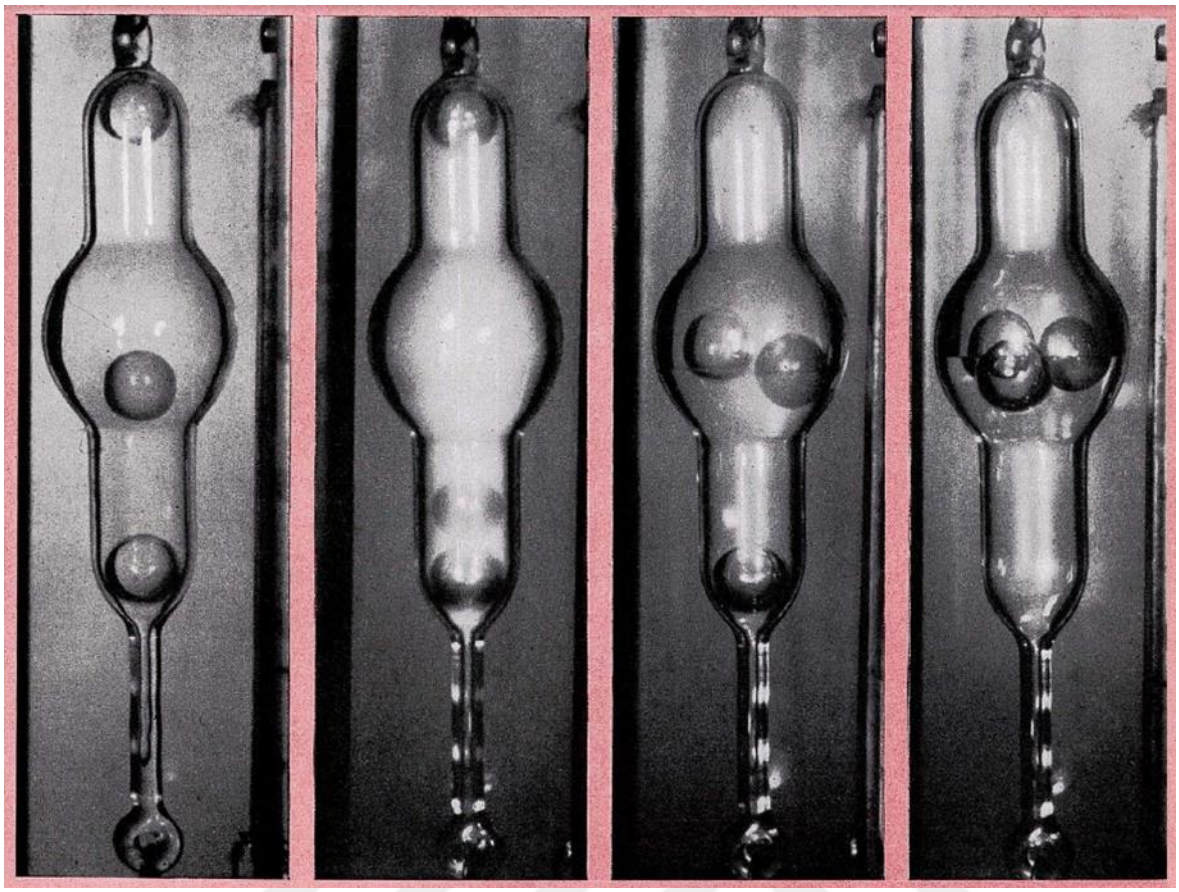
E. F. Mueller ile ekibi tarafından tasarlanan ve Şekil 4.3'te görülen deney düzeneği 25 yılı aşkın süredir süperkritik akışkanların yoğunluklarındaki değişimin anlaşılmasında kullanılmaktadır. Bu deneyde süperkritik akışkan olarak CO_2 kullanılsa da aynı özellik tüm süperkritik akışkanlar için de geçerlidir.

Anlık sıcaklığın kritik sıcaklığa bölümü olan indirgenmiş sıcaklığın (T_r) 1,0-1,1 ve anlık basıncın kritik basınca bölümü olan indirgenmiş basıncın (P_r) 1-2 civarlarında yoğunluk önemli derecede çözme gücü sağlayacak kadardır. Buna karşılık süperkritik akışkan içindeki maddelerin difüzivitesi sıvılardakinden daha fazladır. Viskozite kütle aktarımını geliştirecek şekilde düşüktür. Ortam koşullarındakinin aksine maddeler çözünebilir hâle gelebilir veya çözünürlükleri düşebilir. Bu özelliği ekstraksiyon, kromatografi gibi ayırma işlemlerinde avantaj sağlar [107].

Camdan yapılmış ampul kritik yoğunluğa (ρ_C) yakın yoğunluktaki 1000 psi'nin üzerinde basınçlandırılmış CO_2 ile doldurulmuştur. İçerisine birinin yoğunluğu ρ_C'den küçük, birininki hemen hemen eşit ve birininki de büyük olan üç top konmuştur. İlk görüntüde kritik sıcaklığın bir miktar üzerindeki gaz fazda bulunan CO_2 içinde toplar yoğunluklarına bağlı olarak üç farklı noktadadır. CO_2 yoğunluğu tekdüzedir.

İkinci görüntüde sıcaklık kritik sıcaklığın hemen üzerine kadar düşürülmüştür. Genleşme katsayısının büyük olması nedeniyle yoğunluğun sıcaklığa bağlılığı çok yüksektir. Böylece ortadaki top alta inmiştir. Sıcaklığın kritik sıcaklığın altına inmesiyle üçüncü görüntüde sıvı-gaz ayrımı görülmeye başlanmıştır. Gaz fazın yoğunluğu önemli bir düşüş gösterdiğinden üstteki top ortaya inmiştir.

Son görüntüde ise sıcaklığın daha da düşmesiyle birlikte gaz ve sıvı fazın yoğunlukları arasındaki fark iyice artar ve bu durumda üç top da iki fazın arasına yerleşir [116].



Şekil 4. 3 Mueller ve ekibinin deney düzeneği [116]

Kritikaltı sıcaklıklarda basınçtaki değişiklikler yoğunluğu çok az etkilerken kritiküstü sıcaklıklarda büyük değişikliklere neden olmaktadır. Sıcaklık sabit tutulduğunda basınçta küçük değişiklikler yapılarak yoğunlukta ve çözme gücünde önemli değişiklikler yapılabilir. Bu durum yoğunluğun yanı sıra iyonlaşma sabiti konusunda da geçerlidir.

Difüzivitenin, iyon ürününün ve ısıl reaksiyon hızının artması ile yoğunluğun azalması karışma hızını ve kütle aktarımını arttırır. Böylece çözme gücüyle birlikte reaktivite de istenildiği gibi ayarlanabilir.

Çarpışma sıklığı kritik noktaya doğru artar, kritik üstü ortalama basınçlarda sıcaklıkla sert bir düşüş gösterir. Basıncın artmasıyla ise hemen hemen sabit kalır. Kritik ve süperkritik sıcaklıklarda ise düşüşün basınca bağlılığı daha yumuşaktır [115].

Süperkritik faza geçişle değişen bir özellik de düşen dielektrik sabitidir. Bu da korozif etki yaratan bileşiklerin reaktöre verdiği zararı azaltmaya yarar. Örneğin, inorganik

tuzlar süperkritik suda çok düşük miktarlarda çözünür. NaCl'nin 300°C'deki çözünürlüğü ağ. %37 iken 500°C ve 25 MPa koşullarındaki çözünürlüğü 120 ppm'dir.

4.3 Süperkritik Akışkan Uygulamaları

Sıcaklık ve basıncın yoğunluk üzerinde iyiden iyiye etkili olduğu $1<P_r<3$ ve $0,9<T_r<1,2$ bölgesi süperkritik koşullarda en sık çalışılan bölgelerdendir [69].

Başta gıda, arıtım, ilaç ve petrokimya alanlarında kullanılmaya başlayan süperkritik akışkanlar günümüzde birçok uygulama alanına sahiptir. Özellikle ayarlanabilir çözme gücü özelliğinden yararlanılan süperkritik akışkanlardan biyokütle sıvılaştırma ve gazlaştırma, silika aerojellerde ilaçların adsorpsiyonu, arıtma, ayırma, saflaştırma, fraksiyonasyon, polimerizasyon, kromatografi, yağların modifikasyonu, tanecik tasarımı gibi süreçlerde yararlanılır [117].

Yeşil kimya ve mühendislik uygulamalarında öne çıkan süperkritik akışkan teknolojileri etilenin polimerizasyonu ve olefinlerin izomerizasyonu gibi bazı özel reaksiyonların gerçekleştirilmesinde de kullanılır. Sürecin doğası sayesinde çalışma basıncındaki küçük ayarlamalarla istenen son ürünlerin eldesi sağlanır [118].

Ayrıca biyokütlelerin parçalanmasında, boyahane atık suları, sulu atıklar, şebeke atığı, sanayi tipi kimyasallar, kauçukların ve plastiklerin dekompozisyonunda ve geri kazanımında, sentetikler, boyalar ve türevleri, tarım kimyasalları, patlayıcılar, petrol ve kömür ürünlerinin parçalanmasında, poliklorlu bifeniller (PCBler), alifatik ve aromatik kimyasallar gibi kirliliklerin giderilmesinde ve/veya geri kazanılmasında da süperkritik akışkan teknolojisinden yararlanılır [119]-[122].

Süperkritik akışkandan yararlanılan uygulamalar Çizelge 4.4'teki gibidir:

Çizelge 4. 4 Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamalar [123]-[125]

Kahve ve çaydan kafein üretimi	Seramiklerin işlenmesi
Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu	Kaplama işlemi
Bitkisel yağların fraksiyonlanması	Yapay yarı iletken elmas eldesi

Çizelge 4.4 Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamalar (devamı)

Baharat konsantrelerinin hazırlanması	Kimyasal reaksiyon
Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması	Tekstil ve kumaş boyama
Uçucu yağların ekstraksiyonu	Aero ve silika jellerin hazırlanması ve kurutulması
Doğal esans ve aromaların hazırlanması	Gözenekli maddeler ve katalizör hazırlanması
Ağır yağların fraksiyonlanması ve ayrılması	Atık sulardan organik kirliliklerin bertarafı
Renk ve tat maddelerinin ekstraksiyonu	Uranyum ve palladyum oksit ekstraksiyonu
Bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonu	Antikorlardan asetonun uzaklaştırılması
Biyoteknolojiye dayalı karışımların fraksiyonlanması	Kömürden gazlaşabilir maddelerin ve yağların ekstraksiyonu
Kömür sıvılaştırma ve kurutma	Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması
Etki süresi uzun ilaç üretimi	Kalıntı ekstraksiyonu
İlaç sanayiine yönelik katı parçacıkların, kristallerin ve kapsüllerin üretimi	Uçucu yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması
Sudan etanol ve diğer organiklerin giderilmesi	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması
Katranlı kumlardan yağların ekstraksiyonu	Proses akımlarından toksinlerin ayrılması
Polimer ve monomerlerin fraksiyonlanması	Şelat oluşumu ile ağır metallerin uzaklaştırılması
Yüksek basınç polimerizasyonu	İmpregnasyon
Biyokütle işleme	Ters misel ayırmaları

Çizelge 4.4 Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamalar (devamı)

Atık selüloz ve atık işleme	Süperkritik akışkan kromatografisi
Adsorbanların rejenerasyonu	Sentetik kemik kompozitlerin üretimi
Yarı iletkenlerin ve toprağın temizlenmesi	Yüksek molekül ağırlıklı ilaçların fraksiyonlanması
Kristalizasyon	Yüksek yoğunluklu polietilen üretimi
Soya yağından E vitamini eldesi	Patates cipsinden yağ uzaklaştırma
Yemeklik yağ kalitesinin düzenlenmesi	Kullanılmış bitkisel yağların işlenmesi
Turunçgil yağlarından acılık bileşenlerini uzaklaştırma	Şişme ve sorpsiyon davranışlarının incelenmesi
Yumurtadan kolesterol uzaklaştırma	Partikül tasarımı
Polimerik kaplama süreçleri ve polimerik köpük üretimi	Jeolojik oluşumlardan gaz giderme ve yağ eldesi
Membran tasarımı	Aktif karbon rejenerasyonu
Organometalik bileşiklerin saflaştırılması	Nükleer atık depolama malzemesi üretimi
Polar ve apolar bileşiklerin ayrılması	Sürfaktan çözünürlüğü
Fischer-Tropsch üretimi	Dispers boyaların polimer sorpsiyonu
Alkilasyon	Hidrojenasyon
İmplant malzeme tasarımı	Mikroorganizmaların inaktivasyonu
Domates çekirdeklerinin değerlenmesi	Reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırma
Camsı geçiş sıcaklığı	Mikro- ve nanoparçacık tasarımı

Çizelge 4.4 Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamalar (devamı)

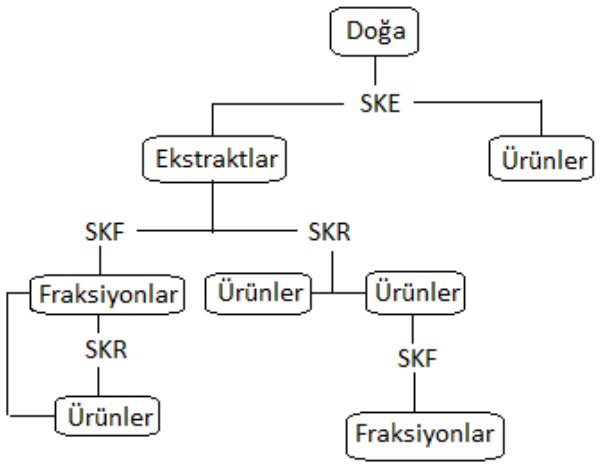
Seçici oksidasyon	Yağlardan asfaltit uzaklaştırma
Analiz cihazlarının çevrimiçi ve hibrit kullanımı	Metalik parça ve tekstil malzemelerinin temizliği
Polietilen tetraftalat geri kazanımı	Metalürjik atıklarının geri dönüşümü
Kullanılmış yağlama maddelerinin geri dönüşümü	Gaz salınımlarından zehirli bileşenleri uzaklaştırma
Deterpenasyon	Hidrotermal oksidasyon
Enzimatik reaksiyonlar	Seramik işleme
Aşılama	Topraktan ağır metal giderimi

Bu teknolojiden yararlanılan kimyasal süreçlerin başlıcaları aşağıdaki gibidir.

4.2.1 Ekstraksiyon

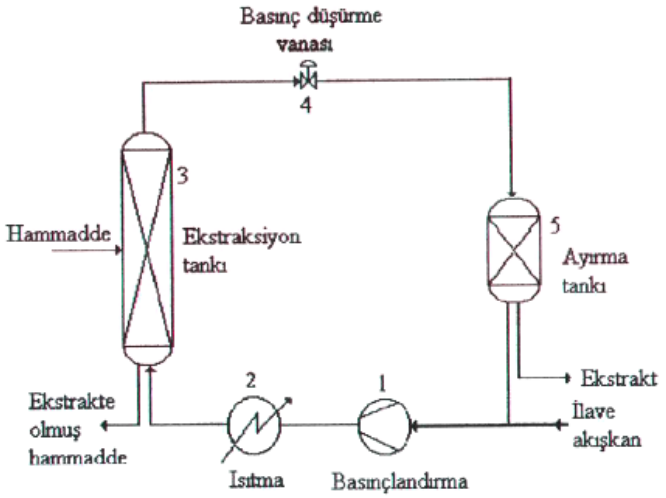
Özellikle gıda, kozmetik, parfümeri ve eczacılıkta bitkilerden yağ, aroma maddeleri, esanslar, renk ve tat bileşenlerinin kazanılması, çay ve kahveden kafeinin, tütünden nikotinin ayrılması, kömür sıvılaştırma, kükürt giderme, katrandan yağ tabakasının alınması, odunsu yapıların modifikasyonu, topraktan ağır metallerin ve atık sulardan organik maddelerin uzaklaştırılması bazı süperkritik akışkan uygulamalarıdır [69].

Diğer adı yüksek basınç ekstraksiyonu olan süperkritik ekstraksiyon süreci sonunda ürün alınabileceği gibi birden fazla işlem seri olarak gerçekleştirilebilir (Şekil 4.4). Ekstraksiyon işlemi sonunda alınan ürünlerin fraksiyonlarına ayrılması esas istenen son ürünlerin elde edilmesini sağlarken bazı durumlarda fraksiyonlama gibi fiziksel bir işlem yerine süperkritik ortamda reaksiyon gibi kimyasal bir işlem de gerekebilir.



Şekil 4. 4 Süperkritik akışkan ortamında izolasyon ve sentez süreçleri (SKE: Süperkritik ekstraksiyon, SKF: Süperkritik fraksiyonasyon, SKR: Süperkritik reaksiyon) [118]

Şekil 4.5'te süperkritik ekstraksiyon sisteminin klasik bir örneği görülmektedir. Basınçlandırma pompa veya kompresörle yapılır. Önce basınçlandırılan akışkan sonra ısıtılır. Ekstraksiyon kolonuna genellikle aşağıdan beslenen süperkritik akışkan hammadde üzerinden geçerken istenen madde ile yüklenir. Alınan ürünün sıcaklığı ve basıncı düşürülerek çözücünün süperkritik fazdan kritik altı bir faza geçmesi ve yüklü olduğu maddeyi bırakması sağlanır. Geri kazanılan akışkan genellikle sisteme defalarca beslenebilecek kadar temizdir.



Şekil 4. 5 Süperkritik ekstraksiyon sistemi [123]

Ekstrakte edilecek maddenin çözücüdeki çözünürlüğü ve dağılım katsayısı ile işletme basıncı ve madde miktarı maliyeti etkiler. Çözücü olarak organik değil inert maddeler kullanılmalıdır. Süreç sırasında oksidasyon gerçekleşmez. Büyük oranda çevre

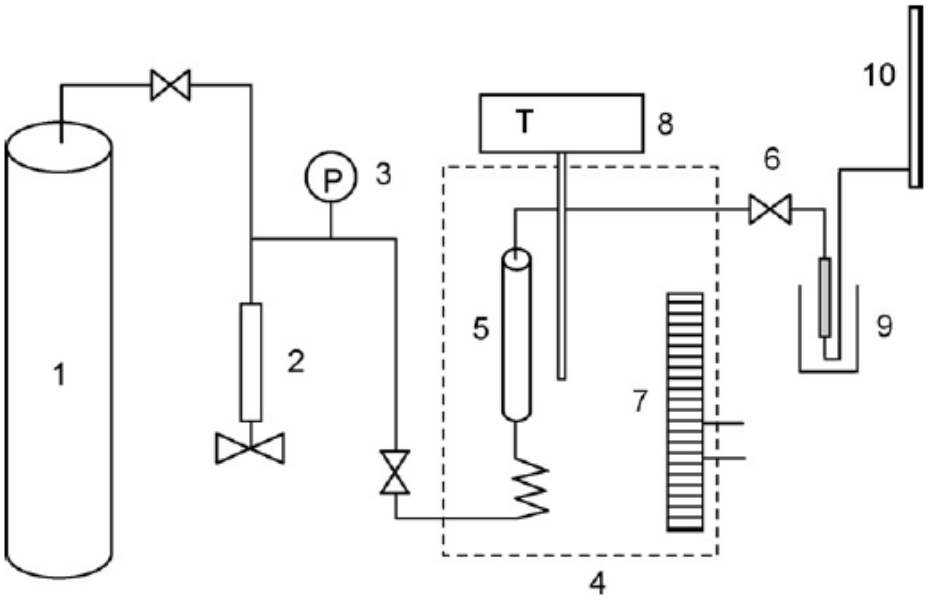
dostudur. İşlem sıcaklığı düşük olduğundan yapılar bozulmaz. Kontrolü kolaydır. Seçimli işlemlerin yapılmasında oldukça elverişlidir. Pahalı olduğu hâlde daha az yer kaplar ve daha az işçilik gerektirir. Destilasyondan daha uygun sıcaklıklarda, sıvı ekstraksiyonundan daha hızlı ve daha kolay faz ayrımı yaratacak şekilde çalışılır.

4.2.2 Fraksiyonlama

Süperkritik akışkan ile fraksiyonlama bir çeşit seçimli ekstraksiyon sayılabilir. Bazı monoterpenlerin giderilmesi ve daha biyoaktif terpenoidlerin zenginleştirilmesi için kullanılır. Deterpenasyon konusunda birçok uygulaması yapılmış, en iyi sonucu verebilmesi amacıyla şekillendirilmiştir. Bazı araştırmacılar yağın silika jel gibi bir polar adsorban üzerinde tutulmasının ardından sürekli CO_2 geçirilerek monoterpenlerin seçimli desorpsiyonunu incelemiştir. Sürekli-yarı sürekli, geri döngülü (dıştan ve içten)-geri döngüsüz, çeşitli kolon uzunluklarında sıcaklık, basınç, çözücü/besleme oranı çalışılmıştır [7], [8], [10], [126]. Sonuçta beslemenin ortadan, dış riflaksın üstten beslenmesi önerilerek monoterpenlerin üst, vaks ve diğer ağır bileşiklerin alt ve terpenoidlerin yan akımla alınacağı tanımlanmıştır [86].

Fraksiyonlama sisteminde işlenecek uçucu yağ ya süperkritik akışkan ile çözelti şeklinde sisteme beslenir ya da kolonun altında süperkritik akışkanın geçtiği bir haznede bulunur. Kolon içinde sıcaklık genellikle altta daha soğuk ve üstte daha sıcaktır. Bunun nedeni iç riflaksın sağlanması ve verimin arttırılmasıdır [109].

Şekil 4.6'da standart bir fraksiyonlama prosesi görülmektedir. Manometre (3) ve vana (2) ile basıncı ayarlanan süperkritik akışkan (1) ısıtıcı (7) ile ısıtılmış ve sıcaklığı ölçülen (8) ortamda (4) bulunan kolona (5) girer. İstenen maddeyle yüklenen süperkritik akışkanın basıncı vana (6) ile düşürülerek maddenin toplayıcıda (9) kalması sağlanır. Gaz ölçümü gazometre (10) ile yapılır [68].



Şekil 4. 6 Süperkritik akışkan ile fraksiyonlama prosesi [68]

4.2.3 Gazlaştırma

Gazlaştırmanın ilk kez Londra'nın aydınlatılması konusunda kullanıldığı bildirilmiştir. 1839'da Bishoff'un tasarladığı ve 1857'de Siemens'in geliştirdiği gazlaştırma yöntemi bir yüzyıl boyunca kullanılmıştır. Bu yöntemin en önemli sorunu katran oluşumuydu. Bunun önüne katranın krakingi ile geçiliyordu. Daha sonra düşük petrol fiyatları nedeniyle unutulan biyokütlelerin gazlaştırılması değişen koşullarla yeniden gündeme gelmiştir.

Gazlaştırma karbonlu maddelerin sentez gazı denen CO ve H_2'ce zengin gaza termokimyasal dönüşüm sürecidir. Sentez gazı belli bir içerikte olmayıp sıcaklık, stokiyometrik katsayılar, basınç gibi koşullarla değişiklik gösterir. Sıcaklık, basınç ve süperkritik akışkan kullanılan hammaddeye göre farklılık gösterir. Beslemenin türü, fiziksel özellikleri, sıcaklık, basınç, beslemenin derişimi, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, pH vb. süreç üzerine etkindir. Tüm bu etkenlere bağlı olarak alkoller, asitler, aldehitler, dioller, ketonlar, fenoller, furfurallar ve/veya başka bileşikler ara ürün olarak oluşabilir. Bunların bazısı hızlıca son ürünlere dönüşürken bazısı da polimerleşme reaksiyonlarıyla kurum, katran ve kok oluşumuna neden olabilir. Bu durum gazın verimini ve kalorifik değerini düşürdüğü gibi reaktörde tıkanmalara da yol açabilir [127].

Geleneksel gazlaştırma ve kuru biyokütlelerin pirolizi gibi yöntemlerin gerçekleştirilebilmesi için biyokütle kuru olmalıdır. Sentez gazının kirleticilerden arındırılması için pahalı ekipmanlar gereklidir. Yine de sentez gazında katran içeriği kalmaktadır [128]. Geleneksel gazlaştırmanın aksine hidrotermal gazlaştırmada doğal su içeriğiyle birlikte yeşil biyokütleler tamamen ve verimli bir şekilde gazlaştırılabilmektedir. Yüksek gaz veriminin yanında özel gaz bileşimini de ancak süperkritik su gazlaştırma yöntemi sağlar. Örneğin, metanın termokimyasal oluşumu yalnızca hidrotermal süreçte gerçekleşebilir. Çünkü düşük sıcaklıklarda yüksek oranda metan oluşumu için kuru biyokütlenin reaktifliği çok düşüktür.

Literatürde bilinen ilk süperkritik su gazlaştırma uygulaması Antal vd. tarafından 1978'de yapılmıştır. 600°C'nin üzerinde yürütülen bu çalışmada selülozdan sulu ortamda hidrojen yoğunluklu gaz üretilmiştir [129].

Gazlaştırmayla orijinal biyokütle çok yönlü kullanıma uygun hâle getirilir. Geleneksel gazlaştırma süreçlerinde verimin istenen seviyeye çıkamaması, denetim zorluğu, cüruf ve is sorunları yaşanırken hidrotermal gazlaştırmada bunlar aşılmakta, ayrıca su hem reaksiyon ortamı hem de reaktan olarak kullanılmaktadır. Böylece kurutma işleminden kaynaklanan maliyet ortadan kalkar. Ancak pompalamada sorun yaşanmaması ve hidrotermal dönüşümün başarıyla gerçekleştirilebilmesi için kuru madde derişimi en çok ağ. %20 olmalıdır. Kuru madde oranı ağ. %30'un üzerine çıktığında gazlaştırma biter [130].

Biyokütle gazlaştırma uygulamalarında bazı gerçek hammaddelerle birlikte genellikle model bileşiklerle çalışılmıştır. Böylece daha kolay ve anlaşılır bir şekilde modelleme yapılabilmiştir. Selüloz, hemiselüloz, glikoz, lignin, fenoller, gliserol, benzen, talaş, nişasta, yonca, mısır, bitkisel ve hayvansal atıklar, pirinç samanı, mısır sapı ve koçanı, süpürge darısı, fındık kabuğu, buğday sapı, meşe palamudu, domates posası, gübre, süperkritik su gazlaştırması yapılmış bazı model ve gerçek biyokütlelerdir [131]-[134].

4.2.4 Polimerizasyon

Geleneksel polimerizasyon süreçlerinde kurutma, organik çözücü kullanımı, atık su giderimi, reaksiyona girmemiş monomerlerin giderimi gibi sorunlar süperkritik akışkan

teknolojisiyle aşılmıştır. Polimerlerin saflaştırılması, fraksiyonlanması ve modifikasyonu konusunda da bu akışkanların avantajlarından yararlanılmaktadır. Ayrıca süreç yüksek basınçta gerçekleştiğinden polimerizasyona mesafeli bazı monomerlerin polimerleşmesi, daha hızlı, daha verimli veya daha büyük moleküllerin üretimi, monomerlerin davranışlarında olumlu gelişmeler görülmesi gibi avantajlar da sağlanmış olur [109].

4.2.5 Partikül boyutu tasarımı

Vücuda ilaç alımında ilacın etkinliğinin arttırılması çalışmaları kontrollü ilaç salınımı çevresinde şekillenir. Bunda yöntem ilacın polimerik bir taşıyıcı içerisinde hastaya verilmesidir. Sürecin tümü tedavi için gerekli dozda ilacın hızla verilmesi ve vücut içinde etken maddenin istenen derişimde kalmasını sağlayacak şekilde sabit hızda salınım yapılması şeklinde iki aşamadan oluşur. Bu sayede vücutta sürekli olarak gerektiği kadar ilaç bulunur. Bu amaçla kullanılan polimerin biyolojik olarak alınabilir olması, biyobozunur olması ve bozunma ürünlerinin zararlı olmamasıdır.

Süperkritik çözeltinin hızla genleşmesi (RESS) süperkritik akışkan içinde çözünmüş maddeden oluşan çözelti bir mikro orifisten geçerken oluşan genleşme sayesinde çözücü yoğunluğu ve çözme gücü düşer. Ses hızında gerçekleşen basınç düşüşü yüksek aşırı doygunluk oranları yaratır. Mikroaltı düzeyde partiküller, ince filmler ve ince polimer lifleri üretilebilir. Süperkritik çözeltinin hazırlanması, genleşme öncesi koşulların oluşumu, kapiler boru veya mikro orifis ile genleşme, genleşme odasında ürün kazanımı. Dar boyut dağılımı ve çözücü içermeyen ürün başlıca avantajlardır. Çoğu maddenin süperkritik akışkan içinde çözünürlüğü düşük olduğundan belirli miktarda ürün için fazla miktarda akışkan gerekir.

Gaz karşıt-çözücü (GAS) karşıt çözücü nedeniyle çözeltinin hacmi artar, yoğunluk ve çözme gücü düşer. Karşıt-çözücü olarak sıklıkla CO_2 kullanılır. Bu durumda düşük sıcaklıkta basınç kontrolü ile kristallenme hızı ve ürün boyutu ayarlanabilir.

Sıkıştırılmış karşıt-çözücü kullanarak çöktürme (Precipitation using Compressed Anti-solvent, PCA) polimer kaplı ürün elde etmek için kullanılan sistemde tanecikler

genellikle 50 mikron deliklerle üretilir. Basınç, sıcaklık, derişim, delik geometrisi ürün özelliklerini etkiler [109].

Kontrollü ilaç salım uygulamalarında çözücü, karşıt çözücü veya çözünen olarak süperkritik akışkan kullanılabilir. Süperkritik Çözeltilerin Ani Genleşmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) uygulamasında süperkritik akışkan çözücü olarak kullanılır. Ekstraksiyon aşamasında istenen maddeyi bulunduğu ortamdan ayıran çözücü çöktürme aşamasında dağıtıcıdan geçerek basınç ve sıcaklık düşüşüyle maddeden ayrılır. Çözücünün süperkritik fazdan gaz fazına geçmesiyle ortaya çıkan aşırı doygunluk tekdüze ve küçük boyutlu parçacıkların oluşumunu sağlar. İstenildiği takdirde parçacık boyutu ayarlanabilir. Ayrılmak istenen madde büyük molekül ağırlıklı veya dallanmış yapıdaysa süperkritik çözücüde çözünürlüğü düşüktür. Yardımcı çözücü kullanılması gerekirse bunun üründen ayrılmasının da kolay olması beklenir. Etken maddenin süperkritik çözücü içinde çözünürlüğü düşükse RESS uygulanamaz. Karşıt çözücü uygulamaları gaz/süperkritik akışkan karşıt-çözücü (Gas/Supercritical Antisolvent, GAS/SAS), Süperkritik Akışkanca Dağılımı Arttırılmış Çözelti (SEDS), Aerosol Çözücü Ekstraksiyon Sistemi (Aerosol Solvent Extraction System, ASES). Madde organik çözücüde çözdürüldükten sonra çözeltiye süperkritik akışkan eklenir. Böylece çözünürlüğün düşmesi ve etken maddenin kristallenmesi sağlanır. GAS yönteminde süperkritik akışkan alttan beslenir. SEDS'de iki akışkan eş eksenli dağıtıcıdan geçirilerek ASES'te ise çözelti süperkritik akışkan dolu ortama püskürtülür. Gaz ile doyurulmuş solüsyonlardan tanecik oluşumu (Particles from Gas Saturated Solutions, PGSS), sıvı organik çözücünün basınçsızlandırılması (the Depressurization of an Expanded Liquid Oeganic Solution, DELOS), süperkritik impregnasyon yöntemlerinde süperkritik akışkan çözünen olarak kullanılır. PGSS'de süperkritik akışkan organik faz içine püskürtülür. Maddenin süperkritik akışkan içinde çözünmemesi gerekir. Isıl duyarlılıkları yüksek olan polimer kompozitlerin üretilmesinde kullanılır. DELOS'ta çözücü, çözünen ve sıkıştırılmış gaz ortama püskürtülerek genleştirilir ve parçacık oluşumu sağlanır. İmpregnasyon yönteminde madde süperkritik çözücüye yüklenerek polimerik yapı içine taşınır. Çalışma koşullarında ayarlama yapılarak süperkritik çözücü ortamdan ayrılır ve etken madde polimer içerinde kalmış olur [125].

4.2.6 Reaksiyon

Gelişkin taşınım özellikleri sayesinde reaksiyonlar süperkritik akışkan içinde sıvı içindekinden daha hızlı gerçekleşir. Çözme gücünün basınç veya sıcaklık değişimi yoluyla kolayca ayarlanabilmesi reaksiyon dengesi ve hızını etkiler. Belli ürünlerin seçimli olarak üretimi sağlanabilir. Reaksiyonlar süperkritik akışkan ile ayırma işlemleriyle birleştirilerek daha saf ve tekdüze boyutlarda ürün elde edilebilir. Çok fazdan tek faza geçilerek kütle aktarımı kolaylaştırılır, yüksek verim ve enerji tasarrufu sağlanır. Katı katalizörlü sistemlerde gözeneklerde tıkanma azalır, katalitik etkinlik artar. Farklı özelliklere sahip sıvı çözücüler yerine tek bir süperkritik çözücü kullanılabilir [109].

Reaksiyon ortamının özelliklerinin ayarlanması, reaksiyon hızını sınırlayan taşınım kısıtlamalarının aşılması ve reaksiyon ile ayırma işleminin birleştirilmesi konusunda katkıda bulunur.

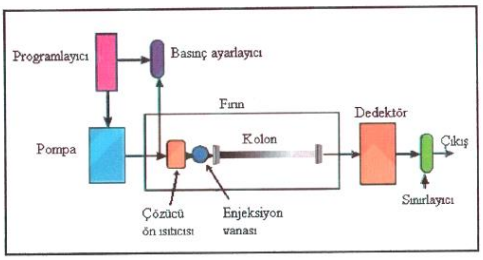
Heterojen katalizörlü reaksiyon ortamlarında kütle ve ısı aktarımı fazlararası da gerçekleşir. Katalizör ne kadar aktif olursa olsun reaktanlar aktif yüzeylerle temas etmediği sürece bu bir anlam kazanmaz. Gaz reaktanlar yığın fazdan gaz-sıvı arayüzeyine difüzyon, oradan sıvı yığın faza absorpsiyon ve difüzyon, yığın fazdan tüm reaktanların katalizör dış yüzeyine durgun film tabakadan geçerek difüzyonu, katalitik çukurlara iç difüzyon ve aynı zamanda adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu, desorpsiyon, ürün iç difüzyonu, dış difüzyonu. Süperkritik fazda ise taşınıma karşı oluşan faz direnci aşılmış olur. Böylece seçicilik ve dönüşüm basınçla ayarlanabilir.

Süperkritik akışkanlar kullanılarak birçok reaksiyon süreci gerçekleştirilebilir. Katalizörsüz reaksiyonlarda tek fazlı ortamın reaksiyon üzerindeki etkisi sayesinde sıklıkla verim artışı gözlenir. Ayrıca özellikle heterojen katalizörlü reaksiyonlarda adsorpsiyon-desorpsiyon aşamalarının kolaylaşması, katalizör-reaktif etkileşiminin artması, katalizör ömrünün uzaması, katalizör yenilenmesinin gerçekleştirilebilmesi gibi konularda oldukça önemli miktarda gelişme görülür. Birçok hidrojenasyon sürecinde seçimli sonuçların eldesinde ve çeşitli katalizörlerin kullanımında süperkritik akışkanlardan yararlanılır [135]- [137].

Süperkritik akışkan içinde organik bileşiklerin dönüşümü otoklav denen sabit hacimli akışsız reaktörlerde veya boru tipi reaktörlerde yapılabilir. Otoklavlar 500-1000°C ve ~500atm koşullarına dayanabilecek şekilde yapılabilir. Bu sistemler uygun karıştırma ve örnekleme sistemleriyle çalışır. Akışlı sistemler mikro pompalar, karıştırıcılar ve ısı değiştiriciler içerebilir. Her durumda önemli olan noktalar reaktanlarda işlem öncesi bir dönüşüm olmaması, reaktanların olabildiğince az miktarda ve yüksek saflıkta beslenmesi, beslemelerin karıştırma ve ısıtma-soğutma işlemlerinin en kısa sürede gerçekleştirilmesi ve reaksiyon ortamının örnekleme sırasında kararlı tutulmasıdır [138].

4.2.7 Kromatografi

1960lardan beri süperkritik akışkanlar kromatograflarda kullanılmaktadır. Taşıyıcı faz süperkritik akışkan, sabit faz ise dolgulu kolonda dolgu maddesi ve kapiler kolonda kolon iç çeperindeki ince tabakadır. Yüksek difüzyon katsayısı GC'de olduğu gibi dar alanda yer alan piklerin elde edilmesini sağlarken bir yandan da difüzyon katsayısının gazlardan daha düşük olması LC'de olduğu gibi geniş kromatografik bantların oluşumunu sağlar (Şekil 4.7). GC'de ayrılamayan düşük uçuculuğa sahip birçok bileşen tanımlanabilir. Analitik hız ve kolon etkinliği açısından LC'den üstündür. GC'de sıcaklık, LC'de çözücü ayarlaması gibi SFC'de de izotermal basınç ayarı gerekir. Dolgulu kolonlu olan LC, kapiler kolonlu olan GC temellidir. Polimer analizi, fosil yakıtlardaki hidrokarbon ve kanserojen polisiklik yapıların analizi, patlayıcı, pestisit ve ilaçların ayrılmasında da kullanılmaktadır [109].



Şekil 4. 7 Süperkritik akışkan kromatografisi [109]

4.3 Süperkritik Akışkan Teknolojilerinde Kullanım Zorlukları

Klorit (ClO^{-2}) gibi inorganik bileşikler korozyona neden olur. Hidrotermal gazlaştırmada bu tür bileşikler sıvı ürün içerisinde kalır ve reaktör daha az korozyona uğrar. Diğer yandan beslemenin bu tür bileşiklerden arındırılması üzerinde çalışılan bir konudur [139]. Organik bileşikler küçük moleküllerle su ve CO_2' e oksitlenir. Cl, S, F gibi heteroatomlar asitlerine dönüşür. Tuzların süperkritik su içinde çözünürlükleri oldukça düşüktür. Reaktör içinde birikim olumsuz sonuçlar doğurur [139], [140]. 600-700°C'de süperkritik su gazlaştırmasına dayanabilecek alaşımlar çok pahalıdır. Bu yüzden kritik veya kritikaltı sıcaklıklar daha çok tercih edilebilir. Katalizör etkinliği de sıcaklıkla değişiklik gösterir.

Uygulamalarda katalitik etkiye sahip alkali metaller, geçiş metalleri ve aktifleştirilmiş karbon katalizörler kullanılabilir. Alkali metaller su-gaz geçiş tepkimesini hızlandırır ancak korozyona, tıkanmaya veya kirlenmeye neden olur. Nikel, rutenyum, rodyum, paladyum gibi geçiş metalleri buhar reformasyonunu, metanlaşmayı, ve C-O, C-C gibi bağların kopmasını hızlandırır. Aktif karbon ise su-gaz geçiş ve metanlaşma tepkimeleri üzerinde etkilidir [141]. Ayrıca trona, dolomit ve boraks gibi doğal madenler de katalitik etki göstermektedir [142].

Halojenik bileşikler içeriyorsa süperkritik su oldukça koroziftir. Bu, reaktörlerin özel ve pahalı alaşımlardan yapılmasını gerektirir. Ekonomik bir çözüm korozyona dirençli alaşımlar içeren normal karbon çeliği reaktörler kullanılmasıdır (titanyum, zirkonyum, İnconel gibi). Tuz oluşumu da çeşitli şekillerde engellenir [119].

Korozyon ile kurum ve katran gibi oluşumların önlenmesi konusunda çalışmalar sürmektedir. Özellikle akımda oluşan kesilmeler ve reaktör içinin temizlenmesi gerekliliği enerji dönüşüm sistemlerinde aksamalara neden olur. Bu sorunun aşılması amacıyla gazlaştırıcı tasarımlarının geliştirilmesine çalışılmaktadır. Ayrıca fenol ve furfural gibi yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerin en çok tıkanma yaratan bileşikler olması gibi tespitler araştırma-geliştirme çalışmalarının yönlendirilmesine katkı sağlamaktadır [131], [143], [144].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın amacı, süperkritik etanol ortamında Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 ve Pd/Al_2O_3 katalizör yardımıyla portakal kabuğu uçucu yağının bileşimini değiştirmektir. Asıl amaç duyusal ve terapötik özellikleri oksijenli türevlerine göre daha düşük olan terpenleri dönüştürerek uçucu yağın kalitesini iyileştirmek, kullanım alanını genişletmek ve maddi değerini arttırmaktır.

Süperkritik koşullarda çalışılmasının nedeni diğer fazlarda sağlanamayacak kadar kısa sürede ve yüksek verimle, üstelik yağın kalitesini olumsuz etkilemeden dönüşümün sağlanmasıdır. Ayrıca bu koşullarda sürdürülen heterojen katalizörlü çalışmada hem taşınım olaylarının kolaylaşması hem de kirlenmenin azaltılması sebebiyle katalizör etkinliği ve ömrü artacaktır.

Sözü edilen destekli katalizörlerin portakal kabuğu uçucu yağının bileşimini değiştirmek konusundaki katalitik etkisiyle birlikte sıcaklığın, basıncın ve reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelenmiştir. Bu amaçla her katalizör için etanol-uçucu yağ karışımı için tespit edilen kritik nokta olan 241 K ve 6,12 MPa üzerindeki koşullarda çalışılmıştır. Sıcaklık taramaları 245-340 K, basınç taramaları 65-125 bar ve reaksiyon süresi taramaları 10-50 s aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

5.1.1 Sarf malzemeleri

Kullanılan portakal kabuğu yağı soğuk sıkımla elde edilmiş ve 10 fold ayarında olup Peral Kimya Ltd. Şti. aracılığıyla edinilmiştir. İçeriğindeki bileşikler ile bunların hacimce

oranları ve CAS numaraları Ek-A'da verilmiştir. Loş ışıklı, yeteri kadar soğutulmuş bir ortamda ve havayla teması kesilmiş bir kapta tutulması gereken uçucu yağ çalışmalar süresince kararlılığın korunması amacıyla polipropilen yapılı ve ağızları hava geçirmeyecek şekilde kapatılan kaplara alınmış ve buzdolabında bekletilmiştir.



Şekil 5. 1 Portakal kabuğu uçucu yağı

Etanol en çok kullanılan süperkritik akışkan olmasa da bu amaçla kullanılan benzerlerinden (metanol ve propanol gibi) zehirsizdir ve canlılara daha az zarar verir. Alkolün dielektrik sabitinin süperkritik koşullarda düşmesi sayesinde yağ/alkol karışımının tek fazlı yapısı desteklenir [145]. Çalışmamızda süperkritik çözücü olarak kullanılan etanol Merck Millipore ürünüdür. 2,5 litrelik plastik şişelerde alınan mutlak etanol laboratuvar koşullarında depolanmıştır.

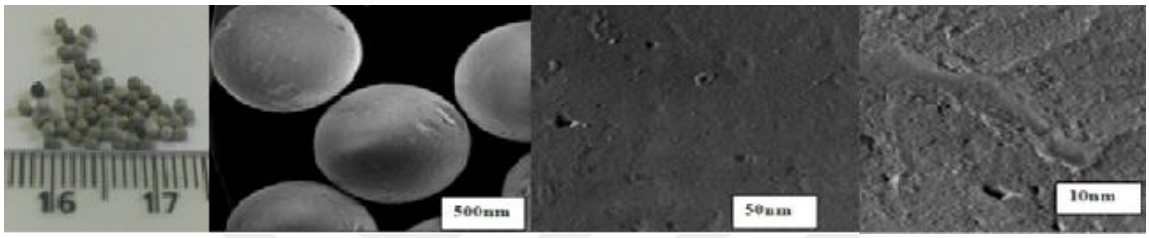


Şekil 5. 2 Etanol

5.1.2 Katalizörler

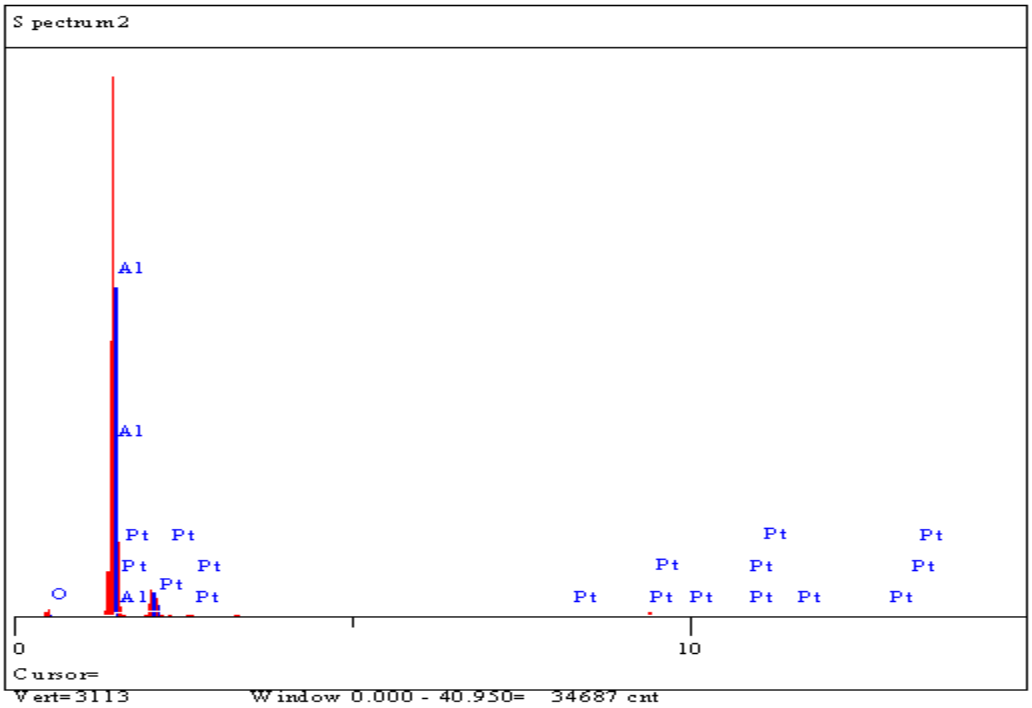
Katalizör olarak kullanılan Pt/Al_2O_3, Ni/ Al_2O_3 ve Pd/ Al_2O_3 organik kimyada bileşiklerin birbirlerine dönüşümünde yıllardır kullanılmaktadır. Ayrıca bunların süperkritik koşullarda etkinlikleri de ispatlanmıştır.

Alafa Aeser'den satın alınmış 1,961 g/ml yoğunluklu Pt/Al_2O_3 katalizörden reaktöre 30,396 g yüklenmiştir. Şekil 5.3'te bu katalizöre ait çeşitli yakınlaştırma oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. Katalizörün gözenekli yapısı ve küresel formu spesifik yüzey alanını ve dolayısıyla katalitik etkinliği de arttırmaktadır.



Şekil 5. 3 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri [146]

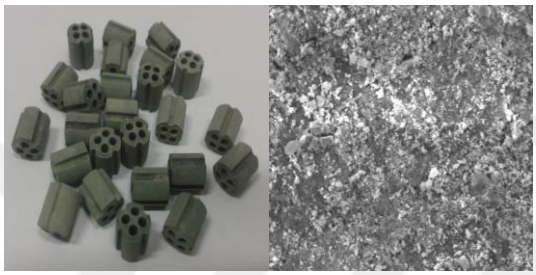
Çalışmada kullanılan Pt/Al_2O_3 katalizörü özellikle hidrojen açığa çıkmasında etkilidir. Platinin C-C ve C-O bağlarının kırılmasını, H_2, CO, CO_2 ile birlikte CH_4 ve diğer alkanların oluşumunu, dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizleme gücü vardır.



Şekil 5. 4 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü [146]

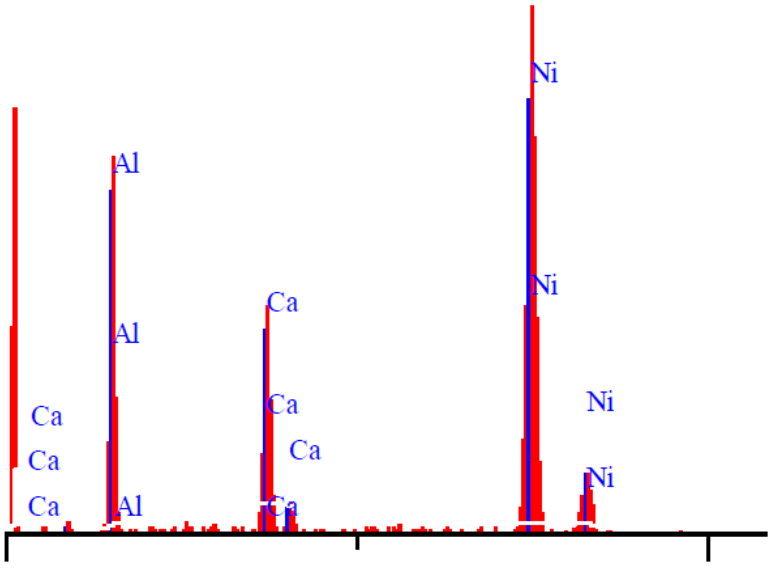
Kullanılan Pt/Al_2O_3 katalizörün kimyasal analizi sonucu (ağ.) % 2,95 oksijen, (ağ.) % 55,86 alüminyum ve (ağ.) % 41,19 platin içerdiği anlaşılmıştır. Şekil 5.4'te bunun EDS ile elde edilmiş XRF spektrumu verilmiştir.

Ni/Al_2O_3 katalizörleri Alfa Aesar firmasından satın alınmıştır. Ni/Al_2O_3 katalizörünün yoğunluğu 3,028 g/cm^3 olarak belirlenmiş ve reaktöre 36,982 g katalizör yüklenmiştir. Şekil 5.5'te bu katalizöre ait SEM görüntüsü ve Şekil 5.6'da katalizörün XRF spektrumu verilmektedir. Katalizör içeriği analiz sonucu ağırlıkça (ağ.) %9,3 alüminyum, (ağ.) %8,539 kalsiyum, (ağ.) %82,162 nikel olarak belirlenmiştir.



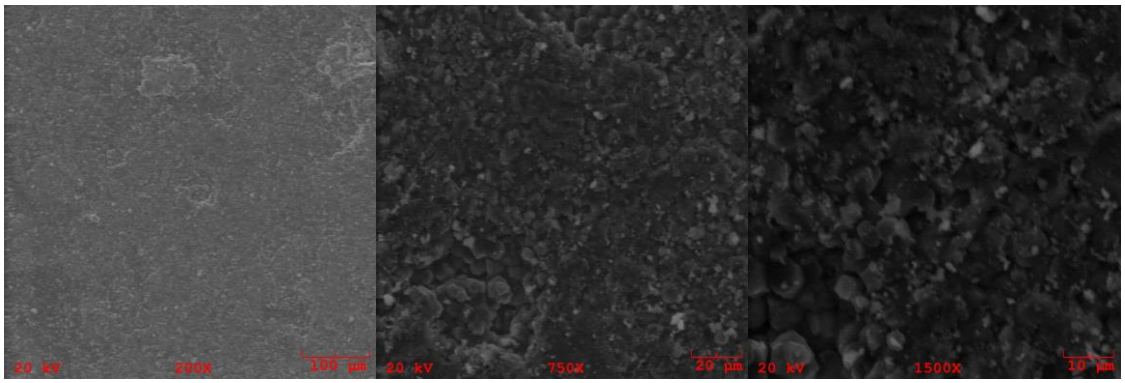
Şekil 5. 5 Ni/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri [147]

Yine aynı şekilde gözenekli ve yüzey alanını arttırmak için özel bir geometriyle üretilmiş olan bu katalizör de C-C bağlarını kırarken H_2, CO, CO_2, CH_4, propan, propilen verecek reaksiyonları süperkritik koşul ve sürekli sistemde katalizleyebilmektedir.



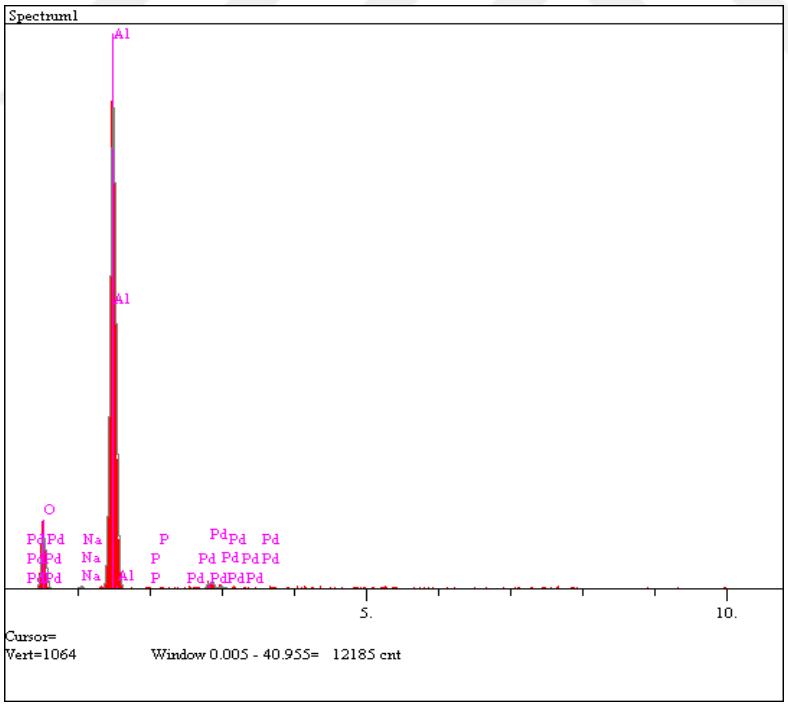
Şekil 5. 6 Ni/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü [147]

Reaktöre 35,759 g yüklenen Pd/Al_2O_3 katalizörün yoğunluğu ise 2,783 g/ml'dir. Küçük boyutlu ve gözenekli yapısıyla geniş yüzey alanına sahip olan katalizörün SEM görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5. 7 Pd/Al_2O_3 katalizöre ait SEM görüntüleri

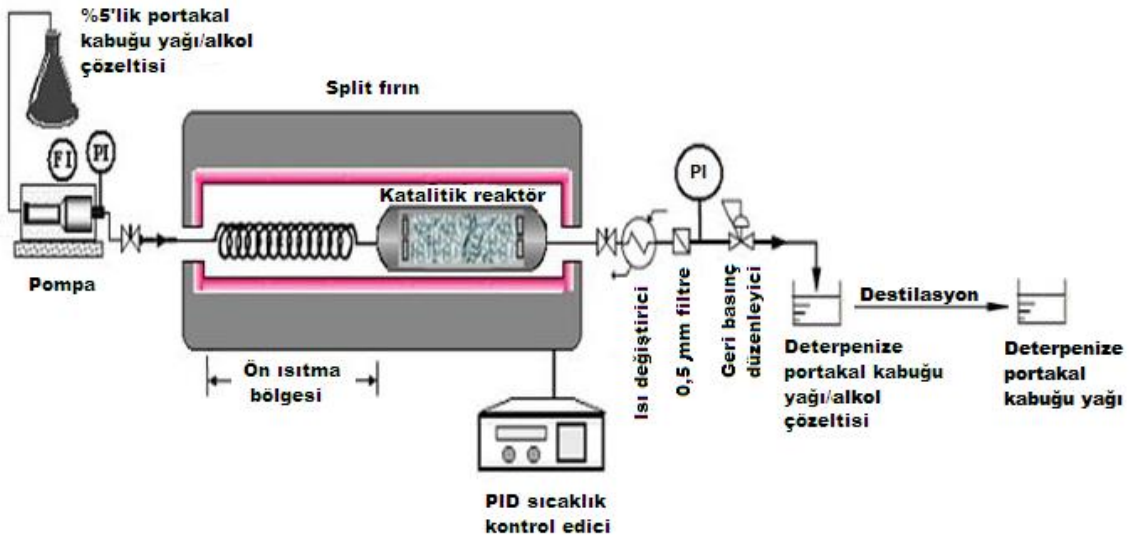
Yapılan analizde, Alfa Aeser'den temin edilen katalizörün kimyasal içeriği (ağ.) %66,228 Al, (ağ.) %27,213 O, (ağ.) %5,796 Pd, (ağ.) %0,449 Na, (ağ.) %0,314 P olarak tespit edilmiştir. XRF grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 8 Pt/Al_2O_3 katalizöre ait XRF görüntüsü

5.2 Deney Düzeneği

Deneyin yürütüldüğü düzenek Prof. Dr. Mesut AKGÜN tarafından tasarlanmış olup TÜBİTAK 108M546 proje numarasıyla desteklenerek RAS Erikman Kardeşler Makine ve Elektrik Sanayii'ne yaptırılmıştır. Deney düzeneğinin şeması Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5. 9 Deney düzeneğinin şeması

Reaksiyon düzeneği sırasıyla pompa(lar), PID denetimli ısıtıcı içine yerleştirilmiş dolgulu yatak reaktör, ısı değiştirici, filtre ve geri basınç düzenleyiciden oluşur. Ayrıca reaksiyon sonrasında çözücü geri kazanımı için bir vakumlu döner buharlaştırıcı ve ürün bileşiminin aydınlatılması için de bir GC-MS cihazı kullanılmaktadır. Yardımcı üniteler ise hammadde ve ürünlerin saklanmasında kullanılan buzdolabı ve soğutma suyunu ısı değiştiriciye pompalayan pompadır.

Yüksek basınçlı pompalar Autoclave Engineers Series III modelidir. Deneyin gerektirdiği debiye ayarlanan pompa beslemeyi reaktöre verir. Deney koşullarının gerektirdiği debi yüksek olduğunda iki pompa aynı anda çalıştırılmaktadır. 316SS paslanmaz çelikten imal edilmiş olan reaktörün ön ısıtma bölgesi 50 cm uzunluğundadır ve iç çapı 4.35 mm'dir. 2 cm iç çapa sahip katalizör yüklenen reaktör kısmı ise 10 cm uzunluğundadır. Reaksiyon ortamını gerekli sıcaklığa kavuşturan ısıtıcı Protherm SPT 11/70/750 modelidir. Isıtıcı bölme içindeki reaktör Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5. 10 Reaktör

Isıtıcıdan çıkan akım ısı değiştiriciden geçmektedir. Soğutucu akışkan olarak su kullanılmaktadır. Soğutulan hat 0,5 µm geçirgenlikteki filtreden geçirilerek içerdiği katı parçacıklar tutulmaktadır. Sonrasında Go Regulator marka bir geri basınç düzenleyicisiyle basıncı atmosfer basıncına düşürülmektedir. Ayrıca istenirse çıkışa bağlanacak bir sıvı-gaz ayırıcısı yardımıyla sistemden gaz ürün de alınabilmektedir.

Çözücünün ayrılması için kullanılan vakumlu döner buharlaştırıcı vakum pompasıyla donatılmış Heidolph Laborota 4000 modelidir (Şekil 5.11).



Şekil 5. 11 Vakumlu döner buharlaştırıcı

5.3 Deneyin Yapılışı

Deneye hazırlık aşamasında ilk olarak geri basınç düzenleyicisi temizlenerek içerisindeki önceki denemelerden kalmış olabilecek katı parçacıklar uzaklaştırılır. Böylece basıncın ayarlanmasında yaşanabilecek sorunların önüne geçilir. İç içe geçen aksam yağlanarak basıncın daha kolay ayarlanabilmesi sağlanır. Ardından pompa(lar) deneyde çalışılacak debiye ayarlanarak sistemden etanol geçirilir. Isıtıcı, deneyde gerekli sıcaklığa ayarlanır ve soğutma sistemi çalıştırılır. Sistemin ısınması beklenirken geri basınç düzenleyicisi yardımıyla basınç yavaş yavaş yükseltilir.

Bu sırada reaktör içinde kalmış olabilecek katı parçacıklar bu hâlde ya da faz değiştirdikten sonra çıkışta görülebilir. Böyle durumlarla karşılaşıldığında kirliliklerin sürüklenmesi için debi biraz daha arttırılır. Bunun sonucunda geri basınç düzenleyici yeniden kirlenmiş olabilir. Pompa ile reaktör arasındaki vana kapatılır ve pompa durdurulur. Basınç yavaşça düşürülüp tekrar açılır ve temizlenir. Gerekli görülürse deney sonlandırılarak filtre sökülür ve alkol ve/veya su ile temizlenir.

Sistem istenen sıcaklık ve basınca geldiğinde etanol beslemesi çözeltiyle değiştirilerek deney başlatılır. Sıcaklık istenen değere oturup basınç da $\pm$5 bar aralığına girdiğinde sistemin kararlı hâle gelmesi için gereken süre başlamış olur. Denemeler süresince reaktör hacminin 10 katı kadar çözelti geçinceye dek beklendikten sonra sistemin kararlı hâle ulaştığı kabul edilmiştir.

Bu sürenin sonunda numune almaya başlanır. Cam balonda 250 ml kadar biriktirilen numune eğer hemen buharlaştırmaya alınmayacaksa ağzı kapalı hâlde buzdolabına kaldırılır. Başka koşullarda deneme yapılacaksa debi ve çalışma koşulları ayarlanarak süreç tekrar edilir. Yapılmayacaksa hacimce %10'luk hidrojen peroksit içeren sulu çözelti ortalama bir debiyle sistemden geçirilerek temizlik yapılır. Önce 500°C sıcaklık ve yüksek basınçta başlayan temizlik basıncın düşürülmesiyle bir süre de sadece yüksek sıcaklıkta devam eder. Yeteri kadar süren temizliğin ardından pompa, ısıtıcı, basınçölçer ve soğutma sistemi kapatılır.

Buharlaştırma işlemi vakum altında döner buharlaştırıcıda yapılır. Vakum yardımıyla düşürülmüş basınçta 40-50°C aralığında etanol buharlaştırılır. Tüpe alınan deterpenize olmuş uçucu yağ analizi hemen yapılmayacaksa ağzı kapalı hâlde buzdolabına kaldırılır.

Peral Kimya Sanayii'nde yapılan GC-MS analizi için Agilent 7890A Gaz Kromatografisi ve 5975C XL İnert MSD kütle spektroskopisi cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.12). Bu analiz için yalnızca 3-4 damla ürün yeterlidir. Çözücüsüyle birlikte viale alınan ürünün analizi sonucu bileşimi ağırlıkça yüzdeleriyle birlikte elde edilir.



Şekil 5. 12 GC-MS cihazı

5.4 Reaktörde Kalma Zamanı

Besleme büyük oranda etanolden oluştuğundan yoğunluğu etanolün yoğunluğuna eşit kabul edilebilir. Reaksiyon koşullarındaki etanolün (beslemenin) yoğunluğunun bulunmasında Peng-Robinson hâl denklemi kullanılmaktadır [148].

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V - b) + b \cdot (V - b)} \quad (5.1)$$

Burada a merkezsizlik faktörüne (ω) ve indirgenmiş sıcaklığa (T_r) bağlıdır.

$$a = a_c \cdot \alpha \quad (5.2)$$

$$a_c = 0{,}45724 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c}\right) \quad (5.3)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \cdot \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2 \quad (5.4)$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}54226 \cdot \omega - 0{,}26993 \cdot \omega^2 \quad (5.5)$$

b faktörü ise şu eşitlikle hesaplanır:

$$b = 0{,}07780 \cdot \left(\frac{R \cdot T_c}{P_c}\right) \quad (5.6)$$

Sonuçta hâl denklemi yoğunluğa göre düzenlenirse

$$(b^3P + b^2RT - ab)\rho^3 - (3b^2P + 2bRT - a)\rho^2 + (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (5.7)$$

eşitliği elde edilir.

Böylece eşitliğin çözümünden elde edilen gerçek kök çalışılan sıcaklık ve basınca göre yoğunluğu verir.

Reaksiyon koşullarına ayarlanmış debi, beslemenin bilinen koşullardaki ve reaksiyon koşullarındaki yoğunluklarıyla (g/ml) orantılıdır.

$$F_{\text{reaktör}} = F_{\text{laboratuvar}} \cdot \frac{\rho_{laboratuvar}}{\rho_{reaktör}} \quad (5.8)$$

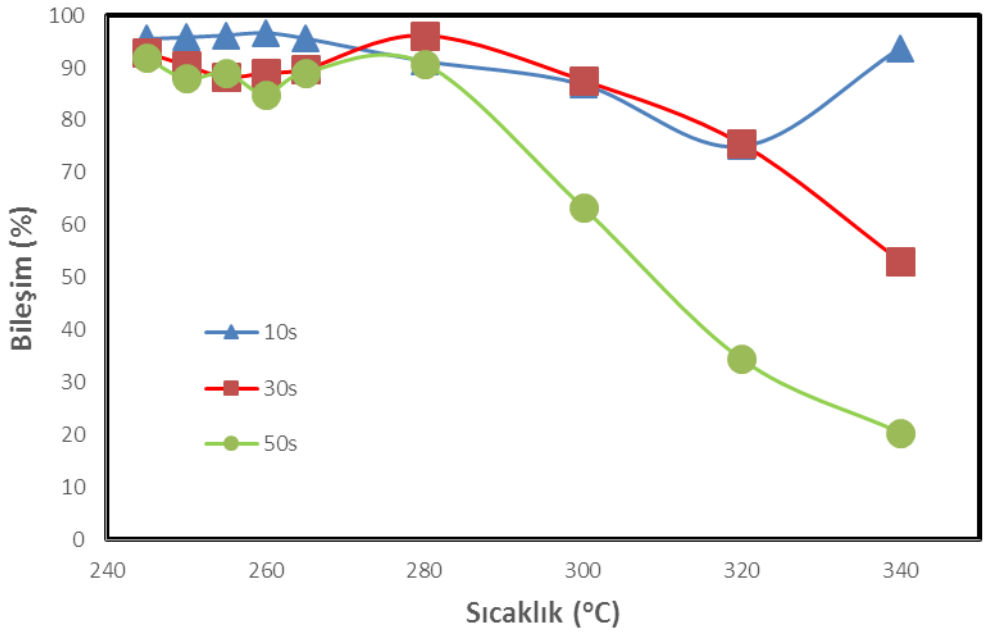
Reaksiyon süresi (τ), reaktör hacminin (V) (ml) reaksiyon koşullarına ayarlanmış debiye (F) (ml/s) bölünmesiyle bulunur.

$$\tau = \frac{V_{reaktör}}{F_{reaktör}} \quad (5.9)$$

BÖLÜM 6

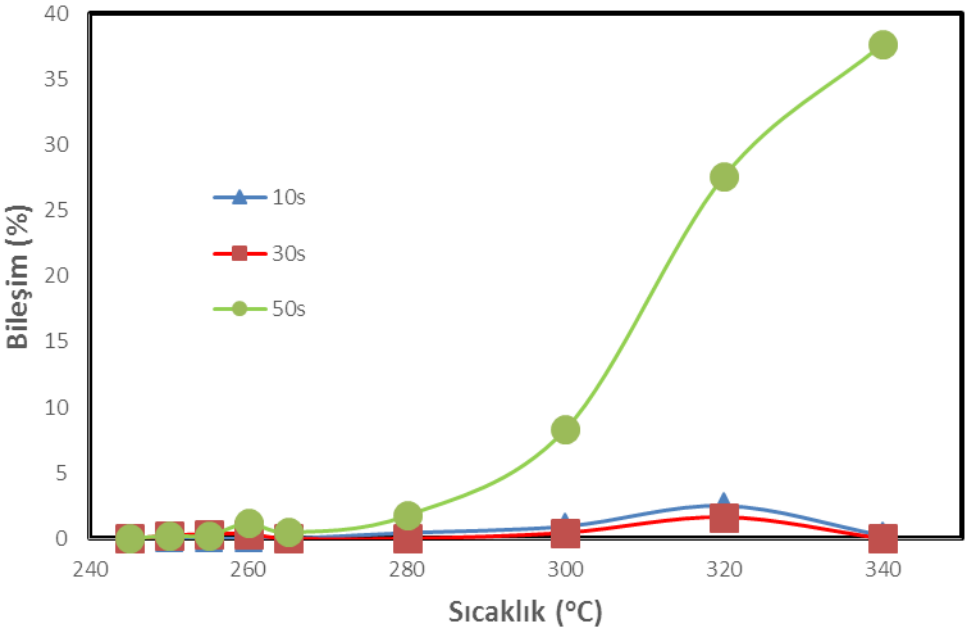
SONUÇ VE ÖNERİLER

Denemelere 65 bar basınçta alümina destekli Pt katalizörle başlanmıştır. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin limonen dönüşümüne etkisini gösteren grafik Şekil 6.1'de verilmiştir. 10 s reaksiyon süresinde 245-340°C arasında yapılan denemelerde limonen bileşiminin hemen hemen aynı kaldığı ancak 300°C'nin üzerinde %80-90 bandına indiği görülmüştür. 30 s reaksiyon süresinde 280°'nin üzerinde limonen sıcaklıktan oldukça etkilenmiştir. Üründeki oranı 320 C'de %75'e, 340°C'de %50'ye düşmüştür. Aynı şekilde 50 s reaksiyon süresinde de limonen 280°C ve altındaki sıcaklıklarda neredeyse hiç parçalanmamıştır. Burada limonen oranı 320°C'de %35'e, 340°C'de %20'ye düşmüştür.



Şekil 6. 1 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı

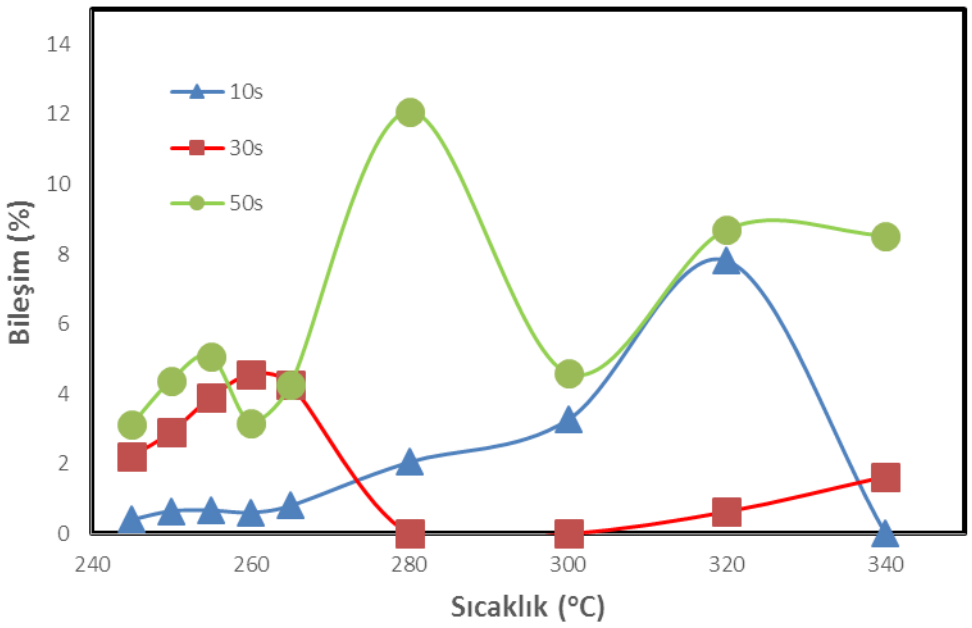
Hammaddenin ana bileşeni olan limonen sıcaklıkla bu şekilde davranırken başlıca diğer bileşenlerden olan p-simen, 1-menten ve α-terpinolenin görünümü sırasıyla Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'teki gibidir.



Şekil 6. 2 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı

10 ve 30 s reaksiyon sürelerinde üründe p-simene neredeyse hiç rastlanmamıştır. Yine de en yüksek görüldüğü sıcaklık 320°C'dir (~%3). Reaksiyon süresinin 50 s'ye çıkarılmasıyla ise p-simen oluşumu ciddi oranda artmıştır. Yine 280°C'nin altında oluşmayan p-simen 320°C'de %25'i, 340°C'de %35'i aşmıştır.

Düşük reaksiyon süresinde ve düşük sıcaklıklarda eser miktarda görülen 1-menten 265°C'den sonra hızlı bir artış göstermiş ve 320°C'de %8'e ulaşıp daha sonra kaybolmuştur. Oldukça kararsız bileşiklerden olan 1-menten 30 s reaksiyon süresinde ise düşük sıcaklıklarda oluşup yüksek sıcaklıklarda farklı yapılara dönüşmüştür. Sıcaklığın etkisiyle periyodik olarak oluşup parçalandığı görülen bu bileşik kalma zamanının artmasıyla da daha yüksek oranda gözlenmiştir.

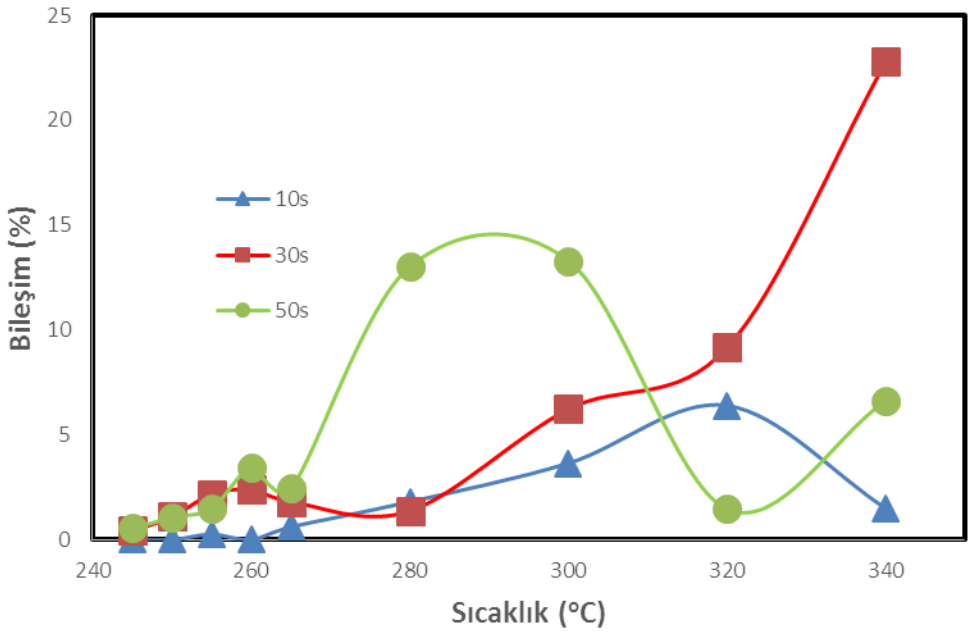


Şekil 6. 3 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten dönüşümünün sıcaklığa bağlığı

Organik kimyada en çok kullanılan ara bileşiklerden biri olan α-terpinolen de 10 s reaksiyon süresinde ancak 280°C'den sonra artmaya başlamıştır. Limonenin sıcaklıkla parçalanması sürekli artsa da p-simenin oluşmadığı düşük kalma zamanlarında hem 1-mentenin hem de α-terpinolenin en yüksek oranda görüldüğü sıcaklık 320°C'dir. Daha yüksek sıcaklıklarda limonenin tümü α-terpinolene dönüşmüştür. 320°C'de %10'a ulaşan α-terpinolen oranı 340°C'de %23'ü bulmuştur.

50s reaksiyon süresinde düşük sıcaklıklarda yine aynı iki bileşin yönünde olan limonen dönüşümü 280°C'de değişmediği hâlde diğer kararsız bileşiklerle büyük yapılı fakat düşük miktardaki bileşiklerin yönü bunları oluşturmaya dönüktür. Bu koşullarda üründeki 1-menten oranı %12, α-terpinolen oranı %13'tür. 300°C p-simen için bir dönüm noktası olmuş ve bu bileşiğin oranı %10'a çıkmıştır. 1-menten oranı tekrar düşerken α-terpinolen aynı kalmıştır. Sonrasında ise bu iki bileşiğin oranı %10'un altında kalırken p-simen ön plana çıkmıştır.

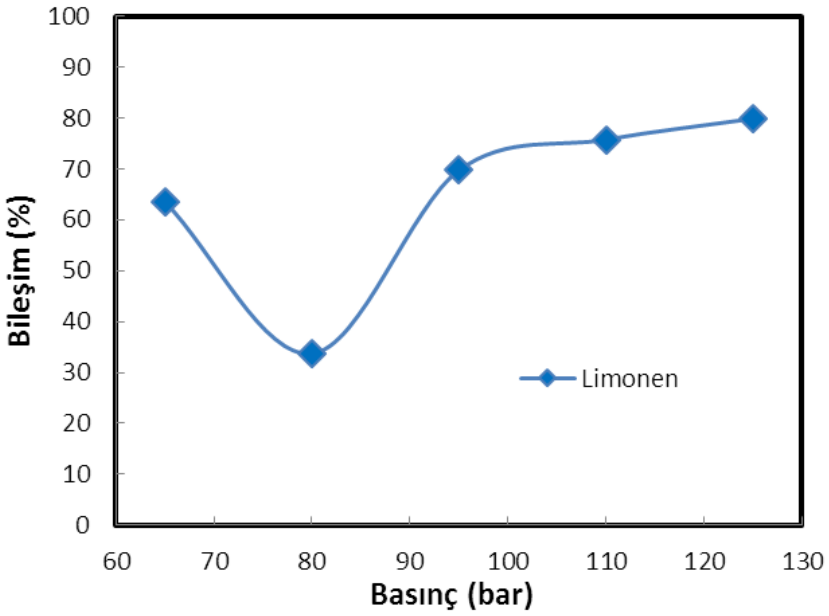
Tüm bu koşullarda en yüksek oranda görülen terpenoid linalool olmuştur fakat bu oran %0,5 ile %1,5 arasında gerçekleşmiştir. Oldukça kararsız bir bileşik olan dihidro-p-simen de 50 s koşullarında %0,5-4 oranlarında görülmeye başlanmıştır.



Şekil 6. 4 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda α-terpinolen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı

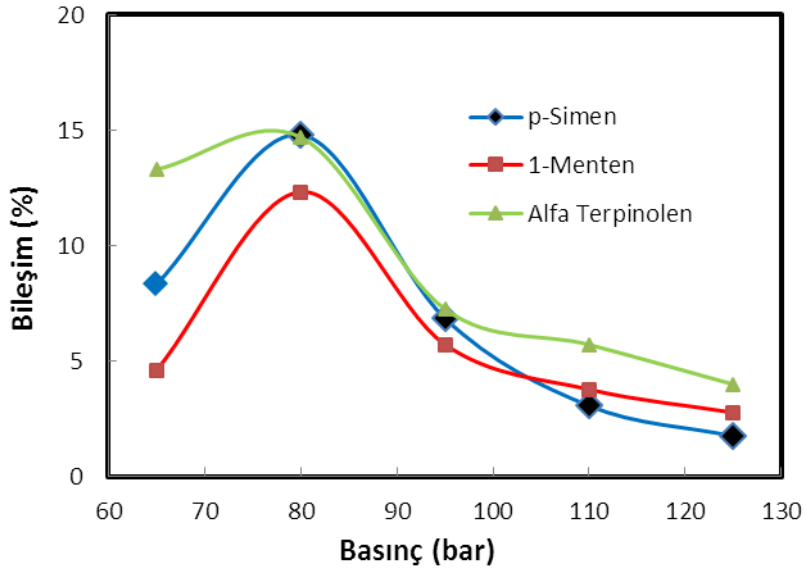
Süperkritik akışkanların avantajlarından yararlanmak konusunda en önemli parametre basınçtır. Süperkritik fazda kalmak koşuluyla değiştirilen basıncın uçucu yağ bileşimine etkisinin incelendiği denemeler 300°C sıcaklık ve 50 s reaksiyon süresi koşullarında yürütülmüştür. Bu noktanın seçilmesinin nedeni sıcaklığın ve sıcaklığa maruz kalınan zamanın artmasıyla portakal kabuğu uçucu yağının duyusal ve terapötik özelliklerinin diğer tüm uçucu yağlarda olduğu gibi bozulmasıdır. Yukarıdaki grafikler incelendiğinde 10 ve 30 s kalma zamanında limonenin oranı düşse de dikkate değer bir sonucun alınmadığı anlaşılmaktadır. 50 s kalma zamanında ise çeşitli sıcaklıklarda çeşitli bileşiklerin öne çıktığı, dönüşüm yine sıcaklıkla artarken 340°C'ye yaklaşılırken yağın renginin koyulaştığı ve kokusunun acılaştığı görülmüştür.

Basınç denemelerinin sonucu Şekil 6.5 ve 6.6'da görüldüğü gibidir. Basıncın 80 bar'a çıkarılmasıyla limonen oranı %63'ten %33'e düşmüştür. Süperkritik etanolün bu sıcaklıktaki çözme gücü ve reaktiviteye olan etkisi basınç kritik noktadan yukarı çıkarken artmıştır. p-simen, α-terpinolen ve 1-menten oranı da artmış ve bu üç bileşen ayrı ayrı ürünün %10-15'ini, toplamda ise yaklaşık yarısını oluşturmuştur. Öne çıkan bir diğer bileşik %6-7 ile 1-bütanol olmuştur. Ayrıca farklı zincir uzunluğu ve dallanma sayısına sahip terpenoidlerin çeşidi artmış, oranları ise %1-2 civarında kalmıştır.



Şekil 6. 5 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün basınca bağlığı

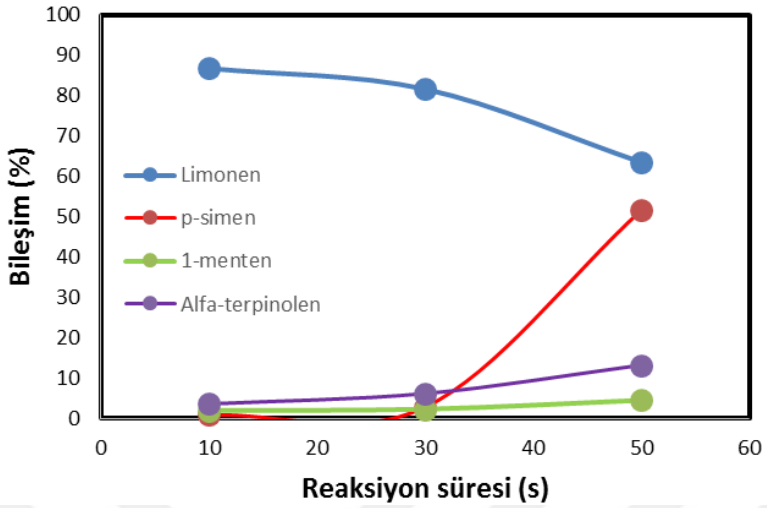
Sonrasında basıncın daha da arttırılmasıyla limonen dönüşümü olumsuz etkilenmiş, oranı tekrar %70-80 arasına oturmuştur. Diğer tüm bileşenler ise %0-10 aralığındaki oranlarda gözlenmiştir.



Şekil 6. 6 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen, 1-menten ve α-terpinolen oranlarının basınca bağlığı

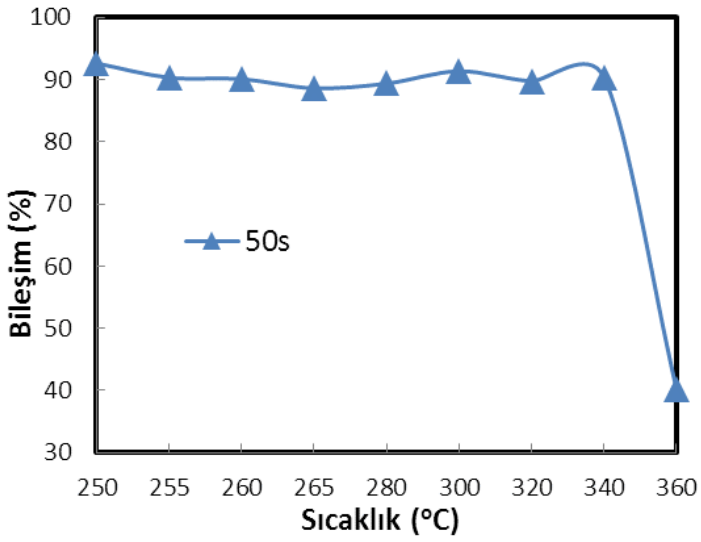
Reaksiyon süresinin incelendiği Şekil 6.7'de 65 bar basınç ve 300°C sıcaklık koşulu dikkate alınmıştır. Yukarıdaki grafiklerde de görüldüğü gibi kalma zamanı arttıkça

limonen diğer bileşenlere dönüşmüştür. Bu sıcaklık-basınç koşulunda ve 50 s reaksiyon süresinde limonen ve diğer bazı bileşiklerin dönüşüm ürünü p-simen olmuştur.



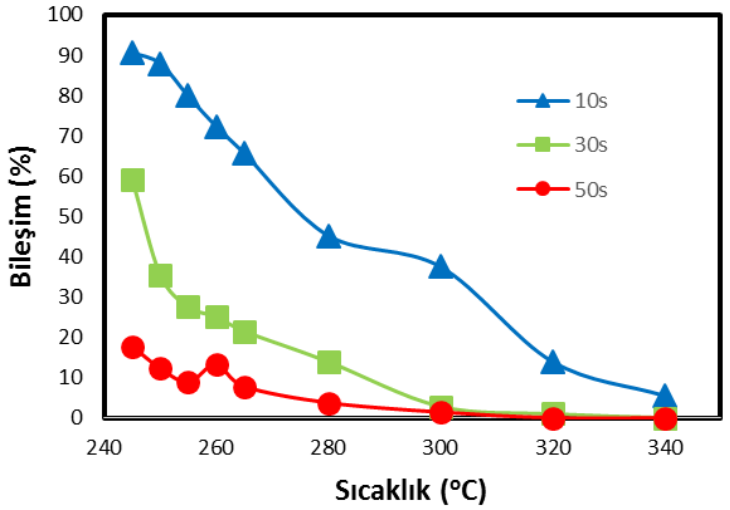
Şekil 6. 7 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda başlıca bileşenlerin reaksiyon süresine bağlığı

Ni/Al_2O_3 katalizörün etkinliğinin incelendiği denemelerde 10 ve 30 s reaksiyon süresinde hiçbir sıcaklıkta dikkate değer bir dönüşüm gerçekleşmemiştir. 50 s reaksiyon süresinde dahi uçucu yağın bileşimindeki limonenin oranı 340°C'ye kadar sabit kalmış, ancak 360°C'de %40'a düşmüştür (Şekil 6.8). Bu koşullarda gerçekleşen denemenin ardından alınan üründe ne anlamlı bir dönüşüm ne de kaliteli bir aroma gözlenmiştir.



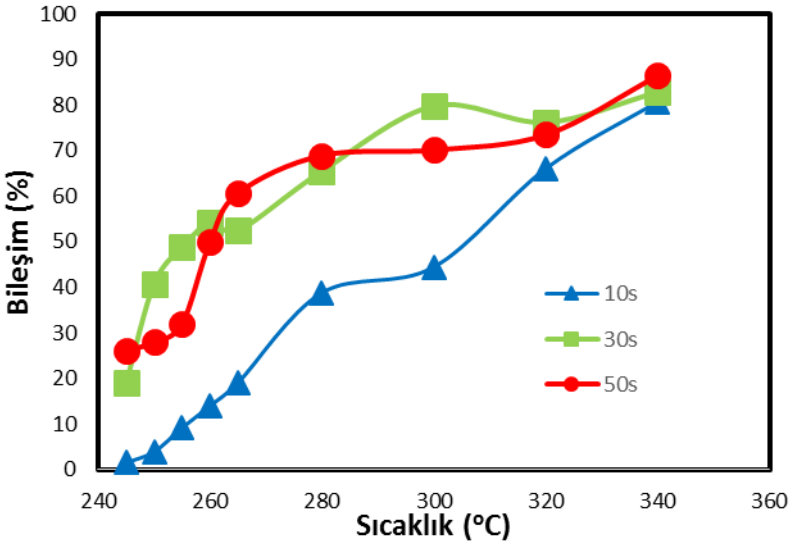
Şekil 6. 8 Ni/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlığı

Bir diğer katalizör olarak Pd/Al_2O_3 denenmiştir. Şekil 6.9'da bu katalizörün 65 bar basınçta 10, 30 ve 50 s reaksiyon sürelerinde limonen üzerindeki etkisi görülmektedir. Sıcaklık taraması yine 245-340°C arasında yapılmıştır. Pd/Al_2O_3'ün limonenin dönüşümü konusunda diğer iki katalizörden oldukça etkin olduğu anlaşılmıştır. 10 s reaksiyon süresinde bile sıcaklıkla doğru orantılı olarak artan bir dönüşüm görülmüştür.



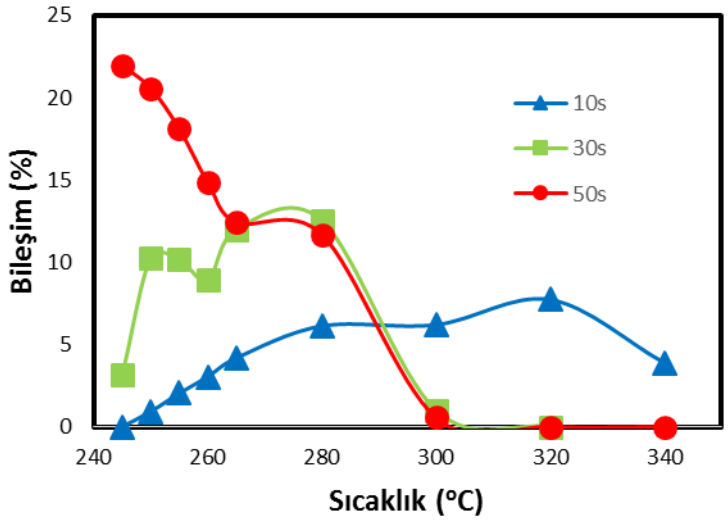
Şekil 6. 9 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı

280°C'ye varıldığında limonenin oranı %45'e düşmüş, p-simenin oranı %39'a çıkmıştır. Diğer bileşiklerde de artış olmuş fakat uçucu yağın özelliklerine dikkate değer bir etki gösterecek başka bileşik ortaya çıkmamıştır. 340°C'de limonen oranı %5'e kadar inerken, p-simen oranı %80'i aşmıştır (Şekil 6.10).



Şekil 6. 10 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı

30 s reaksiyon süresinde 245°C'de %60 oranındaki limonen 280°C'nin üzerine çıkıldığında %10'un altına inmiştir. Buna karşılık p-simen oranı 255°C'de %49'a ulaşmış 300°C'den daha yüksek sıcaklıklarda %75-85 aralığında oluşmuştur. Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen oranı 245°C'de %20 iken sıcaklığın etkisiyle ortamdan tamamıyla uzaklaşmıştır. Diğer yandan p-simen oluşumu 50 s kalma zamanında da 30 s'dekinden çok farklı olmamıştır.



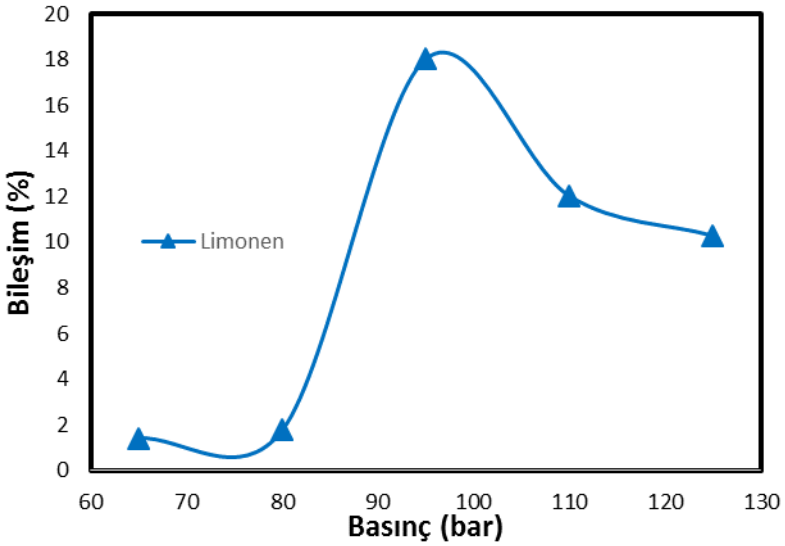
Şekil 6. 11 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten dönüşümünün sıcaklığa bağlılığı

p-Simen dışında ürünü şekillendiren bir diğer bileşik olan 1-menten 10 s reaksiyon süresinde %5 civarında seyretmiştir. 30 ve 50 s reaksiyon sürelerinde 300°C'nin üzerinde görülmeyen bu bileşik 30 s'de %10-15 arasında görülürken Şekil 6.11'de verildiği gibi 50 s'de 245°C'de %22 oranındaki 1-menten sonrasında p-simenin tersi yönde hareket etmiştir.

50 s kalma zamanında öne çıkan bir diğer bileşik 1-bütanoldür. Her sıcaklıkta %10'un üzerinde görülen 1-bütanol 280°C'de %20'yi bulmuştur. Bir diğer alkol olan hekzanolün oranı da %2,5-8,5 arasındadır. p-Menten de ortalama %5 oranında görülmüştür. 300°C'nin altında 3-p-mentenin oranı da %8-10 arasında çıkmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise hiç bulunmamıştır.

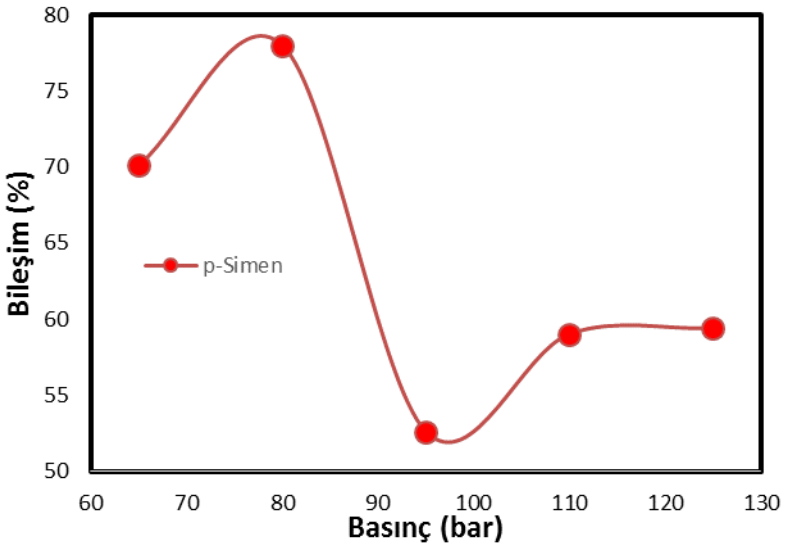
Pt/Al_2O_3 ile aynı koşullarda yani 300°C sıcaklık ve 50 s reaksiyon süresinde yürütülen basınç denemelerinde basıncın 65 bardan 85 bara çıkarılmasıyla limonen oranı %1,5'da

kalıp değişmemiştir (Şekil 6.12). p-Simen oranı %70'ten %78'e çıkmış, 1-bütanol oranı yarıya düşmüştür. Bunun dışında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



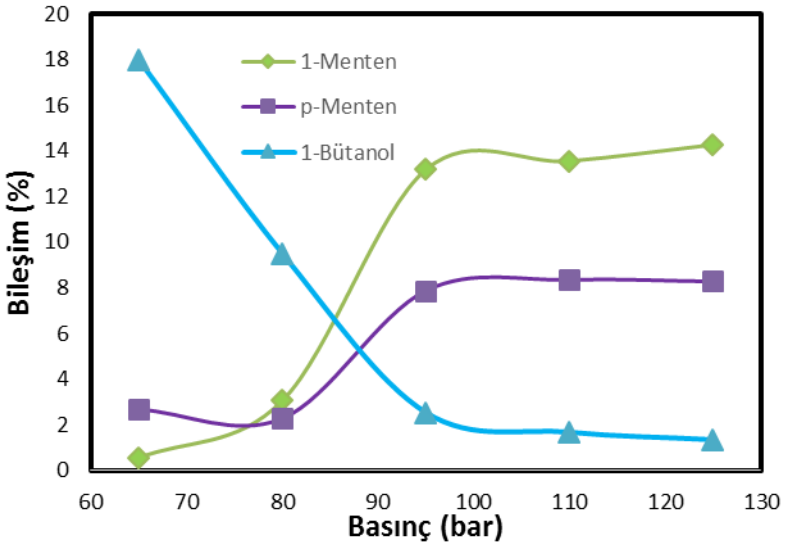
Şekil 6. 12 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümünün basınca bağlılığı

Basınç 95 bara çıkarıldığında limonen oranı %18'e çıkmış, p-simen oranı %50'ye düşmüştür. Bu süreçte menten kökenli bileşiklerin oranı artmıştır. 1-Menten %13, p-menten %8'e çıkmıştır. 1-Bütanol de %2'nin altına düşmüştür.



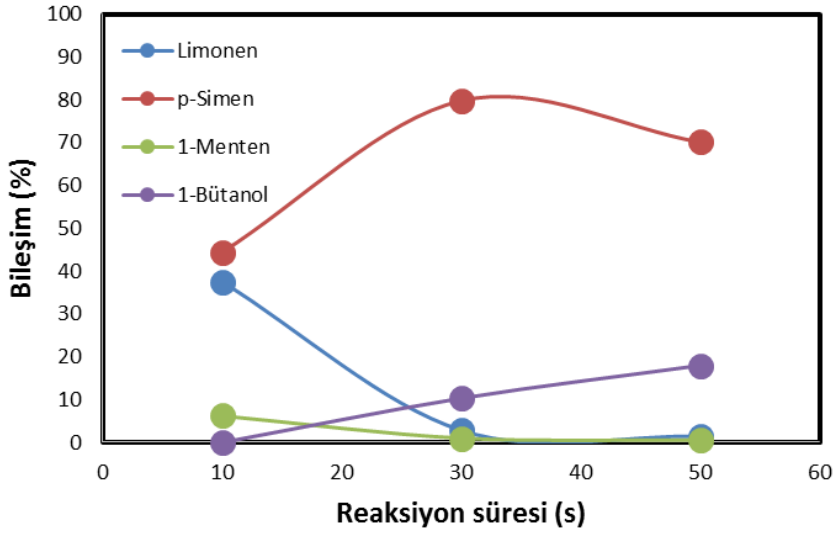
Şekil 6. 13 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda p-simen dönüşümünün basınca bağlılığı

Basıncın daha da arttırılmasıyla limonen oranı yaklaşık %10'da kalmış, p-simen oranı ise yaklaşık %60'ta sabitlenmiştir (Şekil 6.13). 1-menten, p-menten ve 1-bütanol oranlarında ise basıncın 100 barın üzerine çıkması Şekil 6.14'te izlendiği gibi bir değişiklik yaratmamıştır.



Şekil 6. 14 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda 1-menten, p-mentan ve 1-bütanol dönüşümünün basınca bağlılığı

Yine aynı koşullarda (65 bar, 300°C, 50 s) reaksiyon süresinin ürün bileşimine etkisi incelenmiştir (Şekil 6.15). Limonen oranı 10 s reaksiyon süresinde %40 kadarken sürenin artmasıyla tamamen diğer bileşiklere dönüşmüştür.



Şekil 6. 15 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen, p-simen ve 1-bütanol dönüşümünün reaksiyon süresine bağlılığı

1-Bütanol oranı doğrusal olarak artarken bu koşullarda sürekli olarak baş ürün p-simendir. 30 s'den 50 s'ye çıkıldığında p-simen oranı biraz azalsa da uçucu yağda etken bileşik olarak kalmıştır.

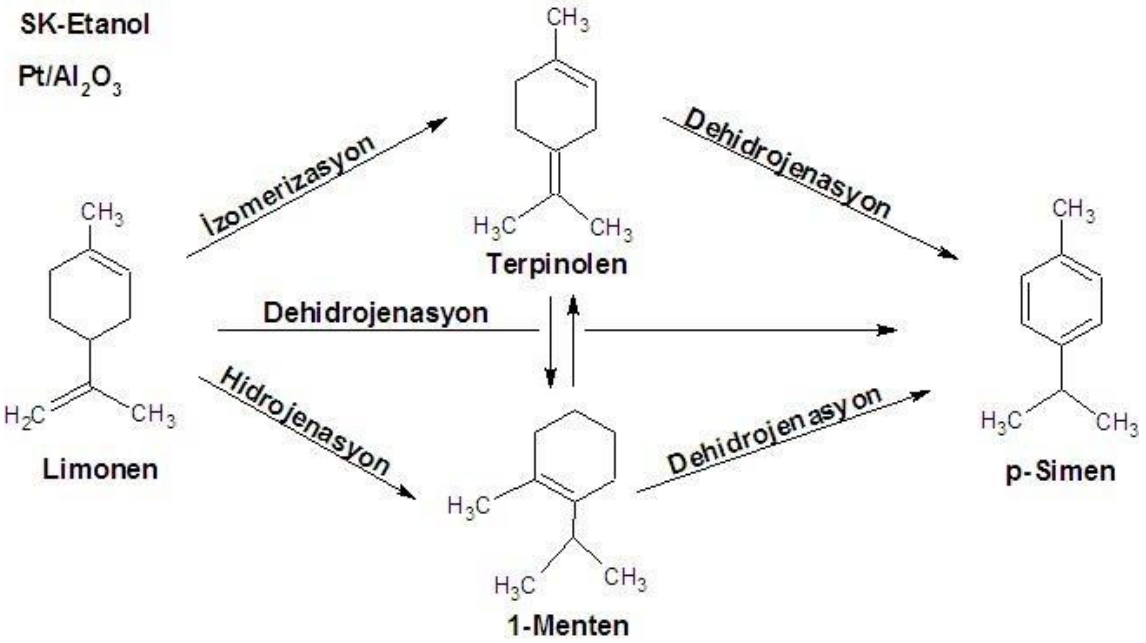
Tüm denemeler sonucunda üründe ağırlıklı olarak p-simen etkisi görülmeye başlanmıştır. p-Simen 136 g mol kütleli, renksiz, optikçe aktif olmayan bir bileşiktir. Memelilerde toksik etki gösterebilir ve romatizmanın tedavisinde lokal analjezik olarak kullanılır. Tavşanlarda yapılan denemelerde 24 saatte 500 mg uygulanan deri üzerinde orta şiddette iritasyona neden olmuştur. Ayrıca oral olarak verilen ratlarda LD_{50}= 4750 mg/kg tespit edilmiştir [2].

p-Simen İsveç ve Rus bölgelerindeki terebentinlerde bulunur. Ayrıca terpenlerin dehidrojenasyonunda sülfit prosesinin yan ürünüdür. Benzen kısmı çok çeşitli bileşiklerin oluşumuna olanak tanır. Plastik sanayii için metilstiren, sabun sanayii için metilasetofenon, kimya sanayii için p-metil-α-metilstiren, kozmetik sanayii için dimetiltolilkarbinol ve çok amaçlı simen asitlerinin üretiminde kullanılır. p-Mentan ise iyi bir çözücü olmasının yanında hekzahidrokumik ve toluik asit ile dihidroterpineol gibi değerli bileşiklere kolaylıkla dönüşebilir [14].

Süperkritik etanol ile 561-661 K ve 90-270 atm koşullarında gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon yolunun sıvı ve gaz fazda gerçekleştirilen reaksiyonların yoluna benzediği görülmüştür [16], [18]. Buradan yola çıkılarak, literatürde yer alan kritikaltı koşullarda yürütülmüş olan çalışmaların bu çalışmanın yorumunda geçerli olduğu kabul edilebilir.

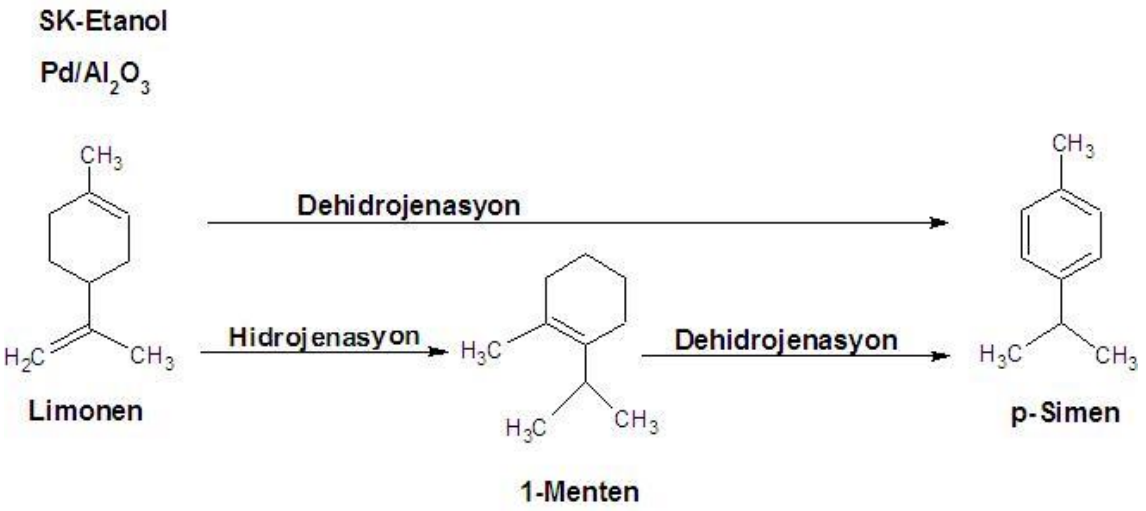
Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda yapılan denemelerde limonenin dönüşümü çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebildiyse de 50 s'lik reaksiyonda öncelikle ağırlıklı olarak 1-menten bileşiği oluşmuşken, sonrasında bunun ve ortamda bulunan diğer kısmi hidrojenize bileşiklerin izomerizasyonuyla p-simen bileşiği baskın hâle gelmiştir (Şekil 6.16).

Pt/Al_2O_3 katalizörüyle yapılan denemelerde 1-menten ve p-simen dışında limonenin izomerizasyon ürünü α-terpinolen de görülmüştür. Katalizör [26]'da verildiği gibi daha kararsız davranmıştır. Fakat çalışmada bunun aksine Pd katalizörün aktivasyon süreci yaşanmamış, 10 s reaksiyon süresinden itibaren yüksek dönüşüm hızına sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 16 Pt/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümü reaksiyon şeması

Reaksiyon süresi boyunca önce limonenin kısmi hidrojenasyonu sonucu p-simenin miktarı artmakta, sonrasında ise azalmaktadır. Pd/Al_2O_3 bu görüntüyü verdiği hâlde Pt/Al_2O_3 katalizör 50 s reaksiyon süresi içinde tam hidrojenasyonu sağlamaktan çok uzaktır. Menten türevlerinin az miktarda oluşup hızla tükenmesi de literatürle uyumludur [20], [21]. Ancak p-mentan izomerleri Pd/Al_2O_3 katalizörle çalışılırken biraz daha fazla görülürken yine de yeterince üretilememiştir (Şekil 6.17).



Şekil 6. 17 Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamda limonen dönüşümü reaksiyon şeması

Kritikaltı çalışmalarda dakikalarca süren limonenin tamamen dönüşümü için gereken süre süperkritik faz özelliklerinin ve katalizör katkısının yardımıyla saniyeler içerisinde gerçekleşmiştir. Örneğin 100°C ve 106,65 kPa H_2 koşullarında %5'lik Pd/Al_2O_3 ile yapılan sıvı fazdaki dönüşüm sürecinde [21] limonenin tamamen tükenmesi için gereken süre 100 dakikadan fazla iken bu çalışmada süperkritik fazda 50 s reaksiyon süresinde 300°C'de işlem tamamlanmıştır.

Ni/Al_2O_3 ise [29]'un aksine limonenin dönüşümünde bu koşullarda işlevsiz kalmıştır.

Buradan hareketle şu sonuçlara varılmıştır:

- Ana bileşeni limonen olan portakal kabuğu uçucu yağının bileşimi, yağın duyusal özellikleri bozulmadan değiştirilebilmiştir.

- Limonenin %100'e varan dönüşümü başarıyla gerçekleştirilebilmiş, bunun dışında birçok kararsız bileşik de başta p-simen olmak üzere 1-menten, p-menten, α-terpinolen, 1-bütanol gibi bileşikleri oluşturmak üzere dönüşmüştür.

- Hiçbir koşulda tam hidrojenasyon sağlanamamıştır.

- Katalizörlerden en etkini olan Pd/Al_2O_3 kompleksi 10 s gibi çok kısa reaksiyon süresinde bile üstün performans göstermiş, önce limonenin dönüşümünde, sonra belli bir bileşim oluşmasında etkili olmuştur.

- Bu katalizörle en hızlı ve en seçici biçimde kısmi hidrojenasyon ürünü olan p-simen kalma zamanından çok fazla etkilenmeden çalışılan sıcaklık aralığında %20-25'ten %80'e dek düzenli olarak artmıştır. Bununla birlikte diğer kısmi hidrojenasyon ürünü olan orto- yapıdaki 1-menten daha önce oluşmuş ve sonrasında p-simene izomerize olarak bozunmuştur.

- Pt/Al_2O_3 portakal kabuğu uçucu yağının bileşiminin değiştirilmesinde 280°C'nin üzerinde etkili olmuştur. Yağdaki limonen bileşimi sıcaklığın 340°C'ye çıkarılmasıyla ancak %20'ye kadar düşürülebilmiştir.

- %15-20'lere varan α-terpinolen oluşumu bu katalizörün izomerizasyonu Pd/Al_2O_3'den daha fazla desteklediğini göstermiştir. 1-menten de Pt/Al_2O_3 ile daha çok oluşmuş ve

sonuçta p-simen kısa kalma zamanlarında neredeyse hiç oluşmamış, 50 s reaksiyon süresinde ise Pd/Al_2O_3 ile olandan daha az üretilmiştir.

- Ni/Al_2O_3 katalizörü ile yüksek sıcaklıklara kadar limonen dönüşümü olmamıştır.

- Basıncın 65 bardan 80 bara çıkarılması Pt/Al_2O_3 ve Pd/Al_2O_3 katalizörlü ortamlarda dönüşümü olumlu etkilemiş daha yüksek basınçlarda ise dönüşüm düşmüştür. İlk katalizörde başlıca ürünler birlikte hareket ederken ikinci katalizörde p-simen ve 1-bütanol, diğer bileşiklere zıt davranmıştır.

- Hiçbir katalizör denemeler sona ermeden etkinliğini yitirmemiştir.

- Üründen kolaylıkla ayrılan etanol süperkritik koşullarda etkili bir reaksiyon ortamı sağlamıştır. Ayrıca ürünün amacına uygun şekilde kullanımını olumsuz etkileyecek kalıntılar oluşturmamıştır.

- Sistemde enerjinin daha verimli kullanılabileceği bir tasarım geliştirilmesi mümkündür.

KAYNAKLAR

[1] Gironi, F. ve Maschietti, M., (2008). "Continuous Countercurrent Deterpenation of Lemon Essential Oil by Means of Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Data and Process Modelling", Chemical Engineering Science, 63:651 – 661.

[2] Başer, K. H. C., Kırımer, N., Özek, T., Reis, S. H., Kürkçüoğlu, M., Azcan, N. ve Boydağ, İ., (1996). Aromatik Bitkilerden Uçucu Yağ Üretim ve Fraksiyonlama Teknolojilerinin Geliştirilmesi Origanum Uçucu Yağının Fraksiyonlanması, TÜBİTAK Proje No: TBAG 1330, Eskişehir.

[3] Terada, A., Kitajima, N., Machmudah, S., Tanaka, M., Sasaki, M. ve Goto, M., (2010). "Cold-Pressed Yuzu Oil Fractionation Using Countercurrent Supercritical CO2 Extraction Column", Separation and Purification Technology, 71:107–113.

[4] Martins, P. F., Medeiros, H. H. R., Sbaite, P. ve Wolf Maciel, M. R., (2013). "Enrichment of Oxyterpenes from Orange Oil by Short Path Evaporation", Separation and Purification Technology, 116:385–390.

[5] Francisco, M., Lago, S., Soto, A. ve Arce, A., (2010). "Essential Oil Deterpenation by Solvent Extraction Using 1-Ethyl-3-Methylimidazolium 2-(2-Methoxyethoxy) Ethylsulfate Ionic Liquid", Fluid Phase Equilibria, 296:149–153.

[6] Koshima, C. C., Capellini, M. C., Geremias, I. M., Aracava, K. K., Gonçalves, C. B. ve Christianne E. C. R., (2012). “Fractionation of Lemon Essential Oil by Solvent Extraction Phase Equilibrium”, Journal of Chemical Thermodynamics, 54:316–321.

[7] Budich, M. ve Brunner, G., (1999). “Vapor–Liquid Equilibrium Data and Flooding Point Measurements of the Mixture Carbon Dioxide+Orange Peel Oil”, Fluid Phase Equilibria, 158–160:759–773.

[8] Budich, M., Heilig, S., Wesse, T., Leibküchler, V. ve Brunner, G., (1999). “Countercurrent Deterpenation of Citrus Oils with Supercritical CO2”, Journal of Supercritical Fluids, 14:105–114.

[9] Espinosa, S., Diaz, M. S. ve Brignole, E. A., (2000). “Process Optımızatıon for Supercrıtıcal Concentratıon of Orange Peel Oıl”, Latin American Applied Research, 35:321-326.

[10] Diaz, S., Espinosa, S. ve Brignole, E. A., (2005). “Citrus Peel Oil Deterpenation with Supercritical Fluids: Optimal Process and Solvent Cycle Design”, Journal of Supercritical Fluids, 35:49–61.

[11] Brunner, G., (2009). “Counter-Current Separations”, Journal of Supercritical Fluids, 47:574–582.

[12] Stashenko, E. E., Martínez, R., Pinzón, M. H. ve Ramírez, J., (1996). “Changes in Chemical Composition of Catalytically Hydrogenated Orange Oil (Citrus Sinensis)”, Journal of Chromatography A, 752:217-222.

[13] Subra, P., Vega-Bancel, A. ve Reverchon E., (1998). “Breakthrough Curves and Adsorption İsotherms of Terpene Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide”, Journal of Supercritical Fluids, 12:43-57.

[14] Palmer, R. C., (1942). “Developments in Terpene Chemicals”, Industrial and Engineering Chemistry, 34(9):1028-1034.

[15] Anikeev, V. I., Ermakova, A., Chibiryaev, A. M., Kozhevnikov, I. V. ve Mikenin, P. E., (2007). “The Thermal Isomerization of Terpene Compounds in Supercritical Alcohols”, Chemical Kinetics and Catalysis, 81(5):711-716.

[16] Anikeev, V. I., (2010). “Thermal Transformations of Some Monoterpene Compounds in Supercritical Lower Alcohols”, Flavour and Fragrance Journal, 25:443–455.

[17] Anikeev, V. I., Ermakova, A., Chibiryaev, A. M. ve Kozhevnikov, (2010). “Kinetics of Thermal Conversions of Monoterpenic Compounds in Supercritical Lower Alcohols”, Kinetics and Catalysis, 51(2):162-193.

[18] Chibiryaev, A. M., Anikeev, V. I., Yermakova, A., Mikenin, P. E., Kozhevnikov, I. V. ve Sal´nikova, O. I., (2006). “Thermolysis of α-Pinene in Supercritical Lower Alcohols”, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 55(6):987—992.

[19] Chibiryaev, A. M., Yermakova, A., Kozhevnikov, I. V., Sal´nikova, O. I. ve Anikeev, V. I., (2007). “Comparative Thermolysis of β- and α-Pinenes in Supercritical Ethanol: The Reaction Characterization and Enantiomeric Ratios of Products”, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 56(6):1234-1238.

[20] Anikeev, V.I., Yermakova, A., Bogel-Lukasik, E. ve Nunes da Ponte, M., (2010). “Kinetics of Limonene Hydrogenation in High-Pressure CO_2 at Variation of Hydrogen Pressure”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49:2084–2090.

[21] Grau, R.J., Zgolicz, P.D., Gutierrez, C. ve Taher, H.A., (1999). “Liquid Phase Hydrogenation, Isomerization and Dehydrogenation of Limonene and Derivatives with Supported Palladium Catalysts”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 148:203-214.

[22] Buhl, D., Roberge, D. M. ve Hölderich, W. F., (1999). “Production of p-Cymene from α-Limonene over Silica Supported Pd Catalysts”, Applied Catalysis A: General, 188:287–299.

[23] Kamitsou, M., Panagiotou, G. D., Triantafyllidis, K. S., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., Kordulis, C., (2014). “Transformation of α-Limonene into p-Cymene over Oxide Catalysts: A Green Chemistry Approach”, Applied Catalysis A: General 474:224–229.

[24] Bogel-Łukasik, E., Fonseca, I., Bogel-Łukasik, R., Tarasenko, Y. A., Nunes da Ponte, M., Paiva, A. ve Brunner, G., (2007). "Phase Equilibrium-Driven Selective Hydrogenation of Limonene in High-Pressure Carbon Dioxide", Green Chemistry, 9:427-430.

[25] Bogel-Łukasik, E., Bogel-Łukasik, R., Kriaa, K., Fonseca, I., Tarasenko, Y. ve Nunes da Ponte, M., (2008). "Limonene Hydrogenation in High-Pressure CO_2: Effect of Hydrogen Pressure", Journal of Supercritical Fluids, 45:225-230.

[26] Bogel-Łukasik, E., Bogel-Łukasik, R. ve Nunes da Ponte, M., (2009). "Pt- and Pd-Catalysed Limonene Hydrogenation in High-Density Carbon Dioxide", Monatshefte für Chemie, 140:1361–1369.

[27] Wróblewska, A., Makuch, E. ve Miądlicki, P. (2016). "The Studies on the Limonene Oxidation over the Microporous TS-1 Catalyst", Catalysis Today, 268:121-129.

[28] Lima, L. F., Cardozo-Filho, L., Arroyo, P. A., Márquez-Alvarez, H. ve Antunes, O. A. C., (2005). "Metal(Salen)-Catalyzed Oxidatıon of Limonene in Supercritical CO_2", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 84(1):69-77.

[29] Zhang, J. ve Zhao, C., (2016). "Development of a Bimetallic Pd-Ni/HZSM‑5 Catalyst for the Tandem Limonene Dehydrogenation and Fatty Acid Deoxygenation to Alkanes and Arenes for Use as Biojet Fuel", ACS Catalysis, 6:4512−4525

[30] Cui, H., Zhang, J., Luo, Z. ve Zhao, C., (2016). "Mechanisms into Dehydroaromatization of Bioderived Limonene to p-Cymene over Pd/HZSM-5 in the Presence and Absence Of H_2", RSC Advances, 6:66695–66704.

[31] Weyrich, P. A. ve Hölderich, W. F., (1997), "Dehydrogenation of α-Limonene over Ce Promoted, Zeolite Supported Pd Catalysts", Applied Catalysis A: General, 158:145-162.

[32] Monteiro, J. L. F. ve Veloso, C. O., (2004). "Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals", Topics in Catalysis, 27(1–4):169-180.

[33] Volcho, K. P. ve Anikeev, V. I., (2014). Chapter 3: Environmentally Benign Transformations of Monoterpenes and Monoterpenoids in Supercritical Fluids, Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications, Ed. by Anikeev, V. ve Fan, M., First Edition, Elsevier, Amsterdam.

[34] Boyanay, K. Ö., (2013).Turunçgil Yapraklarından Çeşitli Ayırma Yöntemleri ile Uçucu Yağ Eldesi ve Bileşiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] FAO, (2001), Principles and Practices of Small- and Medium-Scale Fruit Juice Processing, Agricultural Services Bulletin 146, Roma.

[36] FAO Land and Water Division Water Development and Management Unit, http://www.fao.org/nr/water/cropinfo_citrus.html, 05.10.2016.

[37] FAO, (2003). Medium-Term Prospects for Agricultural Commodities, Projections to the Year 2010, Roma.

[38] Alparslan, Y., (2014). Portakal Kabuğundan Elde Edilen Esansiyel Yağ ile Zenginleştirilmiş Yenilebilir Kaplamaların Karideslerin Kalitesi ve Raf Ömrü Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

[39] TÜİK, (2015). 2013-2014 Bitkisel Ürün Denge Tabloları, Ankara.

[40] Favela-Hernández, J. M. J., González-Santiago, O., Ramírez-Cabrera, M. A., Esquivel-Ferriño, P. C. ve Del Rayo Camacho-Corona, M., (2016). "Chemistry and Pharmacology of Citrus sinensis", Molecules, 21(2):247.

[41] Gattuso, G., Barreca, D., Gargiulli, C., Leuzzi, U. ve Caristi, C., (2007). "Flavonoid Composition of Citrus Juices", Molecules, 12:1641-1673.

[42] Economos, C. ve Clay, W. D., (1999). "Nutritional and Health Benefits of Citrus Fruits", Food, Nutrition and Agriculture, 25:11-18.

[43] Moufida, S. ve Marzouk, B., (2003). "Biochemical Characterization of Blood Orange, Sweet Orange, Lemon, Bergamot and Bitter Orange", Phytochemistry, 62:1283–1289.

[44] Çevik, N. Ş., (1987). Turunçgil Sularında Karotenoid Maddelerin Dağılımı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[45] Morton, J. F., (1987). Fruits of Warm Climates, Creative Resource Systems, Inc., North Carolina.

[46] Joslin, C.L. ve Bradley, J. E., (1951). "Study on Orange Juice, Orange Juice Concentrate, and Orange Peel Oil in Infants and Children", The Journal of Pediatrics, 39(3):325-329.

[47] TÜİK, (2011). Tarım İstatistikleri Özeti, Ankara.

[48] FAO, (2012). Citrus Fruit: Fresh and Processed Annual Statistics 2012, Roma.

[49] Gürakan, T., (1983). Portakal Kabuklarından Sıvı Pektin Üretim Yöntemi Üzerinde Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[50] Yılmaztekin, M., Erten, H. ve Cabaroğlu, T., (2005). "Gıda Biyoteknolojisinde Aroma Maddelerinin Süperkritik Akışkan Yöntemiyle Ekstraksiyonu", Gıda, 30(4):269-274.

[51] Espachs-Barroso, A., Soliva-Fortuny, R. C. ve Martin-Belloso, O., (2005). "A Natural Clouding Agent from Orange Peels Obtained Using Polygalacturonase and Cellulase", Food Chemistry, 92:55-61.

[52] Mira, B., Blasco, M., Subirats, S. ve Berna, A., (1996). "Supercritical CO2 Extraction of Essential Oils from Orange Peel", Journal of Supercritical Fluids, 9:238-243.

[53] Durnaoğlu, Ü., (2006). Portakal (Citrus sinensis L.) Kabuğundan Boyarmadde Eksraksiyonu: Selülozik ve Protein Boyamadaki Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

[54] Çınar, İ. ve Çolakoğlu, A. S., (2005). "Ön İşlem ve Depolama Koşullarının Portakal Kabuğu Karotenoidlerinin Stabilitesi Üzerine Etkileri", Gıda, 30:17-33.

[55] Lopez, J. A. S., Li, Q. ve Thompson, I. P., (2010). "Biorefinery of Waste Orange Peel", Critical Reviews in Biotechnology, 30(1):63-69.

[56] Santi, G., Crognale, S., D'annibale, A., Petruccioli, M., Ruzzi, M., Valentini, R. ve Moresi, M., (2014). "Orange Peel Pretreatment in a Novel Lab-Scale Direct Steam-Injection Apparatus for Ethanol Production", Biomass and Bioenergy, 61:146-156.

[57] Yaman, K. (2012), "Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi", Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12(2):339-348.

[58] Aguiar, L., Mârquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sánchez, J. L. ve Arauzo, J., (2008). "Influence of Temperature and Particle Size on the Fixed Bed Pyrolysis of Orange Peel Residues", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83:124-130.

[59] Kılıç, A., (2008). "Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri", Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 10(13):37-45.

[60] Ahmad, M. M., Salim-Ur-Rehman, Iqbal, Z., Anjum F. M. ve Sultan, J. I., (2006). "Genetic Variability to Essential Oil Composition in Four Citrus Fruit Species", Pakistan Journal of Botany, 38(2):319-324.

[61] Önenç, S. S. ve Açıkgöz, Z., (2005). "Aromatik Bitkilerin Hayvansal Ürünlerde Antioksidan Etkileri", Hayvansal Üretim, 46(1):50-55.

[62] Yeşilbağ, D., (2007). "Fitobiyotikler", Uludag University Journal of the Faculty of Veterinary Medicine, 26(1-2):33-39.

[63] Karaca, F., (1992). Defne Yapraklarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemi İle Yağ Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[64] Rao, V. P. S. ve Pandey, D., (2007). Extraction of Essential Oil and Its Applications, Project Report on Extraction of Essential Oil and Its Applications, Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, Orissa, India.

[65] Karik, Ü. ve Öztürk, M., (2010). "Uçucu Yağ Sektörünün Ulusal Ekonomimizdeki Yeri, Sorunları ve Çözüm Önerileri", Alatarım, 9(2):30-37.

[66] Karik, Ü. ve Öztürk, M., (2009). "Türkiye Dış Ticaretinde Tıbbi ve Aromatik Bitkiler", Bahçe, 38(2):21-31.

[67] Haşimi, N., Tolan, V., Kızıl, S. ve Kılınç, E., (2014). "Anason (Pimpinella anisum L.) ve Kimyon (Cuminum cyminum L.) Tohumlarının Uçucu Yağ Kompozisyonu ile Antimikrobiyal ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi", Tarım Bilimleri Dergisi, 20:19-26.

[68] Ganan, N. ve Brignole, E. A., (2011). "Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO2—Experiments and modeling", Journal of Supercritical Fluids, 58:58– 67.

[69] Şaylıman, C., (1998). Süperkritik Koşullarda Bazı Esansiyel Yağ Bileşenlerinin Çözünürlük Ve Faz Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[70] Basmacıoğlu-Malayoğlu, H., Aktaş, B. ve Yeşil-Çeliktaş, Ö., (2011a). "Bazı Bitki Türlerinden Elde Edilen Uçucu Yağların Toplam Fenol İçerikleri ve Antioksidan Aktiviteleri", Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 48(3):211-215.

[71] Health Benefits of Orange Essential Oil, https://www.organicfacts.net/health-benefits/essential-oils/orange-essential-oil.html, 05.10.2016.

[72] Gironi, F. ve Maschietti, M., (2012). "Phase Equilibrium of the System Supercritical Carbon Dioxide–Lemon Essential Oil New Experimental Data and Thermodynamic Modelling", Journal of Supercritical Fluids, 70:8-16.

[73] Fan, H., Wu, Q., Simon, J. E.,Lou, S.-N., Ho, C.-T., (2015). "Authenticity Analysis of Citrus Essential Oils by HPLC-UV-MS on Oxygenated Heterocyclic Components", Journal of Food and Drug Analysis, 23(1):30-39.

[74] Umay, A., (2007). Lavandula stoechas, Melissa officinalis ve Tribulus terrestris Bitkilerinin Kimyasal İçeriklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[75] Danielski, L., Ferreira, S. R. S., Hense, H., Martínez, J. ve Brunner, G., (2008). "Deterpenation of Citrus Peel Oils with Supercritical Carbon Dioxide-A

Review", Tree and Forestry Science and Biotechnology, 2(Special Issue 1):10-22.

[76] Koçak, R. ve Boyraz, N., (2006). "Bazı Bitki Uçucu Yağlarının Fungisidal ve Fungistatik Etkileri", Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20(38):76-81.

[77] Fornari, T., Luna, P. ve Stateva, R. P., (2010). "The vdW EoS Hundred Years Later, Yet Younger Than Before. Application to the Phase Equilibria Modeling of Food-Type Systems for a Green Technology", Journal of Supercritical Fluids, 55:579–593.

[78] Fornari, T., Vicente, G., Vázquez, E., García-Risco, M. R. ve Reglero, G., (2012). "Isolation of Essential Oil from Different Plants and Herbs by Supercritical Fluid Extraction", Journal of Chromatography A, 1250:34– 48.

[79] Tackenberg, M. W., Marmann, A., Thommes, M., Schuchmann, H. P. ve Kleinebudde, P., (2014). "Orange Terpenes, Carvacrol and A-Tocopherol Encapsulated in Maltodextrin and Sucrose Matrices via Batch Mixing", Journal of Food Engineering, 135:44-52.

[80] Gönülşen, İ., (2013). Portakal Yağı İçeren Mikro ve Moleküler Kapsüllerin Salım Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[81] Kondo, M., Akgün, N., Goto, M., Kodama, A. ve Hirose, T. (2002), "Semi-Batch Operation and Countercurrent Extraction by Supercritical CO2 for the Fractionation of Lemon Oil", Journal of Supercritical Fluids, 23:21-27.

[82] Benkli, K., (1990). α-Pinen'den α-Terpineol Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[83] Şahin, S., Şümnü, S. G., Yener, E., Karakaya, S., Nehir El, S. ve Karagözlü, N., (2008). Yeni Teknolojilerle Baharatlardan Esansiyel Yağ Ekstraksiyonu ve Bu Yağların Fiziksel, Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, TÜBİTAK Proje No: 104O265, Ankara.

[84] Crowell, P. L., (1996). "Prevention and Therapy of Cancer by Dietary Monoterpenes", Phytochemicals: Biochemistry and Physiology, Experimental Biology 96, 14-18 Nisan 1996, Washington, ABD.

[85] Reverchon, E., (1997b). "Supercritical Fluid Extraction and Fractionation Of Essential Oils and Related Products", Journal of Supercritical Fluids, 10:1-37.

[86] Ganan, N. ve Brignole, E. A., (2013). "Supercritical Carbon Dioxide Fractionation of T. Minuta and S. Officinalis Essential Oils: Experiments and Process Analysis", Journal of Supercritical Fluids, 78:12– 20.

[87] Bradbury, J. W. ve Wehrencamp, S. L., Principles of Animal Communication, Second Edition, Sinauer Associates, http://sites.sinauer.com/animalcommunication2e/chapter06.02.html, 05.10.2016.

[88] Boztaş, F. G., (2012). Bazı Terpenlerin Tetrasiyanoetilen (TCNE) Katalizörlüğünde Alkoliz Reaksiyonları ve Stereokimyalarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[89] Yermakova, A., Chibiryaev, A. M., Kozhevnikov, I. V., Mikenin, P. E. ve Anikeev, V. I., (2007). "Thermal Isomerization of α-Pinene in Supercritical Ethanol", Chemical Engineering Science, 62:2414-2421.

[90] Yermakova, A., Chibiryaev, A. M., Kozhevnikov, I. V. ve Anikeev, V. I., (2008). "The Kinetics of Thermal Isomerization of β-Pinene and a Mixture of α - and β-Pinenes in Supercritical Ethanol", Journal of Supercritical Fluids, 45:74–79.

[91] Volcho, K. P., Il`ina, I. V., Salakhutdinov, N. F ve Anikeev, V. I., (2011). "Rearrangements of Verbenol Epoxide in Supercritical Fluids", ARKIVOC, 8:134-140.

[92] Habulin, M., Šabeder, S., Sampedro, M. A. ve Knez, Ž., (2008). "Enzymatic Synthesis of Citronellol Laurate in Organic Media and in Supercritical Carbon Dioxide", Biochemical Engineering Journal, 42:6–12.

[93] http://www.aromaweb.com/essentialoils/citrusessentialoils.asp 05.10.2016.

[94] Calabrò, P. S., Pontoni, L., Porqueddu, I., Greco, R., Pirozzi, F. ve Malpei, F., (2016). "Effect of the Concentration of Essential Oil on Orange Peel Waste Biomethanization: Preliminary Batch Results", Waste Management, 48:440-447.

[95] Reverchon, E., (1997a). "Supercritical Desorption of Limonene and Linalool from Silica Gel: Experiments and Modelling", Chemical Engineering Science, 52(6):1019-1027.

[96] Sánchez-Vicente, Y., Pando, C., Pérez, E., Cabañas, A., Renuncio, J. A. R., (2008). "Excess Molar Enthalpies for Mixtures of Supercritical CO2 and Linalool", Journal of Supercritical Fluids, 46:265–271.

[97] Basmacıoğlu-Malayoğlu, H., Özdemir, P. ve Hameş-Kocabaş, E. E., (2011b). "Chemical Compositions and Antibacterial Activity of the Essential Oils from Some Plant Species", Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 48(1):11-18.

[98] Nannapaneni, R., Chalova, V. I., Crandall, P. G., Ricke, S. C., Johnson, M. G. ve O'Bryan, C. A., (2009). "Campylobacter and Arcobacter Species Sensitivity to Commercial Orange Oil Fractions", International Journal of Food Microbiology, 129:43–49.

[99] http://www.wellbeing.com.au/blog/citrus-essential-oils/, 05.10.2016.

[100] Purushothaman, K. ve Nagarajan, G., (2009a). "Experimental İnvestigation on a C.I. Engine Using Orange Oil and Orange Oil with DEE", Fue,l 88:1732–1740.

[101] Purushothaman, K. ve Nagarajan, G., (2009b). "Performance, Emission and Combustion Characteristics of a Compression İgnition Engine Operating on Neat Orange Oil",Renewable Energy, 34:242–245.

[102] Akgün, M. ve Söğüt, O. Ö., (2008). Süperkritik Su Ortamında Tekstil Atık Sularının Arıtılması, TÜBİTAK Proje No:104M214, Ankara.

[103] Arslan, T., (2010). "Tekstil Atıksularının Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[104] Organik ve İnorganik Maddelerin Kritik Sabitleri, http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8DCB77ADD0FAA48D5, 05.10.2016.

[105] Dinçer, S., Acaralı, N. B., Uzun, İ. N. ve Deniz, S., (2007). "A Second Option in Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes", Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 25(2):106-128.

[106] Rizvi, S. S. H., Daniels, J. A., Benado, A. L. ve Zollweg, J. A., (1986). "Supercritical Fluid Exraction: Operating Principles and Food Applications", Food Technology, 40(7):55-65.

[107] Baiker, A., (1999). "Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis", Chemical Reviews, 99:453-473.

[108] Onart, K., (2011). Kabak Çekirdeği Yağının Süperkritik CO2 Ortamında Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[109] Emel, S. D., (2003). Yüksek Basınçlarda CO2-Stiren İkili Sistemin Faz Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[110] Kıpçak, E., (2013). Süperkritik Su Koşullarında Zeytin Karasuyundan Hidrojen ve Biyoyakıt Üretimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[111] Yener, M. E., (2000). "Gıdaların ve Biyolojik Maddelerin Süperkritik Akışkanlarla İşlenmesi: 1. Ekstraksiyon, Fraksiyonasyon, Reaksiyon", Gıda, 25(3):203-211.

[112] Ünal, M., (1995). Gıda Sanayiinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[113] Saito, S., (1995). "Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan-A Review", The Journal of Supercritical Fluids, 8:177-204.

[114] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[115] Alptekin, M. S., (2009). Catalytic Gasification of Crude Glycerol Being Side Product of Biodiesel Production under Supercritical Water Conditions, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[116] Sengers, J. V. ve Sengers, A. L., (1968). "The Critical Region", Chemical Engineering News, 10:104-118.

[117] Caputo, G., Fernández, I., G., Saldaña, M. D. A. ve Galia, A., (2013). "Advances and Perspectives of Supercritical Fluid Technology", Journal of Chemistry, 2013:1-3.

[118] King, J. W., (2004). "Critical Fluid Technology for the Processing of Lipid-Related Natural Products", Comptes Rendum Chimie, 7:647–659.

[119] Shaw, R. W., Thomas, B. B., Antony, A. C., Charles, A. E. ve Franck, E. U., (1991). "Supercritical Water-A Medium for Chemistry", Chemical and Engineering News, 69:26-39.

[120] Brunner, G., (2005). "Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing", Journal of Food Engineering, 67:21-33.

[121] Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2009). "Removal of C.I. Basic Blue 41 from Aqueous Solution by Supercritical Water Oxidation in Continuous-Flow Reactor", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15:803-808.

[122] Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M., (2010). "Treatment of Dyehouse Waste-Water by Supercritical Water Oxidation: A Case Study", Journal of Technology and Biotechnology, 85:640-647.

[123] Erbil, A. B., (2001). Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Bir Tasarım Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[124] Candemir, C., (2009). Deodorizer Destilattan "Squalene" Nin Süperkritik Co2 Ortamında Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[125] Sevim, K., (2012). Süperkritik İmpregnasyon Yöntemiyle İlaç Yüklü Polimer Kompozit Taneciklerin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[126] Reverchon, E., Marciano, A. ve Poletto, M., (1997). "Fractionation of a Peel Oil Key Mixture by Supercritical CO2 in a Continuous Tower", Industrial & Engineering Chemistry Research, 36:4940-4948.

[127] Kruse, A., Bernolle, P., Dahmen, N., Dinjus, E. ve Maniam., P., (2010). "Hydrothermal Gasification of Biomass: Consecutive Reactions to Long-Living Intermediates", Energy&Environmental Science, 3:136-143.

[128] Pereira, E. G., da Silva, J. N., de Oliveira, J. L. ve Machado, C. S., (2012). "Sustainable Energy: A Review of Gasification Technologies", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16:4753-4762.

[129] Kruse, A., (2008). "Hydrothermal Biomass Gasification", The Journal of Supercritical Fluids, 47:391-399.

[130] Cochran, H. D., Cummings, P. T. ve Karaborni, S., (1992). "Solvation in Supercritical Water", Fluid Phase Equilibria, 71:1-16.

[131] Lu, Y. J., Guo, L. J., Ji, C. M., Zhang, X. M., Hao, X. H. ve Yan, Q. H., (2006). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Parametric Study", International Journal of Hydrogen Energy, 31:822-831.

[132] Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M. ve Yuksel, M., (2007). "Biomass Gasification in Supercritical Water: Part 1. Effect of the Nature of Biomass", Fuel, 86:2410-2415.

[133] Madenoğlu, T. G., Boukis, N., Sağlam, M. ve Yüksel, M., (2011). "Supercritical Water Gasification of Real Biomass Feedstocks in Continuous Flow System", International Journal of Hydrogen Energy, 36:14408-14415.

[134] Yong, T. L. K. ve Matsumura, Y., (2013). "Reaction Pathways of Phenol and Benzene Decomposition in Supercritical Water Gasification", Journal of the Japan Petroleum Institute, 56(5):331-343.

[135] Hitzler, M. G., Smail, F. R., Ross, S. K. ve Poliakoff, M., (1998). "Selective Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Supercritical Fluids as a Continuous Process", Organic Process Research & Development, 2:137-146.

[136] Liu, R., Zhao, F., Fujita, S.-i. ve Arai, M., (2007). "Selective Hydrogenation of Citral with Transition Metal Complexes in Supercritical Carbon Dioxide", Applied Catalysis A: General, 316:127–133.

[137] Liaw, E.-T. ve Liu, K.-J., (2010). "Synthesis of Terpinyl Acetate by Lipase-Catalyzed Esterification in Supercritical Carbon Dioxide", Bioresource Technology, 101:3320–3324.

[138] Anikeev, V. I., (2009). "Transformations of Organic Compounds in Supercritical Fluid Solvents: From Experiments to Kinetics, Thermodynamics, Simulation, and Practical Applications", Kinetics and Catalysis, 50(2):284–296.

[139] Kruse, A., (2009). "Supercritical Water Gasification", Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 2:415-437.

[140] Marrone, P. A. Hodes, M., Smith, K. A. ve Tester, J. W., (2004). "Salt Precipitation and Scale Control in Supercritical Water Oxidation- Part B: Commercial/Full Scale Applications", The Journal of Supercritical Fluids, 29:289-312.

[141] Guo, Y., Wang, S. Z., Xu, D. H., Gong, Y. M., Ma, H. H. ve Tang, X. Y., (2010). "Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14:334-343.

[142] Madenoğlu, T. G., Kurt, S., Sağlam, M., Yüksel, M., Gökkaya, D. ve Ballice, L., (2012). "Hydrogen Production From Some Agricultural Residues by Catalytic Subcritical and Supercritical Water Gasification", Journal of Supercritical Fluids, 67:22-28.

[143] Karayıldırım, T., Sınağ, A. ve Kruse, A., (2008). Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification", Chemical Engineering&Technology, 31(11):1561-1568.

[144] Marrone, P. A. ve Hong, G. T., (2009). “Corrosion Control Methods in Supercritical Water Oxidation and Gasification Processes”, The Journal of Supercritical Fluids, 51:83-103.

[145] Santana, A., Maçaira, J. ve Larrayoz, M. A., (2012). “Continuous Production of Biodiesel Using Supercritical Fluids: A Comparative Study Between Methanol and Ethanol”, Fuel Processing Technology, 102:110–115.

[146] Aynacı, F., (2012). Süperkritik Su Ortamında 2-Propanolün Katalitik Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[147] Karakuş, Y., (2013). Süperkritik Su Ortamında 2-PropanolünNi/Al2O3 Ve Ru/Al2O3 Katalizörü Kullanılarak Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[148] Peng, D. ve Robinson, D. B., (1976). “A New Two-Constant Equation of State”, Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals, 15:59-64.

EK-A

PORTAKAL KABUĞU UÇUCU YAĞININ GC-MS SONUCU

RT					
8	2257567	0.02%	007785-26-4	95	Alpha Pinene
12	68196	0.00%	000127-91-3	87	Beta Pinene
13	8215631	0.07%	003387-41-5	96	Sabinene
14	19700400	0.17%	013466-78-9	97	Delta-3-carene
15	328921	0.00%	000099-83-2	87	alpha phelledrene
16	840334	0.01%	000099-83-2	90	PHELLANDRENE
17	334383	0.00%	000099-83-2	80	alpha phelledrene
18	76262507	0.64%	000123-35-3	96	Myrcene
19	6.95E+09	58.76%	000138-86-3	98	Limonene
20	2.32E+09	19.63%	000138-86-3	98	Limonene
21	36404389	0.31%	003387-41-5	91	Sabinene
22	57700	0.00%	000099-85-4	91	Gamma Terpinene
23	38414	0.00%	000099-85-4	95	Gamma Terpinene
24	3025028	0.03%	013466-78-9	87	Delta-3-carene
26	384457	0.00%	000099-87-6	95	p-Cymene
27	143007	0.00%	000099-87-6	91	p-Cymene
28	2037658	0.02%	000099-87-6	94	p-Cymene
29	3327147	0.03%	000586-62-9	89	Terpinolene
30	19377713	0.16%	000586-62-9	98	Terpinolene
31	9594597	0.08%	000124-13-0	91	Aldeyhde C8
38	114750	0.00%	000110-93-0	98	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE
39	197645	0.00%	000110-93-0	83	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE
40	18449702	0.16%	000124-19-6	91	Aldeyhde C9
41	748513	0.01%	000124-19-6	90	Aldeyhde C9
42	275890	0.00%	000124-19-6	91	Aldeyhde C9
43	155165	0.00%	000124-19-6	91	Nonanal
44	208494	0.00%	000124-19-6	80	Nonanal
46	9964129	0.08%	013837-75-7	91	CIS-LIMONENE OXIDE
47	20498011	0.17%	004959-35-7	83	TRANS-LIMONENE OXIDE
48	243073	0.00%	017699-14-8	95	alpha cubebene
49	971684	0.01%	017699-14-8	93	alpha.-Cubebene
52	2247303	0.02%	015826-82-1	97	CIS-SABINENEHYDRATE
54	285869	0.00%	000514-51-2	86	Beta Patchoulene
55	53502	0.00%	000000-00-0	95	(+)-Cyclosativene
56	9213119	0.08%	000103-09-3	91	OCTYL ACETATE
57	1.12E+08	0.95%	003856-25-5	96	Alpha Copaene
59	4.87E+08	4.12%	000112-31-2	91	Aldeyhde C10
60	1416676	0.01%	000112-31-2	91	Aldeyhde C10
61	87218	0.00%	000112-31-2	90	Decanal
62	49040	0.00%	000112-31-2	87	Aldeyhde C10
63	73367	0.00%	000112-31-2	74	decanal
64	3142315	0.03%	003650-28-0	98	(+)-Sativene
65	34199648	0.29%	013744-15-5	98	beta cubebena
66	208640	0.00%	013744-15-5	90	beta cubebene
71	2.27E+08	1.92%	000078-70-6	97	Linalool
72	618518	0.01%	021290-09-5	91	NEOISO(ISO)PULEGOL
74	10060859	0.09%	000111-87-5	91	Alcohol C8
77	370886	0.00%	000079-92-5	89	camphene
78	77202	0.00%	000079-92-5	53	camphene
79	53922061	0.46%	013744-15-5	98	beta cubebena
80	430977	0.00%	023986-74-5	97	Germacrene D
81	89822132	0.76%	000087-44-5	86	Beta Caryophyllene
82	7260689	0.06%	000562-74-3	94	Terpinene-4-ol

83	18690750	0.16%	000112-44-7	76	Undecanal
89	628520	0.01%	005948-04-9	83	dihydrocarvone
90	271867	0.00%	005948-04-9	90	dihydrocarvone
92	348683	0.00%	000110-39-4	80	octyl butyrate
93	80447	0.00%	000105-85-1	86	citronellyl formate
94	18789	0.00%	000141-16-2	81	citronellyl butyrate
95	8663304	0.07%	002102-62-7	98	GINGER GRASS 3
96	3048148	0.03%	001123-11-1	64	1,2-Cyclononadiene (CAS)
100	1029253	0.01%	025246-27-9	95	beta.-Selinene
101	385696	0.00%	000489-39-4	90	Aromadendrene
103	4918455	0.04%	071277-06-0	64	TRANS-2-TRIDECENAL $$ E-2-tridecenal
105	447190	0.00%	000515-17-3	95	GAMMA SELINENE
106	16580000	0.14%	006753-98-6	96	.alpha.-Caryophyllene
107	237694	0.00%	017627-44-0	90	CIS-.ALPHA.-BISABOLENE
108	387255	0.00%	000495-61-4	55	beta bisabolene
110	114385	0.00%	000515-17-3	93	gamma selinene
111	101171	0.00%	000515-17-3	93	gamma selinene
112	185128	0.00%	000473-13-2	92	.alpha.-selinene
113	9538223	0.08%	000502-60-3	97	trans-.beta.-Farnesene
117	84966386	0.72%	000106-26-3	98	Z-citral
118	7675732	0.06%	000489-40-7	91	ALPHA GURJUNENE
119	7059389	0.06%	000112-17-4	87	acetate c-10
120	5962129	0.05%	000000-00-0	78	1,8-menthadien-4-ol
122	14635546	0.12%	000080-56-8	93	alpha pinene
123	1.21E+08	1.02%	000098-55-5	91	Alpha Terpineol
125	781009	0.01%	004630-07-3	98	valencene
126	230006	0.00%	025246-27-9	95	Alloaromadendrene
127	334568	0.00%	046030-07-3	96	valencene 1
128	1171397	0.01%	010219-75-7	96	Eremophilene
129	1.81E+08	1.53%	004630-07-3	99	Valencene
130	1.16E+08	0.98%	000112-54-9	99	Aldeyhde C12 Lauric
131	11020229	0.09%	031983-22-9	99	alpha muurolene
132	2169139	0.02%	100762-46-7	98	bicyclogermacrene
133	1339964	0.01%	100762-46-7	96	bicyclogermacrene
134	23931348	0.20%	002244-16-8	98	D-CARVONE
135	20685685	0.17%	000141-12-8	91	Neryl Acetate
136	1.45E+08	1.22%	005392-40-5	96	Citral
142	87954768	0.74%	003856-25-5	89	Alpha Copaene
143	17767665	0.15%	000105-86-2	91	Geranyl Acetate
144	14316398	0.12%	020307-83-9	95	beta.-Sesquiphellandrene
145	362525	0.00%	000495-60-3	70	zingiberene
147	13248773	0.11%	000106-22-9	98	Citronellol
148	25836623	0.22%	002111-75-3	98	perillal
151	2974421	0.03%	002102-62-7	93	GINGER GRASS 2
152	15169871	0.13%	000106-25-2	96	Nerol
153	6796537	0.06%	025152-84-5	91	**TRANS-2-TRANS-4-DECADIENAL**
155	396446	0.00%	000483-77-2	87	1 S-CIS-CALAMENENE
158	15235923	0.13%	001197-07-5	98	TRANS-(+)-CARVEOL
159	630542	0.01%	015816-45-2	58	BENZO(B)THIOPHENE-3-D
160	15464322	0.13%	000106-24-1	95	Geraniol
163	8947175	0.08%	001197-06-4	97	cis-Carveol
166	2676104	0.02%	002102-62-7	96	GINGER GRASS 2
173	6073921	0.05%	023515-88-0	90	alpha.-Amorphene
178	20350053	0.17%	001139-30-6	99	AMBAR CRYSTAL LLUCH
181	15928926	0.13%	029548-13-8	78	p-Mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol

182	1752998	0.01%	000536-59-4	98	Perilla alcohol
185	1499762	0.01%	000093-15-2	97	Methyl Eugenol
196	23000557	0.19%	000639-99-6	91	elemol
201	5127309	0.04%	006750-60-3	97	(-)-Spathulenol
206	3980146	0.03%	000000-00-0	96	(+)-CALARENE OR (+)-.BETA.-GURJUNENE
208	710825	0.01%	000097-53-0	94	Eugenol
210	2143213	0.02%	000000-00-0	94	Eudesma-4(14),11-diene
211	1805610	0.02%	019912-62-0	93	alpha.-Cadinol
212	2919147	0.02%	003856-25-5	94	Alpha Copaene
217	64542160	0.55%	004955-32-2	70	**beta sinensal**
229	16293646	0.14%	000334-48-5	97	CAPRIC ACID
237	12669760	0.11%	017909-77-2	90	**ALPHA SINENSAL**
247	5837437	0.05%	001139-30-6	78	Caryophyllene oxide
251	4329566	0.04%	000000-00-0	56	Caryophyllene oxide
264	8356091	0.07%	000143-07-7	94	LAURIC ACID
270	28994446	0.25%	004674-50-4	99	**nootkatone**
271	1246611	0.01%	051195-74-5	91	Nordextromethorphan
272	364605	0.00%	000000-00-0	86	NORDEXTROMETHORPHAN
302	15368714	0.13%	000544-63-8	96	MYRISTIC ACID
303	1233293	0.01%	000544-63-8	96	MYRISTIC ACID

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emre YILMAZOĞLU

Doğum Tarihi ve Yeri : 21.06.1991-Eminönü/İSTANBUL

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : emre.yilmazoglu@istanbul.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Güngören Osman Ülkümen Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-(Hâlen)	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Yılmazoğlu E., Selçuk Ö. ve Akgün M., (2016). "Süperkritik Etanol ve 2-Propanol Ortamında Pt/Al2O3 Katalizörü Kullanılarak Portakal Kabuğu Yağından p-Simen Üretimi", 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 23-26 Ağustos 2016, İzmir-TÜRKIYE.

Proje

1. "Süperkritik Etanol Ortamında Portakal Kabuğu Esansının Katalitik Deterpenizasyonuyla Katma Değeri Yüksek Bileşiklerin Üretimi", TÜBITAK (Proje no: 215M075), Araştırmacı, Kasım 2015-Ekim 2016.