



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

UÇUCU YAĞ KARIŞIMLARININ FARKLI SOLVENTLERLE
AYRILMASININ İNCELENMESİ

İsmet Erman ÇUTUK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEYGİLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı


İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 18.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Dilek ÖZMEN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 33528 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman yol gösteren, çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEVGİLİ'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini hiçbir zaman esirgememiş babam Recep Orhan ÇUTUK ile annem Gülten ÇUTUK'a, ve değerli kardeşim Ali Evren ÇUTUK'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

İsmet Erman ÇUTUK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. UÇUCU YAĞLAR.....	3
2.1.1. Terpenler	5
2.1.2. Alkoller	6
2.1.3. Ketonlar	6
2.1.4. Esterler	7
2.1.5. Aldehitler	7
2.1.6. Fenoller	7
2.2. UÇUCU YAĞ ÇIKARMA TEKNİKLERİ.....	8
2.2.1. Su Destilasyonu.....	8
2.2.2. Buhar Destilasyonu	9
2.2.3. Soxhlet Ekstraksiyonu	10
2.2.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	10
2.2.5. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon	12
2.3. SIVI – SIVI EKSTRAKSİYONU	13
2.4. SIVI – SIVI DENGELERİ.....	15
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	25
3.1.1. Linalol.....	25
3.1.2. Metil Kavikol	25
3.1.3. Ökalyptol	26
3.1.4. Metil Öjenol	26

3.1.5. Solventler	27
3.2. YÖNTEM.....	27
3.2.1. Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Elde Edilmesi.....	27
3.2.1.1. Bulanma noktası tayini	27
3.2.1.2. Bağlantı Doğrularının Tespiti	28
3.2.1.3. Fazların Gaz Kromatografisinde Analizi.....	28
4. BULGULAR.....	29
4.1. ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİLERİ	29
4.2 BAĞLANTI DOĞRULARI VERİLERİ	46
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	56
KAYNAKLAR.....	57
EKLER.....	61
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: İzopren yapısı.....	4
Şekil 1.2: Monoterpenler.....	5
Şekil 1.3: Farnesen.....	5
Şekil 1.4: Terpinol.....	6
Şekil 1.5: Tujon.....	6
Şekil 1.6: Linalil Asetat.....	7
Şekil 1.7: Öjenol.....	7
Şekil 2.1: Su Destilasyonu Şeması.....	9
Şekil 2.2: Buhar Destilasyonu Şeması.....	9
Şekil 2.3: Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı.....	10
Şekil 2.4: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	11
Şekil 2.5: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon.....	12
Şekil 2.6: Tek Aşamalı S ₁ V ₁ -S ₁ V ₁ Ekstraksiyonu.....	13
Şekil 2.7: 2,6-dimetil piridin ve su sisteminin faz diyagramı.....	15
Şekil 2.8: Su ve metil etil keton karışımı faz diyagramı.....	16
Şekil 2.9: S ₁ V ₁ -S ₁ V ₁ denge hücresi.....	17
Şekil 2.10: Üçgen diyagramda koordinatlar.....	18
Şekil 2.11: Üçlü S ₁ V ₁ -S ₁ V ₁ faz diyagramı.....	18

Şekil 2.12: DEG, Limonen, Linalol üçlü sistemi.....	22
Şekil 2.13: Limonen, Linalol ve Su üçlü sistemi.....	23
Şekil 2.14: Su, 1-propanol, linalol ve su, 1-propanol, geraniol üçlü sistemi.....	24
Şekil 3.1: Linalol.....	25
Şekil 3.2: Metil Kavikol.....	26
Şekil 3.3: Ökalyptol.....	26
Şekil 3.4: Metil Öjenol.....	26
Şekil 3.5: Deney düzeneği.....	28
Şekil 4.1: 25°C’de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	29
Şekil 4.2: 35°C’de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	30
Şekil 4.3: 45°C’de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	30
Şekil 4.4: 25°C’de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	31
Şekil 4.5: 35°C’de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	32
Şekil 4.6: 45°C’de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	32
Şekil 4.7: 25°C’de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	33
Şekil 4.8: 35°C’de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	34
Şekil 4.9: 45°C’de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi.....	34
Şekil 4.10: 25°C’de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	35
Şekil 4.11: 35°C’de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	36
Şekil 4.12: 45°C’de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi.....	36
Şekil 4.13: 25°C’de MeKv Linalol 1.2 propandiol çözünürlük eğrisi.....	37
Şekil 4.14: 35°C’de MeKv Linalol 1.2 propandiol çözünürlük eğrisi.....	38
Şekil 4.15: 45°C’de MeKv Linalol 1.2 propandiol çözünürlük eğrisi.....	38
Şekil 4.16: 25°C’de MeU Linalol 1.2 propandiol çözünürlük eğrisi.....	39
Şekil 4.17: 25°C’de Ökalyptol Linalol 1.2 propandiol çözünürlük eğrisi.....	40

Şekil 4.18: 25°C’de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi.....	41
Şekil 4.19: 35°C’de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi.....	42
Şekil 4.20: 45°C’de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi.....	42
Şekil 4.21: 25°C’de Ökalyptol Linalol EG çözünürlük eğrisi.....	43
Şekil 4.22: 35°C’de Ökalyptol Linalol EG çözünürlük eğrisi.....	44
Şekil 4.23: 25°C’de Limonen Linalol Triasetin çözünürlük eğrisi.....	45
Şekil 4.24: 25°C’de Ökalyptol Linalol %10 SlvK çözünürlük eğrisi.....	46
Şekil 4.25: MeKv Linalol EG üçlü sistemi için bağlantı doğruları.....	47
Şekil 4.26: Ökalyptol-Linalol-DEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	49
Şekil 4.27: Metil Kavikol-Linalol-TEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	50
Şekil 4.28: Metil Kavikol-Linalol-DEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	51
Şekil 4.29: Metil Kavikol-Linalol-1.2 propandiol sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	51
Şekil 4.30: Uçucu yağ komponentleri-Linalol-1,2-propandiol sisteminin 25°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	52
Şekil 4.31: Metil Kavikol-Linalol-EG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	53
Şekil 4.32: Ökalyptol-Linalol-EG sisteminin 25°C ve 35°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması.....	54

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1: Fesleğen bitkisinde bulunan uçucu yağ oranı.....	3
Tablo 1.2: Fesleğen bitkisinde bulunan bazı etkin maddeler.....	4
Tablo 3.1: Solventler.....	27
Tablo 4.1: Ökalyptol, Linalol TEG çözünürlük verileri.....	29
Tablo 4.2: Ökalyptol, Linalol DEG çözünürlük verileri.....	31
Tablo 4.3: Metil Kavikol, Linalol TEG çözünürlük verileri.....	33
Tablo 4.4: Metil Kavikol, Linalol DEG çözünürlük verileri.....	35
Tablo 4.5: Metil Kavikol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri.....	37
Tablo 4.6: Metil Öjenol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri.....	39
Tablo 4.7: Ökalyptol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri.....	40
Tablo 4.8: Metil Kavikol, Linalol ve Etilen Glikol çözünürlük verileri.....	41
Tablo 4.9: Ökalyptol, Linalol ve Etilen Glikol çözünürlük verileri.....	43
Tablo 4.10: Limonen, Linalol ve Triasetin çözünürlük verileri.....	44
Tablo 4.11: Ökalyptol, Linalol ve %10 SlvK çözünürlük verileri.....	45
Tablo 4.12: MeKv Linalol EG sistemi için bağlantı doğruları verileri, D, β ve S değerleri...46	46
Tablo 4.13: Ağırlıkça fraksiyona göre standart sapma değerleri.....	48
Tablo 4.14: Standart sapma değerleri (g/ml) cinsinden.....	48
Tablo 4.15: Bulanma noktası araştırılan ikili sistemler.....	55

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Helmholtz Enerjisi
C	: Komponent Sayısı
D	: Dağılıma Katsayısı
f	: Fugasite
F	: Değişken Sayısı
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
M	: Kütle Fraksiyonu
N	: Mol Fraksiyonu
S	: Seçicilik
S	: Entropi
P	: Faz Sayısı
P	: Basınç
R	: İdeal Gaz Sabiti
T	: Sıcaklık
U	: İç Enerji
w	: Ağırlıkça fraksiyon
α	: Aktivite
β	: Ayırma Faktörü
γ	: Aktivite Katsayısı
μ	: Kimyasal Potansiyel

Kısaltmalar	Açıklama
DEG	: Dietilen Glikol
EG	: Etilen Glikol
MeKv	: Metil Kavikol
PEG	: Polietilen Glikol
SlvK	: Solvent Karışımı
TEG	: Trietilen Glikol

ÖZET

UÇUCU YAĞ KARIŞIMLARININ FARKLI SOLVENTLERLE AYRILMASININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmet Erman ÇUTUK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEVGİLİ

Uçucu yağlar, aromatik bitkilerden elde edilen, terpen ve bunların oksitlenmiş gruplarını içerebilen yapılardır. Uçucu yağ eldesinde uygulanan teknikleri iki gruba ayırabiliriz. Geleneksel yöntemler ve sonradan geliştirilmiş ileri teknolojik yöntemler.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, temel bir ayırma işlemidir. Bu ayırma işleminin esası, maddelerin sıvı fazda gösterdikleri farklı çözünürlüğe, dağılıma dayanmaktadır. Bu noktada, dağılım katsayısı ve seçicilik gibi kavramlar, çözücünün ekstraksiyon performansını tanımlayabilmek için öne çıkmaktadır. Bir sıvı-sıvı ayırma işleminde, proses tasarımı yapabilmek için o karışıma ait denge verilerinin, çözünürlük eğrisinin ve bağlantı doğrularının bulunması gerekir. Deneysel aktivite katsayıları verileri veya uygun modelleme denklemleriyle sıvı fazların bileşimleri hesaplanabilir.

Bu tez çalışmasında, farklı uçucu yağ sınıflarına sahip yağ karışımlarının, farklı fonksiyonel gruplarına sahip solventlerle, ayrılması incelenmiştir. Elde edilen çözünürlük eğrisi verilerinden Ökalyptol-Linalol-Glikol sisteminde, heterojen alan en çok etilen glikolde elde edilmiş, glikoldeki alifatik ve eter grupları arttıkça çözünürlüğün arttığı, dolayısıyla heterojen bölgenin azaldığı gözlenmiştir. Metil Kavikol-Linalol-Glikol sisteminde de benzer sonuç elde edilmiştir. Metil Kavikol-Linalol-Etilen Glikol sistemi için elde edilen bağlantı-doğruları verileri incelendiğinde, ayırma faktörü ve seçicilik değerlerinin 1'den büyük olduğu görülür. Bu da etilen glikolün bu sistem için uygun bir çözücü olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın incelenen sistemler üzerindeki etkisine bakıldığında, sadece Metil Kavikol-Linalol-Trietilen Glikol sisteminde sıcaklığın etki ettiği gözlenmiştir.

Kasım 2019, .62.. sayfa.

Anahtar kelimeler: Sıvı-Sıvı Dengesi, Ekstraksiyon, Linalol, Uçucu Yağlar

SUMMARY

INVESTIGATION of the SEPERATION of ESSENTIAL OIL MIXTURES by DIFFERENT SOLVENTS

M.Sc. THESIS

İsmet Erman ÇUTUK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEVGİLİ

Essential oils are derived from aromatic plants, which may contain terpenes and oxidized groups thereof. The techniques used in obtaining essential oil can be divided into two groups. Conventional methods and advanced technological methods.

Liquid-liquid extraction is a basic separation process. This separation process is based on the different solubility and distribution of the substances in the liquid phase. At this point, concepts such as distribution coefficient and selectivity are important to define the extraction performance of the solvent. In a liquid-liquid separation process, the equilibrium data, solubility curve and tie-lines of that mixture are required to be able to design the process. Combinations of liquid phases can be calculated using experimental activity coefficient data or appropriate modeling equations.

In this thesis, separation of oil mixtures with solvents including different functional groups was investigated. According to the data obtained from the solubility curve of Eucalyptol-Linalool-Glycol systems, ethylene glycol has the largest heterogeneous area. As the aliphatic

and ether groups in the glycol increases, the solubility increases and thus the heterogeneous area decreases. Similar results were also obtained in the Methyl Chavicol-Linalool-Glycol system. When the tie-line data obtained for Methyl Chavicol-Linalool-Ethylene Glycol system are examined, it is seen that the separation factor and selectivity values are greater than 1. This shows that ethylene glycol is a suitable solvent for this system.

The apparent effect of temperature on the studied systems was observed in the Methyl Chavicol-Linalool-Triethylene Glycol system.

November 2019,62. pages.

Keywords: Liquid-Liquid Equilibrium, Extraction, Linalool, Essential oils,

1. GİRİŞ

Günümüzde, güçlü bir ekonomiye sahip olmanın en temel gereksinimi kuşkusuz katma değerli ürünler üretmekten geçer. Gelişmekte olan ülkelere bakıldığında doğal kaynaklar açısından zengin olup, bu kaynakları işleyip katma değere sahip ürünlere dönüştürme potansiyeli bulunmaktadır. Bu kaynaklar yerel halk tarafından çeşitli geleneksel yöntemlerle yiyecek, baharat veya kocakarı ilacı olarak kullanılmaktadır [1]. İlaç etken maddesi ve uçucu yağ gibi aromatik maddeler bakımından zengin olan bitkilerden katma değeri yüksek ilaç, parfümeri ve kozmetik vs. ürünleri üretmek mümkündür.

Uçucu yağlar, aromatik olarak adlandırılan bitkilerden elde edilir. Uçucu yağlar, günümüzde parfümeri ve kozmetik sektörü başta olmak üzere ilaç yapımından, gıda sektörüne kadar birçok farklı alanda katma değer yaratan ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Uçucu yağlar kendine özgü koku, renk ve tada sahiptir. Bitkilerin belirli bölümlerinde taç yaprak, meyve ve kabuklarında bulunur. Temel olarak terpenler ve terpenoidlerden oluşmaktadırlar. Terpenler hidrokarbon yapısındadır. Alkol, keton fenol gibi farklı grupları içerebilirler. Terpenoidler uçucu yağa koku ve tat verir [2].

Uçucu yağların elde edilmesinde destilasyon, ekstraksiyon ve presleme işlemleri yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler daha çok geleneksel yöntemler olarak adlandırılır. Ayrıca, geleneksel yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmış olan ileri teknolojik yöntemler de vardır. Bu noktada, uçucu yağın hangi amaçla kullanılacağı önem kazanmaktadır. Günümüzde yapılan araştırmalar daha az çözücü madde kullanarak, çevre sağlığına olumlu yönde katkı yapmak üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca geleneksel çözücüler yerine yeşil çözücülerin kullanılmasına yönelik çalışmalara olan ilgi hızla artmaktadır.

Bu çalışmada farklı sınıflarda bulunan uçucu yağ karışımlarının, farklı fonksiyonel gruplarına sahip çözücüler ile ayrılması incelenecektir. Böylece, kullanılan çözücünün karışımlardaki hangi madde için seçimli olduğu bulunacaktır. Bu işlemin avantajı, katı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulacak bitki için, o madde bakımından daha seçimli bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiş olacaktır. Böylece hekzan gibi geleneksel çözücülerle elde

edilen üründe ekstraksiyona tabi tutulan bitkideki uçucu yağların hepsi çözücüye geçerken, yapılacak bu çalışmada kullanılacak çözücüler ile ekstraksiyon işlemini doğrudan seçimli hale getirmek amaçlanmıştır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. UÇUCU YAĞLAR

Aromatik bitkilerin çiçek, yaprak, kabuk gibi çeşitli kısımlarından elde edilen; keskin kokuya sahip, uçucu ve yağlı karışımlara uçucu yağ denir. Oda sıcaklığında kolayca buharlaşabilen, kendilerine özgü hoş bir kokuya sahip olan bu sıvı karışımlara güzel kokusu ve aynı zamanda parfüm yapımında kullanılmasından dolayı esans olarak da adlandırılır. Uçucu yağlar adını genellikle elde edildikleri bitkilerden alır.

Günümüzde mevcut bitki türleri içerisinde yalnızca birkaç binde uçucu yağ bulunduğu saptanmıştır. Uçucu yağlar, bitkilerin salgı bezlerinde küçük damlacıklar halinde depolanır. Bu bezlerin çeperlerinden geçerek, bitkinin yüzeyine dağılan damlacıklar güzel bir koku yayar. Bu bitkiler daha çok sıcak iklim şartlarına sahip bölgelerde yetiştirilir. Bitkinin yetiştiği yere bağlı olarak kimyasal muhtevası değişebilir [5]. Tablo 1.1’de Türkiye’nin farklı bölgelerinde yetişen fesleğen bitkisinin (*Ocimum basilicum L.*) içerdiği uçucu yağ oranı verilmiştir.

Tablo 1.1: Fesleğen bitkisinde bulunan uçucu yağ oranı [5]

No	Yetiştirildiği Yer	Uçucu Yağ miktarı (ml/100g)
1	Erzurum	0.8
2	Antalya	1.4
3	Malatya	0.4
4	Sivas	0.8
5	Kırşehir	1.2
6	Zonguldak	1.2
7	Tokat	0.9

Tablo 1.1’de görüldüğü gibi, farklı bölgelerde yetişen fesleğen türlerinin sahip olduğu uçucu yağ oranı bölgesel olarak değiştiği görülüyor. Bu sebepten ötürü uçucu yağın içerdiği etkin maddelerinin oranının da değişmesi mümkündür [5]. Tablo 1.2’de Türkiye’de 5 farklı bölgelerden alınan numunelerin içerdiği bazı etkin maddelerin yüzde oranı verilmiştir.

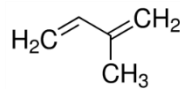
Tablo 1.2: Fesleğen bitkisinde bulunan bazı etkin maddeler [5]

Etkin Madde	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
Linalol	48.3	21.5	23.2	12.3	4.3
Sitral	16.41	-	-	-	61.0
Metil Kavikol	0.6	0.4	-	0.8	-
1,8-Sineol	4.2	0.1	6.1	10.3	0.1
Metil Öjenol	20.87	-	0.3	34.2	2.0

Fesleğende her iki gruptan komponentler bulunmakta olup, metil öjenol ve metil kavikol fenilpropanoidin bir alt kolu olan fenilpropen olup, linalol ve ökaliptol (1,8-sineol) de oksijenlenmiş terpen yani terpenoid sınıfına dahildir [5].

Uçucu yağlar yapısal olarak yüzlerce hatta binlerce farklı maddeden oluşan karmaşık yapılardır. Aynı bitkilerin farklı bölgelerde yetiştirilen türleri dahi tablo 1.2’de gösterildiği gibi farklı maddelere sahip olabilir.

Uçucu yağların bileşimindeki komponentler incelendiğinde kimyasal olarak birbirine benzer yapılardan oluştuğu görülür [4]. Bu maddelerin önemli bir kısmı izopren hidrokarbonunun türevleridir. Şekil 1.1’de izopren molekülünün yapısı gösterilmiştir.



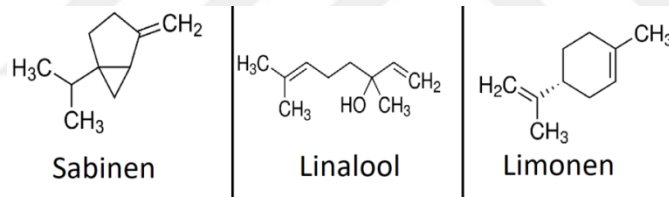
Şekil 1.1: İzopren yapısı

İzopren, terpen yapısında veya oksitlenmiş bir başka yapı halinde uçucu yağın temel yapısını oluşturur. Genel olarak uçucu yağların yapısında terpenler, alkoller, ketonlar, esterler, aldehitler ve fenol grupları bulunur [4].

2.1.1. Terpenler

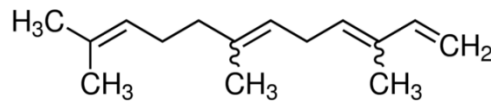
Terpenler, izopren moleküllerinden oluşan hidrokarbon bileşikleridir. Terpenlerin oksitlenmiş hali ise terpenoid olarak adlandırılır. Terpenler moleküllerindeki izopren birimlerinin sayısına göre sınıflandırılabilir. Buna göre monoterpenler iki, seskiterpenler üç, diterpenler dört izopren biriminden oluşur[3].

Monoterpenler, 10 karbon atomlu ve en az 1 çift bağ bulunduran terpen molekülleridir. 2 izopren molekülünden oluşur. Terpen hidrokarbonları kararsız moleküller oldukları için kolayca oksitlenebilir ve monoterpenoid olarak adlandırılan yapıda olabilirler. Antiseptik, anti bakteriyel ve anti viral özelliklere sahiptir. Doğal olarak bitkilerin yapısında özellikle çam ve karabiberde bulunur [4]. Şekil 1.2'de bazı monoterpenler ve monoterpenoidler gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Monoterpenler

Seskiterpenler, 15 karbon atomlu, 3 izopren biriminden oluşur. Şekil 1.3'de farnesen seskiterpeni gösterilmiştir.



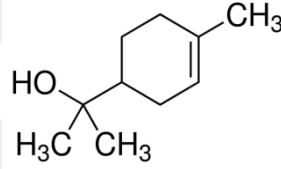
Şekil 1.3: Farnesen

Farnesen papatya ve gül başta olmak üzere birçok uçucu yağda bulunur. Çok önemli antialerjik ve ateş düşürücü özellikleri olmasından dolayı ilaç endüstrisinde sıklıkla kullanılır. Günümüzde çok popüler olan aspirin ve ibuprofen ilaçları piyasada yokken geçmişte, bu ilaçların yerine Farnesen içeren uçucu yağlar kullanılmıştır [4].

Diterpenler, 20 karbon atomlu, 4 izopren biriminden oluşur. Pitan ve pitol maddelerinde olduğu gibi lineer yapıya sahip oldukları gibi; labdan, kasben ve retinol örneklerinde olduğu gibi bir veya birden fazla halkalı yapıda olabilirler. Yapısal olarak büyük moleküllere sahip oldukları için, destilasyonla elde edilen uçucu yağlarda çok az miktarda görülür [3].

2.1.2. Alkoller

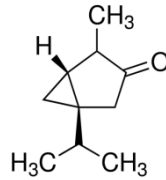
Uçucu yağların bu komponent tipine uygun örnekleri linalol, sitronellol ve terpinoldür. Terpinol yapısı şekil 1.4’de verilmiştir. Hidroksil grubuna sahip bu maddeler lavanta, gül, turnagagası ve ardıç bitkilerinde yoğun olarak görülür. Antiseptik olmasının yanı sıra mantar ve virüs karşıtı özelliklere de sahiptir [3].



Şekil 1.4: Terpinol

2.1.3. Ketonlar

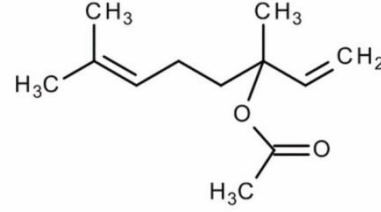
Uçucu yağlarda bulunan ketonlar, oldukça zehirli olabilir. Bazı bitkilerde bulunan tujon maddesi - şekil 1.5’de tujon maddesinin yapısı verilmiştir - örneğinde olduğu gibi; insan sağlığını olumsuz etkileyebilir. Buna rağmen ketonların uygun miktarda bulunması, özellikle solunum yollarıyla ilgili hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli cilt hastalıkları tedavisinde cildin yenilenmesine ve yaraların kapanmasına yardımcı olduğu belirlenmiştir [4].



Şekil 1.5: Tujon

2.1.4. Esterler

Uçucu yağlarda bulunan esterler, yağa meyve kokusunu andıran, kokuyu verir. Bazı ester türlerinin mantar ve mikrop oluşumunu önleyici özellikleri vardır [4]. Linalil asetat birçok yağda bulunan, sık görülen bir maddedir. Şekil 1.6'da linalil asetat yapısı verilmiştir.



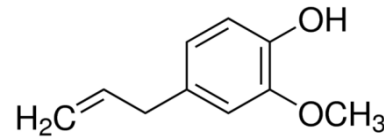
Şekil 1.6: Linalil Asetat

2.1.5. Aldehitler

Melisa, limon otu gibi bitkilerde bulunur, narenciye kokusunu andıran hoş bir koku verir. Yüksek konsantrasyonları cilde zararlıdır. Kararsız yapıda olması ve kolay oksitlenmesi sebebiyle dikkatli saklanması gerekir. Gülde bulunan sitronellal ve limon otunda bulunan sitral en yaygın bulunan örnekleridir.

2.1.6. Fenoller

Uçucu yağlardaki fenoller genellikle, timol, öjenol ve karvakrol da olduğu gibi, alifatik yan zincire sahiptir. Öjenol yapısı şekil 1.7'de verilmiştir. Fenoller antiseptik ve anti bakteriyel özelliklerinden dolayı dezenfektan etkilere sahiptir. Bu yüzden düşük konsantrasyonlarda ve kısa süreli uygulamalarda kullanılır [4].



Şekil 1.7: Öjenol

2.2. UÇUCU YAĞ ÇIKARMA TEKNİKLERİ

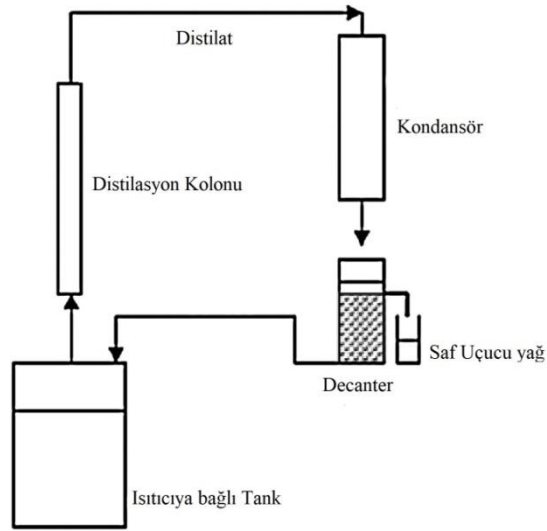
Uçucu yağ çıkarma tekniklerini geleneksel yöntemler ve son yıllarda gelişen ileri teknolojik yöntemler olarak iki sınıf altında toplayabiliriz.

Geleneksel yöntemler destilasyon, ekstraksiyon ve preslemedir. Destilasyon, birçok farklı çeşidi olmasına rağmen temelde uygulanan mantık bütün prosesler için aynıdır. Destilasyon bir karışımdaki bileşenlerin kaynama noktalarının farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemidir. Ekstraksiyon, iki veya daha fazla bileşenli karışımlardan bir maddeyi çözücü (solvent) yardımıyla ayırma işlemidir. Presleme, yüksek nitelikli yağ üretiminde kullanılır, temel olarak yağın basınç etkisi ile çıkarılması işlemidir.

İleri yöntemler, son yıllarda teknolojik gelişmelerle ortaya çıkan, temelinde daha verimli prosesler üretmeye yönelik işlemlerdir. Bu işlemlerde enerjiden ve zamandan kazanmak esas alınmıştır.

2.2.1. Su Destilasyonu

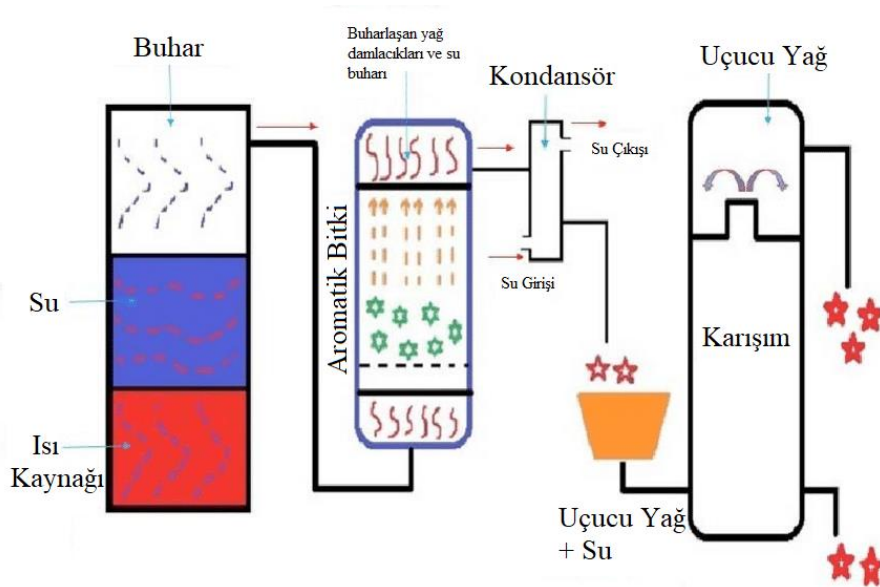
Su destilasyonu uçucu bileşiklerin eldesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde “dekanter” adı verilen cam hazne içerisinde, soğutucu bir sisteme bağlanarak, su ve bitkinin beraber kaynatılarak, su buharı ile yükselen yağ moleküllerinin soğutucuda yoğunlaştırılıp sudan ayrıştırılmasıdır. Kaynama süresi 2 veya 8 saat olarak değişkenlik gösterebilir. Asbahani ve ark. (2015), su destilasyonu şemasını şekil 2.1’deki gibi vermiştir. Su destilasyonunda bitki tamamen suya batırılır ve sıcaklık kaynama noktasına ulaşınca kadar arttırılır. Bu yöntemin avantajı yağ 100°C’nin üzerine çıkamaz ve bu da termal bozulma riskini minimum seviyede tutar. Ayrıca ayrıştırılan su aynı zamanda bir ürün olarak kullanılır, örneğin gül suyu, lavanta suyu gibi [4].



Şekil 2.1: Su Destilasyonu Şeması [7]

2.2.2. Buhar Destilasyonu

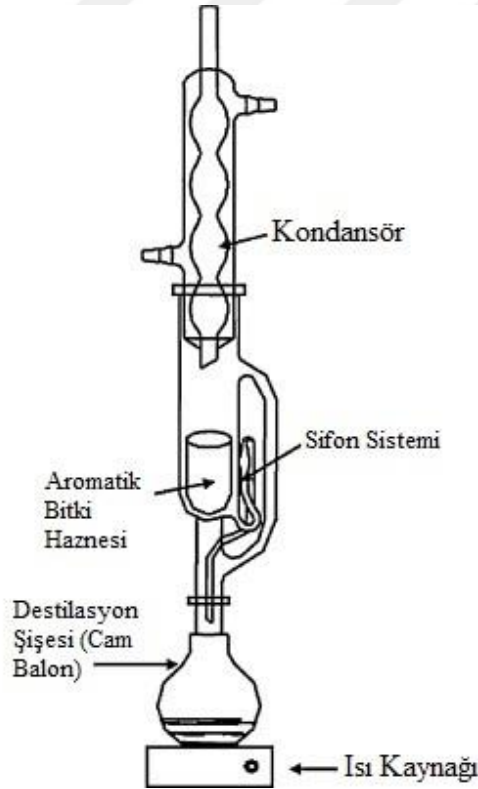
Buhar destilasyonu işleminde cam hazne içerisindeki aromatik bitki, buhara tabi tutulur. Basınçla beraber uygulanan buhar yağ damlacıklarıyla birlikte toplama kabına girer. Burada kondansör yardımıyla yoğunlaştırılarak sudan ayrıştırılır. Aziz ve ark. (2018), çizdiği buhar destilasyon şemasını şekil 2.2’de vermiştir.



Şekil 2.2: Buhar Destilasyonu Şeması [8]

2.2.3. Soxhlet Ekstraksiyonu

Soxhlet Ekstraksiyon yöntemi, bitkilerin esans yağını elde etmek amacıyla kullanılan en temel ve en ekonomik yöntemdir. Bu yöntemde Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı adı verilen aparat kullanılır. Esansı alınacak bitki kurutulur ve küçük parçacıklar halinde ekstraksiyon haznesine konulur. Bu hazne ekstraksiyon kolunun içine yerleştirilir. Çözücü eklendikten sonra ısıtıcı yardımıyla maddenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan madde soğutucu bölmeye ulaşır ve burada yoğunlaşarak tekrar ekstraksiyon koluna gelerek hazne içinde bulunan maddeyi çözer. Bu döngü tekrar ederek devam eder ve sonucunda arzu edilen esans yağları damıtma şişesinde elde edilir [9]. Şekil 2.3’de Castro ve ark. (2009), verdiği temsili soxhlet ekstraksiyon cihazı gösterilmiştir.



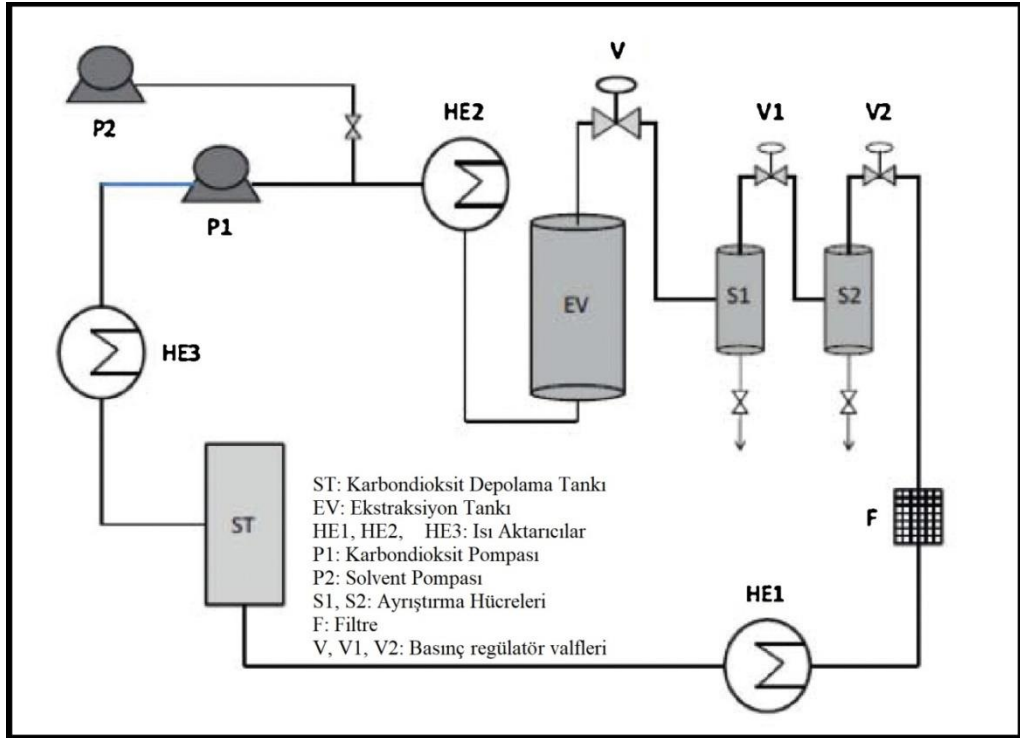
Şekil 2.3: Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı [9]

2.2.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, geleneksel yöntemlere alternatif olarak yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu teknik ekstraksiyonun daha hızlı ve etkili olmasını sağlar. Ayrıca zararlı organik solventlerin kullanımını gerektirmediği için çevreye zarar vermez. Orta düzey sıcaklıklarda kullanılır [6]. Sıvılar belirli bir sıcaklık ve basınçta, kritik noktanın üstüne

çıkıldığında süperkritik bölgeye ulaşılmış olur. Bu bölgede madde gaz ve sıvı arasında süperkritik akışkan denilen bir yapıya sahip olur. Bu yapının yoğunluğu ve difüzyonu hızı, gaz ve sıvı hallerinde sahip olduğu değerlerin arasında bir değerdir. Süperkritik akışkanların yoğunluğu, çok küçük basınç veya sıcaklık değişimiyle muazzam bir şekilde değişebilir. Bu özelliğinden dolayı karışımların ayrılması mümkün olur [7]. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda yaygın olarak karbondioksit çözücü olarak kullanılır. Bunun en temel nedeni karbondioksitin kritik basınç ve sıcaklık değerlerinin kolay yakalanabilmesidir. Ayrıca düşük maliyetle yüksek saflıkta bulunabilmesi de önemli bir avantajdır [7].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun temel prensibi akışkanın devamlı olarak sistemde basıncının artırılarak ve düşürülerek sirküle edilmesidir. Karbondioksit ısıtılarak süperkritik hale geçmesi sağlanır [7]. Asbahani ve ark. (2015) süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış şemasını şekil 2.3'deki gibi vermiştir. Burada da gösterildiği gibi, karbondioksit gazı, yağı alınacak bitkiyi içeren ekstraksiyon tankından geçirilir ve buradaki uçucu maddeleri ve bitki özünü çeker. Bu aşamadan sonra ekstrat bir veya daha fazla ayırıcıya gönderilir. Karbondioksit basınç düşürülerek kademeli olarak çekilir ve uçucu yağ alınır. Çekilen gaz geri dönüşümle sisteme kazandırılır.

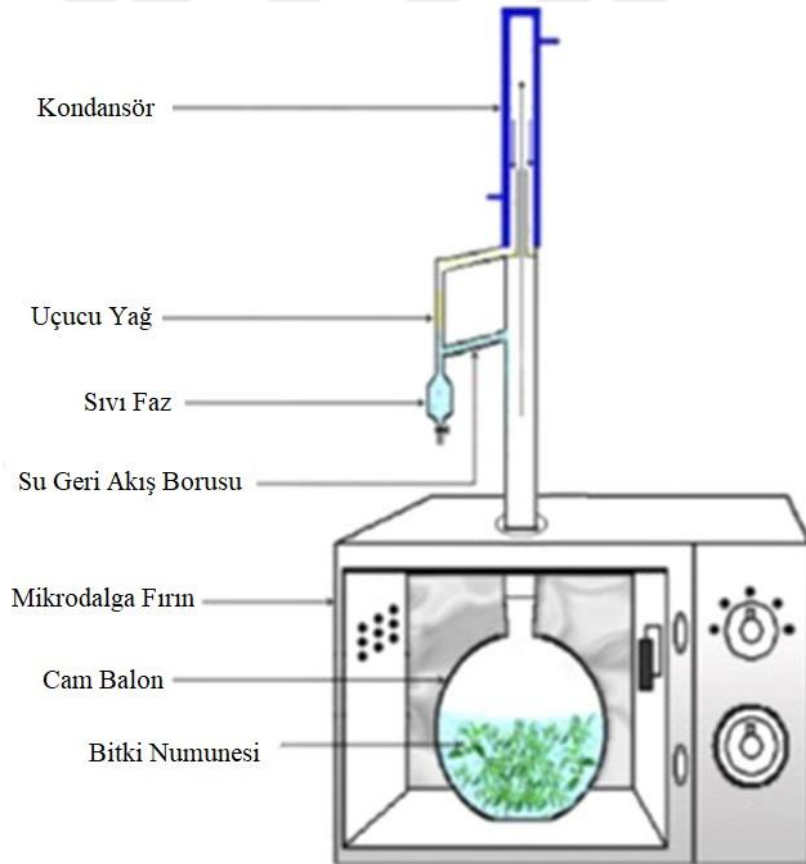


Şekil 2.4: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu [7]

2.2.5. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yeşil, çevre dostu ekstraksiyon ve enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik duyulan ihtiyaçlardan dolayı geliştirilmiş bir prosestir.

Sıkıştırılmış hava mikrodalga destilasyonu ve vakum mikrodalga hidrodestilasyonu gibi modellerin geliştirilmesiyle solventsiz mikrodalga ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Şekil 2.5 de gösterilen bu işlem Manouchehr ve ark. (2018)'de yapılan çalışmasından alınmıştır. Bu işlemde bir nevi gül yağının alınması çalışılmıştır. Bitki (çalışmada gül kullanılmıştır) doğrudan, solvent eklenmeden, mikrodalgada ısıtılır ve bitki dokularındaki yağ damlacıklarının patlamasına neden olur. Uçucu yağ damlacıkları kondansör yardımıyla alınır [7].



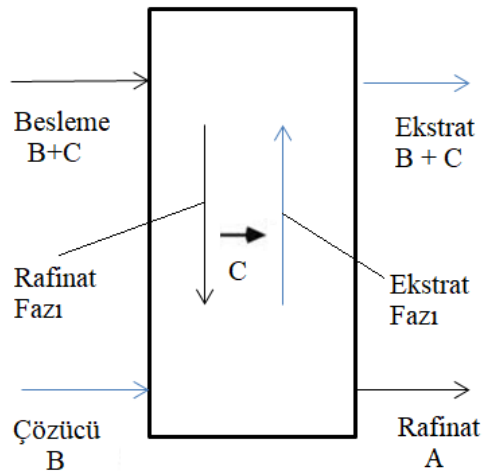
Şekil 2.5: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon [10]

2.3. SIVI – SIVI EKSTRAKSİYONU

Elde edilen uçucu yağlardaki değerli maddelerin uçucu yağ karışımında ayrılması için sıvı – sıvı ekstraksiyonu kullanılan yöntemler arasındadır.

Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu destilasyon ve kristalizasyon gibi direkt ayırma işlemlerinin kullanılmadığı veya yüksek maliyetlere mal olması sebebiyle tercih edilmediği durumlarda kullanılır. Kaynama noktası birbirine çok yakın olan maddelerin oluşturduğu sistemler, örneğin aromatik maddelerin alifatik hidrokarbonlardan ayrılmasında başvurulan bir işlemdir. Kaynama noktası yüksek olan maddelerin, örneğin vitaminler, ayrılması işlemlerinde kullanılır. Ayrıca ısıya duyarlı maddelerin ayrılmasında ve uçucu olmayan maddelerin ayrılmasında da kullanılır [12].

Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu başka bir deyişle solvent ekstraksiyonu temel bir ayırma işlemidir. Bu ayırma işlemi, maddelerin sıvı fazda göstermiş oldukları farklı dağılımdan meydana gelmektedir [12]. Şekil 2.6’ da tek aşamalı sıvı-sıvı ekstraksiyonu gösterilmiştir. Burada bazı terminolojik tabirler kullanılmıştır. Besleme akışı, ayrılacak bileşenleri içerir A ve C gibi, C burada transfer edilecek olan maddedir. Solvent (çözücü) B ile gösterilmiştir. Çözücü fazın çıktığı yer ekstrat (özüt) olarak adlandırılır. Burada çözücü B maddesi ve ekstrakte edilen (özütlenen) C maddesi alınır. Çözücüyle özütlenen besleme akıntısının, çıktığı yere rafinat (arıtık) denir. Burada A maddesi çoğunluktadır. Fakat çok az miktarlarda da olsa B ve C maddelerine de rastlanabilir. [11]



Şekil 2.6: Tek Aşamalı Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi birbiri içinde çözünen ikili karışımı birinde daha iyi çözünen bir çözücü ile alma işlemi olup, çözücü ilavesi ile iki fazın oluşması gerekir. Oluşan iki fazda ekstrakte edilecek madde dağılmıştır. Kullanılan çözücü ikili karışımdaki maddelerin birini en düşük değerini de en yüksek seviyede çözmelidir. Yani, çözücü karışımdaki bir komponent için seçici olmalıdır. Çözücünün ekstraksiyon performansını tanımlayabilmek için bazı parametrelerin hesaplanması gerekir. Bunlar, dağılma katsayısı, ayırma faktörü ve seçiciliktir. Bunlar sırasıyla şöyle tanımlanmıştır;

$$D_i = \frac{w_{i2}}{w_{i1}} \quad (2.1)$$

Burada D_i dağılma katsayısını, w_{11} ve w_{12} de, sırasıyla rafinat faz ve çözücü fazlardaki i komponentinin ağırlıkça fraksiyonudur [13].

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} \quad (2.2)$$

Burada, β ayırma faktörü olup çözücünün ayırma kabiliyetinin bir ölçüsüdür [13].

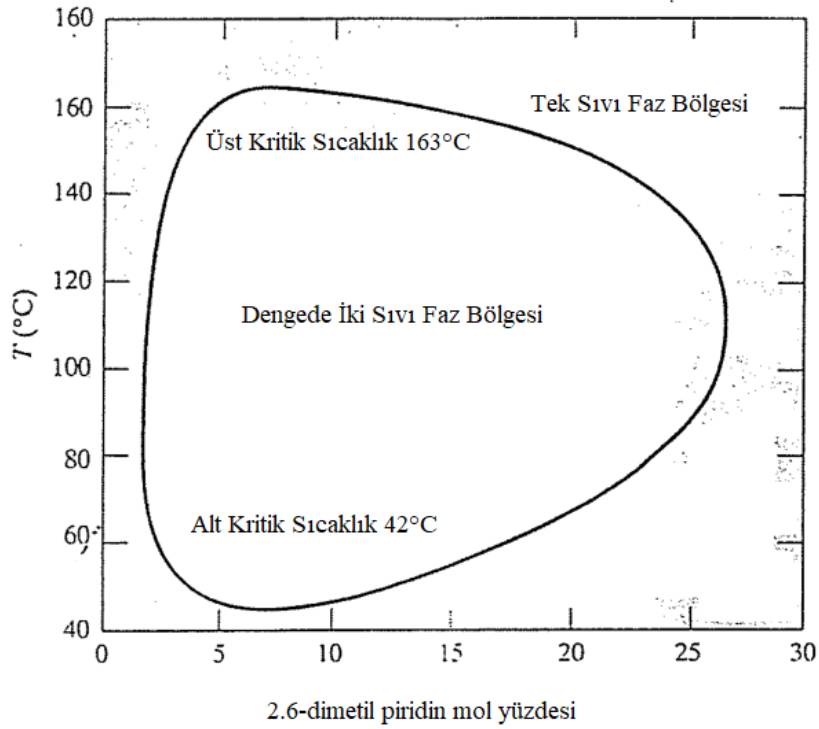
$$S = \frac{w_{22}/(w_{22} + w_{12})}{w_{21}/(w_{21} + w_{11})} \quad (2.3)$$

Burada S , seçicilik olup ekstrakte edilecek maddenin efektif ekstraksiyonu hakkında bilgi verir [13]. Kullanılan solventin ekstraksiyon için uygun olup olmadığı bu parametrelerin 1'den büyük olup olmadığına bakarak anlaşılır.

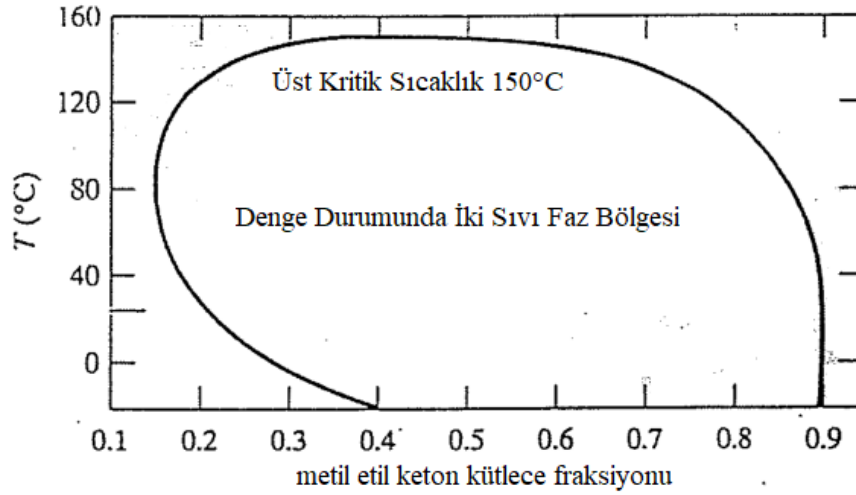
Ekstraksiyon işlemlerinde solvent seçimi çok önemli bir değere sahiptir. Solventin seçiciliğinin yanı sıra ekonomik olması, zehirleyici, aşındırıcı etkilerinin olmaması, çevreye duyarlı olması kimyasal olarak dengeli, stabil olması gerekir [12]. Ayrıca klasik ekstraksiyon işlemlerini genelde destilasyon işlemi takip eder. Çözücüde aranan bir diğer özellik de geri kazanılabilir olmasıdır.

2.4. SIVI – SIVI DENGELERİ

Sıvı-sıvı karışımlarda bazı sıvıların birbiriyle kısmen karışması ve bazılarının da hiç karışmaması, belirli sıcaklık ve bileşimlerde tek bir faz yerine, iki farklı sıvı fazın oluşmasını sağlar. Sandler (2006), Şekil 2.7 ve 2.8'deki sıvı-sıvı faz dengesi durumundaki sistemleri örnek olarak vermiştir [14]. Bu faz diyagramlarında da görülebileceği gibi sıcaklık ve karışımın toplam bileşimi kapalı iki faz bölgesinde kalıyorsa, iki sıvı faz oluşacaktır. Aynı şekilde, sıcaklık, bileşim tek sıvı faz bölgesinde kalıyorsa, bu durumda tek faz oluşacaktır [14]. Bu kapalı bölgeyi sınırlayan eğriye çözünürlük eğrisi de denir.



Şekil 2.7: 2.6-dimetil piridin ve su sisteminin faz diyagramı [14]



Şekil 2.8: Su ve metil etil keton karışımı faz diyagramı [14]

Faz diyagramları okunurken sabit sıcaklıkta yatay bir çizgi çizilir ve eğri sınırıyla birleştiği yerden bileşenler elde edilir. Örneğin, şekil 2.8’de verilen diyagrama göre, 32°C’de kütlece oranı 0.5 olan bir su ve metil etil keton karışımı hazırlanmak istenirse, biri kütlece 0.2’lik, diğeri ise 0.9’luk metil etil keton içeren iki faza sahip bir karışım hazırlanmış olur. Bu gibi durumlarda kısmi mol ve kütle fraksiyonları aşağıdaki denklemlerden bulunabilir.

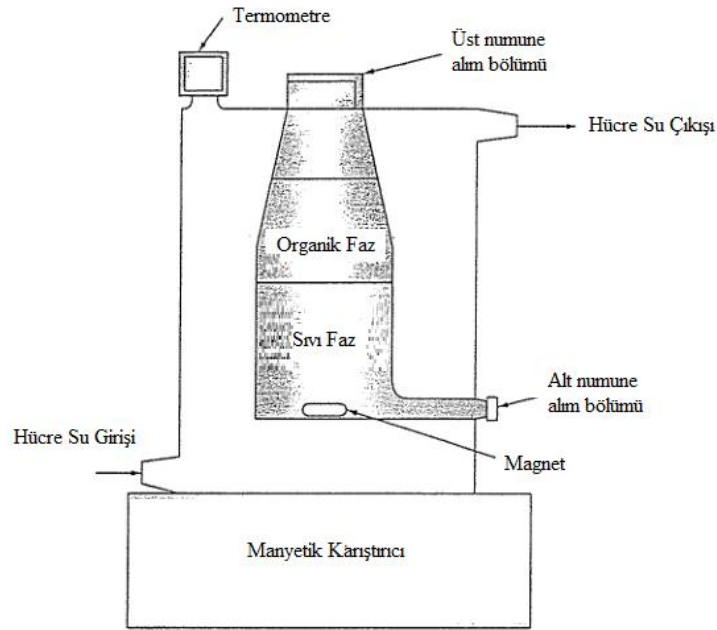
$$N_i = N_i^I + N_i^{II} \quad (2.4)$$

$$M_i = M_i^I + M_i^{II} \quad (2.5)$$

Sıvı-sıvı faz dengesinden sadece belirli sıcaklık değerleri arasında söz edilebilir. Bu sıcaklık değerleri, üst kritik çözelti sıcaklığı ve alt kritik sıcaklığı olarak adlandırılır [14]. Üst kritik ve alt kritik çözelti sıcaklıkları, şekil 2.7 ve 2.8’de olduğu, gibi faz diyagramında belirtilir. Kısmi karışabilen tüm karışımlar, bir yada iki kritik sıcaklığa sahiptir. Ancak alt kritik sıcaklık karışımın donma sıcaklığının altında olduğu hallerde gözükmebilir. Aynı şekilde, üst kritik sıcaklık karışımın kabarcıklanma noktasının üzerinde ise, buharlaşma gerçekleşeceğinden gözlemlenmeyebilir.

Basit ekipmanlarla sıvı-sıvı dengesini ölçmek mümkün olabilir. Sandler (2006), basit bir denge hücresini Şekil 2.9’daki gibi göstermiştir [14]. Cam bir hücreden oluşan bu düzenek, iç bölmesinde küçük, termostatlı bir hazne içerir. Bu haznenin alt ve üst kısımlarında kauçuktan yapılmış giriş, çıkış bölümleri mevcuttur. Bu giriş, çıkış yerlerinden numuneler çekilir. Manyetik karıştırıcı dengeye ulaşmaya kadar kullanılır, daha sonra karıştırıcı kapatılır ve

numuneler alınmadan iki sıvı fazın oluşması beklenir. Bu işlem nispeten ortam basıncına yakın, basınçlarda kullanılabilir. Yüksek basınçlı sistemlerde ise cam yerine metal kap kullanılarak gerçekleştirilebilir [14].



Şekil 2.9: Sıvı-sıvı denge hücresi [14]

Bu noktaya kadar ikili sıvı karışımları incelenmiştir. Şimdi sıvı-sıvı ekstraksiyonunda da olduğu gibi üçlü sistemler ele alınacaktır. Bu noktada faz kuralına başvurularak, faz diyagramının kaç değişkene ihtiyacı olacağı hesaplanacaktır.

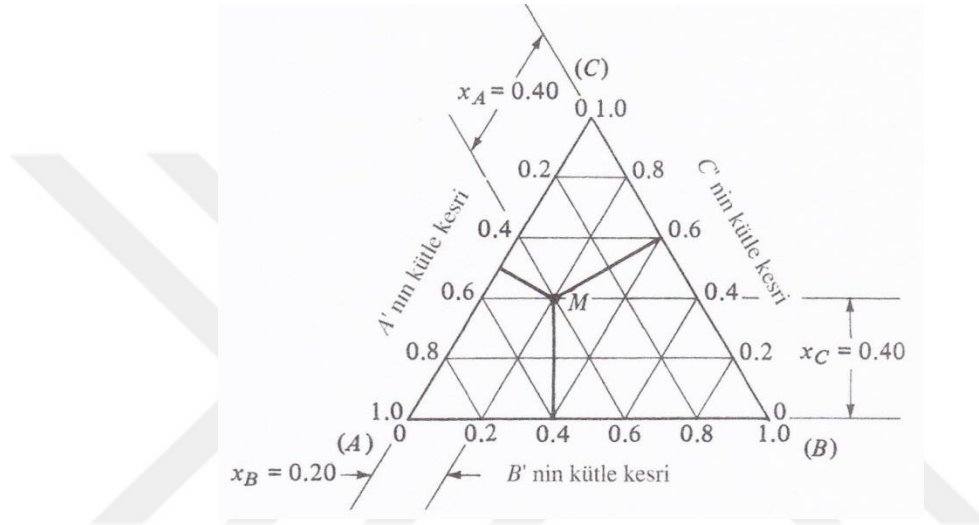
$$F = C - P + 2 \quad (2.6)$$

Burada F değişken sayısını verir. C komponent sayısını ve P ise denge durumundaki fazların sayısını temsil eder. Üçlü bir sıvı-sıvı sisteminde, faz sayısının da 2 olduğu hesaba katılırsa, değişken sayısı F, 3 olarak bulunur. Üçlü bir sistem sabit sıcaklık ve basınç altında:

$$F = 3 - P \quad (2.7)$$

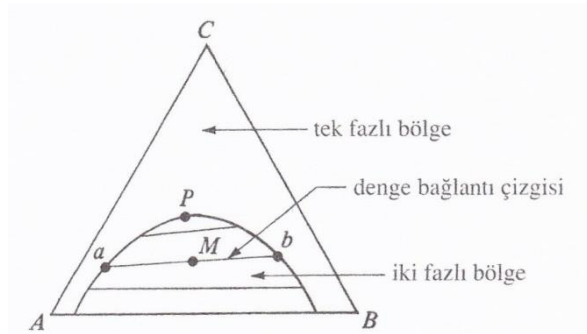
İki fazlı denge durumlarında F değeri buradan 1 çıkar. Bu demektir ki, denge durumunda oluşan her iki fazdan sadece birinde derişim belirlenirse, sistem belirlenmiş olur [15].

Üçlü sistemlerde faz diyagramları üçgen diyagramlarla gösterilir. A, B ve C komponentlerinden oluşan bir sistem için Geankoplis (2009), şekil 2.10'da gösterilen üçgen diyagramı vermiştir. Burada örnek olarak A, B ve C komponentlerinden bir karışım hazırlanmıştır ve M noktası verilmiştir. Burada M noktası incelendiğinde A komponentinden 0.4, B komponentinden 0.2 ve C komponentinden 0.4 kütle fraksiyonu (kesri) alınmıştır.



Şekil 2.10: Üçgen diyagramda koordinatlar [15]

Şekil 2.11'de ise Geankoplis (2009)'un verdiği, üçlü A, B ve C bileşenlerinden oluşan bir sisteme ait faz diyagram gösterilmiştir. Tek fazlı bölge ve iki fazlı bölge belirtilmiştir. İki fazlı bölgede herhangi bir sistem için, şekil 2.11'de M noktası örnek olarak gösterilmiştir, M noktası eğri üzerinde ifade edilen iki noktaya ayrılır. Bu noktalar daha öncede ikili sistemlerde belirtildiği gibi iki farklı faza aittir. Bu iki nokta birleştirilerek bağlantı doğrusu elde edilir.



Şekil 2.11: Üçlü sıvı-sıvı faz diyagramı [15]

Bir sistemin dengede olup olmadığını açıklayan termodinamik değerler vardır. Bunlardan biri entropidir. Entropi (S), bir sistemin dengede veya kendi içerisinde dönüşümde olup olmadığını gösteren bir termodinamik denge şartıdır. Tersinir işlemlerde, entropi değişimi (ΔS) sıfırdır. Tersinir olmayan işlemlerde ise ΔS sıfırdan büyüktür. Bu ifadeler bir işlemin tersinir olup olmadığını anlamamıza yardımcı olsa da, uygulamaları her zaman elverişli değildir. Bu aşamada pratik uygunluk açısından iki termodinamik fonksiyondan daha söz edilebilir. Serbest enerji denilen bu fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$A = U - TS \quad (2.8)$$

$$G = H - TS \quad (2.9)$$

$$G = A + PV \quad (2.10)$$

$$G = U - TS + PV \quad (2.11)$$

Burada A Helmholtz enerjisi olarak tanımlanır. G, Gibbs serbest enerjisidir. U, iç enerji, T sıcaklık, H, entalpi, S ise entropi değeridir.

Bir sistemin entropi ve serbest enerji değerlerinden sistemin denge şartları tespit edilebilir. Spontane, kendiliğinden gerçekleşen dönüşümlerde sistemin entropisi artar. Bu durumda $\Delta S > 0$ olduğu hallerde sistemde dönüşüm kendi kendine yapılmış olur. Tersine durumlarda yani, $\Delta S < 0$, olduğunda ise sistem dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyar. $\Delta S = 0$ olduğunda ise ilk ve son hallerin dengede olduğu görülür. Spontane bir dönüşüm işleminde sistemin serbest enerjileri azalır. Sabit sıcaklık ve basınçta $\Delta G = 0$ durumu olduğunda bir denge hali söz konusudur [16].

Kısmi molar serbest entalpiye kimyasal potansiyel denir.

$$\bar{G} = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{(T,P,n_1,\dots)} \quad (2.12)$$

Burada μ_i i komponentinin sistemdeki kimyasal potansiyelidir. T sıcaklık, P basınçtır. Sabit sıcaklık ve basınçta bir karışımda çözülmüş her bir komponentin kimyasal potansiyeli, molaritesinin ideal gazlar sabiti ve sıcaklık değerinin çarpımına eşittir. O halde molarite m_i cinsinden aşağıdaki 2.13 denkleminde ulaşılabilir.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln m_i \quad (2.13)$$

Burada, (2.13)'de μ° sıcaklık ve basınçla değişebilen bir değerdir, standart kimyasal potansiyeli olarak adlandırılır. (2.13)'de verilen denklem ideal çözeltiler için geçerlidir. İdeal olmayan çözeltilerde ise bu bağlantıda konsantrasyon yerine aktivite alınır. Yani aktivite ideal gazlar kanununun işleyebilmesi için konsantrasyon yerine alınması gereken değerdir. İdeal olmayan hallerde, kısmi basınç yerine alınması gereken değere de fugasite denir [16]. Bu durumda 2.13'deki denklem 2.14'deki hali alır.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \alpha_i \quad (2.14)$$

Burada α_i i komponentinin aktivitesidir.

İdeal bir çözeltide aktivite, belirli standart kimyasal potansiyele göre, molar konsantrasyona eşit olur. Fakat ideal olmayan durumlarda bu geçerli değildir ve aktivitenin konsantrasyona olan oranı birden farklıdır ve bu değer de aktivite katsayısını (γ) verir [16].

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{m_i} \quad (2.15)$$

Bu aşamada, yeniden Gibbs serbest enerjisine dönecek olursak;

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (2.16)$$

İdeal durumda n mol için, 2.16 denklemini 2.17 gibi yazabiliriz.

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.17)$$

İdeal olmayan durumlarda ise kısmi basınç yerine, yukarıda da belirtildiği gibi fūgasite alınır.

$$\Delta G = nRT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2.18)$$

Denge durumunda $\Delta G = 0$ olduğu için; 2.18 ifadesini denge durumu için $f_1 = f_2$ olarak yazabiliriz. Faz dengesinin oluşabilmesi için faz içerisindeki bütün komponentlerin denge kriterini sağlaması gerekir. Bütün denge problemlerinin başlangıç noktası aşağıda verilmiştir.

$$\bar{f}_i^I(T, P, \underline{x}^I) = \bar{f}_i^{II}(T, P, \underline{x}^{II}) \quad (2.19)$$

Burada, i adet komponente sahip bir karışımda (i herhangi bir sayı olabilir) I ve II, oluşan iki farklı fazı temsil etmektedir. Denge kriterine göre iki faz içindeki her bir komponentin fugasiteleri birbirine eşit olmalıdır.

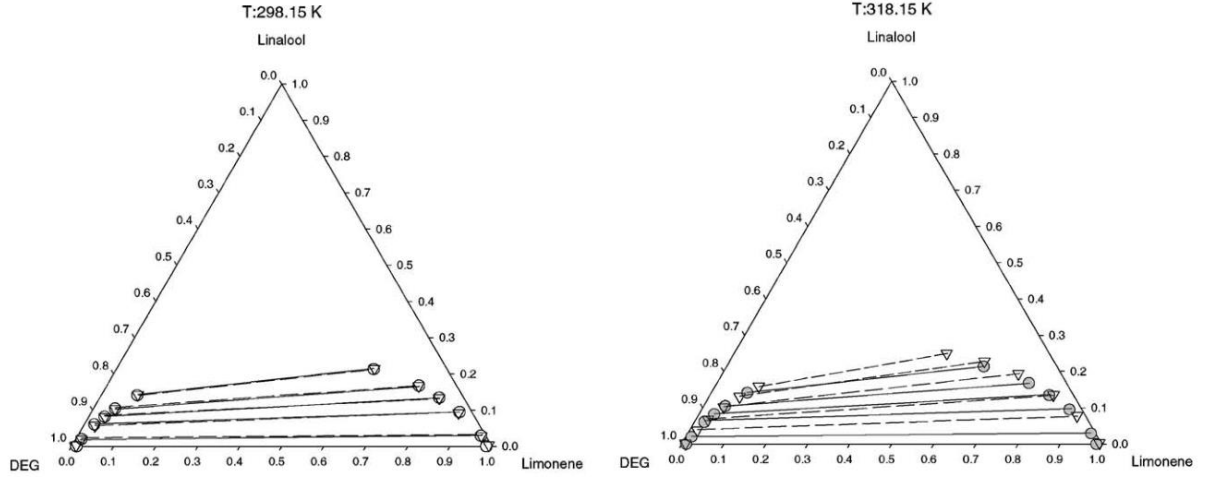
2.19'da verilen denklemi aktivite katsayıları cinsinden yazarsak:

$$x_i^I \gamma_i(T, P, \underline{x}^I) = x_i^{II} \gamma_i(T, P, \underline{x}^{II}) \quad (2.20)$$

$$\sum_{i=1}^c x_i^I = 1 \text{ ve } \sum_{i=1}^c x_i^{II} = 1 \quad (2.21)$$

2.20 denklemi bir fazdaki bir bileşenin aktivite katsayısını, ikinci fazdaki bilinen değerinden hesaplamak için deneysel faz denge verileriyle birlikte kullanılabilir. 2.21 denklemleri ve deneysel aktivite katsayıları verileri veya uygun modelleme denklemleriyle sıvı fazların bileşimleri hesaplanabilir. Aktivite katsayı modelleme denklemleri: NRTL, UNIFAC, UNIQUAC ve the Van Laar methodları kullanılarak bileşimler bulunur.

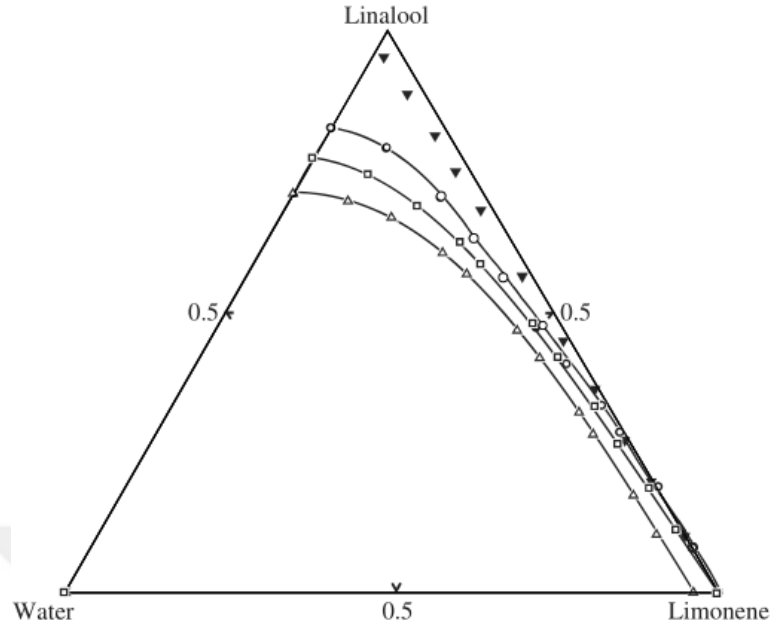
Sıvı-sıvı sistemlerine ait modelleme denklemleriyle ilgili literatürde çok fazla yayın yapıldığı görülmüştür. A. Arce ve ark. [17] limonene, linalol ve dietilen glikol üçlü sistemi için 298.15, 308.15 ve 318.15K sıcaklıklarındaki denge verileri hesaplanmıştır. Deneysel veriler UNIQUAC ve NRTL modelleme denklemleriyle bağlantı kurularak ikili etkileşim parametreleri bulunmuştur. Elde edilen veriler tahmin edilen UNIFAC modeliyle karşılaştırılmıştır ve UNIQUAC modeli bu sistem için en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Ayrıca şekil 2.13'de bu üçlü sisteme ait iki farklı sıcaklıkta buldukları bağlantı doğruları verilmiştir.



Şekil 2.12: DEG, Limonen, Linalol üçlü sistemi [17]

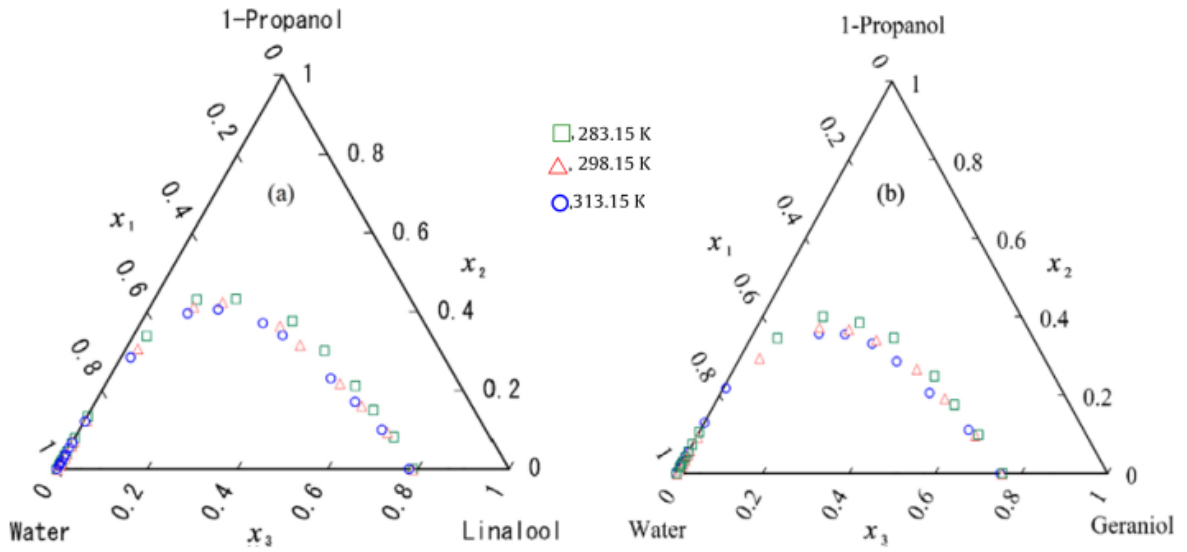
Bir başka çalışmada, limonen, linalol ve 1,3-butanediol üçlü sıvı-sıvı denge sistemi iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır [18]. Karışımın etkileşim parametrelerini elde etmek için NRTL aktivite katsayı modeli kullanılmıştır. Daha sonra ASPEN PLUS programıyla bir ekstraksiyon kolonu dizayn edilmiştir. Kolonun çözücü/besleyici oranı, saflığı, teorik kademe sayısı ve limonene, linalol geri kazanım dereceleri hesaplanmıştır. 1-3 butanediol çözücüsünün linalol, limonene ayırıştırmasındaki etkisi araştırılmıştır. 10 teorik kademe sayısına sahip ekstraksiyon kolonu için çözücü/besleyici oranı 1, limonene ve linalol geri kazanım dereceleri sırasıyla %95 ve %87 olarak bulunmuştur.

M. B. Gramajo ve ark. ise limonen, linalol ve su üçlü sistemini incelemiştir [19]. Bu çalışmanın sonucunda buldukları çözünürlük eğrileri, Şekil 2.14'de 3 farklı sıcaklık için gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu üçlü sistemde, her üç sıcaklık için de düşük miktarda limonen-su ve linalol-su çözünürlüğü olduğu sonucu çıkar. Bu sistemde, su-linalol çözünürlüğü en yüksektir ve sıcaklık arttıkça artar. Su-limonen çözünürlüğü her zaman küçük bir değere sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.13: Limonen, Linalol ve Su üçlü sistemi [19]

Li Wan ve ark. su, 1-propanol, linalol ve su, 1-propanol, geraniol den oluşan üçlü sistemlerin sıvı sıvı denge sistemlerini bağlantı doğruları methoduyla analiz etmiştir [20]. Sıvı-sıvı sistemlerinde karışmayan bölgenin sıcaklık arttıkça, azaldığı ve 1-propanol konsantrasyonu arttıkça, önce arttığı daha sonra azalmaya başladığı ve bir tepe noktası oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca NRTL ve UNIQUAC modelleriyle yapılan karşılaştırmalarda karekök ortalama sapma değerleri sırasıyla %0.97 ve %1.07 olarak bulunmuştur. Ayrıca şekil 2.15’de su, 1-propanol, linalol ve su, 1-propanol, geraniol sistemleri için çözünürlük eğrileri, üç farklı sıcaklık değeri için verilmiştir .



Şekil 2.14: Su, 1-propanol, linalol ve su, 1-propanol, geraniol üçlü sistemi [20]

H. Li ve ark. çevre dostu ve iyi bir çözücü olarak bilinen 1,8-cineole (okaliptol) analiz edilmiştir [21]. Su, fenol, cineole ve su, p-cresol, cineole üçlü sıvı sıvı sistemleri bağlantı eğrilerinin bulunması yöntemiyle incelenmiştir. Deneysel sonuçlar cineole'un ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığında fenollerin sulu çözeltileri için yüksek ekstraksiyon kabiliyeti gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca sıcaklık azaldıkça fenollerin ekstraksiyon oranının arttığı bulunmuştur.

Bu çalışmalara ilave olarak literatürde benzer başka çalışmalara rastlamak mümkündür [22 - 37].

3. MALZEME VE YÖNTEM

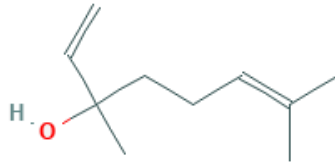
Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlarla ilgili bilgi verilmiştir. Ayrıca deneylerin yapımı ve verilerin eldesi hakkında detaylı bilgilere yer verilmektedir.

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tezin bu kısmında deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özelliklerine yer verilmiştir.

3.1.1. Linalol

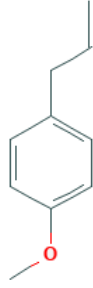
Linalol cas numarası [78-70-6], 1,6-oktadien olarak da bilinir. Birçok meyvede, çiçek ve baharatlarda yaygın olarak bulunur. Hoş bir kokuya sahip olduğundan birçok ticari uygulamada kullanılır. Linalol doğal olarak oluşan bir terpen alkoldür. Kapalı formülü $C_{10}H_{18}O$ 'dur. Molekül ağırlığı 154.25 g/mol'dür. 25°C'deki yoğunluğu ise 0.87 g/ml'dir. Bu çalışmada Sigma Aldrich'in SAFC markalı %97 saflıktaki ürünü kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Linalol

3.1.2. Metil Kavikol

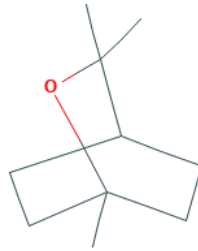
Metil Kavikol cas numarası [140-67-0], 4-Allilansiol ve Estragol olarak da bilinir. Bu çalışmada Sigma Aldrich'in SAFC markalı %98 saflıktaki ürünü kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 148.20 g/mol'dür. Kapalı formülü $C_{10}H_{12}O$ 'dur. 25°C'deki yoğunluğu ise 0.965 g/ml'dir. Metil Kavikol renksiz, sıvı halde bulunur ve anason kokusuna yakın bir kokuya sahiptir. Anason, rezene, fesleğen ve tarhun otunda bulunur.



Şekil 3.2: Metil Kavikol

3.1.3. Ökalyptol

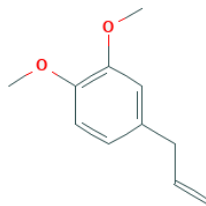
Ökalyptol cas numarası [470-82-6], 1,8-Sineol olarak da bilinir. Renksiz, sıvı halde bulunan bir maddedir. Tadı ve kokusu kâfur ağacını andırır. Kapalı formülü $C_{10}H_{18}O$ 'dur. Okalyptüs yağından elde edilir. Sahip olduğu güzel kokudan dolayı parfüm yapımında kullanılır [3]. Bu çalışmada kullanılan Sigma Aldrich'in SAFC markalı ökalyptolün $25^{\circ}C$ 'deki yoğunluğu 0.9210 g/ml. Molekül ağırlığı ise 154.25 g/mol'dür.



Şekil 3.3: Ökalyptol

3.1.4. Metil Öjenol

Metil Öjenol cas numarası [93-15-2], kapalı formülü $C_{11}H_{14}O_2$ şeklindedir. Molekül ağırlığı 178.23 g/mol'dür. $25^{\circ}C$ 'deki yoğunluğu 1.036 g/ml'dir. Bu çalışmada Sigma Aldrich'in SAFC markalı %97 saflıktaki ürünü kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Metil Öjenol

3.1.5. Solventler

Bu çalışmada kullanılan solventlerle ilgili bilgiler tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Solventler

Solvent Adı	CAS numarası	Marka	Saflik (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)
Etilen Glikol	107-21-1	Merck	99.50	62.07	1.100 - 1.120
Dietilen Glikol	111-46-6	Merck	99.00	106.12	1.115 - 1.117
Trietilen Glikol	112-27-6	Merck	99.00	150.17	1.123 - 1.124
1,2 propandiol	57-55-6	Merck	99.00	76.09	1.036 - 1.037
Triasetin	102-76-1	Merck	99.00	218.20	1.160

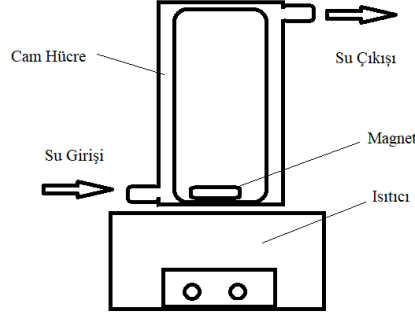
3.2. YÖNTEM

Seçimli uçucu yağ eldesi için öncelikle farklı fonksiyonel gruplarına sahip çözücüler ile uçucu yağ karışımlarının sıvı - sıvı denge verilerinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, metil öjenol - linalol, metil kavikol - linalol ve 1,8-sineol-linalol ikili karışımları çözücü ile ekstraksiyona tabi tutulup her bir sistem için sıvı-sıvı denge verileri elde edilecektir.

3.2.1. Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Elde Edilmesi

3.2.1.1. Bulanma noktası tayini

Üçlü sisteme ait çözünürlük eğrisi bulanma noktası tayini ile bulunur. Bunun için su banyosuna bağlanmış bir cam hücre içine yerleştirilen ikili karışıma bir diğer üçüncü karışım damla damla damlatılır. Şekil 3.5’de bu düzenek verilmiştir. Bu arada karışım karıştırılır. Her damlada bulanma olup olmadığı gözlemlenir. Bulanma olduğu zaman 5 dakika boyunca bulanma kaybolmuyorsa, o nokta o kompozisyon için homojen bölgeden heterojen bölgeye geçiş noktası olarak alınır. Her bir komponentin ağırlıklarından, ağırlıkça fraksiyonlar hesaplanır.



Şekil 3.5: Deney düzeneği

3.2.1.2. Bağlantı Doğrularının Tespiti

Farklı kompozisyonlarda üçlü karışım heterojen bölge içerisinde olacak şekilde hazırlanmıştır. SPX 100 S model inkübatörde, sabit sıcaklıkta, 190 rpm'de, 6 saat boyunca karıştırılmış ve karıştırma sonunda alınan örnekler fazlarına ayrılmış ve Nüve NF 200 model santrifüjde 5000 rpm'de 30 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Ayrılan her bir faz gaz kromatografi cihazında analiz edilerek karışım içindeki her bir komponentin ağırlıkça fraksiyonları tespit edildi. Heterojen bölgeden alınan bu sistemin kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerinde noktalarla ifade edilen iki faza ayrılır. Bu iki noktayı birleştiren doğruya bağlantı doğrusu denir.

3.2.1.3. Fazların Gaz Kromatografisinde Analizi

Fazlarına ayrılan karışımlar Clarus 500 model gaz kromatografisinde aşağıda belirtilen şartlarda analiz edilmiştir; %5 Methylpolysiloxane içeren $30 \text{ m} \times 320 \text{ } \mu\text{m} \times 1 \text{ } \mu\text{m}$ boyutlarında Valco Bond VB-5 model kapiler kolon kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı $220 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ta, FID sıcaklığı ise $240 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ta sabit tutulmuştur. Fırın şartları ise şöyledir; $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ta başlayıp 1 dk tutulur. Sonra $15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla sıcaklık $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'a kadar çıkarılır. Sıcaklık $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ta 1 dk tutulur. Split oranı 75:1 seçilmiştir. Helyum akış hızı 1 ml/dk, H_2 ve kuru hava akış hızları ise, sırasıyla, 45 ml/dk ve 450 ml/dk'dır. Analiz edilecek örneklerden 1 ml alınıp, üzerine 0.2 ml internal standart olarak seçilen etanol ilave edilmiş, ve örnek analize hazır hale getirilmiştir.

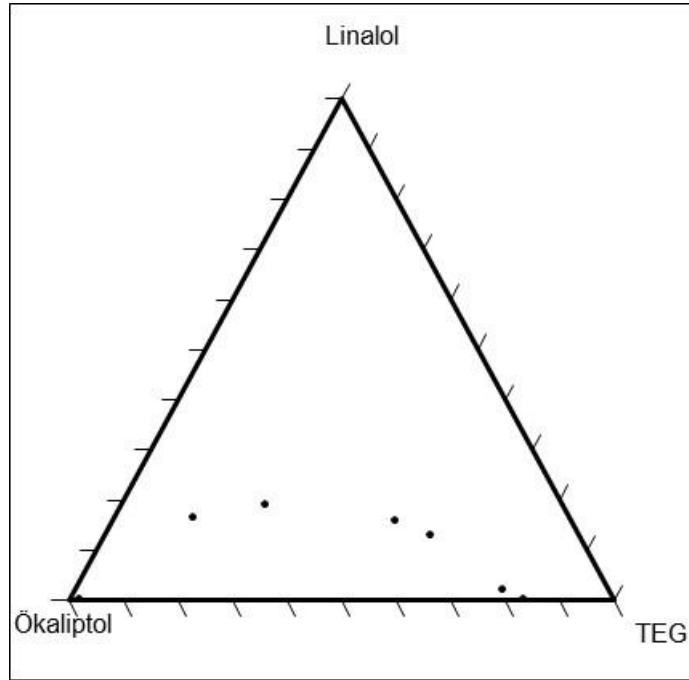
4. BULGULAR

4.1. ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİLERİ

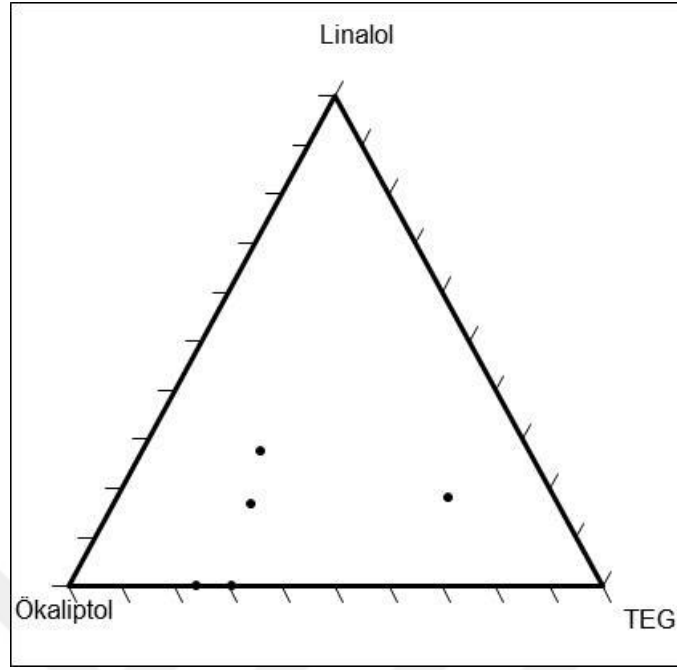
Ökalyptol, Linalol ve Trietilen Glikol (TEG) üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.1'de ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.1, 4.2, 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Ökalyptol, Linalol TEG çözünürlük verileri

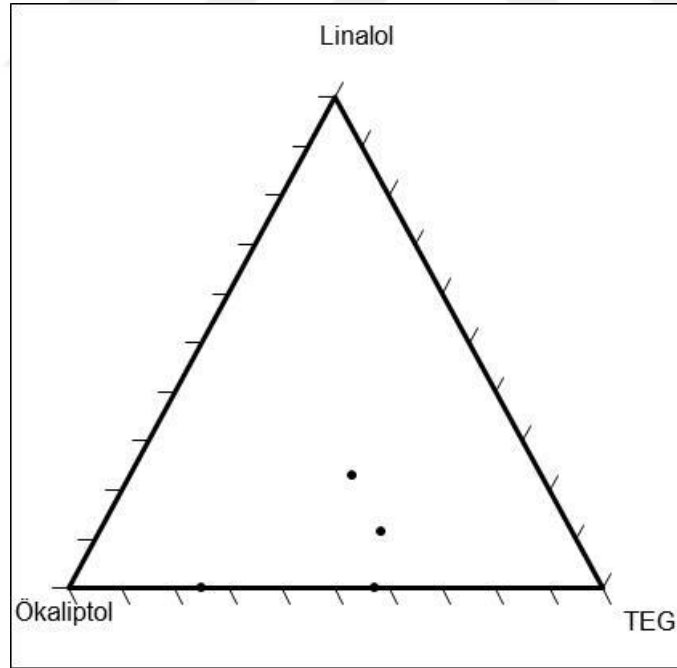
25°C			35°C			45°C		
Ökalyptol	Linalol	TEG	Ökalyptol	Linalol	TEG	Ökalyptol	Linalol	TEG
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.1652	0.0000	0.8348	0.7594	0.0000	0.2406	0.4265	0.0000	0.5735
0.9796	0.0000	0.0204	0.6937	0.0000	0.3063	0.7511	0.0000	0.2489
0.1938	0.0203	0.7859	0.5727	0.1670	0.2604	0.3575	0.1154	0.5271
0.3208	0.1582	0.5210	0.5019	0.2764	0.2217	0.3515	0.2313	0.4173
0.5427	0.1890	0.2683	0.1972	0.1802	0.6226			
0.6878	0.1624	0.1499						
0.2718	0.1293	0.5989						



Şekil 4.1: 25°C'de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi



Şekil 4.2: 35°C'de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi

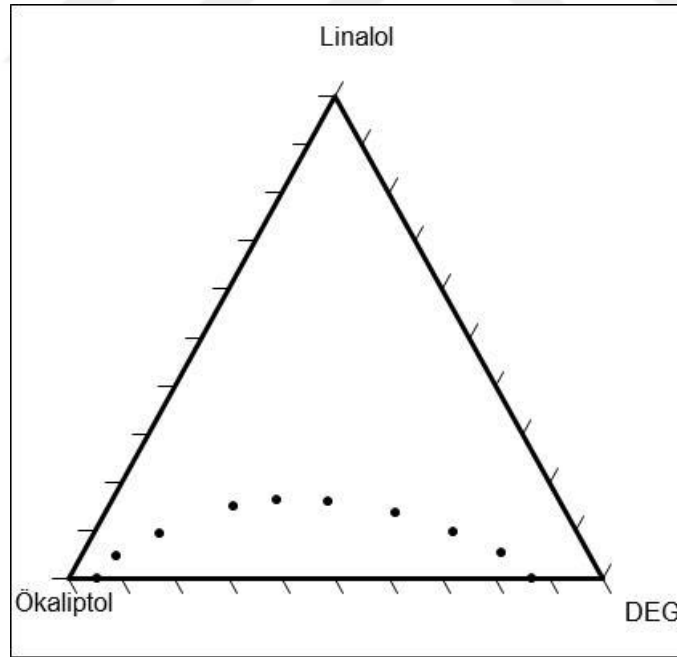


Şekil 4.3: 45°C'de Ökalyptol Linalol TEG çözünürlük eğrisi

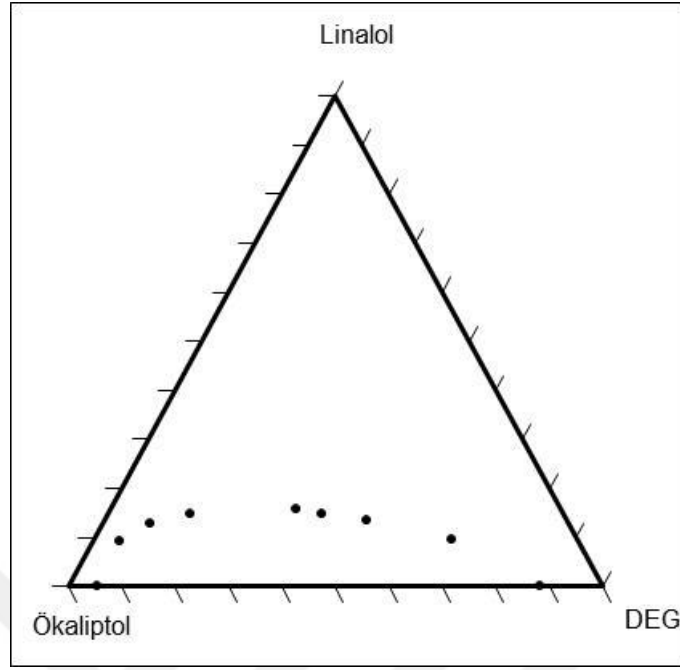
Ökalyptol, Linalol ve Dietilen Glikol (DEG) üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.2'de ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.2: Ökalyptol, Linalol DEG çözünürlük verileri

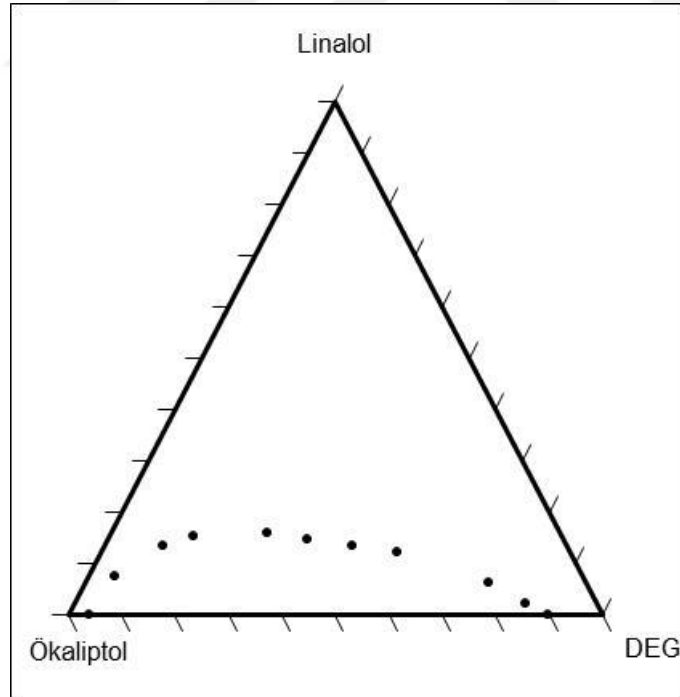
25°C			35°C			45°C		
Ökalyptol	Linalol	DEG	Ökalyptol	Linalol	DEG	Ökalyptol	Linalol	DEG
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.1317	0.0000	0.8683	0.1185	0.0000	0.8815	0.1024	0.0000	0.8976
0.9456	0.0000	0.0544	0.9452	0.0000	0.0548	0.9587	0.0000	0.0413
0.1621	0.0527	0.7852	0.6973	0.1485	0.1542	0.8736	0.0738	0.0526
0.2312	0.0959	0.6729	0.5449	0.1777	0.2774	0.7548	0.1345	0.1107
0.3203	0.1353	0.5443	0.4513	0.1482	0.4005	0.6886	0.1529	0.1586
0.4343	0.1591	0.4066	0.3753	0.1337	0.4911	0.5472	0.1602	0.2927
0.6168	0.1490	0.2342	0.2334	0.0955	0.6711	0.4001	0.1335	0.4664
0.7808	0.0939	0.1253	0.8567	0.0933	0.0500	0.3242	0.1223	0.5535
0.8846	0.0480	0.0674	0.7816	0.1271	0.0913	0.4771	0.1476	0.3754
0.5267	0.1624	0.3109				0.1337	0.0217	0.8446
						0.1800	0.0635	0.7564



Şekil 4.4: 25°C'de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi



Şekil 4.5: 35°C'de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi

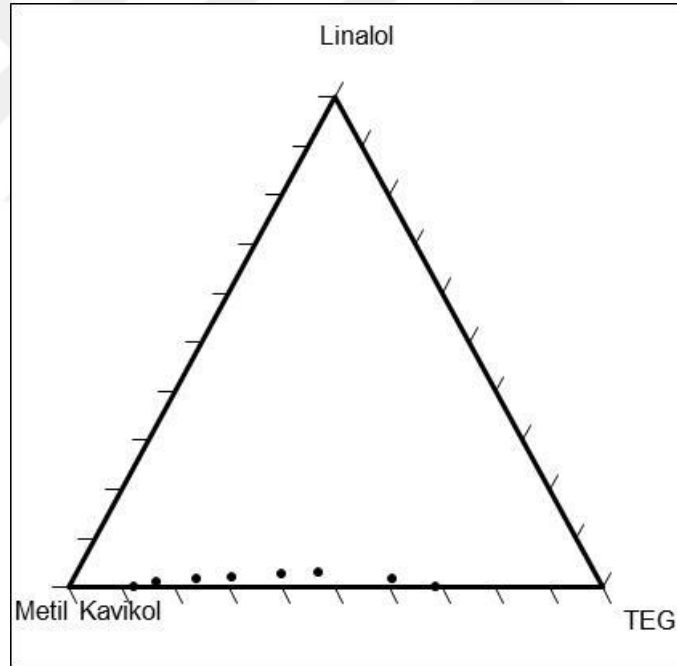


Şekil 4.6: 45°C'de Ökalyptol Linalol DEG çözünürlük eğrisi

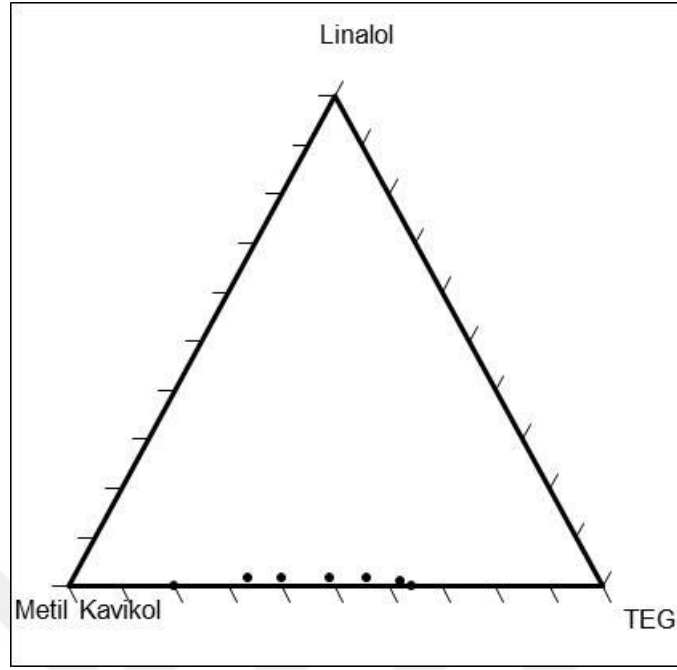
Metil Kavikol (MeKv), Linalol ve Trietilen Glikol (TEG) üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.3'de ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.3: Metil Kavikol, Linalol TEG çözünürlük verileri

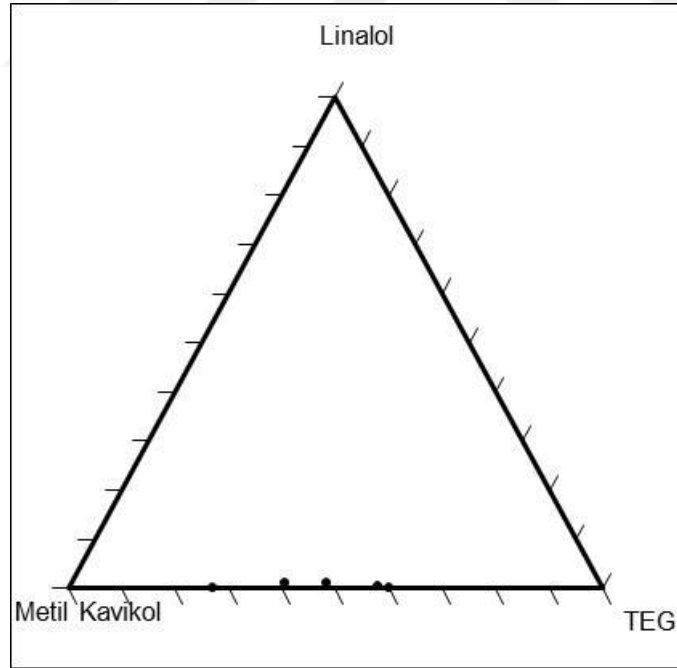
25°C			35°C			45°C		
MeKv	Linalol	TEG	MeKv	Linalol	TEG	MeKv	Linalol	TEG
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.5875	0.0260	0.3865	0.3560	0.0000	0.6440	0.3983	0.0000	0.6017
0.8297	0.0112	0.1591	0.7996	0.0000	0.2004	0.7303	0.0000	0.2697
0.5155	0.0303	0.4543	0.4333	0.0163	0.5504	0.5085	0.0122	0.4793
0.6809	0.0224	0.2967	0.3725	0.0111	0.6165	0.4168	0.0041	0.5791
0.3835	0.0193	0.5973	0.5009	0.0186	0.4805	0.5891	0.0104	0.4004
0.7505	0.0184	0.2311	0.6550	0.0170	0.3281			
0.3109	0.0000	0.6891	0.5901	0.0178	0.3922			
0.8770	0.0000	0.1230						



Şekil 4.7: 25°C'de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi



Şekil 4.8: 35°C’de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi

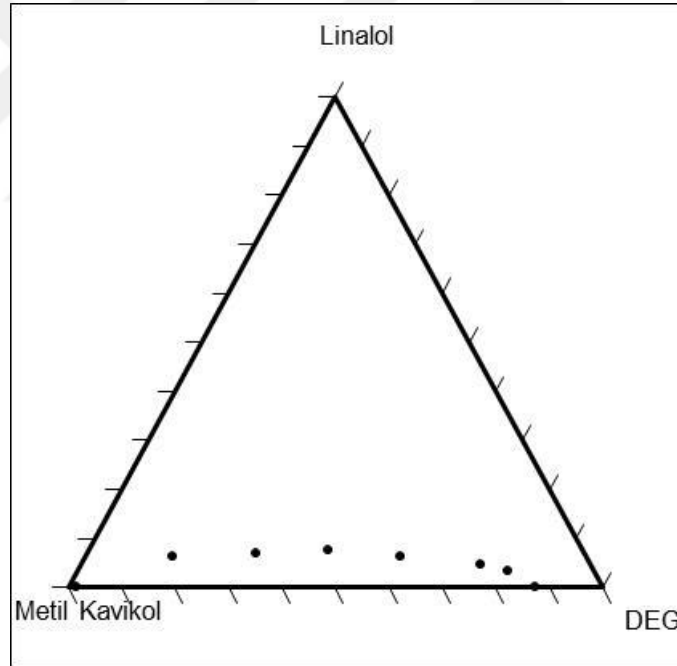


Şekil 4.9: 45°C’de MeKv Linalol TEG çözünürlük eğrisi

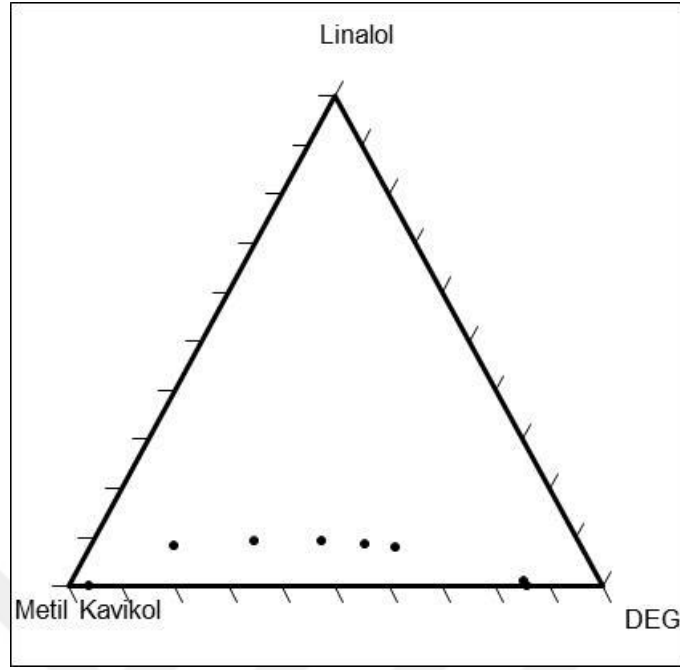
Metil Kavikol (MeKv), Linalol ve Dietilen Glikol (DEG) üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.4'de ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Metil Kavikol, Linalol DEG çözünürlük verileri

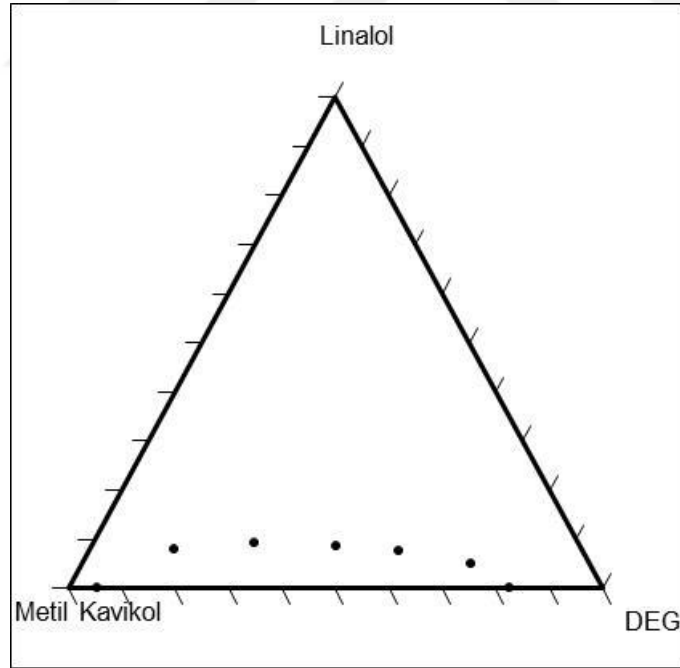
25°C			35°C			45°C		
MeKv	Linalol	DEG	MeKv	Linalol	DEG	MeKv	Linalol	DEG
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.1620	0.0326	0.8054	0.1404	0.0000	0.8596	0.1729	0.0000	0.8271
0.2061	0.0457	0.7482	0.9591	0.0000	0.0409	0.9439	0.0000	0.0561
0.3462	0.0647	0.5891	0.6036	0.0926	0.3038	0.4553	0.0874	0.4572
0.4766	0.0749	0.4485	0.4793	0.0913	0.4295	0.6031	0.0939	0.3030
0.6127	0.0695	0.3178	0.4006	0.0866	0.5128	0.7602	0.0806	0.1593
0.7735	0.0620	0.1645	0.3470	0.0809	0.5722	0.3430	0.0766	0.5804
0.9849	0.0000	0.0151	0.1409	0.0119	0.8472	0.2214	0.0490	0.7296
0.1249	0.0000	0.8751	0.7598	0.0843	0.1559			



Şekil 4.10: 25°C'de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi



Şekil 4.11: 35°C'de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi

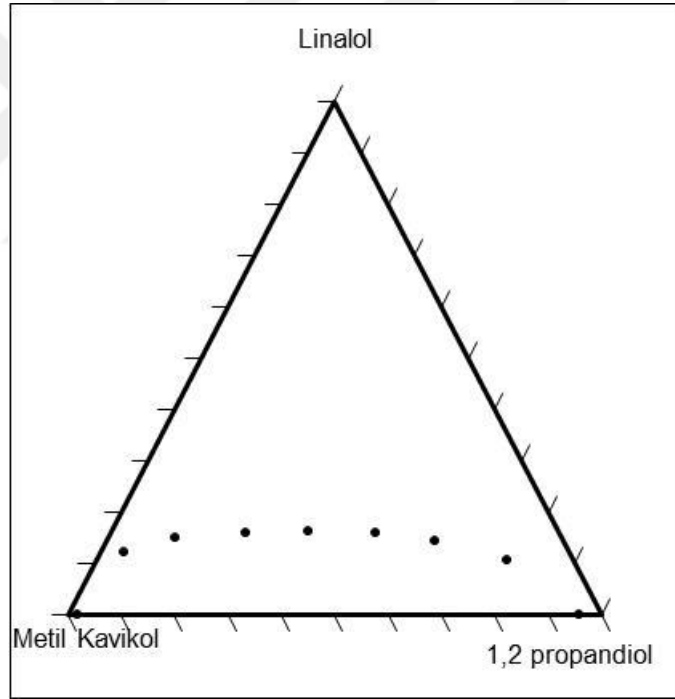


Şekil 4.12: 45°C'de MeKv Linalol DEG çözünürlük eğrisi

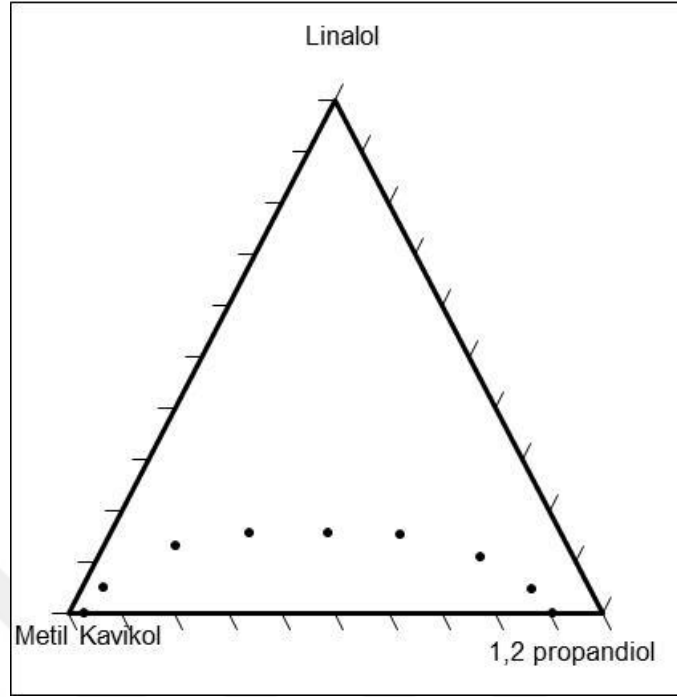
Metil Kavikol (MeKv), Linalol ve 1,2 propandiol üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.5'de ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.5: Metil Kavikol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri

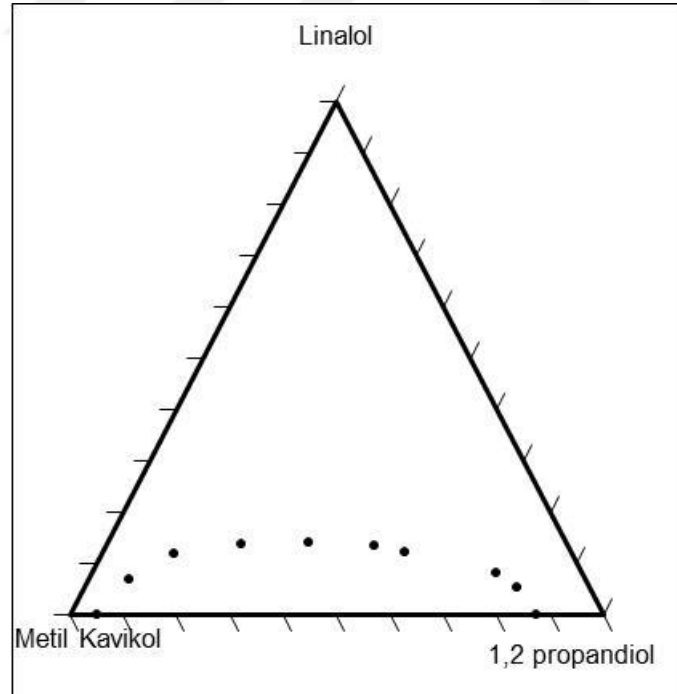
25°C			35°C			45°C		
MeKv	Linalol	1,2 propandiol	MeKv	Linalol	1,2 propandiol	MeKv	Linalol	1,2 propandiol
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.9815	0.0000	0.0185	0.0934	0.0000	0.9066	0.9483	0.0000	0.0517
0.0428	0.0000	0.9572	0.9684	0.0000	0.0316	0.1266	0.0000	0.8734
0.1232	0.1065	0.7703	0.1080	0.0474	0.8446	0.8541	0.0692	0.0767
0.8329	0.1214	0.0456	0.9094	0.0499	0.0407	0.1364	0.0523	0.8114
0.2421	0.1429	0.6150	0.7312	0.1318	0.1370	0.1598	0.0801	0.7601
0.3436	0.1581	0.4983	0.5813	0.1545	0.2642	0.3628	0.1339	0.5033
0.4678	0.1629	0.3693	0.3030	0.1525	0.5445	0.4806	0.1407	0.3787
0.5870	0.1585	0.2545	0.1734	0.1084	0.7183	0.6094	0.1365	0.2541
0.7229	0.1511	0.1260	0.4352	0.1569	0.4079	0.7458	0.1183	0.1359
						0.3119	0.1212	0.5669



Şekil 4.13: 25°C'de MeKv Linalol 1,2 propandiol çözünürlük eğrisi



Şekil 4.14: 35°C'de MeKv Linalol 1,2 propandiol çözünürlük eğrisi

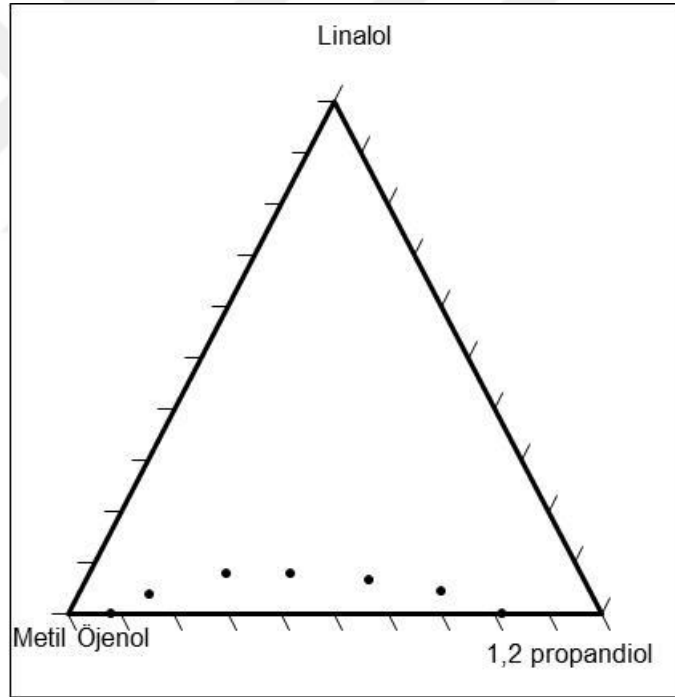


Şekil 4.15: 45°C'de MeKv Linalol 1,2 propandiol çözünürlük eğrisi

Metil Öjenol (MeU), Linalol ve 1,2 propandiol üçlü sistemi için 25°C'deki çözünürlük verisi Tablo 4.6'da ve çözünürlük eğrisi Şekil 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Metil Öjenol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri

25°C		
MeU	Linalol	1,2 propandiol
w1	w2	w3
0.1870	0.0000	0.8130
0.9171	0.0000	0.0829
0.5432	0.0767	0.3801
0.4032	0.0668	0.5301
0.2795	0.0443	0.6762
0.6627	0.0786	0.2587
0.8291	0.0363	0.1346

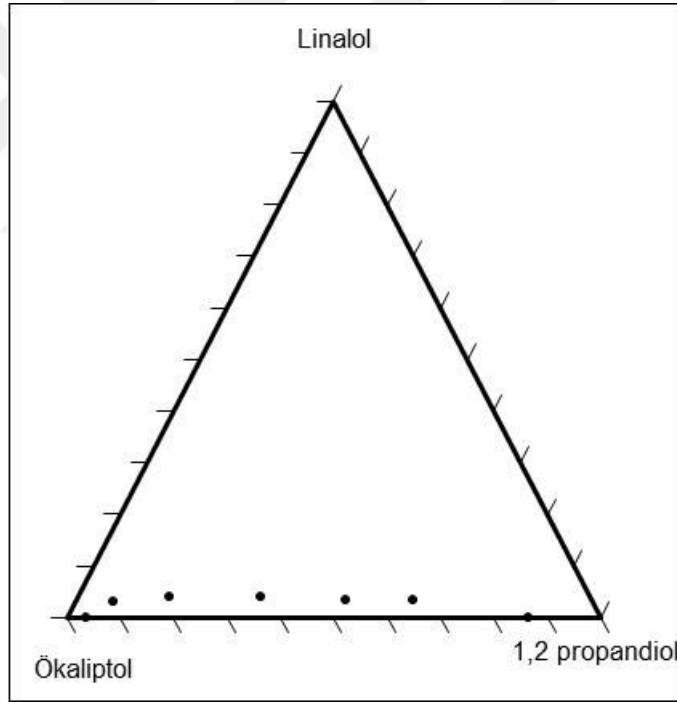


Şekil 4.16: 25°C'de MeU Linalol 1,2 propandiol çözünürlük eğrisi

Ökalyptol, Linalol ve 1,2 propandiol üçlü sistemi için 25°C'deki çözünürlük verisi Tablo 4.7'de ve çözünürlük eğrisi Şekil 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.7: Ökalyptol, Linalol, 1,2 propandiol çözünürlük verileri

25°C		
Ökalyptol	Linalol	1,2 propandiol
w1	w2	w3
0.1354	0.0000	0.8646
0.9631	0.0000	0.0369
0.3339	0.0317	0.6343
0.8968	0.0297	0.0735
0.6157	0.0383	0.3460
0.4586	0.0343	0.5071
0.7865	0.0383	0.1752

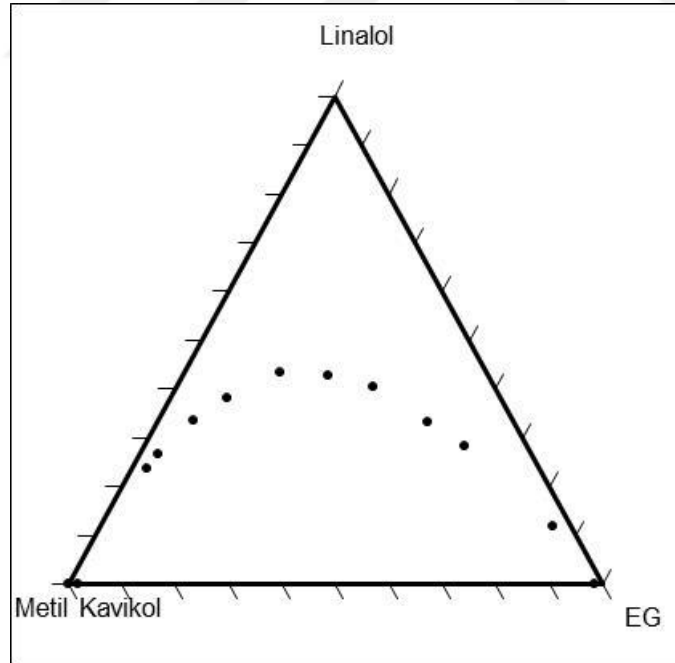


Şekil 4.17: 25°C'de Ökalyptol Linalol 1,2 propandiol çözünürlük eğrisi

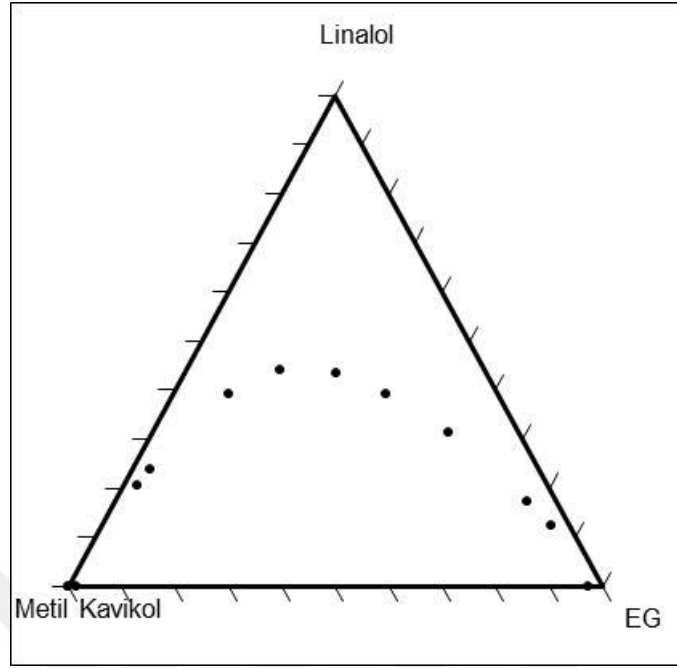
Metil Kavikol, Linalol ve Etilen Glikol (EG) üçlü sistemi için 25°C, 35°C ve 45°C'lerdeki çözünürlük verileri Tablo 4.8'de ve çözünürlük eğrileri sırasıyla Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Metil Kavikol, Linalol ve Etilen Glikol çözünürlük verileri

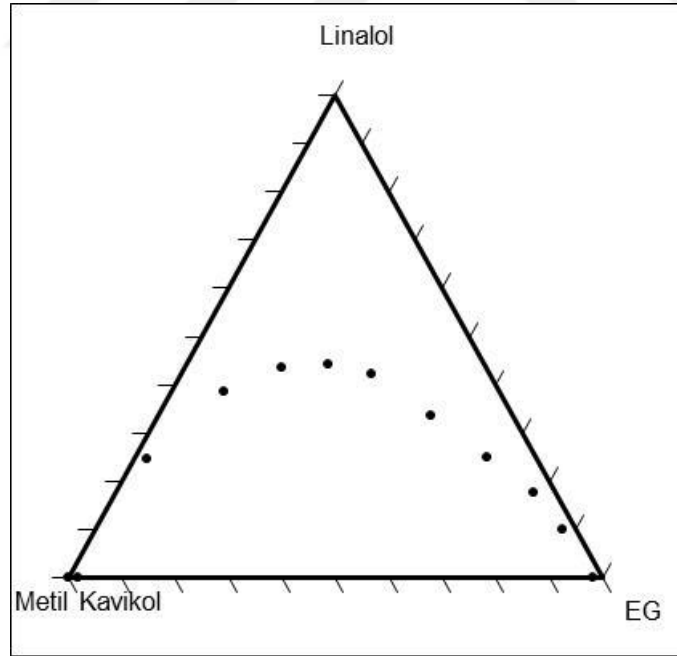
25 °C			35 °C			45 °C		
MeKv	Linalol	EG	MeKv	Linalol	EG	MeKv	Linalol	EG
w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
0.0163	0.0000	0.9837	0.9851	0.0000	0.0149	0.9798	0.0000	0.0202
0.9822	0.0000	0.0178	0.0278	0.0000	0.9722	0.0187	0.0000	0.9813
0.1159	0.2832	0.6009	0.7660	0.2063	0.0277	0.7284	0.2470	0.0246
0.5111	0.3820	0.1069	0.0352	0.1228	0.8419	0.0243	0.1012	0.8744
0.1601	0.3315	0.5084	0.5026	0.3908	0.1066	0.1514	0.3372	0.5113
0.3843	0.4351	0.1806	0.3822	0.4418	0.1759	0.2224	0.4221	0.3555
0.2996	0.4276	0.2727	0.2830	0.4331	0.2839	0.2935	0.4413	0.2652
0.2272	0.4052	0.3676	0.2077	0.3929	0.3994	0.3809	0.4358	0.1834
0.0330	0.1183	0.8487	0.1336	0.3116	0.5548	0.5156	0.3847	0.0997
0.6982	0.2663	0.0354	0.7266	0.2386	0.0348	0.0424	0.1768	0.7809
0.5954	0.3365	0.0681	0.0537	0.1738	0.7725	0.0908	0.2505	0.6587
0.7342	0.2383	0.0275						



Şekil 4.18: 25°C'de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi



Şekil 4.19: 35°C'de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi

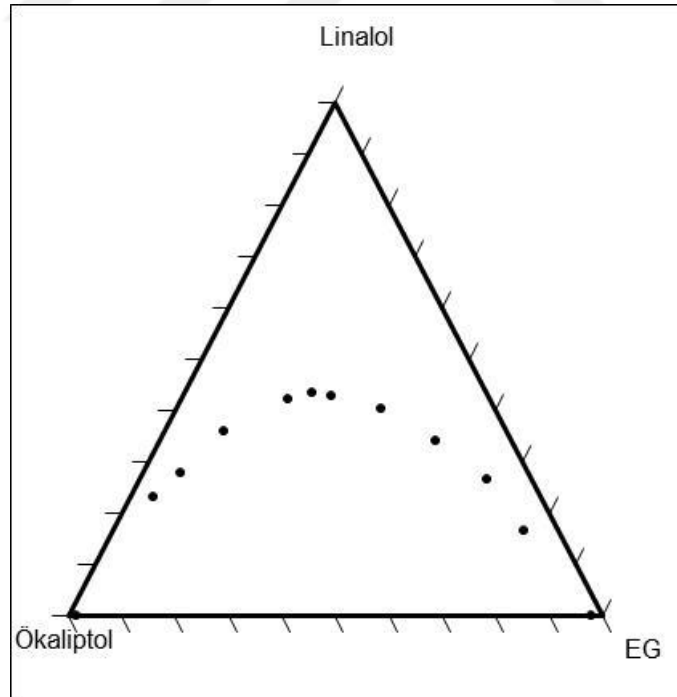


Şekil 4.20: 45°C'de MeKv Linalol EG çözünürlük eğrisi

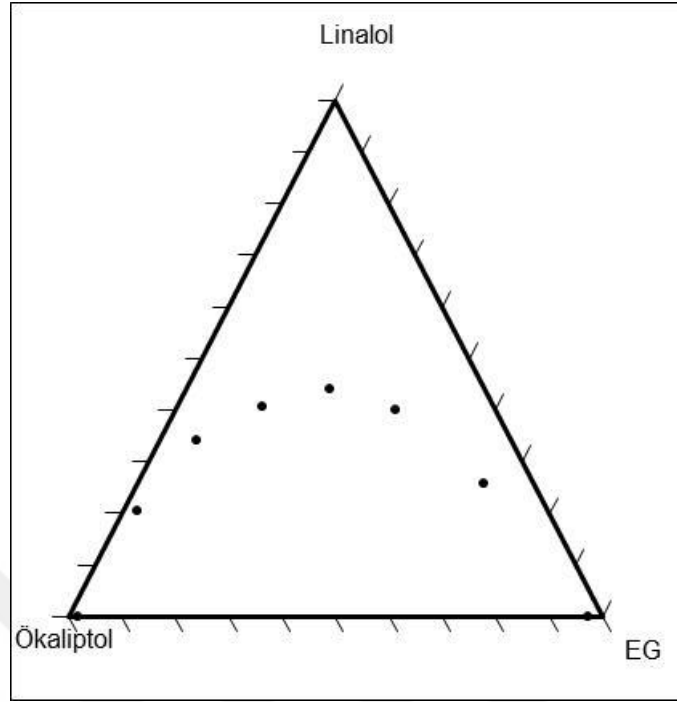
Ökalyptol, Linalol ve Etilen Glikol (EG) üçlü sistemi için 25°C ve 35°C'deki çözünürlük verileri Tablo 4.9'da ve çözünürlük eğrileri Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.9: Ökalyptol, Linalol ve Etilen Glikol çözünürlük verileri

	25°C				35°C		
Ökalyptol	Linalol	EG		MeKv	Linalol	1,2 propandiol	
w1	w2	w3		w1	w2	w3	
0.0202	0.0000	0.9798		0.0280	0.0000	0.9720	
0.9825	0.0000	0.0175		0.9802	0.0000	0.0198	
0.5267	0.3600	0.1133		0.0921	0.2579	0.6500	
0.3776	0.4227	0.1997		0.4343	0.4056	0.1601	
0.2917	0.4281	0.2802		0.2899	0.4412	0.2689	
0.2139	0.4020	0.3841		0.1871	0.4003	0.4126	
0.1429	0.3389	0.5182		0.5889	0.3407	0.0704	
0.0652	0.1654	0.7693		0.7688	0.2027	0.0285	
0.7234	0.2320	0.0445					
0.6519	0.2763	0.0718					
0.0841	0.2641	0.6518					
0.3271	0.4345	0.2384					



Şekil 4.21: 25°C'de Ökalyptol Linalol EG çözünürlük eğrisi

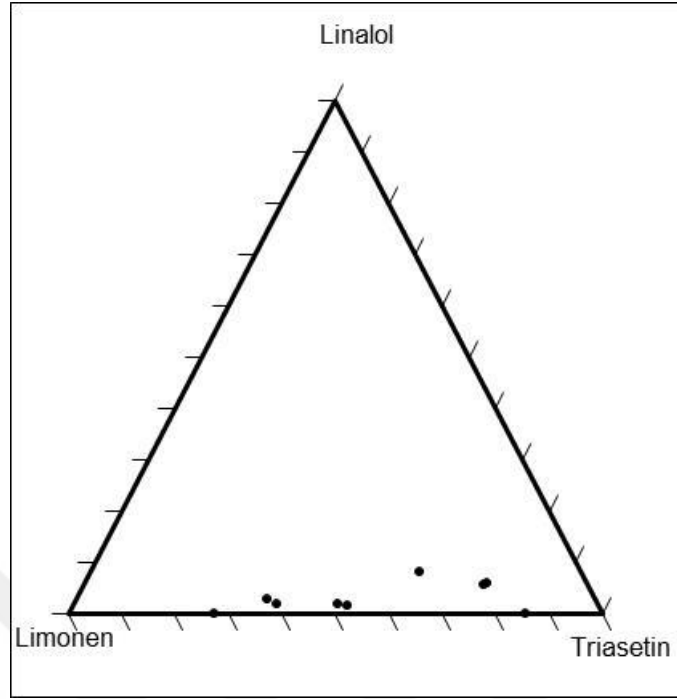


Şekil 4.22: 35°C'de Ökalyptol Linalol EG çözünürlük eğrisi

Limonen, Linalol ve Triasetin üçlü sistemi için 25°C'deki çözünürlük verisi Tablo 4.10'da ve çözünürlük eğrisi Şekil 4.23'de verilmiştir.

Tablo 4.10: Limonen, Linalol ve Triasetin çözünürlük verileri

	25°C	
Limonen	Linalol	Triasetin
w1	w2	w3
0.1450	0.0000	0.8550
0.7264	0.0000	0.2736
0.1935	0.0566	0.7499
0.4857	0.0199	0.4944
0.3005	0.0823	0.6173
0.1872	0.0575	0.7552
0.4704	0.0150	0.5146
0.6140	0.0279	0.3581
0.5991	0.0179	0.3831

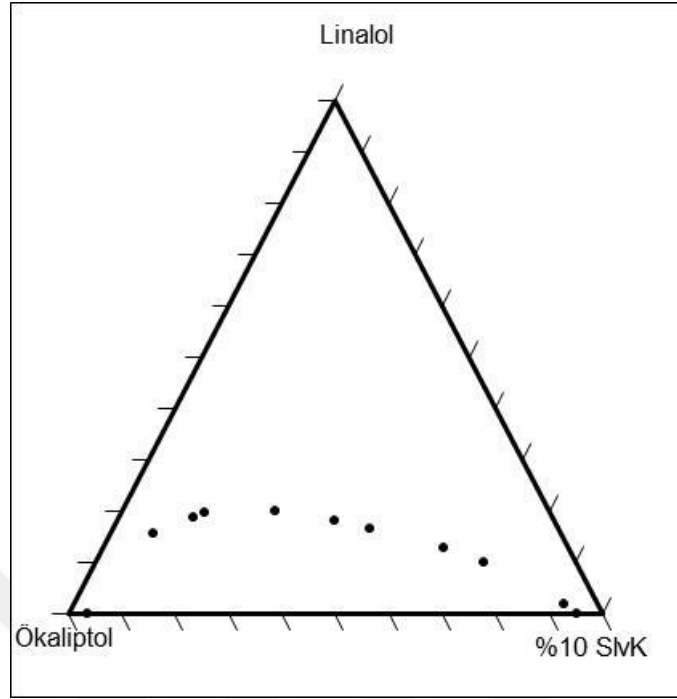


Şekil 4.23: 25°C’de Limonen Linalol Triasetin çözünürlük eğrisi

Ökalyptol, Linalol ve %10 Etilen Glikol %90 Dietilen Glikol’den oluşan solvent karışımı (%10 SlvK) üçlü sistemi için 25°C’deki çözünürlük verisi Tablo 4.11’de ve çözünürlük eğrisi Şekil 4.24’de verilmiştir.

Tablo 4.11: Ökalyptol, Linalol ve %10 SlvK çözünürlük verileri

	25°C	
Ökalyptol	Linalol	%10 SlvK
w1	w2	w3
0.0486	0	0.9514
0.9625	0	0.0375
0.3527	0.1662	0.4811
0.6462	0.1956	0.1582
0.4099	0.1805	0.4096
0.1730	0.0990	0.7281
0.2337	0.1263	0.6400
0.0636	0.0178	0.9186
0.6719	0.1876	0.1405
0.5132	0.1999	0.2869
0.7608	0.1574	0.0819



Şekil 4.24: 25°C’de Ökalyptol Linalol %10 SlvK çözünürlük eğrisi

4.2 BAĞLANTI DOĞRULARI VERİLERİ

Linalol, Etilen Glikol ve Metil Kavikol’den oluşan üçlü sistem için 25°C’deki bağlantı doğruları verisi, dağılma katsayısı (D), ayırma faktörü (β) ve seçicilik (S) Tablo 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.25’de ise bu sistem için bulunan bağlantı doğruları gösterilmiştir.

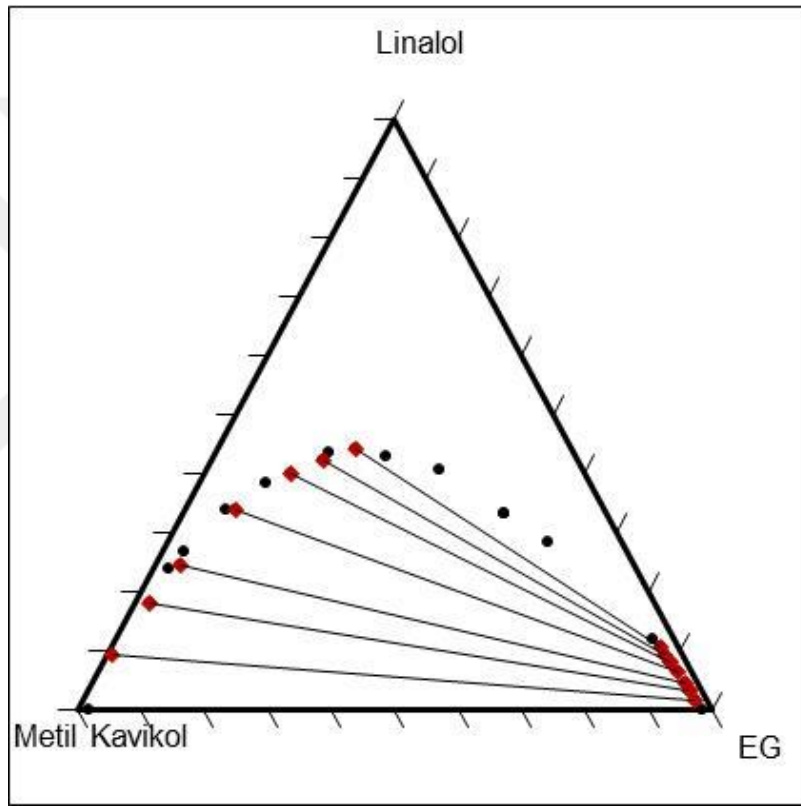
Bağlantı doğruları, Ayırma Faktörü ve Seçicilik Değerleri

Tablo 4.12: MeKv Linalol EG sistemi için bağlantı doğruları verileri, D, β ve S değerleri

	w_{1j}	w_{2j}	w_{3j}	D_2	β	S
1 A	0.0189	0.0172	0.9639	0.1848	8.7767	5.1306
1 Ü	0.8977	0.0919	0.0104			
2 A	0.0188	0.0325	0.9487	0.1804	7.6315	3.4303
2 Ü	0.7955	0.1802	0.0243			
3 A	0.0200	0.0439	0.9361	0.1789	6.3764	2.6809
3 Ü	0.7128	0.2456	0.0416			
4 A	0.0217	0.0625	0.9158	0.1847	4.9297	2.0128
4 Ü	0.5792	0.3384	0.0824			
5 A	0.0252	0.0812	0.8936	0.2034	3.7404	1.6490

5 Ü	0.4634	0.3992	0.1374			
6 A	0.0265	0.0941	0.8794	0.2224	3.3546	1.5174
6 Ü	0.3998	0.4232	0.1769			
7 A	0.0281	0.1052	0.8667	0.2384	2.8929	1.3990
7 Ü	0.3410	0.4413	0.2177			

Burada j fazı temsil etmektedir. Bu tabloda ve devamındaki tablolarda; iA, iÜ değerleri, i numune sayısı olmak üzere A çözücü fazı, Ü ise organik faz anlamında kullanılmıştır.



Şekil 4.25: MeKv Linalol EG üçlü sistemi için bağlantı doğruları

Metil Kavikol Linalol Etilen Glikol üçlü sistemine ait hesaplanan ayırma faktörü ve seçicilik değerleri 1'den büyük olup, bu da etilen glikol çözücüsünün, bu ikili karışımı ayırmada uygun bir çözücü olduğunu göstermektedir.

Metil Kavikol Linalol Etilen Glikol üçlü sisteminde analiz sonucu elde edilen verilerin standart sapma değerleri de, ağırlıkça fraksiyon ve g/ml cinsinden hesaplanmıştır. Bunlar Tablo 4.13 ve 4.14'de gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Ağırlıkça fraksiyona göre standart sapma değerleri

	Standart Sapma Ağırlıkça Fraksiyon		
	EG	Linalol	MeKv
1 A	0.0037	0.0010	0.0026
1 Ü	0.0004	0.0003	0.0006
2 A	0.0001	0.0001	0.0001
2 Ü	0.0004	0.0003	0.0006
3 A	0.0002	0.0001	0.0001
3 Ü	0.0001	0.0003	0.0003
4 A	0.0004	0.0003	0.0001
4 Ü	0.0013	0.0002	0.0014
5 A	0.0008	0.0005	0.0013
5 Ü	0.0007	0.0004	0.0004
6 A	0.0007	0.0005	0.0002
6 Ü	0.0016	0.0002	0.0014
7 A	0.0014	0.0011	0.0003
7 Ü	0.0005	0.0003	0.0003
Ortalama	0.0009	0.0004	0.0007
Genel Ortalama = 0.0007			

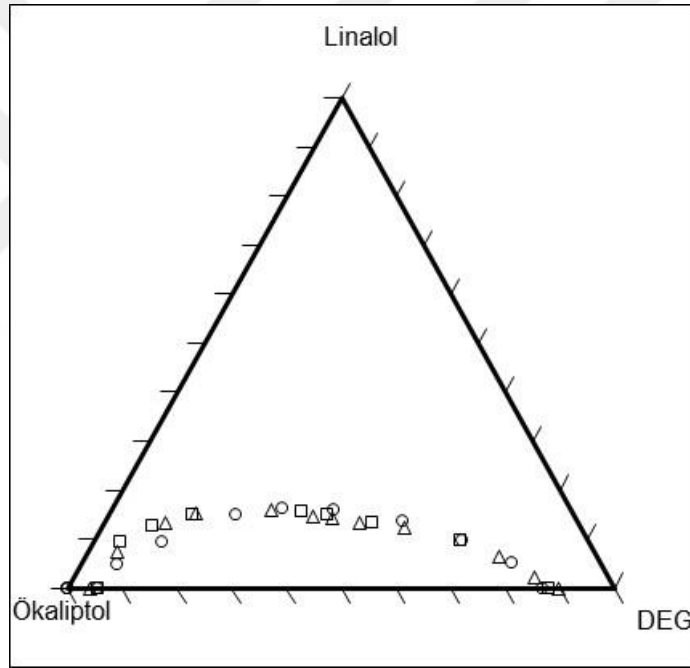
Tablo 4.14: Standart sapma değerleri (g/ml) cinsinden

	Standart Sapma (g/ml)		
	EG	Linalol	MeKv
1 A	0.1365	0.0014	0.0002
1 Ü	0.0011	0.0071	0.0690
2 A	0.0076	0.0002	0.0001
2 Ü	0.0010	0.0058	0.0249
3 A	0.0048	0.0001	0.0001
3 Ü	0.0009	0.0052	0.0162
4 A	0.0090	0.0009	0.0004
4 Ü	0.0011	0.0091	0.0170
5 A	0.0122	0.0007	0.0017
5 Ü	0.0013	0.0031	0.0041
6 A	0.0079	0.0007	0.0002
6 Ü	0.0061	0.0108	0.0089
7 A	0.0114	0.0000	0.0001
7 Ü	0.0055	0.0120	0.0094
Ortalama	0.0147	0.0041	0.0109
Genel Ortalama = 0.0099			

Elde edilen bütün deneysel sonuçlar genel olarak değerlendirilse;

Ökalyptol-Linalol-TEG üçlü sistemi incelendiğinde 25°C’de, çözünürlük eğrisinde (Şekil 4.1), TEG’un ökalyptol içindeki karşılıklı çözünürlüğü çok düşük iken (%2), ökalyptolün TEG içindeki çözünürlüğü ise göreceli yüksek çıkmıştır (%16.5). 35°C ve 45°C’lerde (Şekil 4.2 ve 4.3) çözünürlük eğrisi elde edilememiştir. Bunun sebebi, TEG - Ökalyptol karışımının yağimsı yapısından dolayı, titrasyon yönteminde iyi gözlemlenememiş olmasıdır.

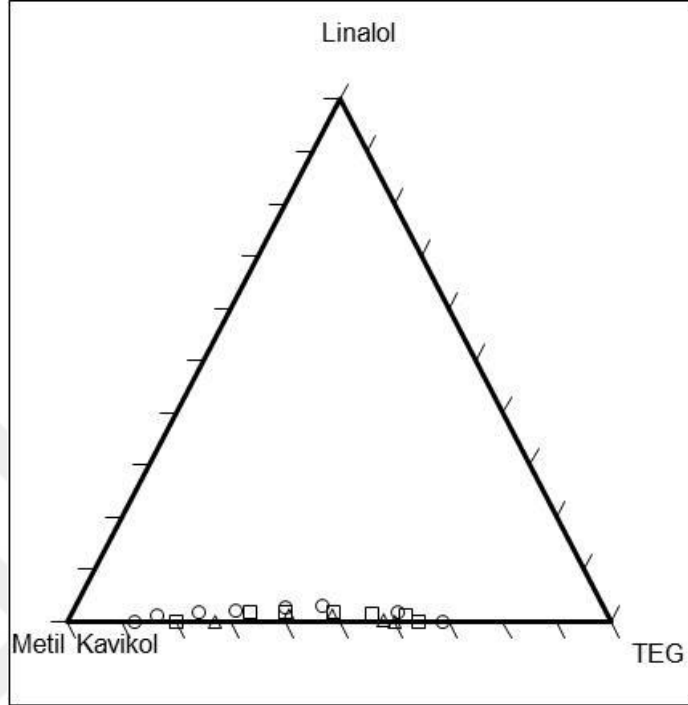
Ökalyptol-Linalol-DEG üçlü sistemi incelendiğinde (Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6), üç farklı sıcaklıkta da birbirine yakın çözünürlük eğrileri elde edilmiştir. Burada sıcaklık değişiminin, bu üçlü sistem için fazla etkili olmadığı görülür (Şekil 4.26).



Şekil 4.26: Ökalyptol-Linalol-DEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C’deki veriler, □, 35°C’deki veriler, Δ, 45°C’deki veriler olmak üzere)

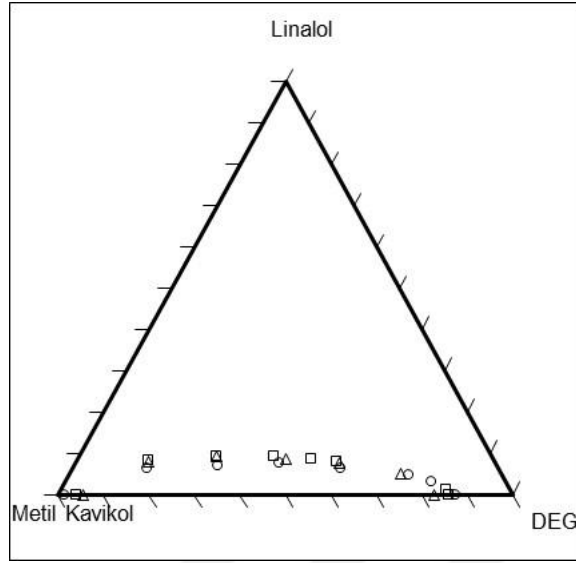
Metil Kavikol-Linalol-TEG üçlü sistemi incelendiğinde, metil kavikolün çözünürlüğünün fazla olmasından dolayı her üç egride de (Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9) heterojen bölge alanının çok düşük olduğu görülmektedir. Halbu ki ökalyptol içeren üçlü sistemde heterojen bölge göreceli daha yüksekti. Ayrıca metil kavikol içeren üçlü sistemde, sıcaklık artışı ile doğru orantılı bu

alanın daha da küçüldüğü görülmektedir. Bu yüzden sıcaklık arttıkça bu sistemde çözünürlüğün arttığını söyleyebiliriz (Şekil 4.27).



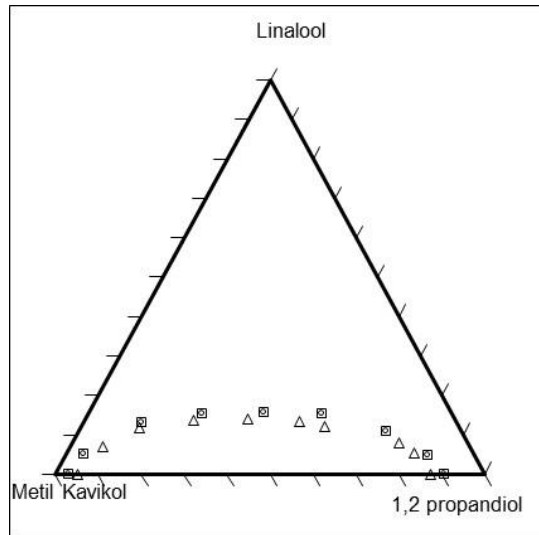
Şekil 4.27: Metil Kavikol-Linalol-TEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C'deki veriler, □, 35°C'deki veriler, Δ, 45°C'deki veriler olmak üzere)

Metil Kavikol-Linalol-DEG üçlü sistemi incelendiğinde (Şekil 4.10, 4.11, 4.12) çözünürlüğün fazla olmasıyla beraber; üç egride de Metil Kavikol-Linalol-TEG üçlü sistemine göre heterojen alanın arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışıyla heterojen bölgeye ait alanda bariz bir değişiklik gözlenmemiş, sadece Metil kavikol-DEG karşılıklı çözünürlük değerlerinde çok az bir artış gözlenmiştir.



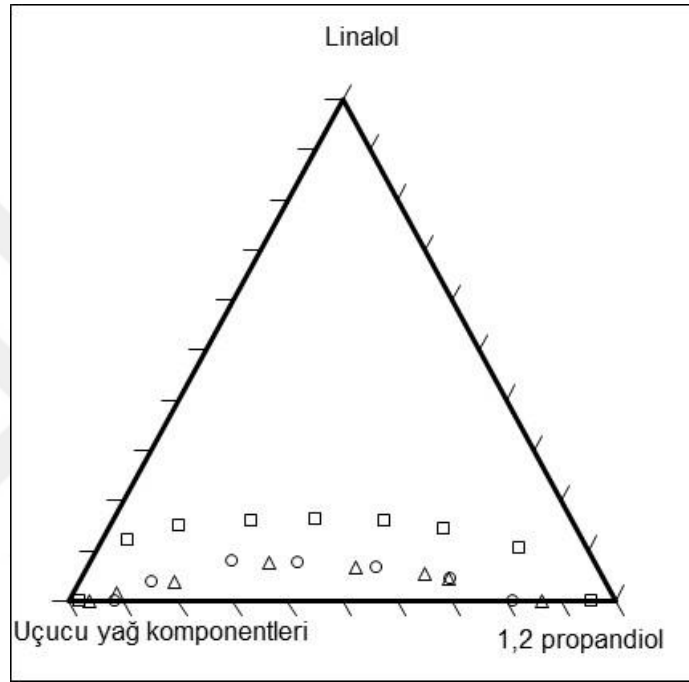
Şekil 4.28: Metil Kavikol-Linalol-DEG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C'deki veriler, □, 35°C'deki veriler, Δ, 45°C'deki veriler olmak üzere)

Metil Kavikol – Linalol – 1,2 propandiol üçlü sistemi incelendiğinde (Şekil 4.13, 4.14, 4.15), üç farklı sıcaklık değeri için birbirine yakın çözünürlük eğrileri çıktığı görülmüştür. Elde edilen çözünürlük eğrileri alanı dikkate alındığında, DEG ve TEG içeren üçlü sistemlerden gözle görülür bir şekilde daha büyük olduğu görülür.



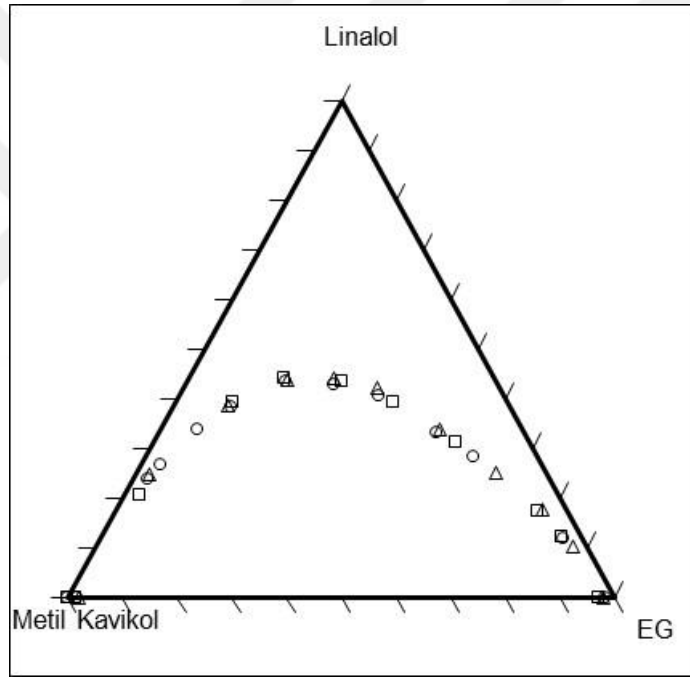
Şekil 4.29: Metil Kavikol-Linalol-1.2 propandiol sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C'deki veriler, □, 35°C'deki veriler, Δ, 45°C'deki veriler olmak üzere)

Metil Öjenol – Linalol – 1,2 propandiol üçlü sistemi incelendiğinde (Şekil 4.16), 25°C’de Metil Öjenol’ün, Metil Kavikol’e kıyasla daha fazla çözüldüğü görülür. Bundan dolayı heterojen alan daha küçüktür. Ökalyptol – Linalol – 1,2 propandiol üçlü sistemi incelendiğinde (Şekil 4.17), 25°C’de, Ökalyptol içeren bu sistemin önceki, iki sisteme göre daha fazla çözüldüğü görülmüştür. Buna bağlı olarak da çözümlülük eğrisi altında kalan alan en düşük seviyededir.



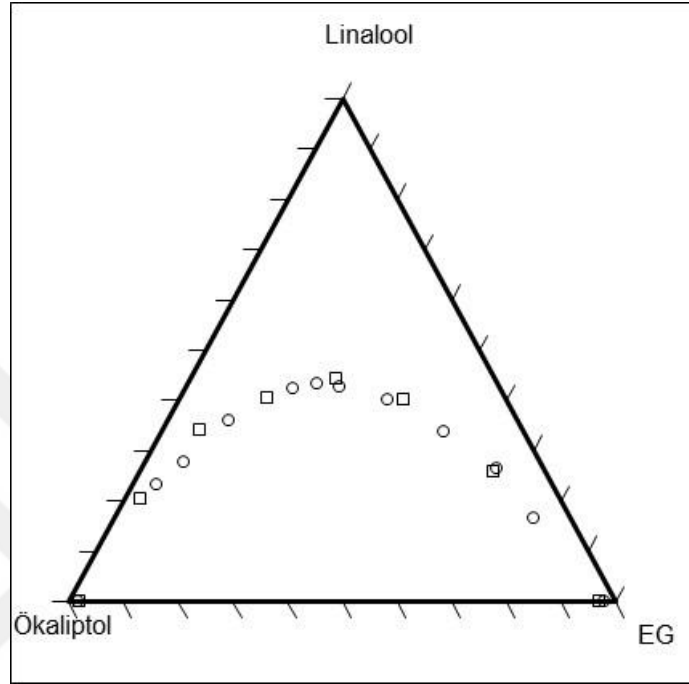
Şekil 4.30: Uçucu yağ komponentleri-Linalol-1,2-propandiol sisteminin 25°C’deki çözümlülük verilerinin karşılaştırması (o, Metil öjenol, □, Metil kavikol, Δ, Ökalyptol olmak üzere)

Metil Kavikol – Linalol – EG üçlü sistemi incelendiğinde heterojen bölge alanının yüksek olduğu bir çözünürlük eğrisi elde edilmiştir (Şekil 4.18). Metil Kavikol-Linalol sisteminin glikoller ile verdiği çözünürlük eğrilerindeki heterojen bölgenin altında kalan alanın büyüklüğü şu sıraya göredir; EG > 1,2 propandiol > DEG > TEG. Buradan da solventeki alifatik ve eter gruplarındaki, dolayısıyla glikol moleküllerindeki fonksiyonel grupların artışının çözünürlüğü arttırdığı anlaşılır. Dolayısıyla Metil Kavikol-Linalol-Glikol üçlü sistemlerinde, ekstraksiyon için seçilebilecek solventlerin başında EG ve sonrasında da 1,2 propandiol geldiği söylenebilir.



Şekil 4.31: Metil Kavikol-Linalol-EG sisteminin 25°C, 35°C ve 45°C'deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C'deki veriler, □, 35°C'deki veriler, Δ, 45°C'deki veriler olmak üzere)

Ökalyptol – Linalol – EG üçlü sistemi incelendiğinde iki fazlı, heterojen bölgenin alanının yüksek olduğu çözünürlük eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.19). Aynı sistem 35°C’de incelendiğinde (Şekil 4.20), 25°C’dekine yakın bir eğri elde edilmiştir.



Şekil 4.32: Ökalyptol-Linalol-EG sisteminin 25°C ve 35°C’deki çözünürlük verilerinin karşılaştırması (o, 25°C’deki veriler, □, 35°C’deki veriler)

Ökalyptol – Linalol - %10 EG %90 DEG solvent karışımından oluşan bu üçlü sistemi incelendiğinde Şekil (4.22), uygun bir çözünürlük eğrisi elde edilmiştir. Bu çözünürlük eğrisi %100 EG ve %100 DEG solventlerinden oluşan iki ayrı üçlü sistemle kıyasladığımızda, çözünürlük eğrisinin beklenildiği üzere, bu iki eğrinin arasında yer aldığı görülür.

Yukarıda bahsedilen sistemlerin dışında aşağıda tabloda verilen sistemler araştırılmıştır. Tablo 4.15’te verilen ikili sistemler incelenmiştir ve sonuçları tabloda işaretlenmiştir. Bulanma noktası tayini yöntemi ile bazılarında sonuç alınamamıştır. Bunun nedeni, maddelerin birbiri içerisinde tamamen çözünmüş olmasıdır.

Tablo 4.15: Bulanma noktası araştırılan ikili sistemler

	Ökalyptol	Limonen	Linalol	Methyl Kavikol	Methyl Öjenol	Geraniol
Amil Asetat	x	x	x	x	x	
Dibenzil Eter	x	x	x	x	x	x
Dietil Süksinat	x	x	x	x	x	x
Dimetil Süksinat	x	x	x	x	x	x
Dimetil Glutarat	x	x	x	x	x	x
EG	✓			✓		
DEG	✓	Lit.	Lit.	✓	x	x
TEG	✓	Lit.	Lit.	✓	x	x
PEG	✓		x	x		
Dimethyl Phthalate	x	x	x	x	x	x
Ethyl Asetat	x	x	x	x	x	x
Ethyl Laktat	x	x	x	x	x	x
2-Octanol	x	x	x	x	x	
2-Octanon	x	x	x	x	x	
Triasetin	x	✓	x	x	x	
1,2 Propandiol	✓	✓		✓	✓	
1,2 Butandiol	x		x	x		
1,3 Butandiol	✓			✓		

Yukarıdaki tabloda “x” ile gösterilen sistemler bulanma noktası tayin edilemeyen sistemlerdir. Örneğin, Amil Asetat - Ökalyptol ikili sistemi birbiri içerisinde çözündüğü için bulanma noktası tayin edilememiştir. “Lit.” kısaltması ise bulanma noktası tayin edilebildiği halde literatürde kullanıldığı için, bu çalışmada yer almayan sistemlerdir. DEG – Limonen ve DEG – Linalol sistemleri Arce A. ve ark. [17] çalışmasında kullanılmıştır. Tabloda “✓” ile işaretlenen sistemler ise bulanma noktasının tayin edilebildiği anlamına gelmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde, fesleğende bulunan fenilpropanoid ve terpenoid karışımlarının farklı solventler ile ekstraksiyonu ile ayrılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Fenilpropanoid grubunun alt grubu olan fenil propen grubuna dahil olan metil kavikol, metil öjeno1 ve birer terpenoid olan linalol ve ökaliptol uçucu yağlarının ikili karışımlarından linalool, etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol ve 1,2 propandiol gibi farklı glikoller ile ekstrakte edilmiştir. Bunun yanında Tablo 5.1’de listesi verilen farklı fonksiyonel gruplarına sahip solventler de denenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen çözünürlük eğrilerinde, Ökaliptol-Linalol –Glikol üçlü sistemine bakıldığında çözünürlük eğrilerinin heterojen alanının büyüklüğü şu şekilde sıralanmaktadır; EG>DEG>1,2-propandiol. Buradan da glikol fonksiyonel grubunun artışı ile heterojen bölgenin küçüldüğü yani çözünürlüğün arttığı anlaşılmaktadır. Etilen glikol ekstraksiyon için seçilebilecek solvent olmaktadır.

Metil Kavikol – Linalol – Glikol üçlü sistemi incelendiğinde heterojen bölgenin altında kalan alanın büyüklüğü şu sıraya göre; EG > 1,2 propandiol > DEG > TEG. Buradan da solventteki alifatik ve eter gruplarındaki artışın çözünürlüğü arttırdığı anlaşılır. Dolayısıyla ekstraksiyon için seçilebilecek solventlerin başında EG ve sonrasında da 1,2 propandiolun geldiği söylenebilir.

Metil Kavikol – Linalol – Etilen Glikol sistemi için elde edilen bağlantı-doğruları verileri incelendiğinde, ayırma faktörü ve seçicilik değerlerinin 1’den büyük olduğu görülür. Bu da etilen glikolün bu sistem için uygun bir çözücü olduğunu göstermektedir. Bunun da sebebinin Linalol’deki OH grubu ile etilen glikoldeki OH grupları arasındaki H-bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, metil kavikoldeki alil ve anisol grubundaki metoksi fonksiyonel grubunun etilen glikol ile etkileşiminin düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Sıcaklığın incelenen sistemler üzerindeki gözle görülür etki, Metil Kavikol-Linalol-TEG sisteminde gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. SILVA, D. T., 1995, A Manual on the Essential Oil Industry, Vienna, Austria : United Nations Industrial Development Organization, 2006, Chapter 1, 1-42.
2. OTHMER, K., 1947, Encyclopedia Of Chemical Technology, 4th edition, Wiley, 298-312.
3. EGGERSDORFER, M., 2005, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Terpenes, Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_205.
4. SCOTT, R. P. W., 2005, Essential Oils, Elsevier Ltd. Great Sanders House, Sedlescombe, UK 2th edition, 554-561.
5. TELCİ, I., BAYRAM E., YILMAZ, G., AVCI, B., 2006, Variability in Essential Oil Composition of Turkish Basils (*Ocimum basilicum* L.), Biochemical Systematics and Ecology, 34, 489-497.
6. YOUSEFI, M. ve ark., 2019, Supercritical Fluid Extraction of Essential Oils, Trends in Analytical Chemistry, Volume 118, September 2019, Pages 182-193.
7. ASBAHANI, A. E., ve ark., 2015, Essential Oils: From extraction to Encapsulation, International Journal of Pharmaceutics, 220-243.
8. AZIZ, Z. A. A. ve ark., 2018, Essential Oils: Extraction Techniques, Pharmaceutical And Therapeutic Potential – A Review, Current Drug Metabolism.
9. CASTRO, M. D., 2009, Soxhlet extraction: Past and Present Panacea, Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 2383–2389.
10. MANOUCHEHR, R. ve ark., 2018, Extraction of Essential Oils from Damask Rose Using Green and Conventional Techniques: Microwave and Ohmic Assisted Hydrodistillation Versus Hydrodistillation, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 76-81.
11. MULLER, E. ve ark., 2008, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Liquid-Liquid Extraction, Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.b03_06.pub2.

12. OTHMER, K., 1947, Encyclopedia Of Chemical Technology, 4th edition Wiley, Vol. 10, 60-70.
13. SEVGİLİ, L. M., 2010, Liquid Phase Equilibria for Mixtures of an Aliphatic Hydrocarbon + Toluene + γ -Butyrolactone at 298.2 K and Atmospheric Pressure, Fluid Phase Equilibria, 106-110.
14. SANDLER, S. I., 2006, Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics, 4th edition, 593-621.
15. GEANKOPLIS, C. J., 2009, Transport Processes and Separation Process Principles, 4th edition, 776- 780.
16. WINTERBORNE, D. E., 1997, Advanced Thermodynamics for Engineers, 218-235.
17. ARCE A., ve ark., 2002, Liquid - Liquid Equilibria of Limonene + Linalool + Diethylene Glycol System at Different Temperature, Chemical Engineering Journal, 89 (2002), 223–227.
18. ROMERO, M. D., ve ark., 2010, Feasibility of 1,3-Butanediol as Solvent for Limonene and Linalool Separation, Chemical Engineering and Processing, 1183–1187
19. GRAMAJO, M. B., ve ark., 2008, Liquid - Liquid Equilibria of Water – Linalool – Limonene Ternary System at T = 298.15, 308.15, and 318.15 K, Journal Of Chemical Thermodynamics, 1575–1579.
20. WAN, L., ve ark., 2017, Influence of the Temperature on The (Liquid + Liquid) Phase Equilibria of (Water + 1-Propanol + Linalool or Geraniol, Journal Of Chemical Thermodynamics 109–116.
21. LI, H., ve ark., 2017, (Liquid + liquid) Extraction of Phenols From Aqueous Solutions with Cineole, Journal of Chemical Thermodynamics, 95–103.
22. ÇEHRELİ, S., ÖZMEN, D., TATLI, B., 2005, Liquid+liquid Equilibria of the (Water+Propionic Acid+Diethyl Phthalate) at Several Temperatures, Journal Of Chemical Thermodynamics, 37 (2005), 1144-1150.

23. 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*, 759–773.
24. ZHENG, S. ve ark., 2015, Feasibility of Bio-based Lactate Esters as Extractant for Biobutanol Recovery: (Liquid + liquid) Equilibria, *Journal Of Chemical Thermodynamics*, 93 (2016), 127–131.
25. VICENTE, G. ve ark., 2011, Liquid – Liquid Equilibria for Separation of Tocopherol from Olive Oil Using Ethyl Lactate, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011), 879– 884.
26. ROQUE, L. R. ve ark., 2017, Liquid - Liquid Equilibrium Data for Ternary Systems of Water + Acetic Acid + Acetate Esters at 293.2 K and 303.2 K and \approx 95 kPa, *Fluid Phase Equilibria* 463 (2018), 34-47.
27. REHAK, K. ve ark., 2000, Liquid – Liquid Equilibrium for Dimethyl Phthalate + Water, and Dibutyl Phthalate + Water, *Journal Of Chemical Thermodynamics* 32 (2000), 393–400.
28. KOSHIMA, C. C. ve ark., 2015, Liquid + Liquid Equilibrium for Systems Composed of Clove and Allspice Essential Oil Compounds and Hydrous Ethanol at $T = 298.2$ K, *Journal Of Chemical Thermodynamics* 95 (2016), 54–62.
29. SALABAT, A., 2009, Liquid - Liquid Equilibrium in the Ternary Systems Triethylene Glycol + Salts + Water at Different Temperatures: Experimental Determination and Correlation, *Fluid Phase Equilibria* 288 (2010), 63-66.
30. OLIVEIRA, C. M. ve ark., 2013, Liquid - Liquid Equilibrium Data for the System Limonene + Carvone + Ethanol + Water at 298.2 K, *Fluid Phase Equilibria* 360 (2013), 233–238.
31. CHAFER, A. ve ark., 2015, Liquid - Liquid Equilibria of the Mixture Linalool + Ethanol + Water at Different Temperatures, *Fluid Phase Equilibria* 238 (2005), 72–76.
32. ROMERO, M. D., ve ark., 2009, Liquid - Liquid Equilibrium Data of Limonene + Octanal + Solvent Systems, *Chemical Engineering Transactions* 17 (2009), 1473-1478.

33. SEVGİLİ, L. M., ŞAHİN, S. ve KIRBAŞLAR, Ş. İ., 2008, Liquid-Liquid Equilibria of Limonene Linalool Ethylene Glycol or Diethylene Glycol or Triethylene Glycol or 1,2 Propylene Glycol Ternary Systems, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), 737-741.
34. ARCE, A., ve ark., 2004, Liquid - Liquid Equilibria of (Linalool – Ethanol – Water), (Water – Ethanol – Limonene) and (Limonene – Linalool – Water) Systems, *J. Sol. Chem.* 33 (2004), 561-569.
35. ARCE, A., ve ark., 2004, Phase Stability of The System (Limonene – Linalool - 2-Aminoethanol), *Fluid Phase Equilibria.* 226 (2004), 121-127.
36. İNCE, E., 2005, Liquid - Liquid Equilibria of The Ternary System Water + Acetic Acid + Dimethyl Succinate *Fluid Phase Equilibria* 238 (2005), 33–38.
37. ORJUELA, A., ve ark., 2009, Phase Equilibria For Reactive Distillation of Diethyl Succinate Part I. System Diethyl Succinate + Ethanol + Water, *Fluid Phase Equilibria* 290 (2010), 63–67.

EKLER



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	İsmet Erman ÇUTUK
Doğum Yeri	Fatih
Doğum Tarihi	27.04.1988
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0542 291 00 04
E-Posta Adresi	cutuk@yandex.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik

Makale ve Bildiriler	