

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASPİR VE ÇAY TOHUMU YAĞLARININ
ENDÜSTRİYEL AMAÇLI KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet SOLAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. MUSTAFA
KÜÇÜKİSLAMOĞLU**

Ocak 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASPIR VE ÇAY TOHUMU YAĞLARININ
ENDÜSTRİYEL AMAÇLI KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet SOLAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 07/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Jüri Başkanı**

**Yrd.Doç.Dr. Fatih
SÖNMEZ
Üye**

**Doç.Dr. Mehmet
SAĞIROĞLU
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Samet SOLAK

07.01.2015

ÖNSÖZ

Beni bu çalışmaya teşvik eden, her türlü imkânları sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU' na teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ARSLAN, Doç. Dr. Mustafa ZENGİN, Yrd. Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ ve Yrd. Doç. Dr. Hayriye GENÇ' e saygılarımı sunar teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı'na desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Sefer Oluklu Mukavva Ticaret Limited Şirketi sahibi Sayın Süleyman SEFER' e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuarda benden yardımlarını esirgemeyen ve destek olan doktora öğrencisi Hilal KUDAY' a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında benden desteğini esirgemeyen aileme teşekkür eder saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Yağlar	2
2.2. Yağların Sınıflandırılması	7
2.3. Bitkisel Yağlar	8
2.3.1. Bitkisel yağların endüstriyel kullanım alanları	9
2.4. Yağlarda Yapılabilen Değişiklikler	10
2.5. Aspir Tohumu ve Aspir Yağı	11
2.5.1. Aspir tohumu ve aspir yağının endüstriyel kullanımı.....	13
2.6. Çay Tohumu, Çay Tohumu Yağı ve Kullanım Alanları	15
2.6.1. Çay tohumu yağının endüstriyel kullanımı.....	17
2.7. Bitkisel Yağların Yapı Malzemeleri Üzerinde Değerlendirilmesi... ..	20
2.7.1. Yapı malzemesi üretimi için bitkisel yağların sentezlenmesi.	21
2.7.2. Sentezlenmiş bitkisel yağlardan yapı malzemesi üretimi.....	23

2.8. Yağların Ekstraksiyon Yöntemleri	24
2.8.1. Çözücü ekstraksiyonu.....	26
2.8.2. Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu.....	26
2.8.3. Katı-Sıvı ekstraksiyonu.....	27
2.8.4. Sokslet düzeneği.....	28
2.9. Esterler.....	29
2.9.1. Elde ediliş yöntemleri.....	29
2.9.2. Esterleşme.....	30
2.9.3. Esterlerin Özellikleri.....	31
2.9.3.1. Kimyasal özellikleri.....	31
2.9.3.2. Fiziksel özellikleri.....	32
2.10. Yağların Transesterifikasyonu.....	32
2.10.1. Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler.....	34
2.10.1.1. Alkali katalizli transesterifikasyon.....	34
2.10.1.2. Asit katalizli transesterifikasyon.....	34
2.10.1.3. Enzim katalizli transesterifikasyon.....	35
2.11. Yağ Asidi Metil Esterinin Diethanolaminle Kondensatı.....	36
2.11.1. Diethanolamin.....	36
2.12. Yağ Asiti Metil Esteri Diethanolaminle Kondensatının Metilendifenil Diizosiyanat İle Birleşimi.....	38
2.12.1. Metilendifenildiizosiyanat (MDI).....	38
2.12.2. Metilendifenildiizosiyanatın (MDI) fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	39
2.13. Poliüretanlar.....	40

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD.....	42
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	42
3.2. Sentez Yöntemleri.....	42
3.2.1. Aspir ve çay tohumundan ekstraksiyon metodu ile yağ eldesi.....	42
3.2.2. Aspir ve çay tohumu yağlarının transesterifikasyonları.....	43

3.2.3. Dietanolamit sentezi.....	43
3.2.4. Dietanolamitten poliüretan türevlerinin sentezi.....	44
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR.....	46
4.1. NMR ve IR Spektrumları.....	46
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$C_6H_5O_6R_3$: trigiliserid
CH_3OH	: Metanol
$C_nH_{2n}O_2$: ester
Dea	: dietanolamin
DG	: digliserit
Et_2	: dietileter
HDL	: High-density lipoprotein (yüksek yoğunluklu lipoprotein)
HPLC	: High-performance liquid chromatography (yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
IM	: interesterfikasyon
MDI	: metilendifenildiizosiyanat
MG	: monogliserit
NaCl	: sodyum klorür
NCO	:siyanat
PVC	: polyvinyl chloride (polivinil klorür)
$RC_2O_2H_3$: Karboksilli asit metil esteri
Tea	: trietanolamin
TG	: trigliserit
YAME	: Yağ asidi metil esteri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Doğal yağların sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.2.	Aspir Tohumu.....	11
Şekil 2.3.	Çay Tohumu.....	19
Şekil 2.4.	Sokslet düzeneği.....	29
Şekil 3.1.	Aspir tohumu yağından elde edilen poliüretan.....	45
Şekil 3.2.	Çay tohumu yağından elde edilen poliüretan.....	45
Şekil 4.1.	Aspir tohumu yağının ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.2.	Aspir tohumu yağının ¹³ C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.3.	Aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ¹ H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.4.	Aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.5.	Aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.6.	Aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³ C-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.7.	Aspir tohumu yağından elde edilen poliüretanın IR spektrumu.....	50
Şekil 4.8.	Çay tohumu yağının ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.9.	Çay tohumu yağının ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.10.	Çay tohumu yağ asidi metil esterinin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.11.	Çay tohumu yağ asidi metil esterinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.12.	Çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.13.	Çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.14.	Çay tohumu yağından elde edilen poliüretanın IR spektrumu.....	55

Şekil 5.1. Aspir veya çay tohumu yağından poliüretan sentezi..... 56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Yağlarda bulunan doymuş ve doymamış yağ asitleri.....	7
Tablo 2.2.	Türkiye’ de yetiştirilen aspir tohumu yağının asit içeriği.....	15
Tablo 2.3.	Türk çay tohumu yağının özellikleri.....	19
Tablo 2.4.	Türkiye’ de yetiştirilen çay tohumu yağının asit içeriği.....	20
Tablo 2.5.	Dietanolaminin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	36
Tablo 2.6.	MDI ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	40

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aspir Tohumu Yağı, Çay Tohumu Yağı, Dietanolamin, Metilendifenildiizosiyanat, poliüretan.

Aspir ve çay tohumu yağlarının endüstriyel amaçlı kullanılmasının incelenmesi tez konusunda ülkemizdeki aspir bitkisi yağlı tohum elde etmek için yetiştirilmektedir. Tohumdan elde edilen yağ, gıda amaçlı kullanılmaktadır. Çay ülkemizin Karadeniz Bölgesinde yetişmekte olup çay bitkisi tohumu herhangi bir amaçla kullanılmamaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilmemektedir. Her iki bitkiden yağın ortak özelliği yüksek doymamışlık oranına sahip olmasıdır. Bu amaçla her iki bitkiden elde edilecek yağların endüstride kullanılabilirliğini sağlamak amacıyla bu bitkilerin yağlarını dietanolamin kondensatına dönüştürmek tezin esas amacını oluşturmaktadır. Dietanolamin kondensatları, metilendifenildiizosiyanat ile reaksiyona sokularak poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir.

Yağ asitlerinin dietanolamin kondensatları özellikle deterjan ve poliüretan sanayinde, poliüretan esaslı yapıştırıcı sanayinde yoğun olarak kullanılan bir üründür. Özellikle koko yağının dietanolamin kondensatları bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha sonra yağ asitlerinin dietanolamin kondensatları metilendifenildiizosiyanat ile reaksiyona sokularak poliüretan elde edilebilir. Bu ürünlerde yurtdışından ülkemize ithal edilmektedir.

Tezin bir diğer amacı da böyle bir ürünün ülkemizde üretilmesi için üretim şartlarını belirlemek, bu alanda uzman olan kişi veya kişilerin yetişmesini sağlamaktır.

RESEARCH ON THE INDUSTRIAL USE OF THE SAFFLOWER AND TEA SEEDS

SUMMARY

Keywords: Safflower oil, Tea seed oil, Diethanolamine, Methylene Diphenyl Diisocyanate, polyurethane.

As a thesis subject about the research of the industrial use of safflower oil and tea seed oil, safflower, in our country, is grown in order to obtain oily seed. The oil, obtained from the seed, is used as food. tea is grown around the black sea region of our country, but its seed is not used for any purpose, not even economically. The mutual feature of the oil obtained from both plants is that they have high unsaturated fat rate. The main aim of this thesis is to convert the oil of these plants into diethanolamine condensate to provide the industrial use of these oils which will be obtained from this two plants. Diethanolamine condensates, reacted with methylenebis polyurethane synthesis was performed.

Diethanolamine condensates of the oil acids is intensively used in detergent, polyurethane, polyurethane based adhesive industries; especially the diethanolamine condensate of the coco oil is used in this purpose. polyurethane can be obtained by the reaction of the diethanolamine condensates of the oil acids and methylene diphenyl diisocyanate. These product can be imported from abroad.

Another aim of the thesis is to determine the production conditions of this kind of product in order to produce it in our country, and to provide qualified researchers in this field.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yağlar, uzun zincirli karboksilik asitlerin gliserin ile esterleşerek meydana getirdiği trigliseridler olarak bilinir. Yağların hidrolizinden elde edilen karboksilli asitlere yağ asitleri denir ve bunlar genellikle uzun, dallanmış hidro karbon zinciri taşırlar. Yağlar çoğu kez bu asitlerin türevleri olarak adlandırılırlar. Bir trigliserid molekülünün sentezi aşağıda görüldüğü gibidir [1].

Doğal yağ asitlerinde çift bağlar daima cis-durumundadır. Cis- yapı yağların düşük sıcaklıkta erimelerini sağlar. Doymuş yağ asidinin oluşturduğu zigzag yapı, moleküllerin birbirine yaklaşmasına ve dolayısı ile güçlü van der Waals çekimine neden olur. Bu yüzden doymuş yağlar katıdır. Eğer zincirde az sayıda çift bağ varsa, moleküller düzenli ve sıkı örgüler oluşturamazlar ve helezon yapılar meydana getirirler. Doymamışlığı çok trigliseritler sıvı yağ durumunda bulunurlar.

Genel olarak, herhangi bir yağ, tek bir gliserit yerine gliseritlerin karmaşık bir karışımından oluşur. Bundan dolayı, herhangi bir yağ bileşimi, sabunlaşmasından elde edilen çeşitli asitlerin yüzdeleri ile ifade edilir [2].

Bu tez çalışmasında, aspir ve çay tohumundan ekstraksiyon metoduyla yağlar elde edilip, bu yağlardan poliüretan sentezi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yağlar

Yağlar; yağ asitlerinin gliserin ile meydana getirdiği esterler olup katı ve sıvı olarak bitki ve hayvanların ihtiyat maddelerini oluştururlar. Hayvanlar; besin olarak aldıkları yağ ve karbonhidratları vücutlarında parçalayarak önce uygun yağ asitlerini sentezler ve daha sonra gliserin ile esterleştirip yağ olarak vücudun çeşitli bölgelerinde saklamaktadır. Ayrıca, hayvanların proteinlerden de yağları sentezlediği bilinmektedir. Bitkiler ise, asimilasyon sonunda meydana getirdikleri karbonhidratları glikoza hidroliz ettikten sonra yağları sentezlerler ve başlıca meyve, çekirdek, filiz ve tohum taneleri içinde biriktirirler [3].

Yirminci yüzyılın başlarında Knoop, tabiattaki yağ asitlerinin çoğunun çift sayıda karbonlu olduğunu belirterek, yağ sentezinin çift sayıda karbon içeren bir bileşikten başladığını ileri sürmüştür. Bu bileşiğin asetik asit olduğu daha sonraları ortaya konmuştur. Gene karbonhidratların hücrede karbondioksit ve suya oksidasyonunda ara ürün olarak asetik asidin oluştuğu bilinmektedir. Asetik asidin yağ asidi sentezini yapabilmesi için gereken aktivasyonu Co-enzim A sağlamaktadır [3].

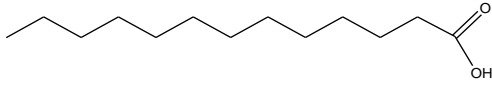
Yağlar, protein ve karbonhidratlarla birlikte insan besininin önemli bir kısmını oluşturur. Tüketim bakımından yağlar karbonhidrat ve proteinlere göre daha az kullanılmaktadır. Kalori değeri açısından ise, bunlardan çok daha zengindir. Karbonhidrat ve proteinlerin verdiği kalori 4,1 cal/g dolayına iken yağların kalori değeri 9,3 cal/g dir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, yağlar enerji bakımından çok daha zengin olduğundan canlılar tarafından daha çok bir depo enerji olarak kullanılmaktadır. Yağlar sosyal hayatta ihtiyaç duyulan bir takım maddelerin üretiminde de ilkel maddeyi oluşturmaktadır. Sabun, gliserin, tekstil yardımcı maddeleri, lak, yağlı boya, mum, gres yağı bunlardan bazılarıdır. Tabiatta bulunan

yağlarda yağ asitleri genellikle 16-18 karbon atomludur. Bunlardan daha küçük veya daha büyük sayıda karbonlu yağ asitlerine rastlanırsa da bunlar miktarca azdır. Diğer taraftan yağ asitlerinin çoğu çift sayıda karbon ihtiva etmesine rağmen, tek sayılı karbon içerenlerine de az miktarda rastlanmaktadır. Bundan başka düz zincirli, dallanmış, doymuş veya doymamış yani çift bağlı (olefin sınıfı), üçlü bağlı (asetilen sınıfı) yağ asitleri de olabilir. Bir yağ asidinde bulunabilen çifte bağların sayısı birden altıya kadar olabilir. Ayrıca, dikarboksilli asitler ve alisiklik asitlere de rastlanmıştır. Dolayısıyla yağların çoğu karışık yağ asitli gliseritler halindedir. Molekül yapılarına göre yapılan bir sınıflama ve çeşitli gruplara ait yağ asitlerinden bazı örnekler verilmiştir [3].

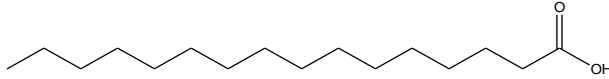
A – Düz zincirli doymuş yağ asitleri

a) Çift sayıda karbonlu yağ asitleri

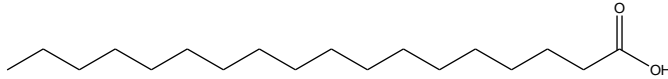
1-Miristik asit :



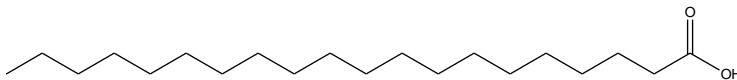
2-Palmitik asit :



3-Stearik asit :

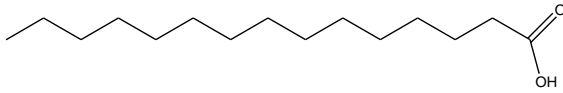


4-Araşık asit :

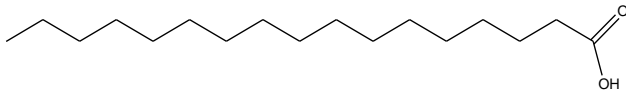


b) Tek sayıda karbonlu yağ asitleri

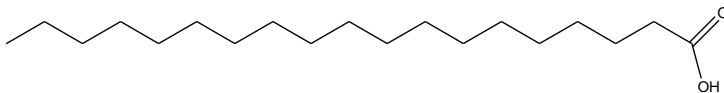
1-Pentadekan asidi :



2-Heptadekan asidi :



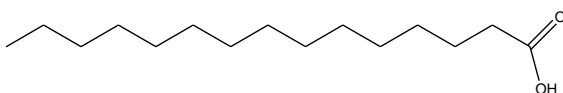
3-Nonadekan asidi :



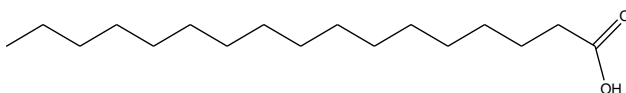
B – Etilen sınıfı yağ asitleri

a) Monoen asitler

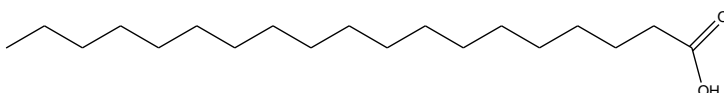
1-Pentadekan asidi :



2-Heptadekan asidi :

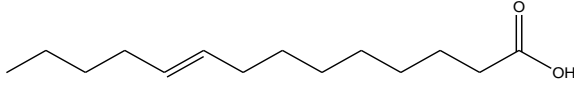


3-Nonadekan asidi :

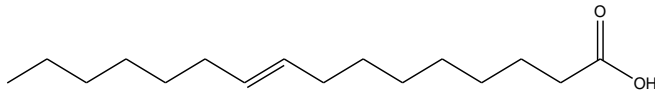


a) Monoen asitler

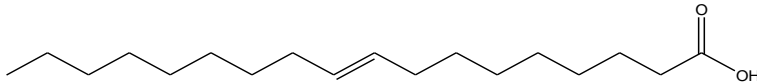
1-Miristolein asidi :



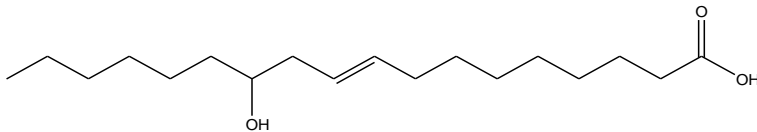
2-Palmitolein asidi :



3-Olein asidi :

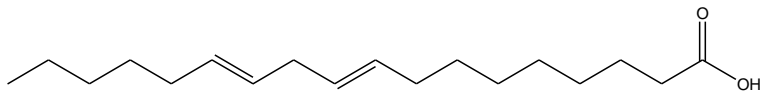


4-Risinol asidi :

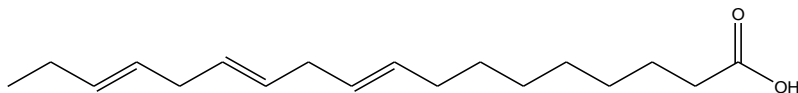


b) İzole polien asitler

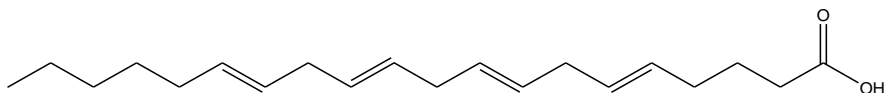
1-Linol asidi :



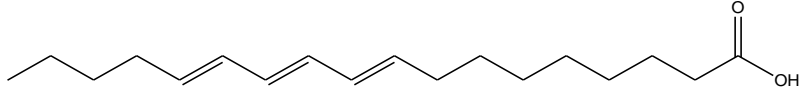
2-Linolen asidi :



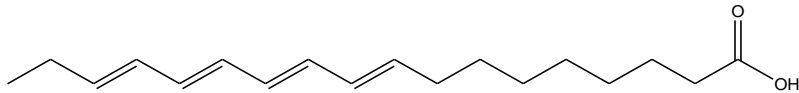
3-Araşidon asidi :



c) Konjuge polien asitler

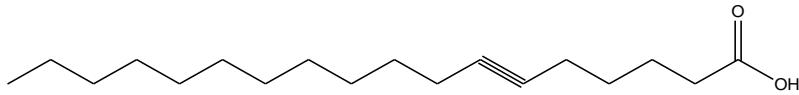
1- α -Eleostearin asidi :

2- Prinar asidi :

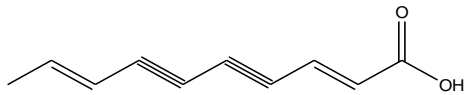


C – Asetilen sınıfı yağ asitleri

1-Taririn asidi :

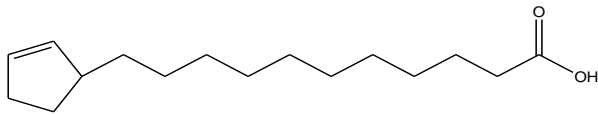


2-Matrikaria asidi :

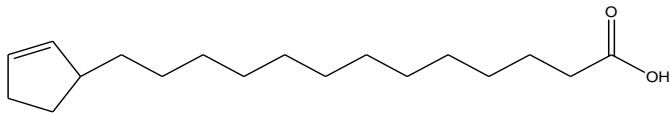


D – Alisiklik yağ asitleri

1-Hydncarpus asidi :



2-Chaulmoogra asidi :



Yağlarda bulunan doymuş ve doymamış yağ asitleri oranı Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yağlarda bulunan doymuş ve doymamış yağ asitleri

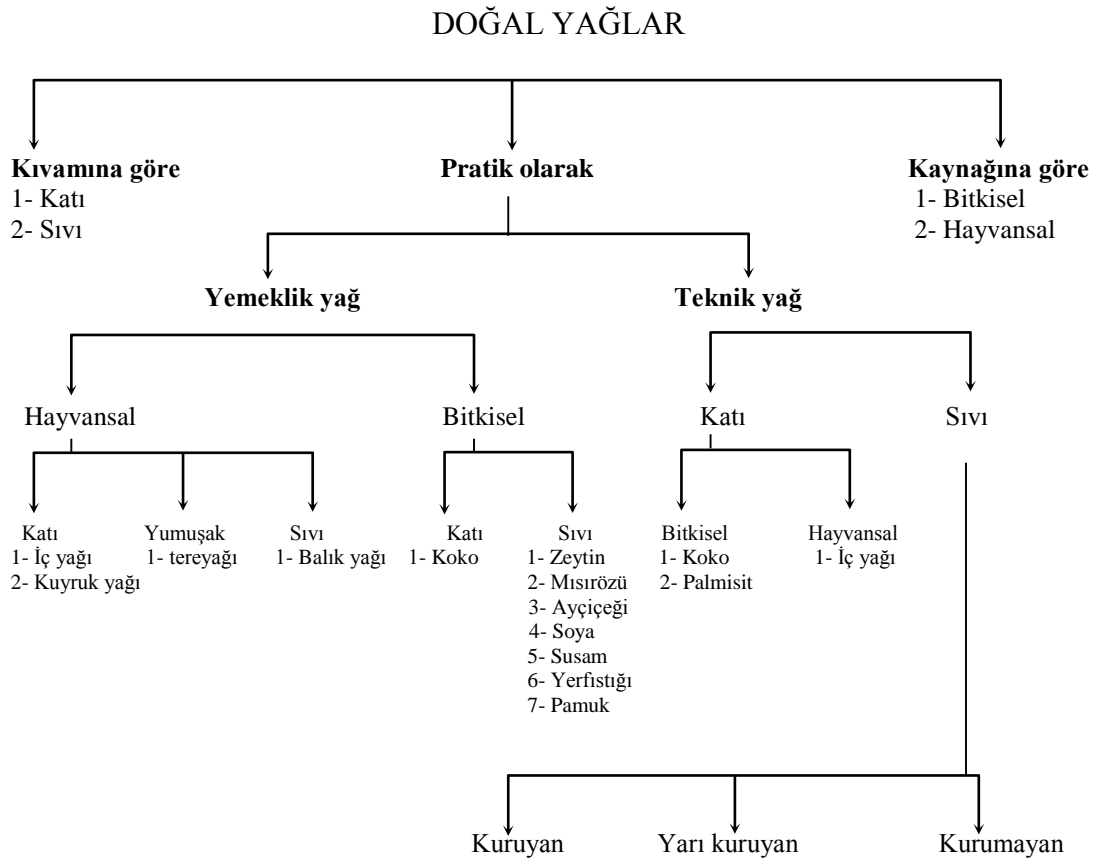
	Doymuş asitler (%)					Doymamış (%)	
	C ₁₀ ve Daha az	C ₁₂ Laurik	C ₁₄ Miristik	C ₁₆ Palmitik	C ₁₈ Stearik	C ₁₈ Oleik	C ₁₈ Linoleik
Hayvansal yağlar							
Tereyağı	12	3	12	28	10	26	2
Domuz yağı	-	-	1	28	14	46	5
Sığır iç yağı	-	0,2	3	28	24	40	2
İnsan	-	1	3	25	8	46	10
Bitkisel yağlar							
Zeytin	-	-	1	5	2	83	7
Hurma	-	-	2	43	2	43	8
Mısır	-	-	1	10	2	40	40
Fıstık	-	-	-	8	4	60	25

2.2. Yağların Sınıflandırılması

Yağların sınıflandırılması çeşitli özelliklerine göre yapılmaktadır. Bunlar için basit bir sınıflandırma katı ve sıvı şeklinde kıvamına göre yapılabilir. Ancak, yağların fiziksel hali iklim koşullarına göre değişeceğinden bu sınıflandırma kesin değildir. Yağlar kaynaklarına göre bitkisel ve hayvansal şeklinde de sınıflandırılır. Ancak pratik olarak, yağlar önce yemeklik ve teknik yağlar şeklinde ikiye ayrılır. Daha sonra yemeklik yağlar hayvansal ve bitkisel olarak kaynaklarına göre sınıflandırılır. Hayvansal yemeklik yağlardan bazılarını; iç yağları (katı yağ), tereyağı (yumuşak yağ) ve balık yağı (sıvı yağ) şeklinde belirtmek mümkündür. Yemeklik bitkisel yağlara ise; zeytinyağı, mısırözü, soya, susam, yer fıstığı, ayçiçeği, pamuk ve fındık yağı gibi sıvı yağlar ile hindistan cevizi yağı gibi katı yağ örnek olarak verilebilir [3].

Teknik yağlar da önce katı ve sıvı olarak ikiye ayrılmaktadır. Katı yağlar hayvansal (iç yağı) ve bitkisel (koko ve palmisit yağı) şeklinde iki orijinli olmaktadır. Sıvı yağlar ise; kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan şeklinde sınıflandırılır. İnce tabaka halinde havada kuruyarak film oluşturan yağlara kuruyan yağlar denir. Gliseriti oluşturan yağ asitlerinin çoğu iki veya daha fazla çift bağ içermesi yağın kuruma özelliği vermektedir. Havada kuruyarak ince bir film oluşumu daha yavaş olan

yağlara yarı kuruyan yağlar denilmektedir. Bu durum, gliseritdeki yağ asitlerinin büyük bir kısmının iki adet çift bağ içermesinden ileri gelir. Eğer yağ gliseritlerinin çoğu bir tane çift bağa sahip ise, böyle bir film oluşturmayacağı için kurumayan yağlar sınıfına girer. Diğer taraftan, gliseritdeki yağ asitlerinin çoğu doymuş ise yağ katı olurken, çoğu doymamış ise yağ sıvıdır. Bunlar göz önüne alınarak doğal yağlar için yapılan bir sınıflandırma Şekil 2.1. de gösterilmiştir [3].



Şekil 2.1. Doğal yağların sınıflandırılması

2.3. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, yağ içeren tohumlardan, meyveler ya da kabuklu yemişlerden presleme, solvent ekstraksiyonu ya da her ikisinin birlikte kullanılması oluşur. Çeşitli kaynaklardan elde edilen birçok bitkisel yağ vardır. Bunlar arasında en çok bilinenleri zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısırözü yağı ve soya yağıdır. Bitkisel yağlar doğal antioksidan olarak fonksiyon gösteren bileşikler içerir. Bu bileşikler arasında askorbik asit, α -tokoferol, β -karoten, flavonoidler vardır.

Ayrıca yağ elde edilen bitkiler tarım sektörünün ekonomik gelişimi için oldukça önemlidir. Gıda endüstrisinde bitkisel yağlar metal katalizörlüğünde hidrojenize edilerek katı ya da yarı-katı yağların üretiminde kullanılır. Az bulunan yağ asitleri içeren yağlı tohumların, ilaç, kozmetik, sabun, tekstil, plastik sanayinde kullanımı endüstriyel açıdan çok önemlidir. Bitkisel yağların kimyasal yapıları esas olarak % 95-98 triaçilgliserolden ve %2-5' lik kısmı da kompleks minör bileşiklerden oluşmaktadır.

Bu minör bileşenler buldukları bitkiye bağlı olarak çeşitli kalitatif ve kantitatif farklılık gösterirler. Hatta aynı türlerde bile meyve ya da tohumun yetiştiği iklim şartlarına, kalitesine, ekstraksiyon yöntemine, rafinasyon sistemleri gibi nedenlere bağlı olarak farklılık görülebilir. Bitkisel yağlarda bulunan minör bileşenlerden başlıcaları: yağ alkolleri, mumlar, esterler, hidrokarbonlar, tokoferol ve tokotrienoller, fenolik bileşikler, uçucu bileşenler, pigmentler ve fosfolipidler ve triterpenik asittir [4].

2.3.1. Bitkisel yağların endüstriyel kullanım alanları

Bitkisel yağlar kimyasal olarak bazı işlemlerden geçirildikten sonra üretime katılmasıyla, bazı malzemelerden istenen, elastiklik, esneklik, yüksek mukavemet gibi özelliklerin bio temelli olarak sağlanabildiği kanıtlanmıştır. Yeni bir malzemenin üretilirken fiyat, performans ve üretim sırasındaki dikkat edilmesi gereken işler eşit derecede önemlidir ve gelişmiş üretilere başlarken malzemenin kullanılacağı yerde tam ve yüksek performansı sağlayabilecek şekilde olmasına dikkat edilmelidir. Biotemelli malzemelerin petrol temelli ürünlere göre daha düşük ağırlıkta aynı performansı verebilmesi belli kullanım alanlarında bu tip malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu nedenlerle yağ kimyasının, hem müşteriye ve çevreye dost hem de yenilenebilir kaynaklarla ilgili üretim yarışındaki gelişmelere oldukça açık olduğu gözden kaçınılmazdır. Yenilenebilir kaynakları temel alan biyolojik temelli kompozit malzemeler, yapı bileşenlerinin ücretlerini düşürebilir, şimdiki ve gelecekteki yapı uygulamaları için geleneksel yapı malzemelerine alternatif olarak uygulanabilir. Bitkisel yağlar, ilaç, kozmetik, yakıt, kağıt, paketleme, plastik ve solvent endüstrilerinde kullanılabilir [4].

2.4. Yağlarda Yapılabilen Değişiklikler

Yağlarda yapılan çeşitli değişiklikler sonunda bir takım endüstri kollarının ana maddeleri sentezlenmekte ve bu nedenle yağlardan çıkılarak dolaylı veya direkt olarak çeşitli endüstriyel üretimler söz konusu olmaktadır. Yağlardan hareket edilerek ortaya çıkan bu endüstriyel kimya alanlarının bazıları aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

1. Yağlar su veya bazlar ile sabunlaştırılırsa, gliserin ve yağ asidi veya sabun meydana gelir. Bu tür işlemler sabun fabrikasyonunun temelini oluşturmaktadır. Ayrıca yağ asitleri üzerinden yağ alkolleri ve deterjan aktif maddelerinin hazırlanması önemli bir endüstriyel alan olmaktadır.
2. Çift bağ ihtiva eden yağlar hidrojenasyon ile doymuş hale getirilerek katı yağlar elde edilmektedir. Margarin fabrikasyonu bu değişikliğe dayanmaktadır.
3. Çifte bağlı yağ asidi ihtiva eden yağlar derişik sülfat asidi ile sülfone veya sülfate edilebilirler. Türk kırmızısı yağının üretimi yağların bu özelliklerinden yararlanılarak yapılmaktadır. Pamuklu doku boyamacılığında kullanılan bu madde hintyağının sülfate edilmesiyle hazırlanır. Esasında hintyağından elde edilen risinol asidinin sülfirik asitle reaksiyonundan elde edilmektedir.
4. Çifte bağlı yağ asitleri ihtiva eden yağlar hava oksijeni ile okside ve polimerize olmaktadır. İki veya daha fazla çift bağ içeren yağlar bu şekilde kuruyarak film oluşturmaktadır. Yağlı boya ve lak üretiminde yağların bu özelliklerinden yararlanır.
5. Yağların metil esterleri transesterfikasyon tepkimeleriyle ve izosiyanat türevlendirilmesiyle endüstride kullanılmaktadır. (biyodizel, köpük, poliüretan vs.) [3].

2.5. Aspir Tohumu ve Aspir Yağı

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.), genel arasında, dikenli ve dikensiz çeşitleri olan bir yağlı tohum bitkisidir. Dikenli formları dikensizlere göre daha fazla yağ içermektedir. Sarı, beyaz, krem, kırmızı ve turuncu gibi değişik renklerde çiçeklere sahiptir. Tohumları, beyaz, kahverengi ve üzerinde koyu çizgiler bulunan beyaz taneler şeklindedir. Dallanan ve her dalın ucunda içerisinde tohumları bulunan küçük tablalar oluşturan renkli çiçekleri gıda ve kumaş boyasında kullanılmaktadır. Tohumlarında % 30-45 arasında yağ bulunmakta olup, yağı yemeklik olarak çok kaliteli dir. Biodizel hammaddesi olarak da kullanılanabilen yağının yanı sıra, küspesi hayvan yemi olarak kullanılır. Aspir kuraklığa dayanıklı, orabanşın (canavar otu-verem otu) zarar veremediği, yazlık karakterde ve ortalama 110-140 gün arasında yetişebilen bitkidir [5].



Şekil 2.2. Aspir Tohumu

İki çeşit aspir yağı bulunmaktadır. Bunlardan birisi Linoleik (Omega-6) asit oranı yüksek içerikli olup, genellikle kimya ve yem sanayinde kullanılmaktadır. Diğeri ise

Oleik (Omega-9, zeytinyağı kalitesine yakın) asit oranı yüksek olup, yemeklik yağ bakımından kaliteli bir yağ çeşididir [6].

Aspir yağlık bir ürün olduğu için, günümüzde ağırlıklı olarak sanayide yağ elde etmek üzere değerlendirilmektedir. Yağ elde edilmesinde, ayçiçeği işleyen makineler aspir işlemeye de uygundur. Ancak aspir işleme süreci ayçiçeğine göre biraz daha zordur. Tohumlarından elde edilen yağ, yemeklik olarak kullanılmaktadır ve kalitelidir. İnsan sağlığı açısından önemli olan toplam doymamış yağ asitleri oranı çok yüksektir. Bu oran % 90-93 civarındadır (ayçiçeğinde bu oran % 86' dır). Son yıllarda Oleik asit (Omega 9) oranı yüksek tipler üzerinde de çalışmalar hızlanmıştır. Oleik yağ asidi oranı %85 civarında olan çeşitler geliştirilmiştir. Zeytinyağındaki oleik yağ asidi oranının %56-83 arasında olduğunu düşünüldüğünde, oleik tipteki aspir yağının beslenme açısından en az zeytinyağına eşdeğer olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır [7].

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) kullanım alanlarından birisi de kozmetik sanayidir. Aspiden elde edilen yağ, kuru saçların bakımında kullanıldığında yağın besleyici özelliği ile dökülme oranını azalttığı ve yeni saçların oluşmasına yardımcı olduğu belirlenmiştir [7, 8].

Bergman ve Charles' a (2008) göre, aspir (*Carthamus tinctorius* L.) yüksek oleik içeriği ile gıda amaçlı tüketim yanı sıra biyodizel amaçlı en uygun yağlı tohumlardan birisidir. Bu saptamalarını, bu alana yatırım yapılması ve uygun iklim koşullarına sahip olmaları halinde finansal olarak geri dönüşümü sağlayacak en uygun yağlı tohumlardan birisinin aspir olmasına dayandırmaktadırlar [7, 9].

Aspirin kullanıldığı bir diğer alan da çiçekçilik sektörüdür. Son yıllarda Avrupa çiçekçilik sektöründe aspir önemli bir gelişme göstermiştir. Aspirin dikensiz tipleri Batı Avrupa, Japonya ve Latin Amerika ülkelerinde kesme çiçekçilikte kullanılmaktadır [7, 10].

Tohum kabukları sanayide pek çok alanda kullanılabilir. Örneğin, daha yoğun ve sert yüzeyli kağıt yapımında, hafif ve gözenekli fırınlanmış tuğla ve seramik

yapımında, yalıtım işlerinde dolgu maddesi olarak, kolay kırılabilir hassas eşyalar için ambalaj yapımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [7].

2.5.1. Aspir tohumu ve aspir yağının endüstriyel kullanımı

Son yıllarda yağlı tohumlu bitkilerin sıkça gündeme geldiği bir diğer sektör de biyodizel endüstrisidir. Sektörün temel hammadde kaynaklarının başında yağlı tohumlu bitkiler gelmektedir. Enerji arzının güvenliği ve sürekliliği, petrol-doğalgaz ve kömür gibi fosil kökenli yakıt rezervlerinin yakın bir gelecekte tükenecek olması, önemi her geçen gün artan çevre faktörü ve kırsal kalkınmanın gerçekleştirilebilmesi gibi etkenler, alternatif enerji kaynağı olarak biyodizeli dünya gündemine taşımıştır.

2007 yılında yaşanan dünya gıda krizinin temel tetikleyici unsurlarından birisi olarak gösterilen biyodizel sektörü, yaşanan bu gıda krizi sonrası her ne kadar eskiye nazaran önemini yitirdiyse de, son dönemlerde tekrar gündeme gelmeye başlamıştır. Biyodizel konusunda Türkiye’ de önemli yasal düzenlemeler gerçekleştirilmiş olup, piyasaya akaryakıt olarak arz edilecek motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (YAME) içeriğinin 1.1.2014 tarihi itibariyle en az %1, 1.1.2015 tarihi itibariyle en az %2 ve 1.1.2016 tarihi itibariyle en az %3 olması zorunluluğu getirilmiştir [7].

Yağlı tohumlardan elde edilen ürünlerden bir başka önemli hammadde ise gliserindir. Gliserinin insan sağlığında petrokimya ürünleri ile değişiminin sağlanması neticesinde, Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) artık kalp stenleri petrokimya ürünlerinden değil, gliserinden yapılmaktadır [7, 11].

Aspir, potansiyeli henüz anlaşılamamış önemli bir yağlı tohum bitkisidir. Üretim az olmasına rağmen, endüstriyel ve yaşamsal açıdan çok önemlidir [7].

Biyodizel, aspir (*Carthamus tinctorius* L.) yağının kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucu ortaya çıkan bir yakıt ürünüdür. Yağların bu reaksiyonu sonucu biyodizel, araçlarda, ısınmada ve havacılıkta kullanılır [12].

Aspir; boya, vernik, margarin, yem ve ilaç sanayi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılabilen bir bitkidir. Aspirin tohumundan yağ, çiçeklerinden boya elde edilmektedir. Ayrıca yağı, salatalık-yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır [7].

Aspir yağı çabuk kuruyan yağlardandır, bu özelliği nedeniyle özellikle boya sanayinde kullanılır. Çiçekler döllendikten ve tohumların dolumu tamamlandıktan sonra, tabla üzerindeki çiçekler ya elle ya da makine ile toplanarak değerlendirilir, Ortalama olarak 10 kg kuru çiçek verimi sağlayabilmektedir. Kırmızı çiçeklerden doğal kırmızı boyalar, sarıçiçeklerden ise yine doğal sarı boyalar elde edilir. Bu boyalar çeşitli kumaşların boyanmasında kullanılmaktadır. Yıllar önce, aspir bitkisinden elde edilen boyalar gıdaların ve kumaşların boyanmasında kullanılıyordu. Aspir bitkisinin çiçeklerinden 2 tip boya maddesi elde edilebilmektedir. Bunlar, suda erimeyen kırmızı renkli “Carthamin” ve suda eriyebilen sarı renkli “Carthamidin” maddeleridir. Her iki boya maddesi de gıda boyası ve tekstil sanayinde kumaş boyası olarak kullanılmaktaydı. Ancak, bu yüz yılın başlarında, daha ucuz olan sentetik anilin boyaların keşfedilmesi ve piyasaya sürülmesiyle, aspir bitkisinden elde edilen boya maddelerinin kullanımı yok denecek kadar azalmıştır [5].

Aspir bitkisi yağları ayrıca sabun kimyasında, yapıştırıcı sanayinde, poliüretan ve polyester alanlarında da kullanılmaktadır.

Tablo 2.2. Türkiye’ de yetiştirilen aspir tohumu yağının asit içeriği [13].

YAĞ ASİDİ	YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONU(%)
Miristik(C14:0)	0,08
Palmitik(C16:0)	6,10
Palmitoleik(C16:1)	0,09
Stearik(C18:0)	1,60
Oleik(C18:1)	10,54
Linoleik(C18:2)	81,00
Linolenik(C18:3)	0,11
Araşidik(C20:0)	0,30
Eikosenik(C20:1)	0,15

2.6. Çay Tohumu, Çay Tohumu Yağı ve Kullanım Alanları

Ülkemizde, çay bitkisi üretimi ‘*Camellia sinensis* x *Camellia assamica*’ melezinden yapılmakta olup, bu türün tohumlarındaki yağ miktarı diğer türlere göre daha azdır. *Camellia japonica*ve *Camellia sasanqua* türlerinde yağ oranı %60-65’ leri bulurken, Türk çay tohumlarındaki yağ oranı %25–30 aralığında değişmektedir. Çay tohumu, şekil ve görünüş olarak fındığa benzer. Hafif ve ince kabukludur [14].

Çay tohumu yağı ise çay tohumlarından elde edilir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda asitlik içeriğinin uygunluğu sebebiyle çay tohumu yağları diğer yağlara alternatif olmuştur. Çay tohumu yağı kan basıncını ve buna bağlı olarak kolesterolü düşürmektedir [14].

Çay (*Camellia sinensis* L.O. Kuntze) tohumu yağı gıda sektörü olmak üzere kozmetik sektörü, sabun, margarin, yapışkan, boya vernik gibi birçok endüstriyel alanlarda işlem görmektedir [14, 15].

Çay tohumundan yağ elde işlemleri bittikten sonra saponini gidererek çay tohumu hayvan yemi olarak kullanılabilir. (Saponinin acı bir tadı vardır). Çay saponini amirinin bir tipi olan triterpenoid saponin çeşididir [14, 16].

Glikozitler, yapılarında bir karbonhidrat ve bir karbonhidrat olmayan bölüm içeren maddelerdir. Karbonhidrat kısım, karbonhidrat olmayan kısma, karbon 1 atomuna bağlı olan asetal ile bağlanır. Şeker olmayan kısım aglikon, şeker kısım ise glikon olarak adlandırılır. Karbonhidrat kısım glukoz ise, bileşene glikozit denir. Aglikon; metil alkol, gliserol, sterol, fenol v.b. maddeler olabilir. Glikozit sınıflandırılması aglikona göre yapılırsa, glikozitler tanin, kardioaktif grup, aldehit grup, antrakinin grup, alkol grubu, saponin grubu, lakton grubu, izotiyosiyanat grubu, fenol grubu, flavonol grubuna ayrılırlar. Saponin glikozitleri, aglikonlarının (sapogenin) kimyasal yapısına göre ikiye ayrılırlar. Saponinlerin karbonhidrat olmayan aglikon şeker kısımlarına sapogenin denir. Nötral saponinler spiroketal zincirli steroidlerden türemişlerdir [14].

Asidik saponinler triterpenoid yapıya sahiptirler. İki tip sapogeninin de temel oluşum yolları birbirlerine benzer.

Ancak squalen adlı triterpenoid hidrokarbonunun oluşumundan sonra meydana gelen bir dallanma steroidleri bir yöne, dairesel triterpenoidleri başka bir tarafa yönlendirir [14].

Ayrıca elde edilen saponin çok değerli bir hammaddedir. Çok fazla köpürmesi nedeniyle iyi bir temizleyici maddedir. Tarım ilaçları üretiminde, itfaiye araçlarındaki köpüklerin ve deterjanların üretiminde emülgatör olarak saponin kullanılmaktadır. Saponin aynı zamanda fotoğraf filmi yapımında da kullanılmaktadır [14, 17].

Çay (*Camellia sinensis* L.O. Kuntze) tohumu yağının bazı kimyasal özelliklerinin (iyot sayısı, sabunlaşma sayısı) ve oksidasyon kararlılığının zeytinyağına benzer olduğu görülmüştür. Bunun yanında, ayçiçeği yağına ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında çay tohumu yağı eklenmesinin, oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu

etkisi olduğu belirlenmiştir. Yağ asidi bileşimine bağlı olarak, çay tohumu yağının yemeklik yağ olarak kullanılabilereği saptanmıştır [14, 18].

İran kökenli çay tohumu yağlarının NaOH katalizrlğinde, farklı sıcaklık ve sreler kullanılarak interesterifikasyonu gerçekleştirilmiş ve uygun koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen ürün margarin üretiminde kullanılmış ve bu ürünün, fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra duyuusal özellikleri bakımından da ticari olarak üretilen margarinlere benzer özellikte olduğu görülmüştür [14, 19].

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu prosesinin çeşitli parametrelerinin (basınç, sıcaklık, süre) İran kökenli çay tohumu yağının ekstraksiyon verimi ve kompozisyonu üzerine etkileri araştırılmış ve basıncın önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Sonuçlar zc ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, süperkritik ekstraksiyon veriminin yaklaşık olarak Soxhlet ekstraksiyon veriminin yarısı olduğu belirlenmiştir. Süperkritik ekstraksiyonu metodunun, elde edilen çay tohumu yağı içerisinde herhangi bir çözücü kalıntısı bırakmaması, güvenli olması, tek adımlı bir proses olması ve Soxhlet ekstraksiyonuna göre daha az üretim maliyetine sahip olması nedeniyle, kullanışlı bir proses olduğu belirtilmiştir [14].

Ülkemizde ise, bu alanda sayılı çalışma yapılmıştır. Yazıcıoğlu ve arkadaşları 1977 yılında, çay tohumu yağı ve saponinleri ile ilgili başka bir çalışma yapmışlardır [14, 16].

2.6.1. ay tohumu yağının endüstriyel kullanımı

Kozmetik alanda, deri ve sa sağlığında kullanılmaktadır. ay tohumu yağı, deri farmakolojisi ve kozmetik bilimi alanında da kullanılan tüm merhemlerin kökeninde de yer almaktadır. Kullanıldığı alanlar; gece ve gündüz kremleri, anti buruşukluk terkipleri, ruj, sa kremleri, makyaj malzemeleri, anti güneş preparatları ve makyaj temizleme ürünlerini kapsar [14].

Tekstil sanayinde kullanılırlar. ay tohum yağı; pamuk tohumu, susam ve mısır yağlarından farklı olup, kurumaz ve okside olmaz. Bu durum tekstil endüstrisinde bir avantaj teşkil etmektedir. -18 °C' ye kadar likit halini muhafaza eder [14].

Gıda yağı olarak kullanılabilirler. Ancak saponin ihtiva ettikleri için kullanılabilir hale gelmeleri için bir seri işlem gerekmektedir. ay yağı, Güney Çin illerindeki başlıca yemek pişirme yağıdır, özellikle Hunan' da sebzelerin %50' den çoğu *Camellia*' dan elde edilen yağla pişirilir. Zeytinyağı ile karşılaştırıldığında, çay yağı çok kaliteli bir pişirme yağıdır. Çin halkının 1/7' si yemek pişirirken çay yağı kullanır. Diyetlerine sığır iç yağı eklenenle karşılaştırıldığında çay tohumu yağı ilave edildiği genç erkeklerin kanlarındaki HDL kolesterol düzeyini azaltmıştır [14, 20, 21].

ay tohumu (*Camellia sinensis* L.O. Kuntze) toz haline getirilerek organik gübre, havuz temizlenmesinde, suyun temizliğinde, çim ve golf sahalarında böcekleri etkisiz hale getirmekte kullanılır. ay yağı endüstriyel kullanım için, iyi bir materyaldir ve sabun, margarin, saç yağı, yağlama (gres) yağı, boya, moleköl kütleli yüksek diğer bileşenlerin sentezi ve paslanmaya karşı yağ elde etmek için kullanılır. Tohum kabuklarının ekstraksiyonu ile ayrıca saponin, tanin ve pentosan gibi yararlı bileşikler elde edilir. Saponin, yangın söndürücü köpükler için, deterjanlarda ve pestisitlerde emülsiyonlama maddesi olarak kullanılmaktadır [14, 21, 22].

ay tohumu yağları esterfikasyon tepkimeleriyle biyodizel ve poliüretan üretiminde kullanılabilir.

Tablo 2.3. Türk çay tohumu yağının özellikleri [14].

	1973 tohumları	1974 tohumları	1998 tohumları
Özgül ağırlık	0,9172	0,9189	-
Kırılma indisi	1,4692	1,4692	1,4530
İyot sayısı	91,8	90,1	88,0
Sabunlaşma sayısı	193,3	192,4	165,0
Sabunlaşmayanlar	1,1	1,04	-



Şekil 2.3. Çay Tohumu

Tablo 2.4. Türkiye’ de yetiştirilen çay tohumu yağının asit içeriği [23].

YAĞ ASİDİ	MİKTAR(%)
Miristik	0,09
Palmitik	16,40
Stearik	1,69
Oleik	61,02
Linoleik	19,58
Araşidik	0,24

2.7. Bitkisel Yağların Yapı Malzemeleri Üzerinde Değerlendirilmesi

Son zamanlarda, yapı uygulamaları için bitkisel yağ temelli reçinelerin geliştirilmesi kompozit endüstrisinde ilgi çekmiştir. Sentezlenmiş bitkisel yağlar azaltılabilir ve bu sebeple çevre dostudur. Bu yüzden, sentezlenmiş bitkisel yağlar, potansiyel olarak ucuz ve geleneksel petrol temelli reçinelere alternatiflik sağlayabilir.

Dünyada gerek hızlı nüfus artışı, gerek ekonomik gelişmeler ve gerekse endüstriyel alandaki büyümeler, yeni enerji ve yapı malzemelerine olan ihtiyacı artırmıştır. Artan enerji ihtiyacı yeni enerji kaynaklarının araştırılmasıyla ya da enerjinin daha akılcı kullanımıyla karşılanabilir. Bitkisel yağların hem yenilenebilir bir malzeme olması hem de fosil kaynaklı bazı hammaddelere alternatif olacak şekilde yeni hammaddeler hazırlamaya elverişli bir kaynak olması son yıllarda bu tip kaynakların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalarda hafif, dayanıklı, ucuz, sağlıklı ve çevreye zarar vermeyen ekolojik malzeme üretimi konusunda bitkisel yağların hammadde olarak değerlendirilmeye alınmasıyla yapılabilecek üretimlerin ön plana çıkarılması hedeflenmektedir. Birçok ülkede mevcut teknolojiye uygun ve sürekli yenilenebilir olan bitkisel yağlarla ilgili araştırmalar çok yönlü olarak yapılmaktadır.

Amerika’ da son yıllarda, uçucu organik kimyasalların havadaki miktarı konusundaki endişeler nedeni ile bazı üretimlerde petrol ürünlerinin kullanımına sınırlamalar getirmiştir. Potansiyel toksikliği nedeniyle bazı organik kimyasalların her türlü endüstriyel malzeme üretiminde ayrıca direk insan sağlığına olumsuz etkisi olabilecek yerlerde örneğin; gıda-ilaç kutularında, ambalajlarda kullanımı kaygı yaratmaktadır. Bu noktada üretimde kullanılan bitkisel yağların uçucu olmaması veya toprağa ve yeraltı sularına bulaşma sorunu yaratmaması ve toksik olmaması sayesinde kullanımda ve kullanımdan sonra petrol evsafı ürünlere nazaran dezavantajları azaltması bitkisel yağların kullanımını cazip hale getirmektedir.

Polyolefin, polistren, polivinilklorid ve bunların türevi olarak piyasada önemli yeri olan ürünler, fosil yakıtlardan üretilmektedir. Hem pahalı hem yenilenemeyen hem de üretimleri esnasında havaya verilen karbondioksit, azot vd. toksit gazlar sebebiyle global kirliliğe neden olan bu malzemelerin yerine, bitkisel yağ temelli polimerik kompozitlerin kullanımının yaygınlaştırılmasıyla elastomerlerden rijit plastiklere kadar değişik özellikli birçok malzemenin üretilmesine zemin hazırlayabilmenin mümkün olacaktır [24].

2.7.1. Yapı malzemesi üretimi için bitkisel yağların sentezlenmesi

Bitkisel yağların, bünyesindeki yağ asitlerinin uygun yöntemlerle sentezlenmesi ile değişik ürünlerin hammaddesi olarak kullanılabilir reçineler haline getirilebilmesi mümkündür. Bitkisel yağlarda en çok rastlanan tekli doymamış yağ asitleri, palmitoleik ve oleik asittir. Bunlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunur. Örneğin; zeytinyağının %72’ si oleik asitten meydana gelir. Oleik asit, hemen hemen bütün bitkisel yağlarda bulunan tekli doymamış yağ asitlerindedir Tekli doymamış yağ asitleri, zeytinyağı, kolza yağı, kanola yağı, yer fıstığı yağı ve ayçiçeği yanında fazla miktarda bulunur.

Bitkisel yağ asitleri, değişik asitlerle sentezlenmek suretiyle endüstriyel alanda yapı malzemeleri üretiminde kullanılabilir. Sentezlenmiş yağlar çoğunlukla PVC tipi plastiklerin üretiminde plastikleştirici olarak kullanılır. Isı, ışık ve mikroorganizmalar tarafından plastiğin yıpranma oranını azaltırken plastiğin işlenebilirliğini artırır.

Epoksit içeriği sayesinde direk petrol türevli hammaddelerle üretilmiş plastiklere göre yapıdaki plastiklik mukavemetini daha da fazlalaştırır. Sentezlenmiş yağların değeri, sentez zincirleri yatay olarak uzadıkça artar. Bu yapı diğer kimyasal fonksiyonel gruplara dönüşmeyi kolaylaştırabilir. Sentezlenmiş bitkisel yağlar, değişik katkı maddeleri yardımıyla kısa ve faydalı zincirli yapılara dönüştürülmeye ve dolayısıyla değişik polyoller ve polyüretanların imalatında kullanılmaya müsaittir. Bitkisel yağlar değişik metotlarla sentezlenebilirler.

Sentezlenenmiş bitkisel yağların genel özellikleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. Hidrokarbon içinde çözünürlük: Etanol içindeki keton, esterler, yüksek değerlikli alkollerle hafif çözünürlük gösterirler.
2. Polivinil klorid ve plastik yapıcı epoksid olarak çok geniş çaplı kullanımları mevcuttur.
3. PVC reçine ile iyi uygunluk gösterirler.
4. Düşük uçuculuk ve az hareketlilik gösterirler.
5. Isı ve ışıkla reaktif olmazlar.
6. Su ve yağ geçirmezler.
7. İyi mekanik mukavemete, elementlere karşı dirence ve elektriksel dirence sahip üretimler yapabilir.
8. Zehirsizdirler ve gıda paketlenme malzemeleri yapımında yardımcı maddelerdir.
9. Uygun yumuşak üretimlerin gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılabilirler, yoğun ısı ve ışıkta yumuşak ürünlerin stabilitesini düzeltebilirler.
10. Metal ısı dengeleyicileri ile birlikte kullanılabilirler.
11. Diğer plastik yapıcı, dengeleyici ve yağların kullanım seviyelerini azaltabilirler.

Bu nedenlerle geri dönüşümlü kaynaklardan, modifiye edilmiş bitkisel yağ reçinelerinin endüstriyel yapı malzemelerinin üretiminde kullanımı düşünüldüğünde, özellikle polimer ve kompozit endüstrisinde geniş uygulama alanlarında kullanılacak birçok malzemenin üretimine imkan sağlayacağı açıktır [24].

2.7.2. Sentezlenmiş bitkisel yağlardan yapı malzemesi üretimi

Yumuşak ve esnek üretimler için kullanılabilen sentezlenmiş bitkisel yağlar ile yapı malzemeleri olarak kullanılan yük taşıyan polimerleri sentezlemek mümkündür. Değişik kimyasallarla bitkisel yağları reaktif ederek hazırlanan sentezlenmiş bitkisel yağlar kevlar, karbon fiber, cam fiber gibi fiberlerle kuvvetlendirildiğinde polimerlerin fiziksel özelliklerini arttırdığı belirlenmiştir.

Doymamış bitkisel yağlarla hazırlanan termoset polimerlerin bünyesindeki bitkisel yağlar, elde edilen polimer yapıyı esnek yapar. Polimer kompozitin içerisine belli oranlarda eklenen akrilatlanmış bitkisel yağ miktarının artışıyla, çekme mukavemeti de artar. Sentetik ürünlerle üretilmiş polimer yapılarda, çok uzun moleküllü zincirler, birbirlerine her taraftan çapraz bağlarla bağlanır. Bu nedenle meydana gelen malzemenin yapısı ağ veya örgü şeklinde biçimlenir.

Bu şekilde oluşan malzemelerin yapısı bükülebilmeye müsait yani esnektir. Bu tip bir kompozit yapıyı, sentetik reçineler yerine bitkisel yağları kullanarak elde etmek, kullanılacak bitkisel yağın sürekli zincir yapısını çapraz örgülü yapı haline getirmekle mümkündür. Bitkisel yağlarda bu yapı, bitkisel yağın yapışkanlık ve çaprazlanma özelliğini arttırmayı saklayacak epoksileme işlemiyle elde edilebilir. Bitkisel yağ temelli reçinelerin kullanıldıkları yerler ve bu reçineleri temel olarak hazırlanan kompozit yapılarda reçine miktarının artmasıyla bağlantılı olarak, malzeme özelliklerinde meydana gelebilecek olumlu-olumsuz değişiklikler araştırıldığında bu reçinelerin endüstriyel ürün atıklarıyla birlikte kompozitlenilerek peyzaj malzemeleri yapımında, değişik reçine-doğal fiber katkılarıyla katkılarıyla birlikte kompozitlenilerek otomotiv endüstrisinde malzeme yapımında, bunlara benzer birçok endüstriyel üretimlerde kullanıma uygun olduğu ve bu reçinelerin üretilen yeni malzemelerin mekanik ve ısıl özelliklerine genellikle olumlu katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.

Anhidritle epoksilenmiş keten tohumu yağının polimer kompozit yapıların içerisinde kullanılması durumunda, yapıyı kuvvetlendirici etkisi vardır. Yüksek sağlamlık gerektiren objelerin üretiminde sentetik reçinelere alternatif olarak bu yağ

kullanılabilir. Bu yağın yapıya katılmasıyla üretilen kompozitlerden güçlü mekanik ve fiziksel özellikler sağlandığı yapılan araştırmalarda elde edilmiştir.

Yine sentezlenmiş palm yağının, yüzey kaplama işlemleri için kullanılabilirliği üzerinde yapılan çalışmalarda, sentezlenmiş uzun yağ asidi zincirlerine sahip palm yağının, polyester ve epoksi gibi kolay kırılan reçine sistemlerinin aksine, arzu edilen esneklik ve sertlik özelliklerini verebildiği belirlenmiştir.

Sentezlenmiş palm yağının özellikle yüzey kaplama formülasyonlarında ve polimer endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanımının ticari karlılık bakımından birçok avantajları olduğu yapılan araştırmaların sonuçlarında belirtilmiştir. Güçlü ve dayanıklı kompozit malzemeler hazırlamak için en çok kullanılan yağın soya yağı olduğu belirtilmiştir bu reçine ile elde edilen kompozitlerin, yüksek kimyasal direnç, düşük su absorpsiyonu ve iyi mekanik özellikler gösterdiği ifade edilmiştir.

Bio-temelli kompozit çatı yapıları ve bu yapıların üretimleriyle birlikte işleme aşamalarını içeren farklı bir çalışmada, soya yağı temelli akrilatlanmış epoksilenmiş soya yağlı reçine, selüloz fiberler ve çeşitli kimyasal katkı maddeleri ile birlikte kullanılmıştır. Elde edilen kompozit yapının olumlu su emme özellikleriyle birlikte dayanımda verdiği dolayısıyla çatılarda başarıyla uygulanabileceği belirtilmiştir [24].

2.8. Yağların Ekstraksiyon Yöntemleri

Destilasyon yöntemi ile çoğu durumda kabul edilebilir bir saflık ve hoş bir aroma elde edilebilmesine rağmen bu metodun stabil olmayan veya yüksek buhar sıcaklığından zarar gören aromatik bileşiklere uygulanması verimi düşürür. Bu faktörler göz önüne alınarak koku bileşenlerinin çiçeklerden ayrılmasında çeşitli çözücüler kullanılır. Bu amaçla kullanılan çözücüler uçucu olan ve olmayan olmak üzere ikiye ayrılır. Enfloraj ve Maserasyon uçucu olmayan çözücülerle ekstraksiyon yöntemleridir.

Ekstraksiyon işlemini geleneksel ve yeni metotlar olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Sokslet ekstraksiyonu ve maserasyon işlemi geleneksel yöntemler arasında olup

işlem süresi uzundur ve büyük miktarlarda çevreyi kirletici çözücüler kullanılmaktadır. Süper kritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ise son yıllarda geliştirilen hızlı, etkin ve modern yöntemler arasında yer alır [25].

Ekstraksiyon, bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi, çözen fakat çözelti ya da süspansiyondaki çözen ile karışmayan bir başka organik çözen yardımıyla ayırmaktır. Kimyada bilinenin aksine bir saflaştırma değil ayırma yöntemidir.

Ekstraksiyon da karar verilmesi gereken işlemlerden birisi ne kadar hacimle ve kaç defada ekstraksiyonun gerçekleştirileceğidir. Bir büyük hacim yerine iki küçük hacimle ekstraksiyon işleminde elde edilen verim daha yüksektir. Maddenin organik fazdaki çözünürlüğü su fazındakinden daha çok ise, iki yada üç ekstraksiyon işlemi, organik maddenin çok büyük bir kısmını su fazından çekmek için yeterlidir. Ekstraksiyon işlemleri genellikle yuvarlak ya da oval ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. Ayırma hunisinin büyüklüğü, toplam hacminin iki katı olmalıdır. Ekstraksiyon işleminde, maddenin iki faz içerisinde yeterince dağılabilmesi için, su ve organik fazın birbiri içerisinde yeterince karışması gerekir ve ayırma hunisinin şiddetli çalkalanması ile karışma sağlanır. Çalkalama sırasında gaz oluşabileceği göz önüne alınarak çalkalamadan önce tıkaç kapanmadan, ayırma hunisi yavaşça çevrilmeli ve bir ön karışma sağlanmalıdır. Musluk kısmı arada bir açılarak içeride oluşan gaz serbest bırakılmalıdır. Fazlar net bir şekilde birbirinden ayrıldıktan sonra organik ve su fazlarından hangisinin üstte, hangisinin altta olduğundan emin olunmalıdır. Fazların özellikle birbirine yakın hacimde alındığı ya da organik ve inorganik maddelerin, su ve organik fazın yoğunluğunu değiştirdiği durumlarda bu tip karışıklıklar ortaya çıkar. Karar verilemediği durumlarda bir pastör pipet yardımıyla birkaç damla su ayırma hunisine ilave edilerek hangi faza gittiği gözlenir.

Asidik, bazik ve nötral organik bileşiklerin ayrılmasında ya da saflaştırılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Buna göre asidik bir madde uygun bir baz ile, bazik maddede uygun bir asitle tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır. Her ekstraksiyondan sonra nötral yapıdaki bileşik organik fazda kalacak ve sulu faz ayırma hunisinin alt kısmında yer alacaktır [12].

2.8.1. Çözücü ekstraksiyonu

Geleneksel ekstraksiyon yöntemi olup bitki materyali, direkt olarak oda sıcaklığında çözücünün içerisine batırılabilceği gibi bir sokselet içerisinde organik çözücü ile kaynatılmaktadır. Endüstriyel çalışmalarda organik çözücü olarak hekzan ve etanol; analitik laboratuvar çalışmalarında ise eter ve pentan-diklormetan (2:1) kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonunda, organik çözücü destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılarak geri kazanılmaktadır. Kalan yağsı kısım içerisinde ise uçucu bileşikler bulunmaktadır. Bu yöntemin buhar destilasyonuna göre avantajı, ekstraksiyon sırasında düşük sıcaklık kullanılmasıdır. Genel olarak sıcaklık, sokselet cihazında 60 °C' den az ve daldırma yönteminde ise 5–25 °C arasındadır. Düşük sıcaklık, elde edilen uçucu yağın buhar destilasyonuna göre daha doğal bir içerik oluşturmasını sağlamaktadır [25].

Çözücü ekstraksiyonunun iki dezavantajı vardır. Bunlardan birincisi ekstraksiyon sonrası yoğunlaştırmasında molekül ağırlığı düşük uçucu bileşiklerin kaybı ve artifağkların oluşumu ikincisi ise ekstraksiyon sonrası geri kalan çözücüdür. Bu problem hem maddi açıdan hem de çevre kirliliği (toksik özellikleri) bakımından önemlidir [12].

2.8.2. Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan fazlardan birisi daima sudur, diğer faz ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Su ile karışmayan birçok organik çözücü olmasına rağmen, iyi bir ekstraksiyon çözücüsünde bulunması gereken bazı özellikler vardır. Bu özellikler; su ile karışmama, çözünürlük özelliği, su ile arasındaki yoğunluk farkı, dayanıklılık, zehirsiz olması, kolay alev alması, evaporasyon ile organik maddeden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ayırma hunisi kullanılır. Bu yöntem iki sıvının yoğunluk farkından yararlanılarak uygulanır. Karışım ayırma hunisine konulduğunda yoğunluğu küçük olan sıvı üstte, büyük olan ise altta toplanır. Yoğunlukları birbirine yakın olan maddeler kolay ayrılmaz. Bu durumda su fazını, NaCl gibi bir tuzla

doyurup yoğunluğunu arttırmak gerekir ya da ayırma hunisini çalkalayarak ayrılma sağlanır. Su içindeki organik maddeyi, organik çözücü fazına alabilmek için ayırma hunisi çalkalanırken çalkaladıkça oluşan gazın çıkması için musluk hafifçe açılır. Gaz çıkışı bitene kadar bu işlem devam ettirilir. Daha sonra üstteki faz musluğun hizasına gelinceye kadar alt faz huniden boşaltılır. Sonra üst faz üst kapaktan alınır. Çünkü bu faz da musluktan akıtılırsa altta az da olsa kalmış olan diğer madde üst faza karışıp safsızlık oluşur [12, 26].

2.8.3. Katı-Sıvı ekstraksiyonu

Katı-sıvı ekstraksiyon başlıca doğal ve biyolojik örneklerle ilgili uygulamalarda kullanılır.

Katı-sıvı ekstraksiyon başlıca doğal ve biyolojik örneklerle ilgili uygulamalarda kullanılır.

Bu ekstraksiyon endüstride; altın, ilaç, petrol, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılan verimli bir ayırma işlemidir.

Katı-sıvı ekstraksiyonunda katının içerdiği maddelerden biri veya bir bölümü uygun bir çözen ile ekstrakte edilir. Katıların ekstraksiyonu genellikle uzun zaman aldığı için sürekli ekstraksiyon yöntemleri tercih edilir. Maddenin katı içinden diffüzyon yavaş bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözenle teması olur. Katı-sıvı ekstraksiyonu, çok bileşenli bir katıdan istenilen bileşenin bir çözücü ile çözülerek ayrılmasıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzer bir işlem gibi gözükmesine rağmen katı-sıvı ekstraksiyonu daha zor bir süreçtir. Çünkü katı içinde difüzyon sıvı içindeki difüzyondan çok daha yavaştır ve bu yüzden dengeye gelmesi zordur.

Katı-sıvı ekstraksiyonuna etki eden faktörler üç ana grupta toplanabilir.

Çözücü ile madde teması: Katının hazırlanması, kırma, öğütme, parçalara bölme veya yeniden şekillendirme olarak gerçekleştirilebilir. Çözünmesi istenen madde katı

yüzeyinde ise, çözücü ile ekstrakte edilmesi kolaydır. Çözünmesi istenen madde katının içinde ise, katının bir ön işlemde geçirilerek parçacık boyutunun küçültülmesi ile katı-çözücü temas yüzeyi artırılarak ekstraksiyon verimi yükselir.

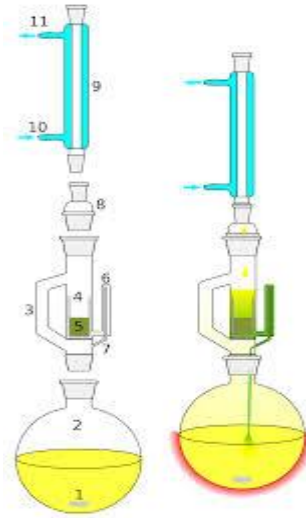
Kullanılan çözücünün seçimi: Ekstraksiyon işlemi için seçilen çözücü istenilen maddeyi çözebilen yapıda olmalıdır. Çözücüde çözünen maddenin doygunluk noktasına bağlı olarak çözücü kapasitesi belirlenir.

Ancak çözücü kapasitesi ne olursa olsun, kullanılan çözücü miktarı inert katının miktarına göre seçilmelidir.

Sıcaklık: Ekstraksiyon işleminde yüksek sıcaklıklarda çalışmak çözünen maddenin çözücüye geçişini hızlandırır. Ekstre edilecek katının yapısına bağlı olarak sıcaklıkla ekstraksiyon verimi artmasına rağmen, yüksek sıcaklıkta bazı bileşenlerin yapısında bozunmalar oluşabilir ve arzu edilmeyen bileşikler de çözünebilir [26].

2.8.4. Sokslet düzeneği

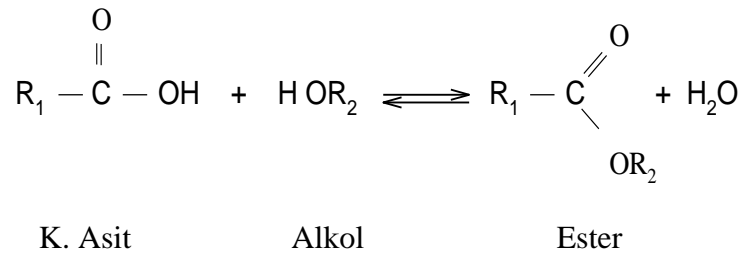
Soxhlet ekstraksiyon yöntemi narin bitkilerden yüksek miktarda fakat en basit ve en ucuz yolla essansiyal yağ elde etmek için kullanılır. Soxhlet ekstraksiyon yöntemini uygulayabilmek için katı materyal kurutulur, küçük parçalara ayrılır ve bu katı parçacıklar selülozdan yapılmış olan ekstraksiyon kartuşuna doldurulur. Bu kartuş da ekstraksiyon kolunun içine yerleştirilir. Cam balona solvent olarak kullanılacak kimyasal madde konular ve ısıtıcı yardımıyla bu maddenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözgen ekstraksiyon kolundan geçerek geri soğutucuya ulaşır. Geri soğutucuda yoğunlaşan çözgen tekrar ekstraksiyon koluna gelerek kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözer ve cam balona geri döner. İşte bu işlem sürekli tekrarlanarak ekstraksiyon tamamlanmış olur [12, 26].



Şekil 2.4. Sokslet düzeneği

2.9. Esterler

Bir karboksilli asit molekülü ile bir alkol molekülünden, bir mol su çekilmesi ile oluşan maddeye ester, bu olaya da esterleşme denir. Esterlerin genel formülleri $C_nH_{2n}O_2$ 'dir. Esterler aynı sayıda karbon atomu içeren monokarboksilli asitlerle izomerdir. Esterleşme olayı bir denge tepkimesi şeklinde yürür.

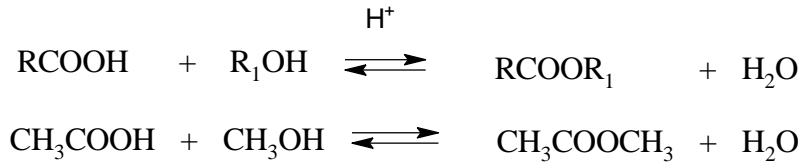


Esterlerin fonksiyonel grubu olan $-\text{C}-\text{O}-$, benzer veya farklı iki alkil grubuna bağlıdır [27].

2.9.1. Elde ediliş yöntemleri

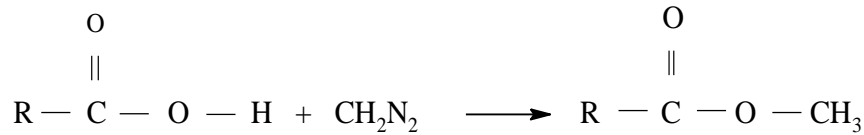
Doğal bileşikler olan esterler, parfüm endüstrisinde kullanılmak üzere yapay olarak da elde edilebilmektedir.

Karboksilli asit ve alkollerin esterleşmesinden;



Asetik asit Metanol Metil asetat

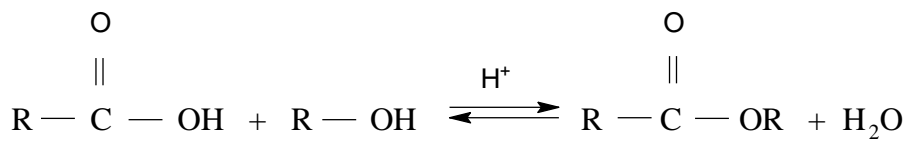
Metil ester elde edilmesi: Yeşilimsi bir gaz olan diazometanın eterli çözeltisinin karboksilli asitlere etki ettirilmesinden oluşur [27].



Karboksilli asit Diazometan Karboksilli asit metil esteri

2.9.2. Esterleşme

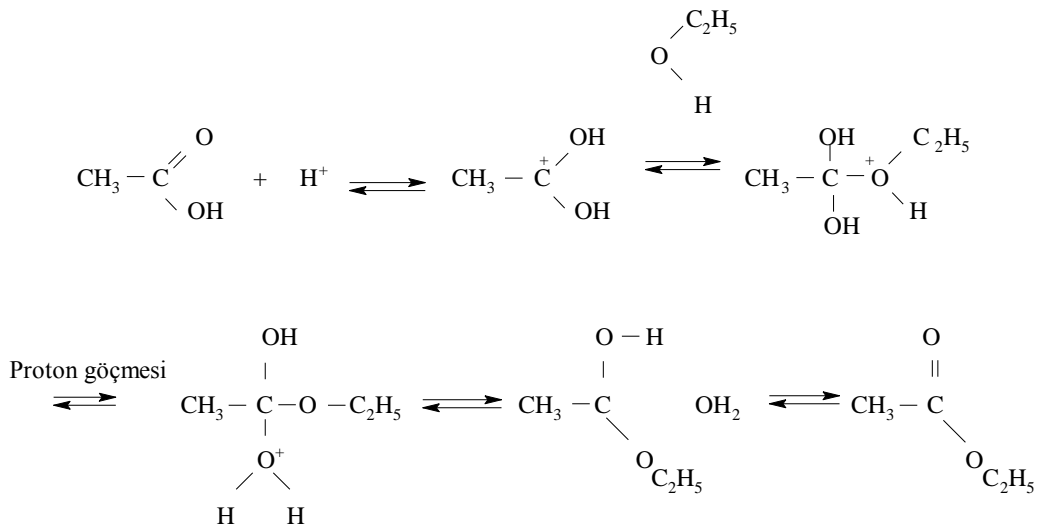
Bir mol karboksilli asitle bir mol alkol arasındaki tepkime esterleşme tepkimesi denir. Esterleşme olayı;



şeklinde bir genel denklem ile ifade edilir.

Katalizör olarak asit kullanılır. Alkolle karboksilli asit arasındaki tepkime oldukça yavaştır. Ancak ortama bir miktar kuvvetli asit (H₂SO₄) eklenir ve tepkime yaklaşık beş saat geri soğutucu altında yürütülürse dengeye ulaşır. Dengenin ürünlere (ester) doğru kayması için Le Chatelier ilkesine göre; Tepkimeye girenlerden birinin aşırısı

kullanılır. Seçilecek madde ucuz ve kolay bulunur olmalıdır. Oluşan su ortamdan uzaklaştırılarak denge sağ tarafa kaydırılır. Oluşan ester küçük molekül ise (kaynama noktası düşük olduğu zaman) ester damıtılarak alınır. Bir esterleşme tepkimesinin mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir [27].



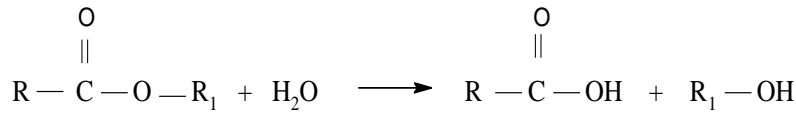
2.9.3. Esterlerin Özellikleri

Esterlerin özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

2.9.3.1. Kimyasal özellikleri

Hidroliz olmaları

Esterleşme olayının tersi olarak ester su ile tepkimesi sonunda asit ve alkol açığa çıkar [27].

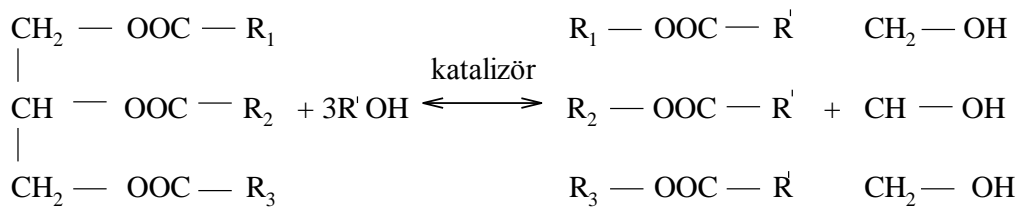


2.9.3.2. Fiziksel özellikleri

Esterler hidrojen bağı yapamadıkları için alkol ve asitlere göre daha küçük kaynama noktalarına sahiptir. Bu nedenle aldehit ve ketonlara daha yakındır. Esterler karboksilli asit türevlerinin tersine hoş kokuludur. Bu bakımdan sentetik koku yapımında kullanılır. Molekül kütleleri küçük olan esterler suda çözünür. Çözünme molekül kütlesi büyüdükçe azalır. Suda çözünmeyen esterler, alkol, eter gibi organik çözücülerde çözünür. Çeşitli meyve öz sularında bulunur [27].

2.10. Yağların Transesterifikasyonu

Transesterifikasyon, yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde (NaOH, KOH vb.) alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme tepkimesidir. Transesterifikasyonun bir adı da alkolizdir. Literatürde bu işlem alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz, etanol kullanıldığında ise etanoliz olarak da adlandırılmıştır [28].



Trigliseritler

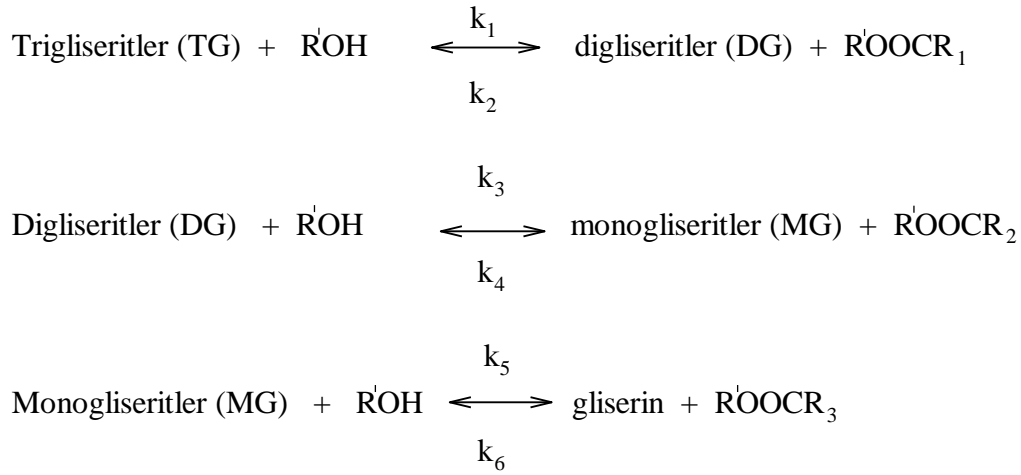
Alkol

Esterler

Gliserin

Bu üretim prosesi tersinir reaksiyonlardan oluşan ardışık üç aşamadan oluşur. İlk aşamada trigliseritlerden digliserit oluşturulur, digliseritlerden monogliserit üretilir ve son aşamada monogliseritlerden gliserin üretilir. Bütün bu reaksiyonlarda esterler oluşur. Reaksiyon hızını artırmak için genellikle katalizör kullanılır. Alkol ve yağ arasındaki stokiyometrik oranı 3:1 dir. Fakat reaksiyon sonrası istenen ürünü elde

etmek için genellikle alkol miktarının reaksiyona teorik orandan fazla girmesi daha uygundur:



Burada R_1 , R_2 , R_3 ve R' alkil gruplarını simgelemektedir. Teorik olarak transesterifikasyon reaksiyonu denge reaksiyonudur. Stokiyometrik olarak, her bir mol trigliserit için, üç mol alkol gerekmektedir. Fakat uygulamada daha yüksek molar oran kullanılarak daha verimli ester üretimi amaçlanır [28, 29].

Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra ürün ester, gliserin, alkol, katalizör ve mono-, di-, trigliserit karışımı şeklindedir. Mono ve digliseritlerin olması akma ve bulutlanma noktasını yükseltir. Ayrıca monogliseritler kristallenmeye sebep olurlar [28, 30].

Yağ asitlerinin, metil esterlerin, mono- ditrigliseritlerin kaynama ve erime noktaları karbon zincirindeki karbonların artmasıyla artar fakat çift bağların artmasıyla azalır. Moleküllerin polarlığına ve hidrojen bağlarına bağlı olarak mono- di- trigliseritlerin erime noktaları artar [28].

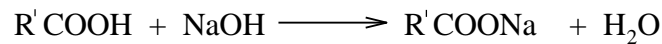
Freedman ve arkadaşları soya yağının transesterleşme reaksiyonunun kinetiğini araştıran bir çalışma yapmışlardır. Reaksiyon 30:1 oranda bütül alkol ve %1 H_2SO_4 kullanarak 77-117 °C de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hızı başlangıçta çok yavaş, daha sonra hızlanmış, reaksiyonun tamamlanmasına yakın tekrar yavaşladığı gözlenmiştir. Asit veya alkali katalizörle 30:1 oranda 35 bütanol kullanıldığında ileri

yöndeki reaksiyon kinetiği birinci derecedir. Ancak baz katalizörle 6:1 bütanol kullanıldığında ileri yöndeki reaksiyon kinetiği ikinci derecedir. Alkali katalizörlü sistem reaksiyon hız sabitleri, asit katalizörlüye göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada kullanılan katalizörün miktarı arttıkça hız sabitlerinin arttığı gözlenmiştir [28, 31].

2.10.1. Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler

2.10.1.1. Alkali katalizli transesterifikasyon

Alkali katalizör olarak NaOH, KOH, karbonatlar ve alkoksitler (sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum bütoksit v.b.) biyodizel üretiminde kullanılmaktadır. Alkali katalizörlü reaksiyon, asit katalizörlü reaksiyona göre yaklaşık 4000 kez daha hızlı gerçekleştiğinden ticari olarak en çok kullanılan yöntemdir. Bitkisel ve hayvansal yağlar yapılarında az miktarda su ve serbest yağ asidi içerebilirler. Alkali katalizör serbest yağ asitleri ile reaksiyona girerek sabun oluşturur. Serbest yağ asitleri ile alkalikatalizörle (NaOH) oluşturduğu sabunlaşma reaksiyonudur.

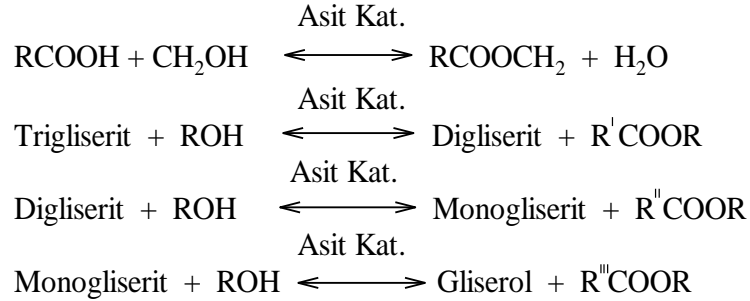


Reaksiyon sonucu oluşan sabun reaksiyon verimini düşürür aynı zamanda ürünün gliserinden ayrılmasını güçleştirir. Gerek sabunlaşmadan oluşan, gerekse yağın içerisinde bulunan su hidroliz reaksiyonu yönüne kaydırmaktadır [32].

2.10.1.2. Asit katalizli transesterifikasyon

Bitkisel veya hayvansal yağın yapısındaki serbest yağ asidi oranı % 1' den fazla olduğu durumlarda biyodizel üretmek için asit katalizör tercih edilir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında asidik katalizör olarak hidrojen klorür, sülfürik asit, sülfonik asit gibi bronsted asitleri kullanılır. Asit katalizörler, serbest yağ asitleri ve trigliseritleri yağ asidi metil esterine dönüştüre bilmektedir, çünkü aynı anda hem esterleştirme, hem de transesterifikasyon reaksiyonu vermektedirler. Bu yüzden

yüksek asit değerine sahip serbest yağ asitlerinden yağ asidi metil esterleri oluşturmak için asit katalizör seçimi uygun olmaktadır [32].



Asit katalizli reaksiyonlar, karboksilik asitteki hidroksil grubu (-OH) ile alkoksi grubunun (-OR) yer değiştirdiği kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Biyodizel üretimi, tersinir, ikinci dereceden reaksiyondur. Esterifikasyonda suyun oluşumu reaksiyonun ters hidroliz yönüne kaymasına sebep olur. Suyun oluşumu ayrıca, reaksiyon sisteminde çözünm e ile oluşan H_3O^+ yüzünden, asit katalizörün deaktive olmasına yardım eder. H_3O^+ nın kimyasal kararlılığı yağ asitindeki karbonil grubunun protonlanmasını zorlaştırır, bu yüzden de reaksiyon yavaşlar [32].

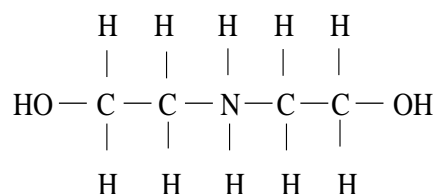
2.10.1.3. Enzim katalizli transesterifikasyon

Enzim katalizörlü transesterifikasyonda, yağları yağ asitlerine parçalayan enzim olan lipaz kullanılmaktadır. Enzim katalizörlü reaksiyonlar, enzimin yapısı bozulmadan etki edebilmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılmadan daha düşük sıcaklıklarda (30 -40 °C) gerçekleşmektedir. Lipazlar (E.C.3.1.1.3), su-lipid arayüzeyinde lipidlerin hidrolizini katalizleyen triaçilgliserol hidrolazlardır. Reaksiyon sonrasında kimyasal artık ürün vermediğinden çevre dostu sayılmaktadırlar. *Candida antarctica* dan izole edilen Novozim 435, *Thermomyces lanuginosus* dan elde edilen Lipozyme TL IM, *Rhizomucor miehei* elde edilen Lipozyme RM IM, *Pseudomonas fluorescens* dan izole edilen Amano AK gibi birçok immobilize lipaz sistemleri biyodizel eldesinde kullanılmaktadır. Lipazlar, kimyasal seçicilik, bölgesel seçicilik ve çift yönlü seçicilik göstermeleri, fungi ve bakteriler gibi mikroorganizmalar tarafından yüksek verimle üretilmeleri ve kristal yapılarının bilinmesi deney tasarımı kolaylaştırdığından kullanılmaya başlanmışlardır [32, 33].

Alkali katalizli yöntemle gerçekleşen transesterifikasyon sırasında kullanılan materyal ve kimyevi maddelerin ucuz olması maliyeti düşürmektedir. Lipaz enzim yap ısındadır ve bu enzim mikroorganizmalardan izole edilmek zorundadır. Ekstraksiyon işleminin güçlüğü ve maliyeti bu yöntemin en önemli dezavantajıdır. Yalnız lipaz enzimi tepkime sonunda reaksiyon ortamından izole edilebilmekte ve tekrar kullanılabilir. Bu sebeplerden dolayı alkali katalizli metod en çok tercih edilen metod olarak karşımıza çıkmaktadır [32].

2.11. Yağ Asidi Metil Esterinin Diethanolaminle Kondensatı

2.11.1. Dietanolamin

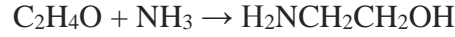


Tablo 2.5. Dietanolaminin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül Ağırlığı	105,14
Molekül Formülü	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Kaynama Noktası	268,8 °C
Erime Noktası	28 °C
Yoğunluk	1,09
IR	5830
NMR	6575
C-13	2936

Ticari dietanolamin minimum %99 saflıktadır. Monoetanolamin ve trietanolmin ise max %0'5tir. su içerikleri ise max % 0'15tir [34]. Avrupada di etanol amin %99 saflıkta satılmaktadır [35]. Dietanolamin iyon kromatografisi ve saf heksansülfonik asit vasıtasıyla hava örnekleri sayesinde bulunabilir [36]. Bu örnekler 1-naftilzitosiyanatla da elde edilebilir [37]. Şampundaki dietanolaminin miktarı asetik asit ve sodyum nitritle muamele edilerek sıvı kromatografisinde belirlenebilir

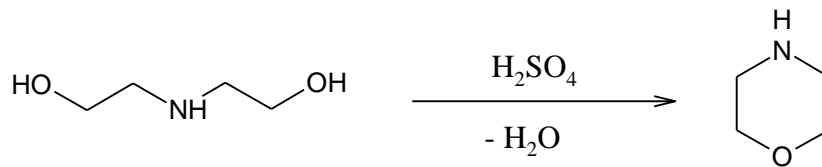
[38]. Dea etilen oksitle ile amonyağın reaksiyonu ile elde edilir Bu işlemde etanolamin,



Dietanolamin ve trietanolamin oluşur. Daha sonra bu maddeler destillenerek ayrılır ve her bir bileşik saflaştırılır [12].



Etanolaminler ticari olarak 1930' ların başlarında önemli hale geldi. İnsanlar, 1945'ten sonra sürekli bir şekilde etilen oksitli ürünler üretildiği için etanolaminlerin büyüyen değerinin farkına vardı. 1970 lerden sonra ise renksiz ve saf etanolaminin ekonomik ürünü piyasada mevcuttu [39]. Amerika' da 1972 ve 1983 yılları arasında 45.900 ile 75.400 ton arası dietanolamin üretildiği tahmin edilmektedir [40]. 1985 de ise etanolamin üretimi 76 bin tonu geçmiştir. Bunların %50 si monoetanolamin, %35' i dietanolamin, %15' i ise trietanolamindir [41]. 2005 de yıllık üretim kapasitesi 1.500.000 tondur. 400.000 tonu avrupada, 780.000 tonu ise güney ve kuzey amerikada üretilir [35]. 2010 da mevcut bilgilere göre dünyanın çeşitli yerlerindeki şirketler dietanolamin üretmektedir. (29 şirket Amerika, 7 şirket Meksika, 3 şirket Çin vs.) [42]. Dea morfolin üretiminde hammadde olarak kullanılır [12].

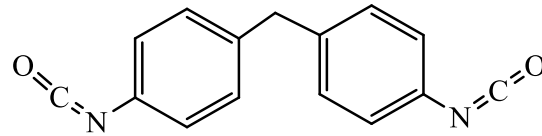


Dietanolamin geniş bir şekilde uzun zincirli yağ asitlerinin dietanolamitlerinin ve dietanolamin tuzlarının yapılmasında kullanılır. Bunlar deterjan, kozmetik, sabun, yüzey temizleyicisi, klima ve şampuan endüstrisinde kullanılır. Dea ayrıca tekstil endüstrisinde gres yağı üretmede ve gaz endüstrisinde asit gazını uzaklaştırarak gazın

saflaştırılmasında kullanılır. Saf dea çözeltileri damardan verilen birçok ilaçta solvent olarak kullanılır. Şampuanlar genel olarak %0.2-10 oranında yağ asitlerinin dietanolamitlerini içerir [43]. Dea sülfonlarla reaksiyona girerek hidrojen sülfid ve karbondioksit gazını absorblamada kullanılır [44]. Dea nin kullanımı Danimarka, Norveç, İsveç ve Finlandiya da yaygındır. Ve endüstrinin birçok alanında dea den yararlanmaktadırlar. Dea nin doğal ürün olarak doğada meydana geldiği bilinmemektedir. Dea, sıvı bazlı makine endüstrisinde, taşıma sanayinde, yarı sentetik ve sentetik metal işlerinde mevcuttur [45].

2.12. Yağ Asiti Metil Esteri Dietanolamit Kondensatının Metilendifenil Diizosiyanat İle Birleşimi

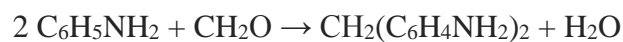
2.12.1. Metilendifenildiizosiyanat (MDI)



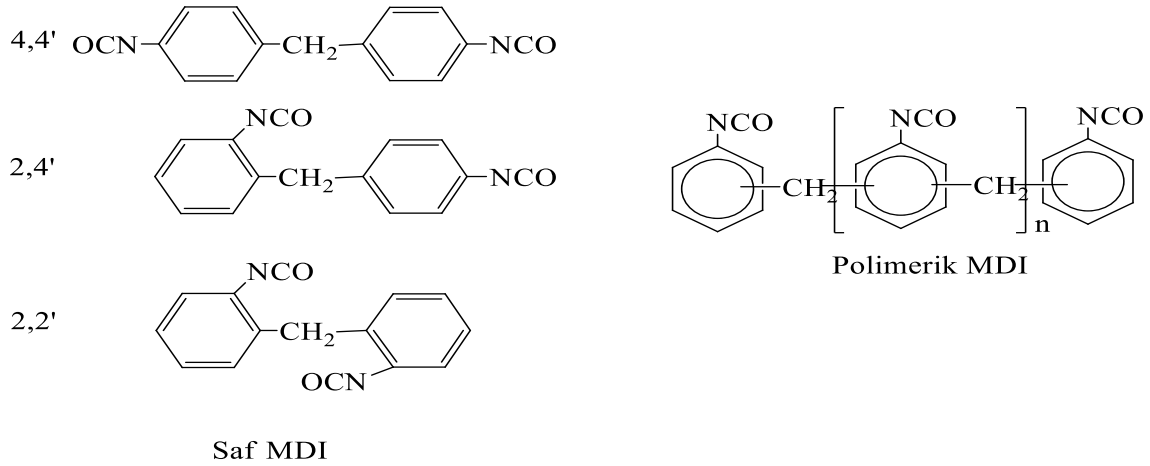
Metilendifenildiizosiyanat bir aromatik diizosiyanattır ve 3 izomere sahiptir. Bunlar 2,2-MDI, 2,4-MDI, 4,4-MDI dir. Fakat çoğunlukla 4,4-MDI izomeri kullanılmaktadır. Bu izomer saftır. MDI poliollerle reaksiyona girerek poliüretanları oluştururlar. Bu izomer üretilen izosiyanatların %61' ini oluşturur.

MDI ve Polimerik MDI yılda 5 milyon tonun üzerinde üretilmektedir. En fazla üretimini yapan firmalar Bayer ve Yantai Wanhua dir. Diğer üreten firmalar ise BASF, Dow, Hunstman, BorsodChem, Nippon Polyürethane Industry ve OCI dir ve hepsi uluslararası izosiyanat enstitüsü üyesidir.

MDI üretmenin ilk adımı hidroklorik asit katalizörlüğünde anilinle formaldehitin reaksiyonudur.



Daha sonra bu diaminler fosgenle ile muamele edilip MDI oluşturulur. MDI destillendiğinde izomerleri oluşur. Bunlardan bazıları polimerik MDI ve 2,4-MDI izomerlerdir [12].



4,4-MDI, rijit poliüretanın ürünüdür. 1 ton poliüretan sabun için 616kg MDI, 386kg poliöl, 54 kg pentan gereklidir. Rijit poliüretan sabunlar çok iyi termal yalıtkanlardır [12]. Ve dünya genelinde soğutucu ve buzdolaplarında kullanılır. Polioller ise polieter ve polyester yapımında kullanılır. 4,4-MDI ise kuvvetli endüstriyel yapıştırıcıların yapımında kullanılır. MDI çok az tehlikelidir fakat tehlikesiz değildir. MDI alerjen ve hassastır. MDI bazı durumlarda basınç altında küçük patlamalara neden olur. MDI, kişisel koruyucu donanım ve katı mühendislik kuralları gerektirir. Diğer izosiyanatlarla göre MDI daha az toksitliğe sahiptir [46].

2.12.2. Metilendifenildiizosiyanatın (MDI) fiziksel ve kimyasal özellikleri

Avrupa da 1996 yılında 790 bin ton MDI üretildi. MDI yapışkan, döküm, kaplama gibi endüstrilerde kullanılır. MDI insanda kansere neden olabilir [46]. Çok fazla MDI a maruz kalınması durumunda diizosiyanat astama hastalığı ortaya çıkabilir. Kişisel koruyucu donanımlarla bu durum engellenebilir [47].

Tablo 2.6. MDI in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül Formülü	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
Molekül Ağırlığı	250g/mol
Kaynama Noktası	314 °C
Erime Noktası	40 °C
Yoğunluk	1,23 g/cm ³

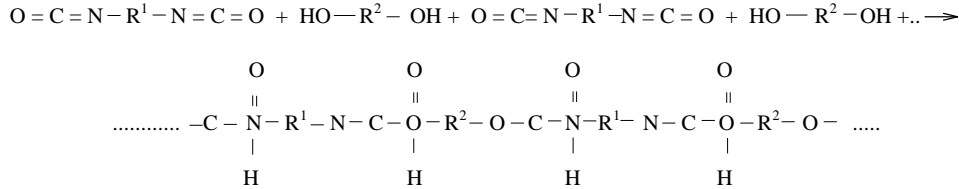
MDI dünyada en çok Bayer kurumu kullanmaktadır. MDI ayrıca da spor ayakkabılarında da kullanılmaktadır. MDI temiz ve tutuşmazdır. MDI buharına maruz kalınması durumunda nefes darlığı çekilebilir ve akciğerler fonksiyonlarını yitirebilir. Akciğer ödemi oluşur ve insan bronşit olabilir. MDI in fazlasına maruz kalındığında ciltte şişkinliğe, kızarmaya ve tahrişe neden olur. Ve ciltte leke kalır. Göze teması halinde kızarma ve gözyaşına sebep olur ve kornea hasarı oluşturup göz bozukluklarına neden olur. MDI yutulması durumunda karın ağrısına, ishale ve kusmaya neden olur. Hayvanlarda yapılan deneylerde 6mg/m³ polimerik MDI a maruz kalan hayvanlarda akciğer tümörü olduğu ortaya çıkmıştır [12, 46].

2.13. Poliüretanlar

Poliüretanlar karbamat bağlantıları ile birleştirilen organik üniteler zincirinden oluşan bir polimerdir. Esnek ve esnemeyen köpükler, dayanıklı elastomerler ve sentetik fiberler, contalar, prezervatifler, halıların alt kısmı ve sert plastik yapımında kullanılırlar. Esnek poliüretan köpükler, poliüretan süngerler olarak da bilinirler ve yataklarda, mobilyalarda konfor malzemesi olarak vazgeçilmezdirler. Esnemeyen köpükler ise daha çok ısı ve ses izolasyonunda kullanılırlar. Poliüretan ürünlere çoğu zaman üretanlar da denir. Ancak etil karbamat olarak da bilinen özel üretan maddesi ile karıştırılmamalıdır. Poliüretanlar etil karbamattan yapılmaz ve onu içermezler.

Poliüretanlar ilk kez Alman bilimadamı Otto Bayer tarafından 1937 yılında sentezlenmiş ve diizosiyanatın, diol ile reaksiyonuyla elde edilmiştir. Eğer ortamda su da varsa diizosiyanatın bir kısmı diol ile polimerleşirken küçük bir kısmı da su ile gaz (karbondioksit) çıkışı reaksiyonu vererek gözenekli poliüretan yapıyı (köpük veya sünger yapısı) meydana getirir. Olgunlaşma süresi (24-72 saat) sonunda oldukça sağlam bir polimer yapı elde edilir. Daha sonraları diollerin yerini daha büyük molekül ağırlıklı, polieter veya poliester yapısındaki polioller almıştır. Bu

şekilde oluşan poliüretan daha sağlam ve daha esnek bir elastomer oluşturur. Diizosiyanatın bir poliollerle reaksiyonu ile oluşturulan bir poliüretan aşağıdaki gibidir [12].



Poliüretan, NCO grubuna sahip izosiyanat' lar ile OH grubuna sahip polyol' ların reaksiyonları sonucu oluşan (plastik) polimerlerdir. Katılım reaksiyonu, tamamen bir polimerizasyon reaksiyonu olup plastik ailesinin bir alt grubudur. Poliüretan köpük aşağıdaki dört hammaddenin karışımı ile elde edilmektedir;

1. Polyol
2. İzosiyanat
3. Şişirici gaz (N-pentan)
4. Katalizör

İki akışkan izosiyanat ve polyolun yanısıra aktivatörlerin kimyasal reaksiyonu sonucu kapalı hücre yapısına sahip ideal köpük poliüretan oluşmaktadır. Köpük oluşum hızları katalizör tarafından kontrol edilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar kabaca dört aşamada değerlendirilebilir.

Birinci aşama polyol formülasyonunun izosiyanat ile karıştırılmasıdır. Bu durumda akışkan bir sıvı oluşur ve ikinci aşamada ise köpük oluşmaya başlamaktadır. Üçüncü aşamada köpük karışımı ısı oluşturarak hacminde 25 kata varan faktörle genişler. Bu aşamada köpüğün yüksek yapışkan özelliği nedeniyle farklı malzemeler ile sıkı ve sürekli mükemmel yapışmaktadır. Dördüncü aşamada serbest köpürme dış yüzeyinde mukavim bir katman oluşturmaktadır. Bu aşamada halen akışkan sıvılar kaldıysa, köpürme oluşumu devam ederek küçük boşluklara doğru yolunu bulmaktadır. Poliüretan, homojen kesitler ile ancak en homojen köpürme prosesi elde etmektedir [48,49].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda karıştırıcı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde BUCHI Rotavapor R-114 ve HEIDOLPH Labaroto 4000 marka döner buharlaştırıcı cihazları kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka hassas terazide yapıldı.

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck, Alfa Easer ve Sigma firmalarından temin edildi.

Aspir tohumu Amasya' dan ve çay tohumu da Rize' den doğal bahçelerden temin edildi. Öğütülüp ekstrakte edilerek yağları kullanıldı.

3.2. Sentez Yöntemleri

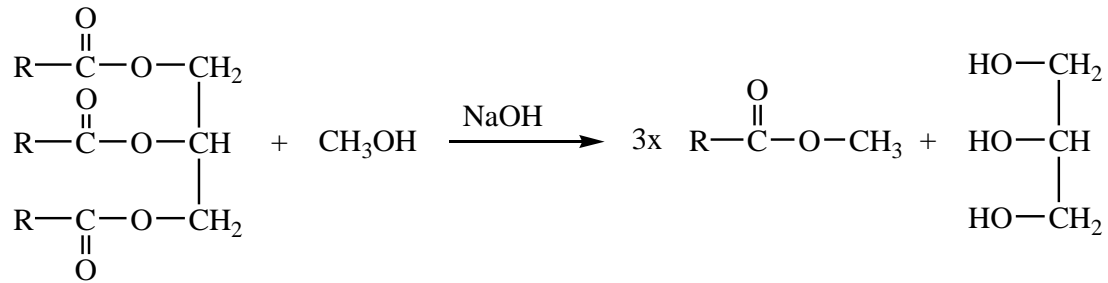
3.2.1. Aspir ve çay tohumundan ekstraksiyon metodu ile yağ eldesi

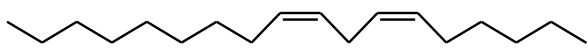
Aspir veya çay tohumundan 300 gram alınarak mikserde öğütüldü ve üzerine hegzan ilave edildi. Erlene alınan karışım magnetik karıştırıcılarla 1 gün boyunca karıştırıldı. Bir gün sonunda karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü (hegzan-yağ karışımı) 500 mL' lik balonlara alınarak evaporatörde 44 °C' de buharlaştırıldı. Bu işlemler madde miktarını arttırmak için 3 kez tekrarlandı. Bunun sonucunda 900' er gram tohumlardan toplamda 120 gram aspir yağı ve 90 gram çay tohumu yağı elde edildi.

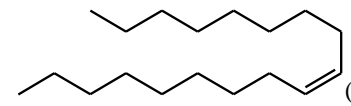
3.2.2. Aspir ve çay tohumu yağlarının transesterifikasyonları

Sodyum metoksit hazırlanması: 100 mL' lik erlenin içerisine 0,8 gram NaOH alındı ve üzerine 23 ml metanol ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcıyla sodyum hidroksit tamamen çözünene kadar karıştırıldı.

250 mL' lik 3 boyunlu balona 100 gram aspir yağı veya çay tohumu yağı alındı. Yağ banyosunda, geri soğutucu altında 50 °C ye kadar ısıtıldı. 50 °C ye geldiğinde damlatma hunisine alınan metanol içindeki sodyum metoksit yavaş yavaş 1 saat boyunca karışmakta olan aspir yağı veya çay tohumu yağı üzerine damlatıldı. Damlatma bittikten sonra 30 dakika reaksiyon karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışımlar ayırma hunisine alındı ve 15 dakika bekletildi. Alt fazdaki gliserol alındı ve yağ asidi metil esterleri ayırma hunisinde kaldı. Metanol içindeki yağ asidi metil esterleri 500 mL' lik tek boyunlu balona alınarak evaporatörde buharlaştırıldı [50]. Reaksiyon sonunda 100 gram aspir yağından 87 gram, 100 gram çay tohumu yağından 82 gram yağ asidi metil esterleri elde edildi.



R:  (aspir tohumu yağındaki linoleik asit için)

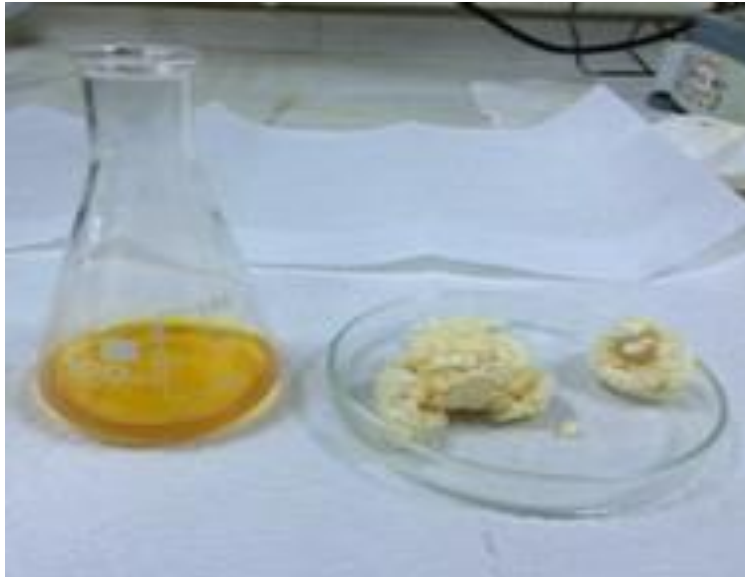
R:  (çay tohumu yağındaki oleik asit için)

3.2.3. Dietanolamit sentezi

33 gram dietanolamin ve 0,38 gram sodyum metoksit 500 mL' lik üç boyunlu balona alınarak geri soğutucu altında 80 °C ye kadar ısıtıldı ve 20 dakika karıştırıldı. 20 dakika sonunda 82 gram aspir veya çay tohumu yağından elde edilen yağ asidi metil esterleri 1 saat boyunca sıcaklık 120 °C ye çıkarılarak azot gazı eşliğinde çok yavaş



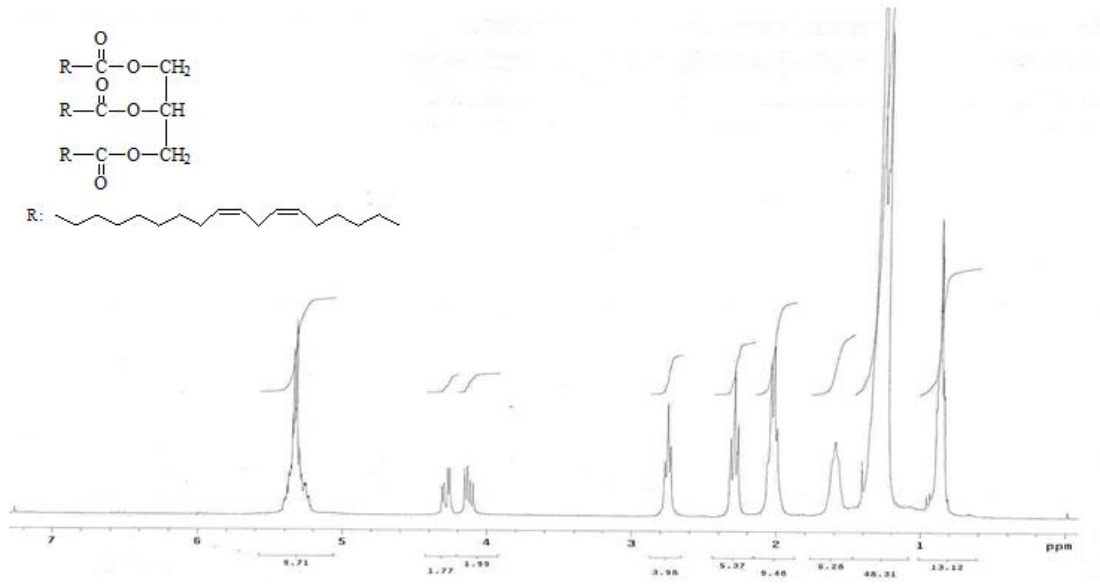
Şekil 3.1. Aspir tohumu yağından elde edilen poliüretan



Şekil 3.2. Çay tohumu yağından elde edilen poliüretan

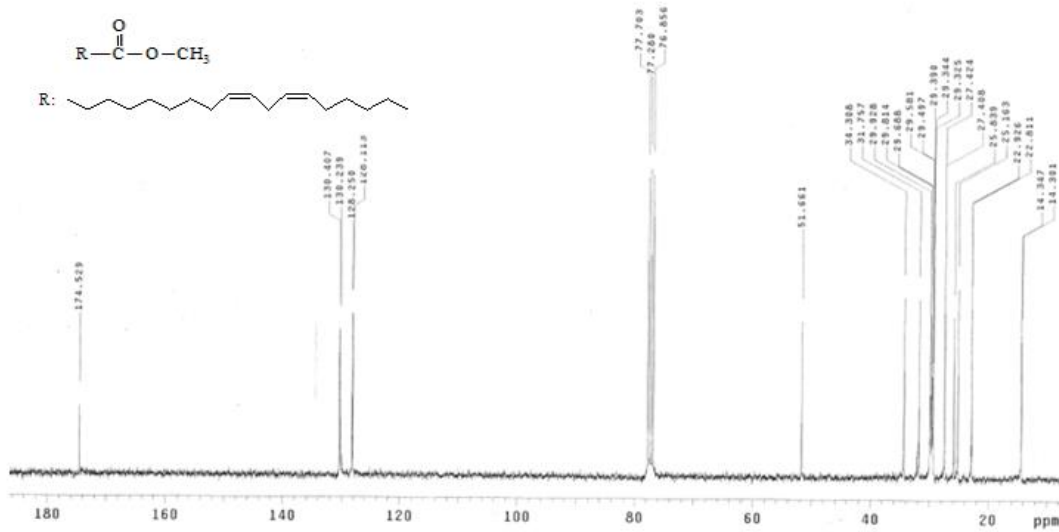
BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

4.1. NMR ve IR Spektrumları



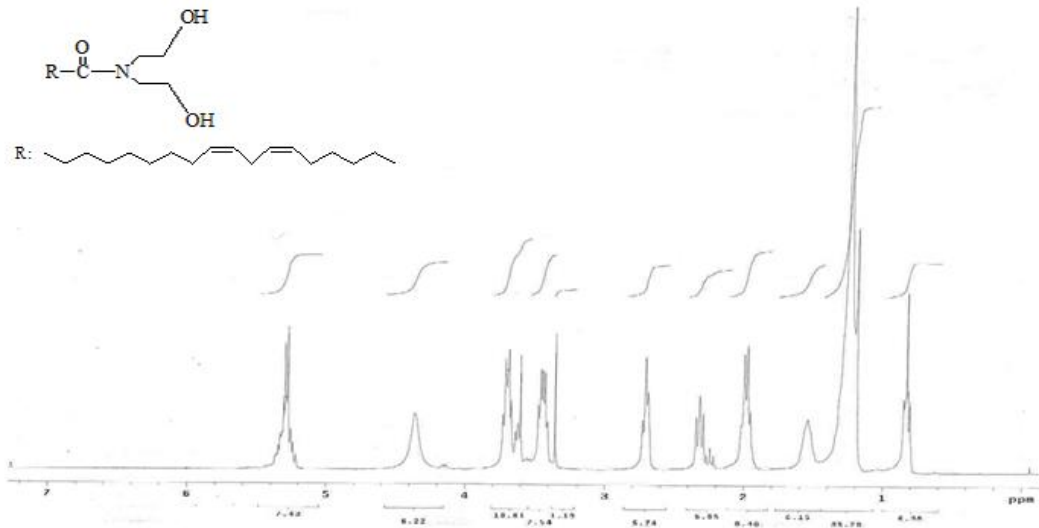
Şekil 4.1. Aspir tohumu yağının ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.1' de verilen aspir tohumu yağının ¹H-NMR spektrumunda 5 ile 5.5 ppm arasında alkil grubundaki alken pikleri, 4 ile 5 ppm arasındaki gliserol grubunun O-CH₂ ve O-CH pikleri, 2 ile 3 ppm arasında çift bağa ve karbonil gruplarına komşu alkil gruplarının pikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. Aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ^{13}C -NMR spektrumu

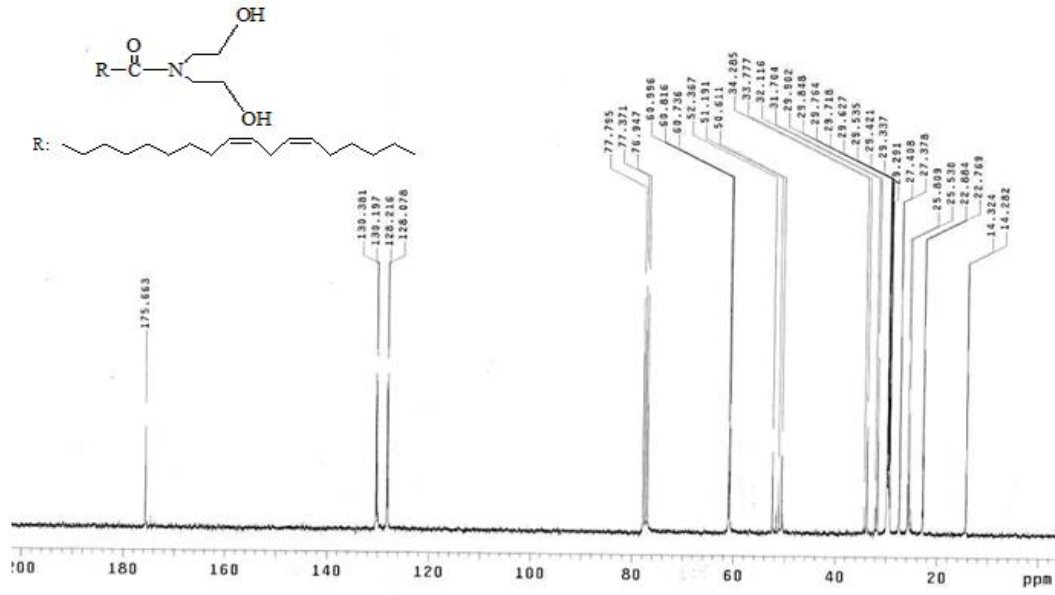
Şekil 4.4' te verilen aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ^{13}C -NMR spektrumunda 174.529 ppm' de karbonil piki, 128 -130 ppm civarında alken pikleri görülmektedir. Ayrıca aspir yağının ^{13}C -NMR spektrumunda görülen 60-70 ppm arasındaki gliserol grubunun oksijene bağlı karbon pikleri mevcut değilken, 51.661 ppm' de metoksi grubunun karbon piki mevcuttur. Bu sonuçlardan yapımız doğrulanmaktadır.



Şekil 4.5. Aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ^1H -NMR spektrumu

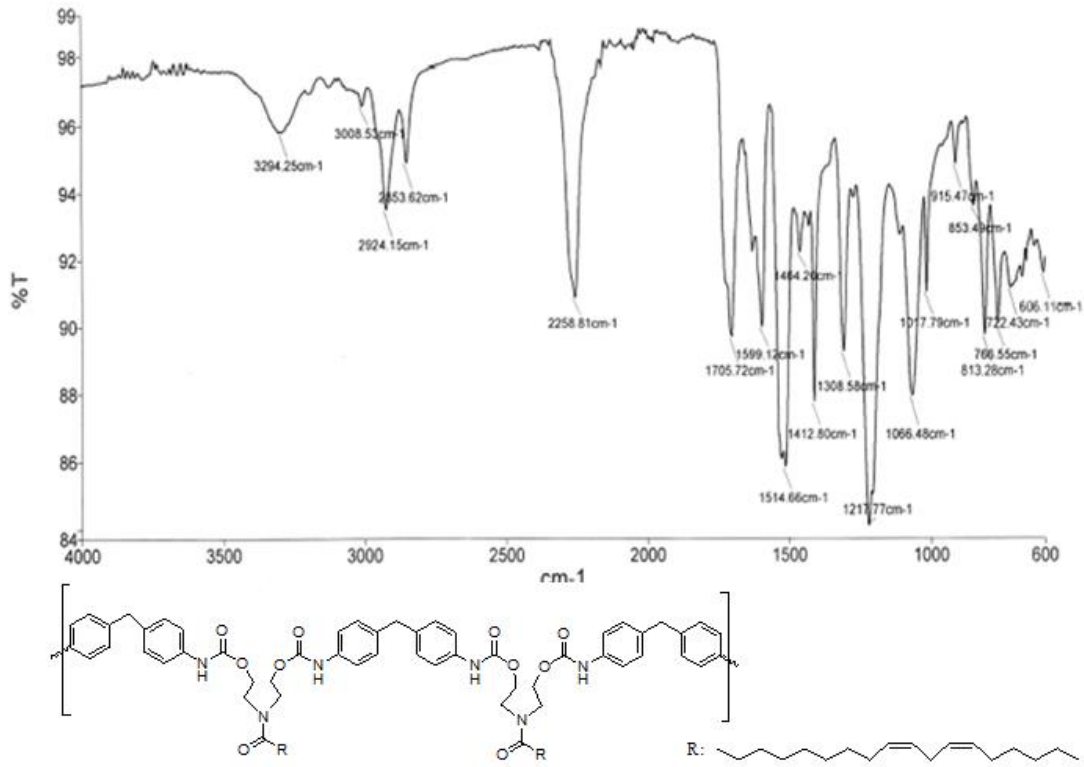
Şekil 4.5' te verilen aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ^1H -NMR spektrumunda 5 ile 5.5 ppm arasında alkil grubundaki alken pikleri görülmektedir. Aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ^1H -NMR spektrumunda 3.6 ppm' de görülen

O-CH₃ grubunun proton piki burada mevcut değildir. Ayrıca dietanolamin grubunun OH pikleri 4.5 ppm civarında yayvan olarak, oksijen atomuna komşu alkil protonu pikleri 3.6 ile 3.8 ppm arasında ve azot atomuna komşu alkil protonu pikleri 3.3 ile 3.5 ppm arasında görülmektedir. Bu sonuçlardan dietanolamitin başarıyla sentzlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³C-NMR spektrumu

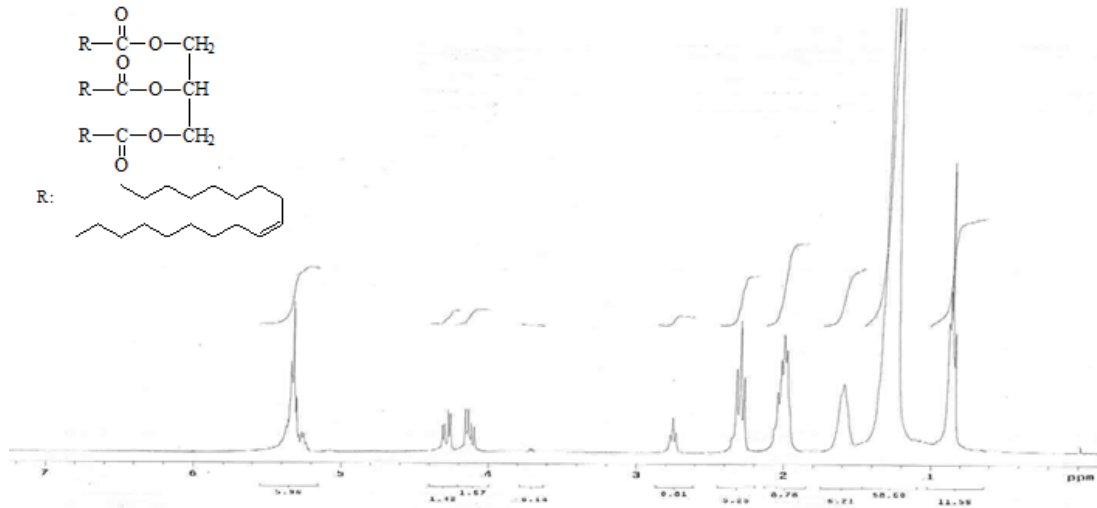
Şekil 4.6' da verilen aspir tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³C-NMR spektrumunda 175 ppm' de karbonil piki, 128 -130 ppm civarında alken pikleri görülmektedir. Aspir tohumu yağ asidi metil esterinin ¹³C-NMR spektrumunda 51.661 ppm' de görülen metoksi grubunun karbon piki burada mevcut değildir. Bu sonuçlardan yapımız doğrulanmaktadır. Ayrıca dietanolamin grubunun oksijen atomuna bağlı karbon pikleri 60 ppm civarında, azot atomuna bağlı karbon pikleri 51 ppm civarında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar dietanolamit yapısını doğrulamaktadır.



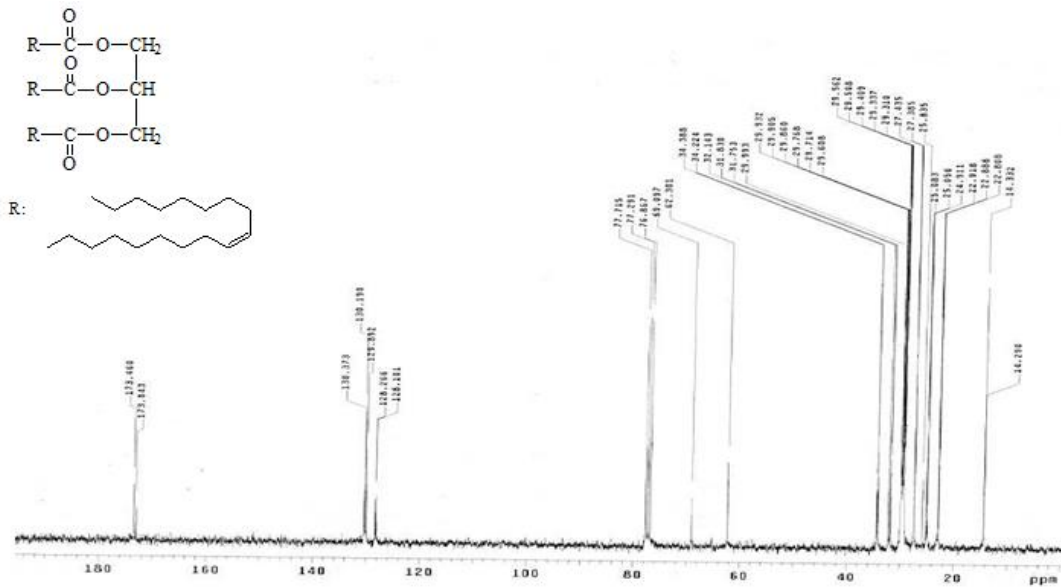
Şekil 4.7. Aspir tohumu yağından elde edilen poliüretanın IR spektrumu

Şekil 4.7’ de verilen aspir tohumu yağından poliüretan sentezinin IR spektrumunda 3294.25 cm^{-1} frekansında NH pikleri, 3008.53 cm^{-1} frekansında benzen pikleri, $2853.62\text{-}2924.15 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında alifatik hidrokarbon pikleri, 2258.81 cm^{-1} frekansında izosiyanat pikleri, 1705.72 cm^{-1} frekansında karbonil pikleri görülmektedir.

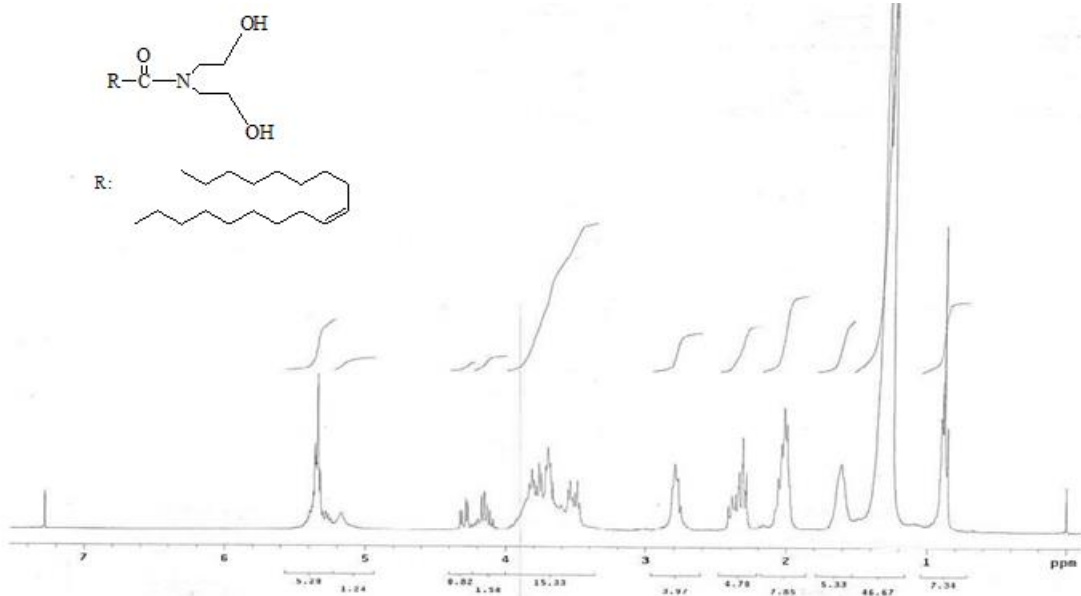
Aspir tohumu yağından elde edilen poliüretan maddesi çözülemediği için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınamadı.

Şekil 4.8. Çay tohumu yağının ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.8’ de verilen çay tohumu yağının ^1H -NMR spektrumunda 5 ile 5.5 ppm arasında alkil grubundaki alken pikleri, 4 ile 4.5 ppm arasındaki gliserol grubunun O-CH₂ ve O-CH pikleri, 2 ile 3 ppm arasında çift bağa ve karbonil gruplarına komşu alkil gruplarının pikleri görülmektedir.

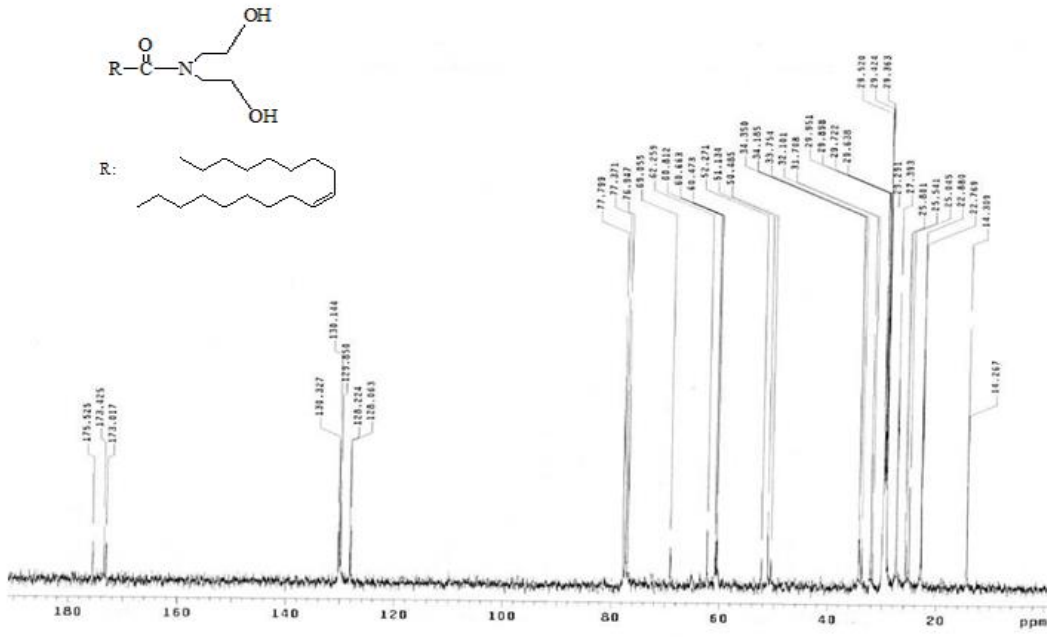


Şekil 4.11' de verilen çay tohumu yağ asidi metil esterinin ^{13}C -NMR spektrumunda 173 ppm civarında karbonil piki, 128 -130 ppm civarında alken pikleri, 50 ppm' de metoksi grubunun karbon piki mevcuttur. Bu sonuçlardan yapımız doğrulanmaktadır.



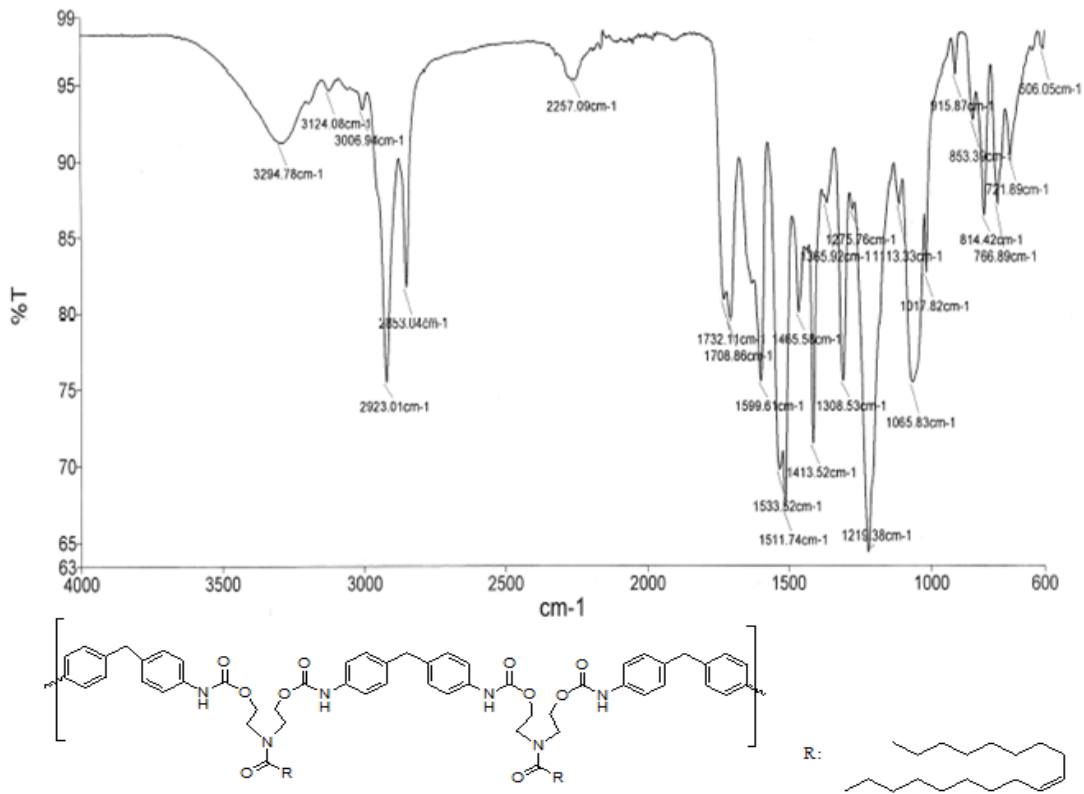
Şekil 4.12. Çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.12' de verilen çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ^1H -NMR spektrumunda 5 ile 5.5 ppm arasında alkil grubundaki alken pikleri görülmektedir. Çay tohumu yağ asidi metil esterinin ^1H -NMR spektrumunda 3.6 ppm'de görülen $\text{O}-\text{CH}_3$ grubunun proton piki burada mevcut değildir. Ayrıca dietanolamin grubunun OH pikleri 3.5-4 ppm civarında yayvan olarak, oksijen ve azot atomuna komşu alkil protonu pikleri 3.5 ile 4.0 ppm arasında görülmektedir. Bu sonuçlardan dietanolamitin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. Çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 4.13' te verilen çay tohumu yağından elde edilen dietanolamitin ¹³ C-NMR spektrumunda 175 ppm' de karbonil pikleri, 128 -130 ppm civarında alken pikleri görülmektedir. Çay tohumu yağ asidi metil esterinin ¹³C-NMR spektrumunda 50 ppm'de görülen metoksi grubunun karbon piki burada mevcut değildir. Bu sonuçlardan yapımız doğrulanmaktadır. Ayrıca dietanolamin grubunun oksijen atomuna bağlı karbon pikleri 60 ppm civarında, azot atomuna bağlı karbon pikleri 52 ppm civarında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar dietanolamit yapısını doğrulamaktadır.



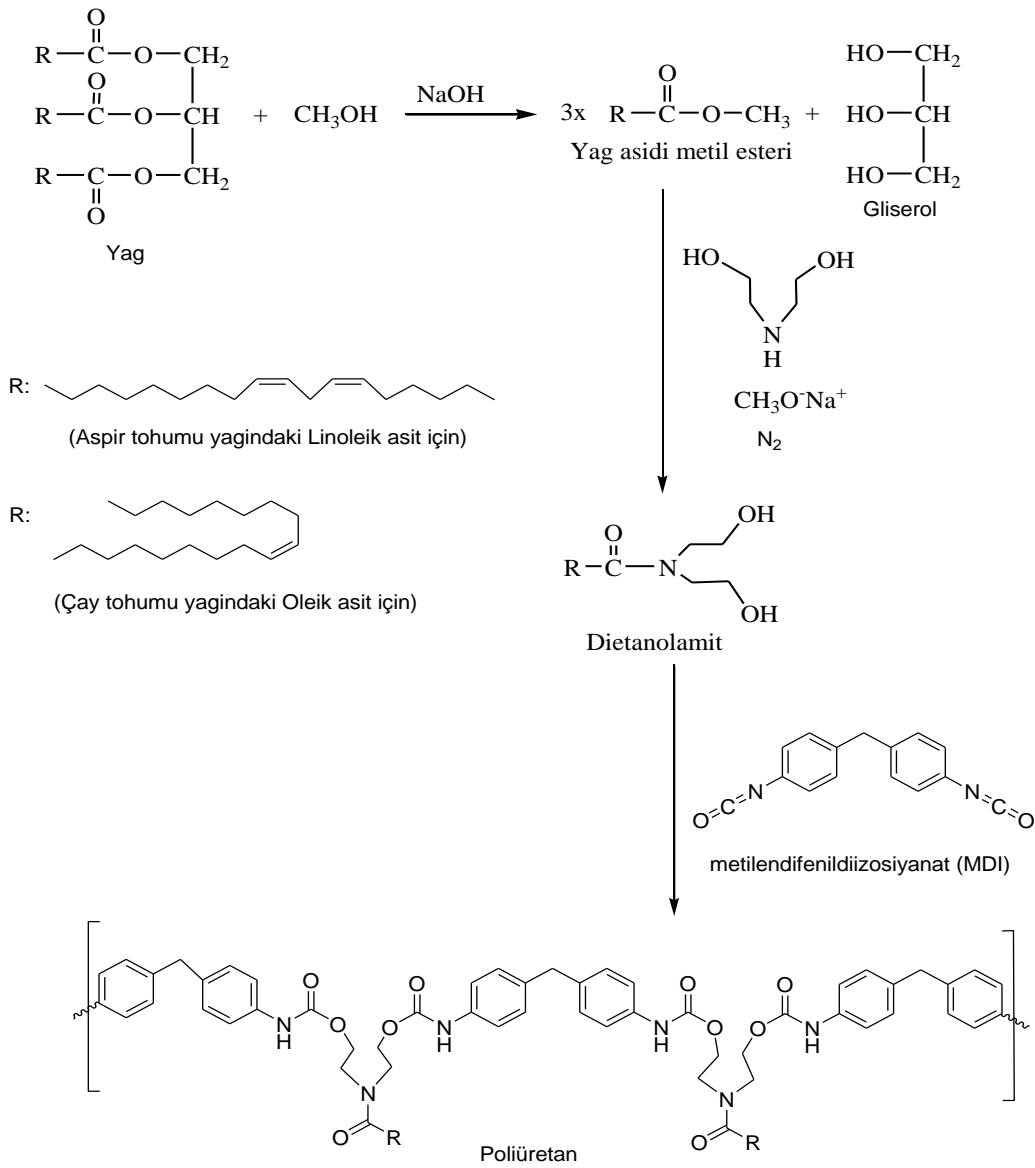
Şekil 4.14. Çay tohumu yağından elde edilen poliüretanın IR spektrumu

Şekil 4.14' te verilen çay tohumu yağından elde edilen poliüretanın IR spektrumunda 3294.78 cm^{-1} frekansında NH pikleri, 3124.08 cm^{-1} frekansında benzen pikleri, 2853.04 - 2923.01 cm^{-1} frekanslarında alifatik hidrokarbon pikleri, 2257.09 cm^{-1} frekansında izosiyanat pikleri, 1732.11 cm^{-1} frekansında karbonil pikleri görülmektedir.

Çay tohumu yağından elde edilen poliüretan maddesi çözünmediği için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınamadı.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışma ile aspir ve çay tohumu yağları kullanılarak poliüretan sentezlenmiştir. Sentez yöntemi Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Aspir veya çay tohumu yağından poliüretan sentezi

Aspir ve çay tohumundan yağ eldesi yaklaşık %10-15 verimle gerçekleştirilmiştir. Bu verim düşük gibi görünse de laboratuvarında gerçekleştirilen ılımlı şartlardaki ekstraksiyon için gayet iyi bir verimdir. Endüstriyel uygulamalarda sıcak presler kullanılarak bu tohumlardan yağ eldesi yaklaşık %30 verimlere kadar çıkartılabilir.

Aspir tohumu yağının metil esteri transesterifikasyon reaksiyonu sonunda yan ürün olarak açığa çıkan gliserol molekülü çok kolay bir şekilde üründen ayrılmıştır. Çay tohumu yağının transesterifikasyon reaksiyonunda ise oluşan gliserol hiçbir şekilde tamamen üründen ayrılamamıştır. Fakat ortamda bulunan gliserol poliüretan sentezi için herhangi bir problem çıkarmamıştır. Yalnızca elde edilen ürünlerin verimini düşürmüştür. Bu durum ^1H ve ^{13}C NMR spekturumlarında da gözlemlenmiştir. Bunun nedeni için şu şekilde bir açıklama önerilebilir: Aspir tohumu yağında içerik olarak linoleik asit miktarı fazla iken çay tohumu yağında ise oleik asit fazladır. Linoleik asit moleküllerinin alkil grupları düz bir yapıda oldukları için Van der Waals etkileşimlerinden dolayı birbirlerine daha yakın durmaktadır ve gliserolle çok az etkileşime girmektedir. Oleik asit moleküllerinde ise alkil grupları düz bir yapıda değildir. Bu yüzden Van der Waals etkileşimleri linoleik aside göre daha düşüktür. Ortamda bulunan gliserol molekülleri ile daha fazla etkileştikleri için birbirinden ayrılmaları daha zor olmaktadır.

Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen yağ asidi metil esterleri dietanolamin ile azot atmosferinde reaksiyona sokularak başarılı bir şekilde dietanolamit türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen dietanolamit türevleri ile metilendifenildiizosiyanat (MDI) reaksiyona sokularak poliüretan türevleri sentezlenmiştir. Oluşan bu katı ürünlerin endüstriyel alanda kullanılabilmesi için fiziksel özellikleri incelenebilir. Ayrıca izosiyanat türevi olarak MDI yerine tolüendiizosiyanat (TDI) gibi farklı bileşikler kullanılarak çeşitli poliüretan türevleri sentezlenebilir.

Literatürde ve endüstride farklı bitkisel yağlardan poliüretan elde edilmektedir. Ülkemizde yetiştirilen aspir ve çay tohumlarının yağları ise çok fazla kullanım alanına sahip değildir. Bu çalışmada poliüretan sentezlerinde özellikle aspir yağının da kullanılabileceği görülmektedir. Ayrıca çay tohumu yağının transesterifikasyon

reaksiyonu sonunda oluşan gliserol tamamen uzaklaştırılabildiği takdirde, bu bitkinin yağından da yüksek verimlerde ve farklı özelliklerde poliüretan türevleri sentezlenebilir.

Bu tez çalışması ile geliştirilen yöntemle oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında oldukça yüksek verimle poliüretan türevi sentezi alanında hem bilim dünyasına hem de endüstriye katkı sağlanabilir.

Bu yöntem ile birçok farklı bitkiden elde edilebilecek yağlardan poliüretan sentezi gerçekleştirilebilir ve gerekli prosesler hazırlanarak endüstriyel üretimde de kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] TOPALLAR, H., Ayçiçek Yağının Hidrojenasyonu, V. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1988.
- [2] AVCI, İ., Yemeklik Sıvı Yağlar ve Muayene Metotları, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, 2001.
- [3] IMAMOĞLU, M., Sakarya Üniversitesi Endüstriyel Kimya Ders Notları, 2011.
- [4] ÇAĞLAR, G., Bitkisel Yağlar, 2007.
- [5] İŞLER, N., Mustafa Kemal Üniversitesi Tarla Bitkileri Bölümü Aspir Tarımı Ders Notları, 2011.
- [6] JOHNSON, B.J., JIMMERSON, J., Safflower, Briefing No:58, Agricultural Marketing Policy Center, 2003.
- [7] İLKDOĞAN, U., Türkiyede Aspir Üretimi İçin Gerekli Koşullar ve Oluşturulacak Koşullar, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 2012.
- [8] SINGH, V., NIMBKAR, N., Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Genetic Resources, Chromosome, Engineering and Crop Improvement, 6, 3619, 2006.
- [9] BERGMAN, J.W., CHARLES, R.F., Evaluation of Safflower and Other Oilseed Crops Grown In the United States Northern Plains Region for Biofuels/biobased products, 2008.
- [10] BABAĞLU, M., Dünyada ve Türkiye' de Aspir Bitkisinin Tarihi, Kullanım Alanları ve Önemi, 2006.
- [11] BERK, A., YAŞAR, B., Biodiesel Production Opportunities in Rural Areas in Turkey. *Acta Scientiarum Polonorum, Oeconomia*, 7, 4, 17–25. Polonya, 2008.
- [12] <http://en.wikipedia.org>, Erişim Tarihi: 25.11.2014.
- [13] ERYILMAZ, T., CESUR, C., YEŞİLYURT, M.K., AYDIN, E., Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 2014.

- [14] İLHAN, P., Çay Tohumu Yağının Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi, 2007.
- [15] RUTER, J.M., Nursery Production of Tea Seed oil Camellia Under Different Light Level in Trends in new crops and new uses, J.Janick and A. Whipkey (eds.), ASHS Pres, Alexandria, VA, 2002.
- [16] YAZICIOGLU, T., KARAALI, A., GOKCEN J., Über das Türkische Teesamenöl und Teesaponin, Fette Seifen Anstrichmittel, 3, 115-120, 1977.
- [17] YAZICIOGLU, T., Memleketimizde Çay Tohumundan Yağ Üretilmesi ve Bu Yağın Kullanılması Olanakları, Türkiye Yağ Semineri, İstanbul Kasım 7-8, 1974.
- [18] SAHARI, M.A., ATAIİ, D., HAMEDİ, M., Characteristics of Tea Seed Oil in Comparison With Sunflower and Olive Oils and Its Effect as a Natural Antioxidant, J. Amer. Oil Chem. Soc., 81,585-588, 2004.
- [19] FATTHI-FAR, E., SAHARI, M.A., BARZEGAR, M., Interesterification of Tea Seed Oil and Its application in Margarine Production, J. Amer. Oil Chem. Soc., 83,841-845, 2006.
- [20] KUNTZE, J., DUKE A., Handbook of Energy Crops, Camellia Sinensis (L), Hort.purdue-edu, 1983.
- [21] RUTHER, J.M., ISLAMOGLU, K.E., Nursery Production of Tea Oil Camellia Under Different Light Levels, 2007.
- [22] ISLAMOGLU, K.E., Çay Tohum Tozu, 2006.
- [23] ÖZDEMİR, F., GÖLÜKCÜ, M., ERBAŞ, M., Çay Tohumunun Bazı Özellikleri ve Çay Tohumu Yağının Yağ Asiti Kompozisyonu, 2001.
- [24] BALO, F., YÜCEL, H.L., Bitkisel Yağların Yapı Malzemeleri Üretiminde Değerlendirilmesi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, İstanbul, 2008.
- [25] CELLAT, K., Bazı Endemik Bitkilerin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Ekstrakte Edilmesi ve İçeriklerinin Araştırılması, 2011.
- [26] DANIEL DA SILVA, A.L., MARTIN-MARTINEZ, J.M., MOURA BORDABO, M.J.C., Influence of the Free Isocyanate Content in the Adhesive Properties of Reactive Trifunctional Polyether Urethane Quasi-Prepolymers, 2005.
- [27] MEGEP Kimya Teknolojisi, Esterler ve Yağlar, 2009.

- [28] FEDAI, Ö., Transesterifikasyon İle Kanola Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu, 2006.
- [29] MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F., Possible Methods for Biodiesel Production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, In pres, 2005.
- [30] MA, F., HANNA, M.A., Biodiesel Production: A Review, Biosource Technology, 70:1-15, 1999.
- [31] FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., O., PRYDE E., H., Transesterification Kinetics of Soybean Oil, JAOCS, 63, 1375-1380, 1986.
- [32] AKSOY, L., Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri, Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED), 2, 3, 45-52, 2010.
- [33] JAEGER, K.E., EGGERT, T., Lipases for Biotechnology, Current Opinion in Biotech., 13, 390-397, 2002.
- [34] HUNTSMAN CORPORATION Technical Bulletin Diethanolamine, The Woodlands, TX. 2008.
- [35] OECD, SIDS Initial Assessment Report for 2,2-iminodiethanol. Paris, France: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2007.
- [36] NIOSH Aminoethanol Compounds II, Method 3509, DHHS (NIOSH) Pub. No. 2003-154. Schlect PC, O'Connor PF, editors. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 2003.
- [37] OSHA, Diethanolamine Method PV2018. Washington, D.C: Occupational Safety & Health Administration, 2010.
- [38] CHOU, H.J., Determination of Diethanolamine in Shampoo Products Containing Fatty Acid Diethanolamides by Liquid Chromatography With a Thermal Energy Analyzer. J AOAC Int, 88: 592-594, 2005.
- [39] IARC, Some Industrial Chemicals. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, 77: 1-529, 2000.
- [40] HSDB, Diethanolamine, National Library of Medicine's TOXNET system, National Toxicology Program, Research Triangle Park, NC, 2010.

- [41] HAMMER, H., KORNIG, W., WEBER, T., KIECZKA, H., Ethanolamines and propanolamines. In: Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Kaudy, L., Rounsaville, J.F. & Schulz, G., eds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th rev. Ed., A10, New York, VCH Publishers, 1–19, 1987.
- [42] Chemical Sources International Chem Sources- Online, Clemson, SC <http://www.chemsources.com/index.html>, 2010.
- [43] BAILEY, J., DEA in Consumer Products Is Safe. FASEB J, 21: 295–, author reply 296–297, 2007.
- [44] NTP, NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of Lauric Acid Diethanolamine Condensate (CAS NO. 120–40–1) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Dermal Studies). Natl Toxicol Program Tech Rep Ser, 480: 1–200, 1999.
- [45] SPIN, Substances in Preparation in Nordic Countries. Data base information, 2006.
- [46] EUROPEAN UNION, Ministry of Social Affairs, Public Health and the Environment, Belgian Federal Department of the Environment (Rapporteur), Methylenediphenyl Diisocyanate Risk Assessment, Draft of 5.02.99, 1999.
- [47] IARC, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 19, Some Monomers, Plastics, Synthetic Elastomers, and Acrolein, Lyon, 303–340, 1979.
- [48] SOMANI, P.K., KANSARA, S.S., PATEL, N.K., RAKSHIT, A.K., Castor Oil Based Polyurethane Adhesives for Wood-to-wood Bonding, International Journal of Adhesion & Adhesives 23, 269–275, 2003.
- [49] KAYA, M., AYDIN, H., Isı Yalıtım Malzemesi Poliüretan Köpüğün Üretim Yöntemleri ve Özellikleri, Teknik Bilimler Dergisi, 2, 6, 2006.
- [50] Synthesis of Biodiesel, Austin Peay State University Department of Chemistry, Chem 1041, Revision F10 IB.
- [51] RICCIARDI, L.G., PHILIP, J., Process for the Preparation of Fatty Amides, United States Patent Office, US2843612, 1958.
- [52] RAJPUT, S.D., MAHULİKAR, P.P., GİTE, V.V., Biobased Dimer Fatty Acid Containing Two Pack Polyurethane for Wood Finished Coatings, 2013.
- [53] PALANİSAMY, A., RAO B. S., MEHAZABEEN, S., Diethanolamides of Castor Oil as Polyols for the Development of Water-Blown Polyurethane Foam, J Polym Environ, 19:698–705, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Samet SOLAK, 1986 yılında Adapazarı' nda doğdu. İlk ve orta öğrenimini 21 Haziran İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Adapazarı Ali Dilmen Lisesi (YDA)' nde tamamladı. 2008 yılında girdiği Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında lisans derecesini aldı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen yüksek lisans öğrencisidir.