

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HÜMİK ASİTLERİN YAĞ ASİTLERİYLE İTERAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yeliz AKYİĞİT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR

Haziran 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

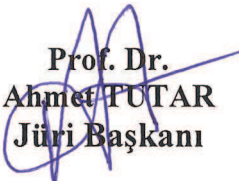
HÜMİK ASİTLERİN YAĞ ASİTLERİYLE İTERAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

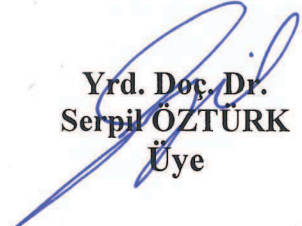
Yeliz AKYİĞİT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 24 / 06 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Ahmet PUTAR
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr.
Semra YILMAZER KESKİN
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Serpil ÖZTÜRK
Üye

TEŞEKKÜR

01-16-010 no'lu projeyi destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na;

Bu çalışmayı hazırlamamda bana yardımcı olan, çalışmamı titizlikle yöneten, hiçbir yardımı benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a;

Kaynak araştırmamda ve deneysel çalışmalar esnasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım doktora öğrencisi Mümin DİZMAN'a;

Çalışmamdaki katkılarından dolayı yüksek lisans öğrencisi Raşit Fikret YILMAZ'a;

Her zaman yanımda olan ve maddi, manevi tüm desteğini benden esirgemeyen aileme ve tüm arkadaşlarıma;

Teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	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.....	5
2.1. Hümik Maddenin Tarihçesi.....	5
2.2. Hümik Maddeler.....	5
2.3. Hümik Asitler.....	10
2.3.1.Hümik ve fülvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar.....	12
2.4. Hümik Asidin Kimyasal Özellikleri	17
2.5. Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri.....	19
2.5.1. Maddelerle etkileşme mekanizmaları	19
2.5.2. Sulu ortamda çözünbilme özellikleri	20
2.6. Hümik Asitlerin Kullanım Alanları.....	21
2.6.1. Tarım uygulamaları	21
2.6.2. Endüstriyel uygulamaları	22
2.6.3. Çevresel uygulamaları	23
2.6.4. Biyomedikal uygulamaları	24

BÖLÜM 3.

YÜZEY AKTİF MADDELER	27
3.1. YüzeY Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	28
3.2. Trietanol Amin.....	30
3.3. Sodyum Lauril Eter Sülfat.....	31
3.4. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit	31
3.5. Polietilen Glikol	32

BÖLÜM 4.

YAĞLAR VE YAĞ ASİTLERİ	34
4.1. Yağlar	34
4.2. Yağların Sınıflandırılması	35
4.2.1. Katı Yağlar	36
4.2.2. Sıvı Yağlar.....	37
4.2.3. Kuruyan Yağlar.....	37
4.3. Yağ Asitleri	38

BÖLÜM 5.

HÜMİK ASİTLERİN YAĞ ASİTLERİYLE İNTERAKSİYONU VE KOZMETİKTE KULLANIMI	40
5.1. Hümik Asidin Diğer Faydaları	42

BÖLÜM 6.

MATERYAL VE METOT	44
6.1. Materyal	44
6.1.1. Kimyasallar	44
6.1.2. Kullanılan alet ve cihazlar.....	44
6.1.2.1. Manyetik karıştırıcı	44
6.1.2.2. Hassas terazi	45
6.1.2.3. Etüv	45
6.1.3. Spektroskopik yöntemler	45
6.1.3.1. UV-visible spektroskopisi	45
6.1.3.2. FTIR spektroskopisi	45

6.2. Metot	46
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL BULGULAR.....	47
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
8.1. Spektroskopik Sonuçlar	48
8.1.1. UV-visible spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar	48
8.1.2. FTIR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar	50
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

HA	: Hümik asit
IR	: Kıızıl ötesi spektroskopisi
°C	: Santigrad derece
mmol	: Milimol
kg	: Kilogram
-COOH	: Karboksil grubu
-OH	: Hidroksil grubu
yy	: Yüzyıl
PVC	: Polivinil klorür
TEA	: Trietanol amin
SLES	: Sodyum loril eter sülfat
LABSA	: Lineer alkil benzen sülfonik asit
PEG	: Polietilen glikol
UV	: Mor ötesi spektroskopisi
Kcal	: Kilokalori
%	: Yüzde
IHSS	: Uluslararası Hümik Madde Topluluğu
dk	: Dakika
nm	: Nanometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çözünübilirliklerine bağlı olarak hümik maddelerin ayrılması	6
Şekil 2.2.	Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri	8
Şekil 2.3.	Stevenson'a göre hümik asidin yapı modeli.....	9
Şekil 2.4.	Buffle'a göre fülvik asit yapı modeli.....	10
Şekil 2.5.	Katı formdaki hümik asit	11
Şekil 2.6.	Hümik ve fülvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar	12
Şekil 2.7.	Hümik asidin 35.000 defa büyütülmüş görüntüsü	14
Şekil 2.8.	Hümik asit için önerilen molekül yapısı.....	15
Şekil 2.9.	Hümik asidin IR spektrumu	16
Şekil 2.10.	Metallerin hümik asit ile kompleks oluşturma şekilleri	20
Şekil 3.1.	Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	27
Şekil 3.2.	Yüzey aktif maddenin sulu çözelti içindeki davranışı	28
Şekil 3.3.	Trietanol amin yapısı	30
Şekil 3.4.	Sodyum lauril eter sülfat yapısı	31
Şekil 3.5.	Lineer alkil benzen sülfonik asit yapısı	31
Şekil 3.6.	Polietilen glikol molekülü	32
Şekil 4.1.	Yağ oluşumu	34
Şekil 4.2.	Çeşitli yağlar	34
Şekil 4.3.	Gliserin molekülü	35
Şekil 4.4.	Katı yağlar	36
Şekil 4.5.	Gliserin tristearat	36
Şekil 4.6.	Sıvı yağ	37
Şekil 4.7.	Oleik asit	37
Şekil 4.8.	Çeşitli yağ asitleri	39
Şekil 8.1.	UV spektrumları	49
Şekil 8.2.	Hümik asit ilaveli ve ilavesiz FTIR spektrumları	51

Şekil 8.3.	FTIR spektrumları	51
Şekil 8.4.	Oluşması beklenen kompleksin yapısı	53

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Hümik asitlerdeki temel elementlerin içerikleri	12
Tablo 2.2.	Hümik maddelerdeki fonksiyonel gruplar	13
Tablo 3.1.	Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması	29
Tablo 6.1.	Kullanılacak madde miktarları	46
Tablo 8.1.	446 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri	48
Tablo 8.2.	665 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri	49

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hümik asit, yağ asidi, yüzey aktif madde

Hümik asit veya tuzlarının, çeşitli bitkilerin yağlarından elde edilen yağ asitleriyle, yüzey aktif madde varlığında kompleks oluşturulması çalışması gerçekleştirilmiştir. Hümik asitlerin yüzey aktif maddeleri ile yaptığı bileşikler karakterize edilmiştir. Yüzey aktif maddeleri olarak lineer alkil benzen, sodyum loril eter sülfat ve trietanolamin kullanılmıştır.

Bu çalışmanın amacı bir doğal polielektrolit olan hümik asit ile iyonik yüzey aktif maddelerinin reaksiyona tabi tutularak yeni bir polimer madde üretmektir. Çalışma, yeni polimer maddenin yapım aşamasını ve yapı olarak karakterize edilmesini kapsamaktadır. Amaca ulaşmada enstrümantal analiz teknikleri olan FTIR ve UV-visible spektroskopileri kullanılmıştır.

Kompleksin oluşum mekanizmasının, karbonil gruplarıyla hidroksil gruplarının arasındaki hidrojen bağı oluşumunu içeren güçlü intermoleküler interaksiyon ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

THE INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH FATTY ACIDS

SUMMARY

Key Words: Humic Acid, Fatty Acid, Surfactant

Humic acid or its salts, with fatty acids derived from oils of various plants, the creation of the complex was carried out in the presence of surfactant. The compounds of humic substances with surfactant were characterized. As a surfactant linear alkylbenzene, sodiumlauryl ether sulfate and triethanolamine were used.

The purpose of this study was to produce a new polymer material by reacting ionic surfactants with humic acid which is a natural polyelectrolyte. The study includes the synthesizing of newpolymer material and characterizing its structure. To achieve the goal, the analysis techniques of FTIR and UV-visible spectroscopy were used.

It was thought that the mechanism of the complex formation is realized by making strong intermolecular interaction like hydrogen bonds between the carbonyl groups in humic acid and hydroxyl groups in fatty acids.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hümitli maddelerin yapısal sistemi amino asitler, ligninler, pektinler veya karbonhidratlar gibi humuslaşma sürecince mevcut çeşitli bileşenlerin intermoleküler güçler doğrultusunda (donör-akseptör, iyonik, hidrofilik ve hidrofobik) bir araya gelmesiyle oluşur. Hümitli yapıların oluşum mekanizması coğrafi, iklimsel, fiziksel ve biyolojik koşullara bağlı olarak bir dereceye kadar farklılık gösterebilir. Bu bileşikler birkaç şekilde oluşturulabilir ve ligninin bu süreçlerin çoğunda büyük bir rolü vardır [1, 2]. Burdan, hümit organik maddesinin esas olarak bitki ve mikrobiyal bileşenlerin bir karışımından oluştuğunu ileri sürmüştür [2]. Bu bileşenler karbonhidrat, protein, lipit, melonin ve tanenlerin mikrobiyal ve bitkisel karışımlarıdır.

Hümit maddelerin en önemli bileşenlerinden biri olan hümit asitler balçık ve sıkıştırılmış zeminleri parçalamaya yardım eder, topraktan bitkilere mikro besinlerin aktarılmasını sağlar, su birikimini artırır, tohumu çimlendirme oranını artırır ve topraktaki mikroflora popülasyonunun gelişmesini sağlar.

Hümit asitlerin yapısını oluşturan başlıca elementler C, H, O, N ve S dir. Bu elementler onların kökeni, ülkesi veya kıtası her ne olursa olsun daima mevcuttur [3, 4, 5].

Hümit asit genellikle koyu kahverengi ve siyah arasında olan bir kolloideal poli-dağıtılmış bir maddedir. Bu madde hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümit asitin tadı acı ve asitlidir.

Moleküler ağırlığı çok yüksektir. Hümit asitin amorf olduğu düşünülmesine rağmen, dondurucu kurutmadan sonra hümit asitin parçacıklarının çoğu, şekil olarak şekerin taneli kristalleri gibi rombiktir. Bu parçalar yüksek elektrostatik şarja sahiptir.

Çünkü bu parçacıklar anında metal bir spatüle doğru çekilir. Bu özellikler, ince ve küçük parçacıklar için geçerlidir.

1994'te Tan, hümik maddelerin toplam asitliğinin karboksilik ve fenolik hidroksil içeriklerinin toplamıyla ilgili olduğunu bildirmiş ve hümik maddelerin katyon değiştirme ve kompleksleşme kapasitelerini göstermiştir. Yüksek bir toplam asitlik değeri, hem katyon değiştirme kapasitesinin ve hem de kompleksleşme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir [6].

Toprak kaynaklı hümik asitler, yapı itibarıyla oldukça aromatik bir yapıya sahiptir. Yani benzen ve fenole benzeyen bir çok bileşen birbirlerine karmaşık olarak kondanse olmuştur. Su kaynaklı hümik asitlerde ise, aromatik yapılar bulunmakla birlikte, toprak kaynaklı hümik asitlerdeki kadar fazla değildir. Su kaynaklı hümik asitlerin yapılarında alifatik gruplar oldukça fazladır. Hümik asitler çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilirse de, "linyit" ve "leonardit" en yaygın hümik asit kaynakları olarak bilinir. Hümik asitler için en önemli kaynak leonardittir.

Hümik asitlerdeki fonksiyonel gruplar, maddenin reaktifliği hakkında önemli bilgiler verir. Bu gruplar ağırlıklı olarak oksijen içeren karboksil ve fenolik hidroksil gibi gruplar olup, IR spektroskopisiyle kolayca tayin edilebilirler.

Hümik asitlerin yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bu grupların sayesinde maddelerle etkileşebilme olanağına sahiptirler. Yapılarındaki bu gruplarla hümik asitler; maddelerle aşağıdaki şekillerde etkileşebilirler:

- 1) İyon değişimi -COOH ve kısmen -OH grupları
- 2) Kompleks oluşumu -COOH, -OH, -NR₂, -SH, heterosiklik yapılar
- 3) Adsorpsiyon polar ve apolar yapılar
- 4) Redoks tepkimeleri kinon ve hidrokinon yapıları

İyon değişiminde maddelerle hümik asitlerin etkileşiminde, metal iyonu polielektrolitteki aynı yüklü iyonla yer değiştirir. Bu işlemdeki başlıca yürütücü güç elektrostatik etkileşimler ve metal iyonlarının dehidrasyonudur. Hümik asitlerdeki asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği

bölgelerdir. Karboksil grupları, hümik asit molekülünde zayıf, orta kuvvette ve kuvvetli katyon iyon değiştirici bölgeleri teşkil eder.

Metallerin hümik asitlere tutunabileceği bir diğer yol ise kompleks oluşumudur. Metaller hümik asitin yapısında bulunan gruplarla o-ftalat da olduğu gibi iki -COOH grubu arasına ya da salisilatta olduğu gibi bir -COOH ve bir -OH grupları arasına bağlanabilirler. Metal iyonları bu bölgelere koordine kovalent bağlarla bağlanırlar. Yine metaller hümik asitlere karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında metal iyonunun şelatlaşması, bir karboksil grubuyla metal iyonunun kompleksleşmesi veya fenolik hidroksil ve fenolik eter grupları ile metal iyonunun kompleksleşmesi şeklinde de bağlanabilirler [7, 8].

Bu çalışmanın amacı bir doğal polielektrolit olan hümik asit ile iyonik yüzey aktif maddelerinin reaksiyona tabi tutularak yeni bir polimer madde üretmektir. Çalışma, yeni polimer maddenin yapım aşamasını ve kimyasal olarak karakterize edilmesini kapsamaktadır.

Hümik asitler, bitki polimerlerinin enzimatik bozunması ile oluşan doğal polielektrolitlerdir. Bu bozunma işleminde karboksilik asit grupları polimer yapıların bir ya da daha fazla uçlarında meydana gelmektedir [9, 10]. Meydana gelen polimer, bir amfifilin hümik asit karakteriştiği vererek kendi yapısında hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahiptir [11, 12]. Böylece, hümik asit sulu çözeltilerde yüzey aktivitesi sergilemekte ve yüksek konsantrasyonlarda misel benzeri kümeler oluşurmaktadır.

Bir yüzey aktif maddesi olan hümik asit ile sulu çözeltilerde iyonik surfaktanlar arasında meydana gelen reaksiyonlar, bu karışımların temel ve teknolojik önemi nedeni ile birçok çalışmanın ve gözden geçirmelerin konusu olmuştur [13, 14]. İyonik surfaktanı zıt yüklü polielektrolite bağlama bir işbirliği sürecidir [15, 16]. Bu iki türün arasındaki güçlü elektrostatik çekim nedeni ile hidrofobik etki alanları oluşturarak çok düşük konsantrasyonlarda reaksiyonu başlatmaktadır [17]. Bu oluşan yeni polimerler köpüklerin ve emülsiyonların yüzey gerilimi ve kararlılığı üzerinde bir sinerjistik etki göstermektedir. Katyonik surfaktandan küçük miktar anyonik

polielektrolitin sulu çözeltisine ilave edildiğinde yüzey geriliminde keskin bir düşüş sağlanmaktadır [18, 19].

Hümik asitler zayıf asit polielektroliti gibi hareket etmekte ve elektrostatik veya hidrofobik reaksiyonlarla değişik molekülleri birleştirme özelliği sergilemektedir. HA varlığında yüzey adsorpsiyonu için itici güç, katyonik surfaktan ile ayrılmış karboksilik asit nötralleştirme olmaktadır [20].

Hümik asit veya tuzlarının, çeşitli bitkilerin yağlarından elde edilen yağ asitleriyle, yüzey aktif madde varlığında kompleks oluşturulması çalışması gerçekleştirilecektir. Bu çalışmanın amacı bir doğal polielektrolit olan hümik asit ile iyonik yüzey aktif maddelerinin reaksiyona tabi tutularak yeni bir polimer madde üretmektir. Çalışma, yeni polimer maddenin yapım aşamasını ve yapı olarak karakterize edilmesini kapsamaktadır. Amaca ulaşmada enstrümantal analiz teknikleri olan FTIR ve UV-visible spektroskopileri kullanılacaktır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hümik Maddenin Tarihçesi

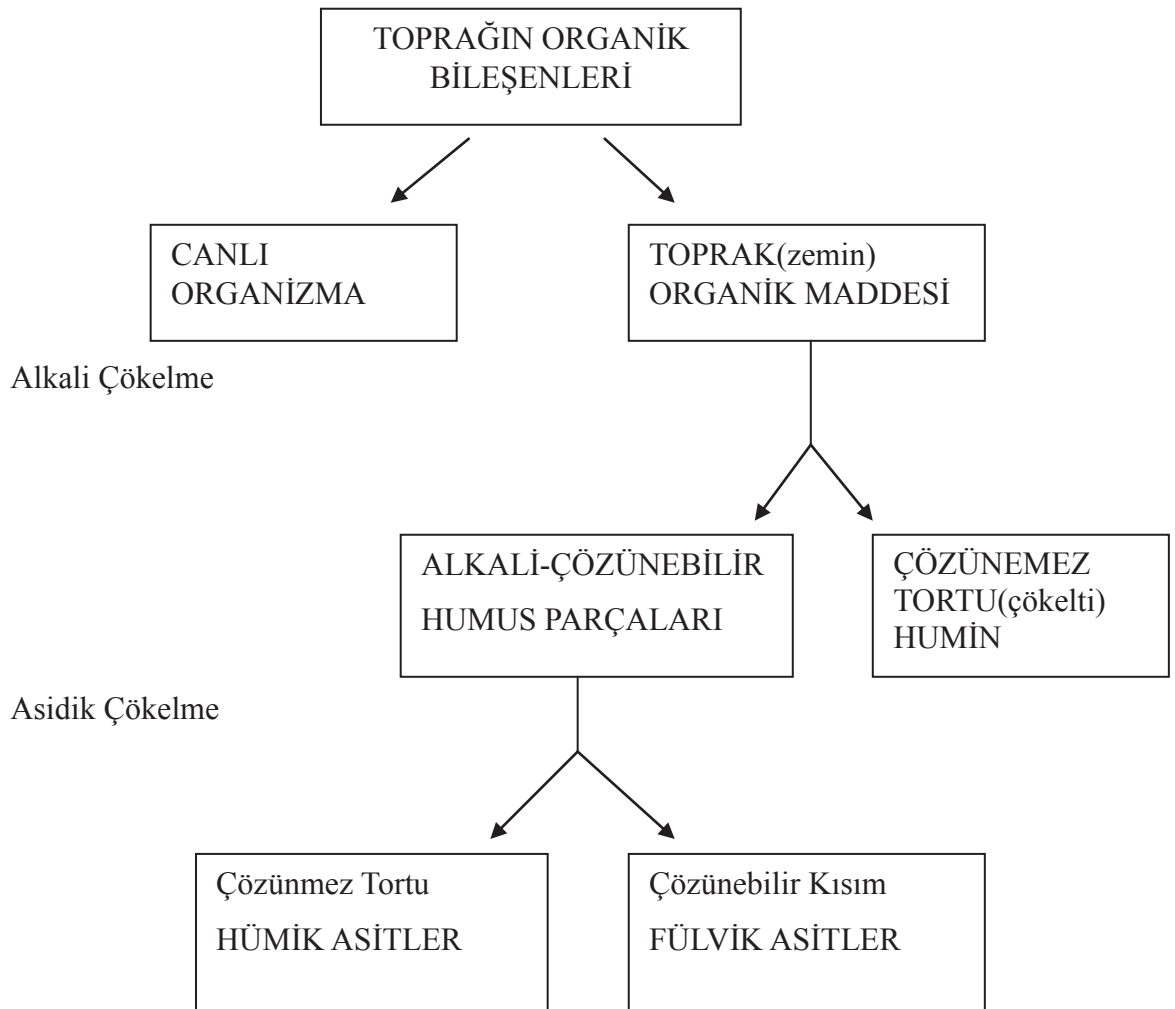
Humus ifadesi toprağı ifade etmek için ilk defa Romalılar tarafından kullanılmıştır. Daha sonra bu ifade toprak organik maddesini ve organik gübreyi adlandırmak için ve bu organik maddelerin farklı kısımları kadar kimyasal benzer işlemler tarafından meydana getirilen bileşikler içinde kullanılmıştır. Organik maddeyi bileşenlerine ayırdığı için humusun asıl tanımı 1761 yılında ortaya çıkmıştır [21]. Hümikli yapıların kimyasal doğası ve özünü ilgili ilk uygun çalışma 1839 yılında Sprengel tarafından çalışılmıştır. Sprengel'in hümik asitlerinin asidik doğası üzerindeki kapsamlı çalışmasının humus kimyası açısından çok önemli olduğu düşünülür. Hümikli maddelerin kimyasal özellikleri üzerine yapılan araştırma İsveçli araştırmacı Berzelius tarafından genişletildi. Berzelius'un en önemli katkısı maden suyunda ve balçık içerisinde bulunan demir oksitlerden iki tane açık sarı renkte hümik madde izole etmesidir [22]. Son 10 yıl içerisinde modern fizikokimyasal metotlar sayesinde muazzam gelişmeler kaydedildi. Bütün bunlara rağmen lignin (odunözü, odun ruhu) ve hümikli maddelerin yapısal kimyası hayvanlardan elde edilen biyopolimerlerin kimyası kadar hızlı ilerleyemedi.

2.2. Hümik Maddeler

Hümikli maddelerin yapısal sistemi amino asitler, ligninler, pektinler veya karbonhidratlar gibi humuslaşma sürecince mevcut çeşitli bileşenlerin intermoleküler güçler doğrultusunda (donör-akseptör, iyonik, hidrofilik ve hidrofobik) bir araya gelmesiyle oluşur. Hümikli yapıların oluşum mekanizmasının coğrafi, iklimsel, fiziksel ve biyolojik koşullara bağlı olarak bir dereceye kadar farklılık gösterebilir. Bu bileşikler birkaç şekilde oluşturulabilir ve ligninin bu süreçlerin çoğunda büyük bir rolü vardır [1, 2]. Burdan, hümik organik maddesinin esas olarak bitki ve

mikrobiyal bileşenlerin bir karışımından oluştuğunu ileri sürmüştür [2]. Bu bileşenler karbonhidrat, protein, lipit, melonin ve tanenlerin mikrobiyal ve bitkisel karışımlarıdır.

Bütün hümik maddeler farklı ortamlarda çözünülebilirliklerine göre gruplara ayrılırlar. Hümik asitler ve fülvik asitler alkali-çözünülebilir humus parçalarını simgeler. Hümik asitler genellikle seyreltik alkali kullanılarak ayrıştırılır. Hümin çözünmez artığı ifade eder [23].



Şekil 2.1. Çözünülebilirliklerine bağlı olarak hümik maddelerin ayrılması

Jeolojik açıdan hümik maddeler bitkiler ve fosiller arasındaki kimyasal ara ürünlerdir. Toprakların, çamur ve çökeltilerin niteliği organik maddelerin bozunması

ve dönüşümü ile sürekli olarak değişirler. Nesli tükenmiş bitkiler çevredeki hümik maddelere dönüşen organik maddenin ana kaynağını simgeler. Humuslaşma sürekli devam eden tarihsel bir süreçtir ve toprak humusu hem kimyasal olarak aktif hem de pasif unsurların dinamik sistemidir [24].

Hümik maddelerin oluşumunda dünyadaki organik karbonun miktarı canlı organizmaları oluşturan miktarını aşar [25].

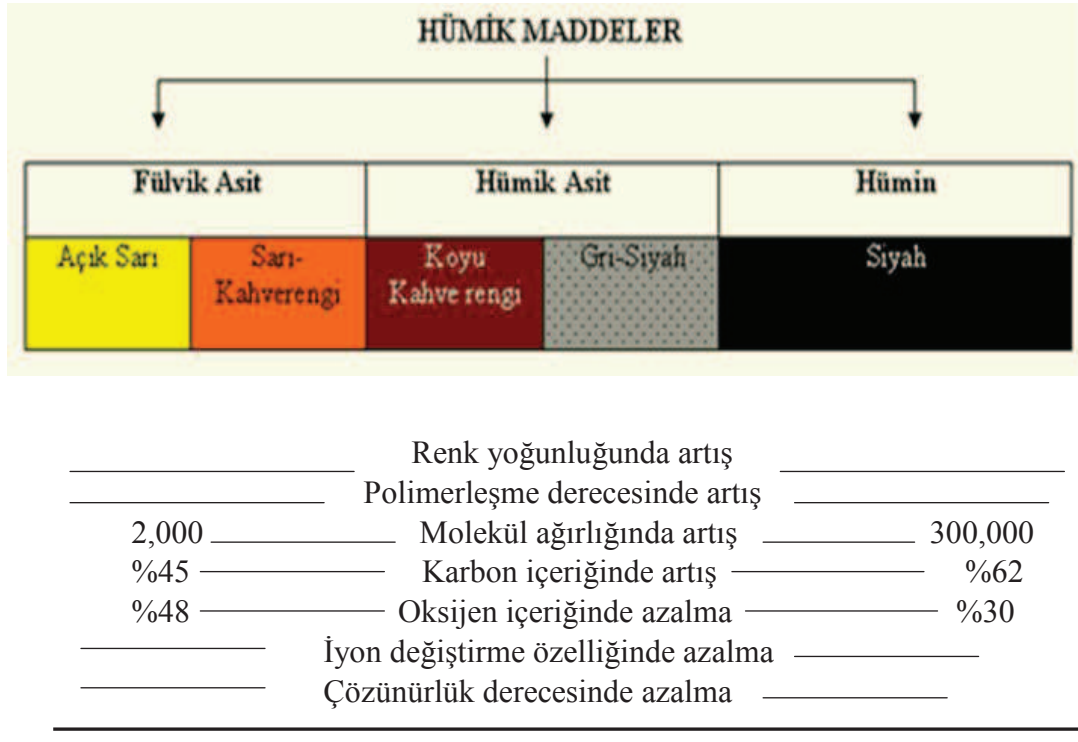
Hümik maddelerin en önemli bileşenlerinden biri olan hümik asitler balçık ve sıkıştırılmış zeminleri parçalamaya yardım eder, topraktan bitkilere mikro besinlerin aktarılmasını sağlar, su birikimini artırır, tohumu çimlendirme oranını artırır ve topraktaki mikroflora popülasyonunun gelişmesini sağlar. Ayrıca hümik asitler topraklardan su buharlaşmasını azaltır. Bu özellik balçığın az oranda bulunduğu veya bulunmadığı topraklarda, kurak bölgelerde ve suyu tutmanın mümkün olmadığı kumlu alanlarda büyük önem taşır. Hümik asitler üstelik mikroflorayı koloni haline getirmek için alanlar sağlarlar. Bakteriler, kalsiyum, çözünmeyen kalsiyum fosfattan fosfor, demir ve çözünmeyen demir fosfattan fosforun enzimatik olarak oluşumunu sağlarlar. Hümik asitlerin kimyasal yapısı çok karmaşıktır ve kaynağına bağlıdır.

Hümik asitlerin yapısını oluşturan başlıca elementler C, H, O, N ve S dir. Bu elementler onların kökeni, ülkesi veya kıtası her ne olursa olsun daima mevcuttur [3, 4, 5].

Ayrıca elementel oluşumunun yanında grup oluşumunda hümik maddelerin kimyasal ve yapısal özellikleri hakkında bilgi verdikleri için hümik maddeleri tanımlamak için kullanılırlar [26].

Fülvik asitler asidik bir yapının daha fazla işlevsel gruplarını içerir. Fülvik asitlerin toplam asitlilik oranları hümik asitlerinkinden oldukça fazladır. Bir diğer önemli fark fülvik asitlerdeki oksijen miktarı yüksek oksijen hacimli bilinen işlevsel gruplarda yoğun bir şekilde bulunurken polimerizasyonunun derecesi ve asiditesi artan moleküler ağırlığıyla sistemli olarak tamamen değişir. Hümik asitlerdeki oksijen oranı çekirdeğin yapısal bir bileşeni olarak ortaya çıktığı görülür.

Hümin hümik maddelerin bütün pH değerlerinde suda çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları hümik asitlerden oldukça yüksektir. Hümik asit, fülvik asit ve hümin birer hümik madde fraksiyonu olmasıyla beraber, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklardan bazıları Şekil 2.2.'de verilmiştir.



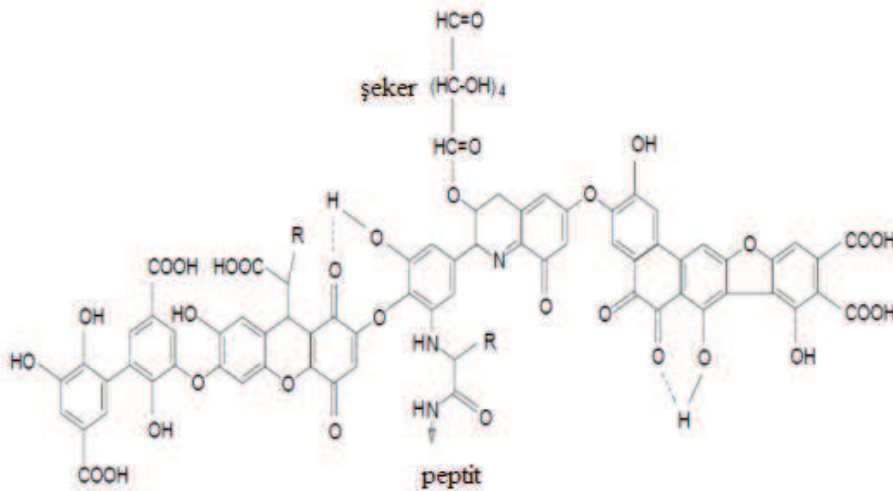
Şekil 2.2. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri (Stevenson, F. J. 1982)

Hümik asitlerin çözümlerindeki agregalarının (kum ve çakıl karışımı) oluşumu ilk kez kapiler elektroferez alanında araştırılmıştır. Hümik asitlerin agregası ayrıca sulu çözeltide yüksek performansa sahip sınırlı bir şekilde kromatografi ile [27], ışık yayma tekniği ile [28], buhar basınç geçiş ölçer ile (VPO) [29], ultrafiltrasyon tekniği ile [30], iletkenlik ölçümü ve spektrofotometrik birleşim faktör analizi ile [31] çalışılabilir.

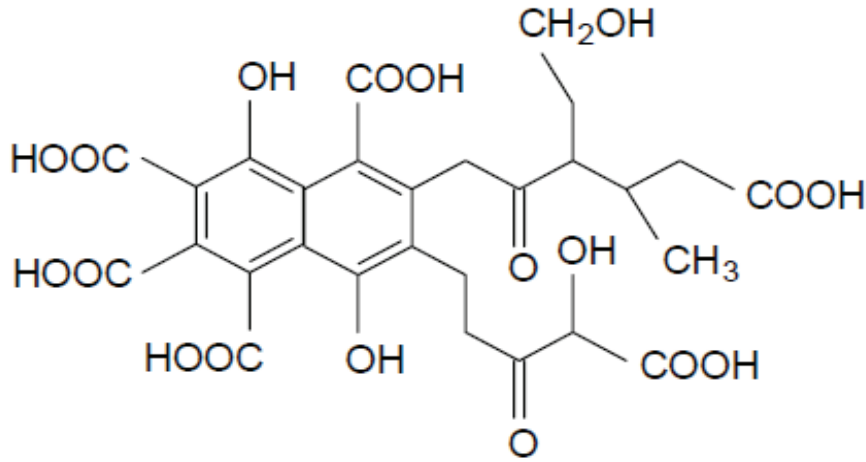
Hümik asitler daha düşük moleküler ağırlığa sahip moleküllerin bir karışımından oluşmuştur. Hümik asit bileşenleri düşük moleküler ağırlığı olan bileşenlerdir fakat daha yüksek moleküler ağırlık yığılmaları ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip molekülleri sağlamak için adım adım birleşirler. Işınım bağlantılı spektroskopiyi kullanan Hasse ve Wilkonson hümik asitlerin yığılmasının düşük pH'a sahip dimer

ve trimerlerin oluşumundan kaynaklandığını gözlemlediler. Bugünlerde fülvik ve hümik asitlerin karışımının tanımlanması hümik yapılar araştırmasındaki en önemli unsurlardan biri olduğu düşünülür. Analitik teknikler ve bilgisayar teknolojilerinin gelişmesinden dolayı fülvik ve hümik asitlerin moleküler yapılarını açıklığa kavuşturmak için büyük çabalar sarfedilmektedir.

Stevenson ve Buffel'in çalışmasından tutun Shulten, Kujawnski ve Stenson'un günümüz son örneklerine kadar hümik asitlerin yapısını tanımlamada birkaç moleküler yapı öne sürülmüştür. Uzun zamandır hümik asitlerin yüksek molekül ağırlıklı bileşenler olduğu iddia edilmektedir. Ancak beş yıl önce hümik asitlerin düşük molekül ağırlıklı bileşenler olduğu ispatlandı. Bu ilk kez IHSS'nin 9. Uluslar arası Sempozyumunda bildirildi. LDI-TOF MS vasıtasıyla elde edilen Hümik asitlerin kütle spektrumu düşük değerlerden yükseğe doğru düşük moleküler ağırlıklı moleküllerin mevcudiyetini gösteriyor. Farklı hümik asitler için elde edilen kütle spektrumunun analizi birkaç m/z değerlerinin tüm hümik asitler için aynı olduğunu gösterdi. Bazı bileşenlerin aynı olduğu ve onların hümik asit içerisinde çok farklı kök ve kaynaktan olduklarını iddia ettiler. Diğer analitik tekniklerle birleştirilen kütle spektrometriden elde edilen en son sonuçlar önceki çalışmaları doğruladı. Fülvik asitlere gelince birkaç bin bileşen tanımlamakta ve çoğunlukla lignin (odun özü) den türediği düşünülmektedir [32, 33].



Şekil 2.3. Stevenson'a göre hümik asidin yapı modeli: R alkali, aril alkil olabilir.



Şekil 2.4. Buffle'a göre fülvik asit yapı modeli.

2.3. Hümik Asitler

Bu hümik madde çeşitli çözücülerde eriyebilen ama suda eriyemeyen hümik bir maddedir. Hümik asit; topraklarda, turbalarda ve su ortamlarında mevcuttur. Suda hümik asitin yoğun formuna kerogen adı verilir. Aerobik topraklardan gelen hümik asit, oksijensiz ortamlardan gelen hümik aside benzer şekilde özellik gösterir. Hümik asit genellikle koyu kahverengi ve siyah arasında olan bir kolloideal poli-dağıtılmış bir maddedir. Bu madde hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümik asitin tadı acı ve asitlidir.

Moleküler ağırlığı çok yüksektir. Hümik asitin amorf olduğu düşünülmesine rağmen, dondurucu kurutmadan sonra hümik asitin parçacıklarının çoğu, şekil olarak şekerin taneli kristalleri gibi rombiktir. Bu parçalar yüksek elektrostatik şarja sahiptir. Çünkü bu parçacıklar anında metal bir spatüle doğru çekilir. Bu özellikler, ince ve küçük parçacıklar için geçerlidir. Hümik asit bileşiğinin kül oranı genellikle düşük olur. Eğer saflaştırma esnasında seyretilmiş HCl-HF karışımı tedavi için kullanılırsa, hümik asit genellikle NaOH metodu ile ekstrakte olan hümik asitten daha yüksek oranda kül içerir. Stevenson'a göre bu polifosfat, ekstakte yüksek metal oranından kaynaklanır ve kül oranını düşürmek için yapılan tedaviler hümik asit kaybına neden olur.

Hümik asit, fülvik asit gibi ısınınca erimez. Fakat, hava atmosferinde veya vakum içinde ısınınca bozulur. Vakum içinde ısıtma sırasında reçinenin benzer bir madde oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu madde su salımı ile meydana gelir. Fülvik asite benzer olarak hümik asit yanmadan yer alır. Fakat 150-240°C arasında oksitlenmeyle yanmaya başlayabilir. Geri dönüşü olmayan değişiklikle, 105°C ısıtmada görülebilir. Hümik asitlerin çalışmalarında yüksek sıcaklıkların kullanımını Orlov tavsiye etmemektedir. Hümik asit kurutması daha iyi bir yöntem olarak önerilir. Bu yöntemde, P₂O₅ üzerine 50°C de bir vakum içinde yürütülmesi gerekir.

Hümik asitler, molekül ağırlıkları 50.000 ile 100.000 arasında değişen, çok koyu renkli bir materyaldir. Hümik asit, ayrılmış organik maddede, peat, kömür yatakları ve toprakta bulunur.



Şekil 2.5. Katı formdaki hümik asit

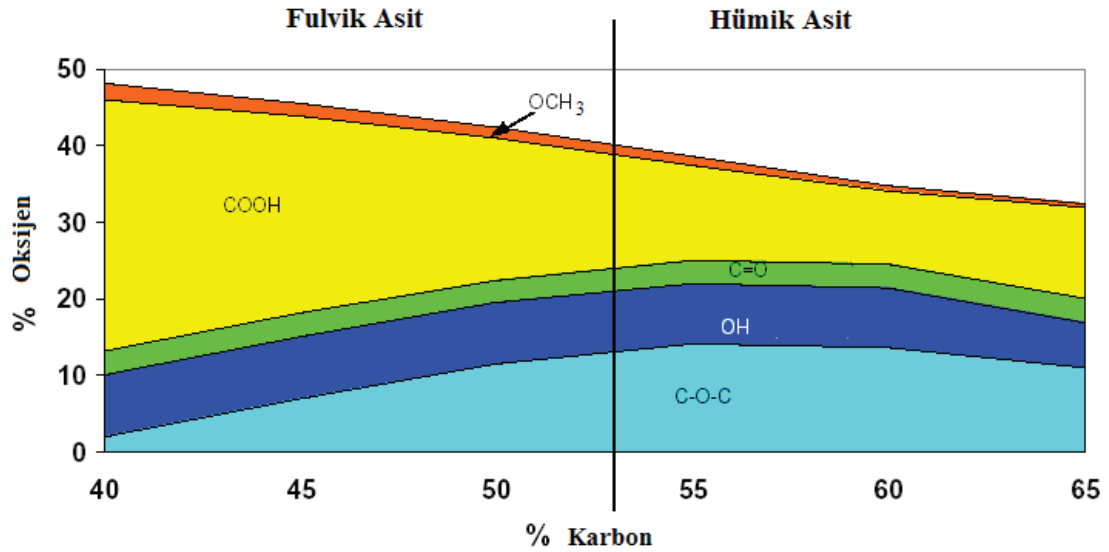
Hümik asitin yüksek miktarda karboksil, hidroksil, metoksil ve karbonil grupları halinde oksijen içerdiği saptanmıştır. Hümik asitlerin; C, O, H, N, ve S içerikleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir [34].

Tablo 2.1. Hümik asitlerdeki temel elementlerin içerikleri (%)

ELEMENTLER	İÇERİKLERİ (%)
C	% 50-60
O	% 30-35
H	% 4-6
N	% 2-4
S	% 0-2

2.3.1. Hümik ve fülvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar

Benzer fonksiyonel gruplar içeren fülvik ve hümik asitlerin genel fonksiyonel gruplarını Şekil 2.6.'daki gibi karşılaştırmak mümkündür.



Şekil 2.6. Hümik ve fülvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar

Burada da görüldüğü gibi karbon miktarı azaldıkça ve oksijen miktarı arttıkça hümik maddenin fülvik asit olma ihtimali de artmaktadır. Dikkat çekici önemli bir nokta fülvik asitteki -COOH ve -OCH₃ gruplarının hümik asitteki miktarından fazla olduğudur. Buna karşılık hümik asitte de eter gruplarının miktarı artmaktadır. Burada fülvik asitteki -COOH ve -OCH₃ grupları parçalanarak hümik asitte eter gruplarına dönüşmüştür şeklinde bir teori sunulabilir.

Hümik maddelerdeki fonksiyonel grupları incelediğimizde hümin, hümik asit ve fülvik asit sırasında toplam asidite miktarlarında artış görülmektedir.

Tablo 2.2. Hümik maddelerdeki fonksiyonel gruplar (mmol/kg)

	Toplam Asidite	Karboksil	Fenolik Hidroksil	Alkolik Hidroksil	Karbonil
Hümin	5100±200	2000±200	3100±200	3600±300	2600±200
Hümik Asit	7200±400	3100±200	4200±300	1300±300	1300±100
Fülvik Asit	8600±400	4000±200	4600±200	800±200	4300±100

1994'te Tan, hümik maddelerin toplam asitliğinin karboksilik ve fenolik hidroksil içeriklerinin toplamıyla ilgili olduğunu bildirmiş ve hümik maddelerin katyon değiştirme ve kompleksleşme kapasitelerini göstermiştir. Yüksek bir toplam asitlik değeri, hem katyon değiştirme kapasitesinin hem de kompleksleşme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir [6].

2.3.2. Hümik asitin yapısı ve elde edilmesi

Hümik maddeler toprağın her zerresinde ve suyun her damlasında bulunuyor olmalarına karşın, son 200 sene zarfında yapıları hiç kimse tarafından tam olarak tanımlanamamıştır. Hümik maddeler, buldukları ortamın şartlarına göre moleküler yapılarını yeniden düzenleyebilme özelliğine sahiptir [35].

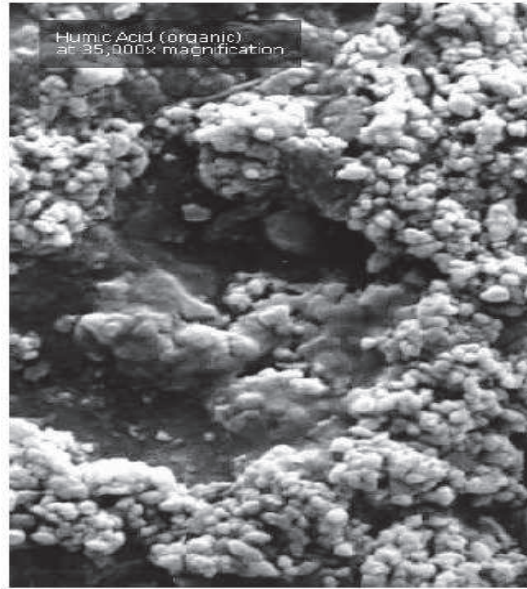
Hümik asitleri, doğada buldukları kaynaklara göre iki alt sınıfta incelemek mümkündür.

- 1) Toprak kaynaklı hümik asitler
- 2) Su kaynaklı hümik asitler

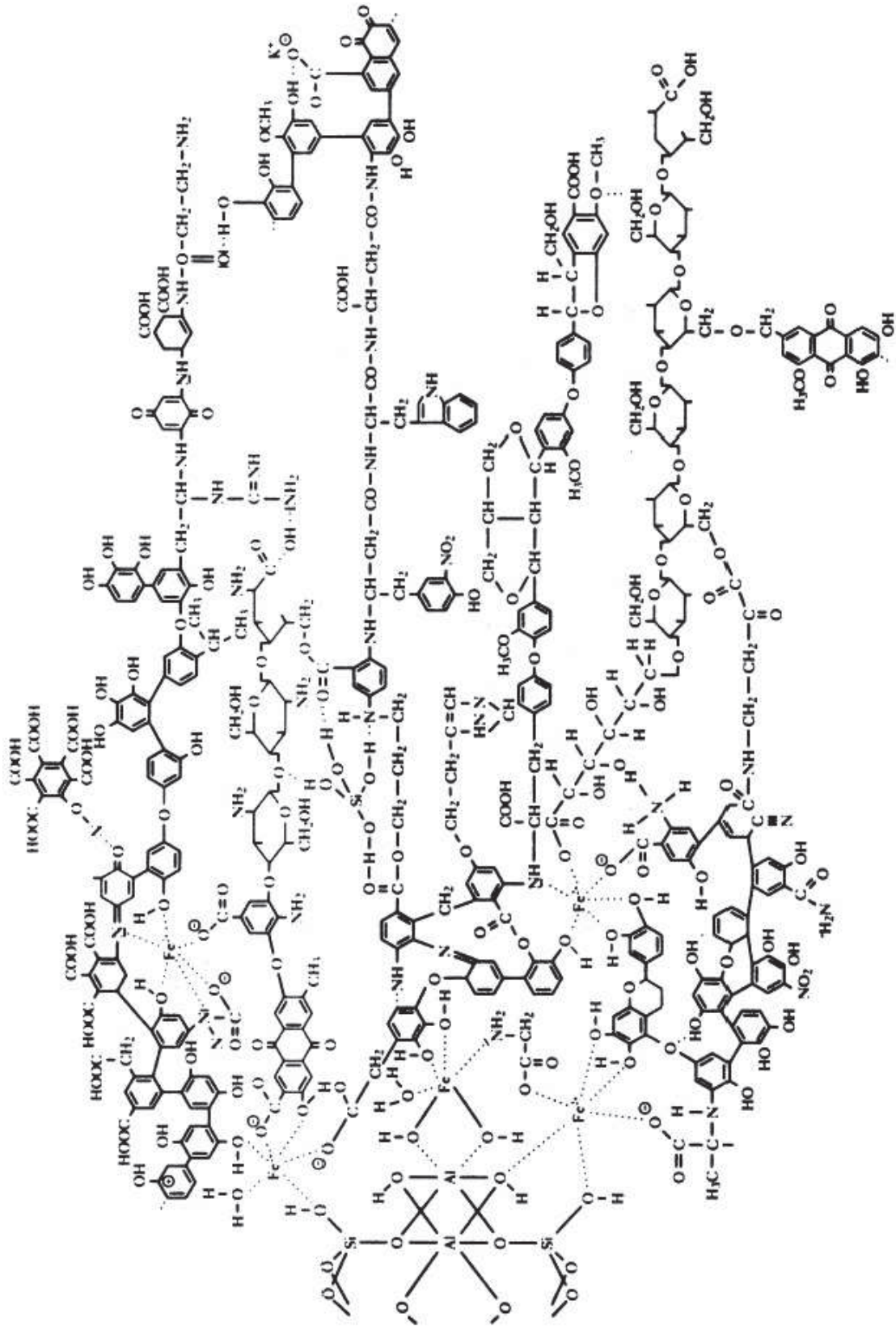
Toprak kaynaklı hümik asitler, yapı itibarıyla oldukça aromatik bir yapıya sahiptir. Yani benzen ve fenole benzeyen birçok bileşen birbirlerine karmaşık olarak kondanse olmuştur. Su kaynaklı hümik asitlerde ise, aromatik yapılar bulunmakla birlikte, toprak kaynaklı hümik asitlerdeki kadar fazla değildir. Su kaynaklı hümik asitlerin

yapılarında alifatik gruplar oldukça fazladır. Hümik asitler çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilirse de, “linyit” ve “leonardit” en yaygın hümik asit kaynakları olarak bilinir. Hümik asitler için en önemli kaynak leonardittir. Leonardit, katı granül formda olup toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştiren, biyolojik aktivitesini artıran, yüksek oranda hümik asitler içeren materyallerdir. Leonardit; linyitin, kömürleşme sırasında yüksek oranda oksidasyona uğramış halidir [36]. Aslında Leonardit materyalin kendi adı değil, bu organik materyali tanımlayan araştırmacının adıdır.

Bu kaynaklardan hümik asitlerin ekstrakte edilmesi, esas olarak iki basamaklı bir işlemdir. Hümik asit kaynağı bazik bir çözeltiyle etkileştirilerek hümik asit önce alkali tuzuna dönüştürülür, sonra bazik ortamda çözülmüş halde bulunan hümik asit çözeltisi asitlendirilerek siyah yumaklar halinde hümik asit elde edilir.

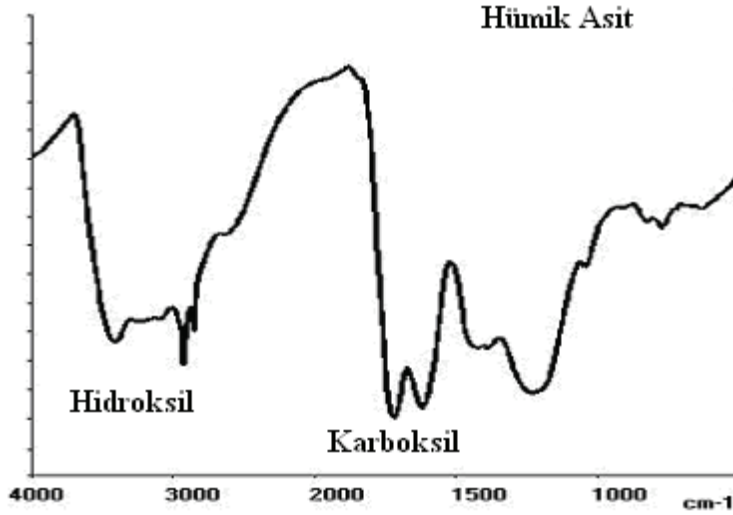


Şekil 2.7. Hümik asitin 35.000 defa büyütülmüş görüntüsü



Şekil 2.8. Hümik asit için önerilen molekül yapısı

Hümik asitlerdeki fonksiyonel gruplar, maddenin reaktifliği hakkında önemli bilgiler verir. Bu gruplar; ağırlıklı olarak oksijen içeren karboksil ve fenolik hidroksil gibi gruplar olup, IR spektroskopisiyle kolayca tayin edilebilirler. Şekil 2.9’da hümik asit için örnek bir IR spektroskopisi görülmektedir.



Şekil 2.9. Hümik asitin IR-Spektrumu

Son zamanlarda leonarditin (linyit kömürünün yükseltgenmiş bir formu) özelliklerini anlamak için yapılan çalışmalar sonucunda, bu maddenin büyük oranda hümik asit tuzlarının bir karışımı olduğu tespit edilmiştir. Hümik moleküldeki kation değiştirici gruplar büyük oranda hidrojenler tarafından doldurulduğundan, molekül asit gibi davranır ve buna göre isimlendirilir. Kation değiştirici gruplar büyük oranda protondan farklı bir kation tarafından işgal edilmişse madde, hümat olarak isimlendirilir. Tek yüklü alkali metallerinin hümatları suda çözünür, fakat çok değerlikli metallerin hümatları genellikle çözünmez [37].

2.4. Hümik Asitin Kimyasal Özellikleri

Hümik asitlerin kimyasal özellikleriyle ilgili sınırlamalara rağmen, bu maddelerin bileşimi hakkında pek çok şey bilinmektedir. Hümik maddelerin bileşimi; elde edildiği kaynağa, ekstraksiyon metoduna ve diğer parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir. Bununla birlikte farklı hümik maddeler arasındaki benzerlikler, genelde farklılıklarından daha fazladır [38].

Hümik asitin yapısında bulunan en önemli fonksiyonel gruplar, hiç şüphesiz –COOH gruplarıdır. Bu gruplar moleküle, metal iyonları ile şelatlaşabilme özelliği kazandırır. Hümik asitin şelatlaşabilme özelliği, canlılar için son derece önemlidir. Çünkü şelatlaşma ile;

- a) Metal iyonlarının çökmesi önlenmiş olur.
- b) Metal iyonlarının canlılar tarafından biyolojik kullanımı kolaylaşır.
- c) Ağır metallerin zehirleyici etkileri azaltılmış veya bertaraf edilmiş olur.

Bütün bu etkilerinin yanı sıra hümik asitler, ultraviyole ve görünür bölge ışınlarının iletiminde de rol almaktadır. Bu da canlılar için son derece önemlidir [39].

Hümik asitler içme suyuna tat ve koku verebildiği için, genellikle içme sularından uzaklaştırılır. Bu amaçla ters osmoz ve ultrafiltrasyon işlemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte hümik asitlerdeki hidrofilik ve hidrofobik gruplar hem organik hem de inorganik maddeler ile etkileşebildiğinden, bu maddeler suyun saflastırılmasında kullanılabilir.

Hümik asit/hümat sistemi aynı zamanda doğal tampon sistemleridir. Doğadaki pH değerlerinde meydana gelen küçük sapmaların bile canlılar için son derece önemli sonuçlar doğurabildiği düşünülürse, hümik asitlerin önemi daha iyi anlaşılabilir. Reaktivitelerinden dolayı hümik maddelerin su ve toprak üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Suffet ve MacCarthy akuatik (su kaynaklı) hümik maddelerin kirleticiler üzerine etkisini gözden geçirmiş ve hümik maddelerin organik halojenürler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, ağır metal iyonları, indirgenebilen metal iyonları, çözünebilen yükseltgenler, demir bileşikleri, alüminyum bileşikleri,

kuvvetli asitler ve bazlar ile etkileşebildiğini tespit etmişlerdir. Lobartini, Chiou ve Garbarini hümik asitin inorganik ve organik maddelerle etkileşme şeklinin büyük oranda hümik asitin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle; hümik asitlerin yapıları hakkında daha doğru bilgi elde etmek son derece önemlidir. Bununla birlikte; hümik asitlerin polifonksiyonel yapıda olması ve tekrarlanan yapı birimlerinin olmaması, proteinler ve karbonhidratlar gibi biyomoleküllerin tayin edildiği birçok yaygın fraksiyonlama ve yapı karakterizasyon tekniklerinin kullanılabilirliğini azaltmaktadır [40].

Metal iyonlarının hümik asit ile kompleks oluşturması, zararlı metal iyonlarının topraktaki ve sudaki tutulmasını ve hareketliliğini etkilediği için son derece önemlidir. Şelatlaşma kapasitesinin çok yüksek olmasından dolayı hümik asitler, metal kirliliklerine maruz kalmış göllerin ıslahında kullanılabilir [6].

Hümik maddelerin dünya çapındaki kullanımı oldukça yaygındır ve toprak için önemi kanıtlanmıştır. Bütün ekosistemlerin önemli bir parçası olup, besleyici madde ve karbon döngüsünde önemli roller üstlenir. Topraktaki humus azalmasını giderebilecek organik maddeler için zengin ve ekonomik bir kaynak teşkil eder. Hümik maddelerin toprağa (örneğin kalkerli topraklara) ilavesiyle bitki gelişimi, mineral besleyicilerin tek başına sağladığından daha ileriye çıkar [35].

Hümik maddeler kaya ve minerallerin ayrışmasına aktif olarak katılır. Bazı minerallerin hümik asit çözeltisi ile ayrışmaları birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır. Bu davranışın karakteri mineralin dayanıklılığına olduğu kadar, hümik asidin özelliğine de bağlıdır.

Hümik maddelerin, tohumun çimlenme hızını ve bitkinin vitamin içeriğini arttırdığı kanıtlanmıştır. Lieske, hümik asit ve türevlerinin bitki membranlarının geçirgenliğini artırarak besleyici maddelerin bitki tarafından alımını kolaylaştırdığını bildirmiştir.

Khristeva, hümik asitlerin bitki gelişiminin ilk evrelerinde bitkiye nüfuz ederek solunumda katalizör olarak davrandıkları bilinen polifenoller için ek bir kaynak olarak davrandığını ileri sürmüştür. Bu da enzim sistemlerinin güçlenmesi, hücre

bölünmesinin hızlanması, kök sistemlerinin daha fazla gelişmesi ve son olarak kuru madde veriminin artmasıyla sonuçlanarak bitkinin yaşam aktivitesini artırır [36].

2.5. Hümik Asitin Fizikokimyasal Özellikleri

Hümik asitlerin fizikokimyasal özellikleri iki başlık altında incelenebilir:

- 1) Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları
- 2) Sulu Ortamda Çözünme Özellikleri

2.5.1. Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları

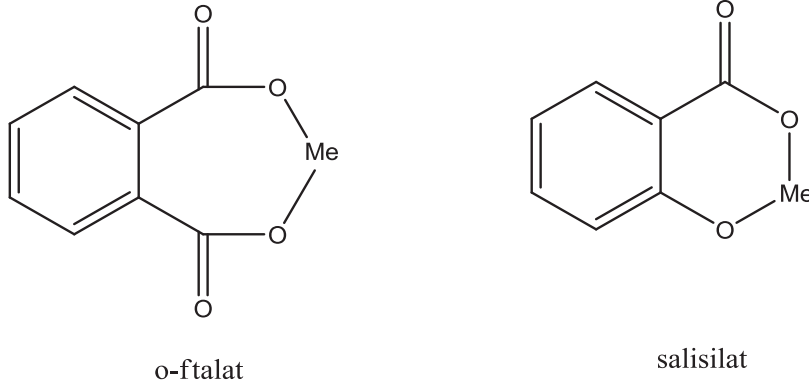
Hümik asitlerin yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bu grupların sayesinde maddelerle etkileşebilme olanağına sahiptirler. Yapılarındaki bu gruplarla hümik asitler; maddelerle aşağıdaki şekillerde etkileşebilirler:

- 1) İyon değişimi -COOH ve kısmen -OH grupları
- 2) Kompleks oluşumu -COOH, -OH, -NR₂, -SH, heterosiklik yapılar
- 3) Adsorpsiyon polar ve apolar yapılar
- 4) Redoks tepkimeleri kinon ve hidrokinon yapıları

İyon değişiminde maddelerle hümik asitlerin etkileşiminde, metal iyonu polielektrolitteki aynı yüklü iyonla yer değiştirir. Bu işlemdeki başlıca yürütücü güç elektrostatik etkileşimler ve metal iyonlarının dehidrasyonudur. Hümik asitlerdeki asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği bölgelerdir. Karboksil grupları, hümik asit molekülünde zayıf, orta kuvvette ve kuvvetli katyon iyon değiştirici bölgeleri teşkil eder.

Metallerin hümik asitlere tutunabileceği bir diğer yol ise kompleks oluşumdur. Metaller hümik asitin yapısında bulunan gruplarla o-ftalat da olduğu gibi iki -COOH grubu arasına ya da salisilatta olduğu gibi bir -COOH ve bir -OH grupları arasına bağlanabilirler. Metal iyonları bu bölgelere koordine kovalent bağlarla bağlanırlar. Yine metaller hümik asitlere karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında metal iyonunun şelatlaşması, bir karboksil grubuyla metal iyonunun kompleksleşmesi veya

fenolik hidroksil ve fenolik eter grupları ile metal iyonunun kompleksleşmesi şeklinde de bağlanabilirler [7, 8].



Şekil 2.10. Metallerin hümik asit ile kompleks oluşturma şekilleri

Metal-hümat kompleksinin dayanıklılığını sorgulamak için, durum kararlılık sabitleri hesaplanır. Bunun için de, toplam ligand konsantrasyonunun bilinmesi gereklidir. Fakat hümik asidin heterojenliği nedeniyle bu değerin deneysel olarak tespit edilmesi oldukça zordur. İlk yaklaşım olarak standart metotlara göre - COOH, fenolik ve enolik -OH gruplarından elde edilmiş toplam asitlik değerini kullanmak mümkündür [21]. Toplam asitlik değeri uygulanan metoda bağlıdır.

2.5.2. Sulu Ortamda Çözünbilme Özellikleri

Sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonları düşük pH'larda bırakabilmesi, rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır. Fakat bütün hümik madde kaynaklarından alkali ekstraksiyonu yoluyla elde edilen hümik ve fülvik asitler, pH>3 olan bütün sulu çözeltilerde az veya çok çözünürler ve bu özelliklerinden dolayı doğrudan adsorban madde olarak kullanılmaları mümkün değildir.

2.6. Hümik Asitlerin Kullanım Alanları

Humus dünyadaki en büyük karbon rezervuarlarının birini simgeler. Humus ve humustan elde edilen ürünler endüstride bu zamana kadar az kullanılmıştır. Aksine kömürün kullanımı daha yaygındır ve 19.yy'ın ikinci yarısında ve 20.yy'ın ilk yarısında kimyasal endüstrinin temelini oluşturmuştur. Ayrıca petrol de diğer bir uygulamaydı ve 20.yy'ın kimyasal endüstrisi için ana ham madde olarak kullanıldı. Bugünlerde hümik yapıların yaygın uygulama alanları dört ana kategoriye ayrılır: Tarım, endüstri, çevre ve biyotıp.

2.6.1. Tarım uygulamaları

Hümik maddeler tarımda önemli bir rol oynar. Toprağın kalitesini ve verimliliğini önemli derecede artırır. Toprağın fiziksel özelliklerinin verimli hale getirilmesi ve yukarıda bahsedilen nem koşullarına ek olarak hümik maddeler toprak verimliliği için de önemli olan yüksek bir baz değişim kapasitesi gösterir [41, 42].

Günümüzde hümik maddeler gübrelerde katkı maddesi olarak kullanılır [43, 44, 45]. Kalsiyum humat gibi hümikli maddelerin farklı türden tuzları toprak verimliliğini artırmak için kullanılır [46].

Ağaç yapraklarındaki sodyum humatın dölleyici etkisi tanımlanmaktadır. Amonyum humatın önemli bir uyarıcı etkiye sahip olduğu keşfedilmiştir [41]. Farklı gübrelerden çıkarılan hümik asitlerin uygulamaları ve özellikleri üzerinde çalışılmaktadır [44, 45]. Hümik maddelerin artan etkisi çoğu araştırmacılar tarafından gözlemlenmekte ve humatlar genellikle bitkilerin büyümelerini daha verimli hale getirmek için farklı uygulamalarda kullanılır. Toprağın verimliliği hümik maddelerle birlikte farklı yollarla artırılır. Hümik maddelerin dolaylı etkileri çok önemlidir. Çünkü demiri şelatlarla bütünleştirip bitkiler için kullanılabilir hale getirirler. Hümik maddeler organik madde içerisinde az bulunduğu zamanda toprağın kalitesinin artışında olumlu yönde etki gösterirler. Son yapılan araştırma hümik asidin büyümeyi artırıcı etkisinden dolayı çiftlik hayvanlarının yemi olarak kullanabileceğini gösteriyor [47].

2.6.2. Endüstriyel uygulamaları

Humus ve humus içeren materyaller büyük ölçekli binalarda örneğin betonun sertleşme zamanını (priz sürati) kontrol etmek için katkı maddesi olarak kullanılabilir. Üstelik hümikli materyaller derinin hazırlanmasında da kullanılır. Öncelikle deri boyası olarak diğer aşamada deriyi tabaklamak için bir etkin madde olarak ve son olarak da deri işlemini bitirmek için bir çözeltinin bileşeni olarak kullanılmıştır.

Ağaç endüstrisi hümik maddelerin kullanıldığı diğer bir alandır. Hümik maddeler ağaç kaplamasını boyamak için ‘doğal çivit’ hazırlamada kullanılır. Bu kullanıma ek olarak hümikli materyallerin suda çözünen boyaların bir bileşeni olarak ahşap mobilya için uygun etkin maddeler olduğu görülür.

Seramik endüstrisinde hümikli maddeler başlıca işlenmemiş seramiklerin mekanik olarak dayanıklılığını artırmak, seramiklerin döküm özelliklerini verimli hale getirmek [48], balçık seramikleri boyamak için ve çanak çömleğin hazırlanmasında kullanılır. Buna ek olarak hümik materyaller plastiklerin üretiminde özellikle Naylon6 veya PVC plastikleri boyamak için boya olarak, poliüretan köpüklerin sertleştiricisi olarak veya PVC plastikler için akışkanlaştırıcı maddeler olarak kullanılmaktadır [49].

Hümik maddeler kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Hümik maddeler farklı üretim işlemlerini kapsarlar. Örneğin hümik maddeler elektriği ileten kağıtların üretiminde, yüksek çekim direncine sahip kağıdın üretiminde ve kağıdın geri dönüşümünde de kullanılır. Hümik maddelerin kullanıldığı diğer endüstriyel uygulamalardan bahsedecek olursak iyon değiştirici olarak, sentetik hidrokarbonların ve akaryakıtın kaynağı olarak [50], yiyecek üretiminde veya uranyumun madenlerden çıkartılmasında kullanılan ekstraksiyon metodunun verimini artırmak için kullanılır [51]. Hümik maddeler geçiş metalleri tutmak için, organometalik bileşikler oluşturmada büyük kapasiteye sahiptir.

Atık işleme endüstrisinde atıklardan hümik maddelerin üretilmesi ilginç olanaklardır. Sonuçlar hümik asitin içerisindeki selülozun geri dönüşümü ile sıvı ambalaj kartonunun (LPB) üretiminin net bir şekilde mümkün olduğu gösterdi [52].

2.6.3. Çevresel uygulamaları

Doğal organik kolloidler (hümik ve fülvik asitler) önemlidir. Çünkü çoğu radyo çekirdekleri içeren metallerle kompleks oluşturarak suda çözünülebilirler [53,54, 55, 56]. Bundan dolayı bu organikler çevrede radyo çekirdek taşıyan ajanlar kadar önemli olabilmektedir. Doğal suların içerisindeki hümik maddelerin varlığı doğal topraklar vasıtasıyla radyo çekirdeklerin çekimini etkileyebildiği ve böylelikle onların yüzeydeki ve zeminin altındaki sulara etki edebildiği bilinmektedir [57, 58].

Çevre kimyasında hümik maddelerin başlıca görevi zehirli metalleri, antropojenik organik kimyasalları ve diğer kirletici maddeleri sudan uzaklaştırır. Kalsiyum humata dayalı iyon değişim maddeleri demir, nikel, civa, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin yok edilmesi için ve nükleer güç santrallerinden suya boşaltılan radyoaktif elementleri sudan uzaklaştırmak için uygun olduğu görüldü. Seçimli bağlayıcı özellikleri cephanelerin tahribi ve kimyasal savaş ajanları için kötüye kullanılmaktadır [59].

Humusa dayalı filtreler atık su üretimi için geliştirilmektedir. Filtreler kromat tasfiye ocağının atık sularını temizlemek için, atık su ve su sistemlerinden boya ve yağları çıkarmak için, kentsel ve endüstriyel atıkları filtrelerden süzmek için, atık sularda tarım ilaçlarını yok etmek için ve sudan fenolü çıkarmak için fayda sağlar [60]. Humus içeren materyaller atık gazların emilimi için yararlanılmaktadır. Biraz değiştirilmiş olan humatlar kamu gaz rezervlerinden hidrojen sülfür ve merkaptanları, baca gazlarından kükürt dioksiti çıkarmak için uygulanabilir [61].

Ot öldürücüler, endüstriyel fungusidler, insektisidler, yuvarlak solucan öldürücüler, dioksinler gibi bileşiklerin farklı grupları ve üstelik ostrojenik bileşikler gibi bazı eczacılıkta kullanılan ürünler çevresel endokrin maddeleri olarak belirlenir. Çevreden organik kirleticileri emme yeteneklerinden dolayı hümik maddelerin su, toprak ve

kanalizasyonlardan bu kirleticileri yok etmede etkili olduğu görüldü [62, 63]. Hümik maddeler ve ksenobiotikler arasındaki etkileşimin kompleks yapısı ve çevre kalitesindeki etkisi üzerinde farklı araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Birkaç inorganik ve organik bileşiğin asit-baz ve hümik asitlerin kompleksleşme özelliklerinden dolayı toprak, su kalitesi ve endüstriyel süreçlerindeki etkisi gittikçe dikkat çekmektedir. Pacheco ve arkadaşları bazı inorganik ve organik kirleticilerin sadece belirli hümik asit bileşenleri ile kuvvetli bir kompleks oluşturduğunu bulmuşlardır [64]. Bu gibi moleküller çok moleküllü stabil bir yapı gösterirler.

Hümik materyaller ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşimler üzerinde son 30 yıldır yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fermantasyon bakterisi hümik maddeleri azalttığı görülmüştür. Bu durum toprak ve tortulardaki anaerobik (havasız yaşayan) bakterilerin autokolojisi için önemli sonuçlar elde etmektedir. Asetatın kümülatif (birikici) üretimi sırasında bu prosesin fermantasyon bakterisine enerji avantajı sağladığı görülür [65]. Belirli bakteriler, mantar ve birçok mikroorganizma için enerji kaynağı olarak hümiklerin kullanımı birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [66]. Fakat yiyecek kaynağı olarak hümik materyalleri kullanamayacakları belirlenmiştir.

2.6.4. Biyomedikal uygulamaları

Ticari düzeyde üretilen hümik maddeler veterinerlik ve eczacılıkta kullanılır. Hümik materyallerin ilaç özellikleriyle ilgili birkaç çalışma yayınlanmaktadır [67, 68]. Hümik asitlerin etil alkolün sebep olduğu gastritin zararını önemli bir şekilde azalttığı bulundu. Mide ve duodenum (onikiparmak bağırsağı) TPP deneysel olarak uygulandığında hızlı bir şekilde iyileşme gözlemlendi [68].

Pflug ve Ziechman hümik asitlerin mikrokokus luteus bakterisiyle etkileşebileceklerini bildirdiler. Bu durumda hümik materyaller lizozom enzimi tarafından hücre duvarı bozulmasına karşı organizmayı korurlar. Herpes virüsü aracılığıyla hücre kültürlerinin amonyum humat ile enfeksiyonunu bulan Thiel hümik maddelerin işlevini organizmanın koruyucuları olarak belirtmiştir.

Son 10 yılda tıp ve biyolojide hümik materyalleri kullanmaya büyük bir eğilim olmaktadır. Humuslu toprağın amino asitler ile ekstraksiyonun mümkünlüğü kozmetik ve ilaç üretiminin temelini oluşturan vitamin B benzerlerinin aday oluşu üzerine çalışılmaktadır. Hümik asitlere gittikçe artan ilginin ana sebebi onların antiviral, profibrinolitik, alevlemeyi önleyen ve ostrojenik özellikleri ile açıklanabilir [69]. Ağır metallerle şelat bileşiklerini oluşturmak için hümik maddelerin gücü ağır metallerin canlı organizmalardan ayıklanmasını sağlamaya fazlasıyla yeter [70]. Su sistemleri ve su çözeltilerindeki hümik materyallerin su tedavisi ve banyo tedavisi ile yakın bir şekilde bağlı olduğu gözlemlendi [71].

Hümik maddelerin anti bakteriyel [72, 73] ve antiviral [74, 75, 76, 77, 78] özellikleri sayesinde yeni tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Hastane çalışmaları çocuklarda yaygın olan ağır solunum hastalıklarının fülvik asit besin takviyeleri ile hızlı şekilde iyileştirilebileceklerini gösteriyor. Fülvik asit zengin organik humus topraklarda ve eski bitki kalıntılarındaki hümik asitin bir özüdür. Birçok tıbbi çalışma hümik yapıların özellikle fülvik asitlerin kanser ve kansere neden olan virüslere karşı koruyucu bir güce sahip olduğunu gösteriyor. Genellikle çalışmalar özel hümik madde terapileri kullanarak ölümcül kanser ve tümörlerin tersine çevrildiğini gösteriyor [79, 80, 81].

Diğer taraftan hümik asitin birçok memeli hücresi için zehirleyici bir faktör olduğu kanıtlandı. Fakat onun sitotoksitesinin (hücreye zehirli olma durumu) spesifikmekanizması belirsiz olarak kalmıştır. Hümik asidin redoks özelliği sulu ortamlarda geniş pH aralığında demir (III)'ü demir (II)'ye indirgemek için yeterlidir fakat bu süreç kısmen süperoksit çürükçüller tarafından engellenir. Demirli proteinden elde edilen demirin hümik asit bazlı lipid peroksidasyonunu hızlandırdığı görülmektedir. Hümik asitler lipid peroksidasyonuna katkı sağladığı kadar demirli protein deposundan demir ortaya çıkartabilir ve demiri indirgeyebilir. Bundan dolayı ortaya çıkan demirle birleşen hümik asitler biyolojik sistem içerisindeki redoks dengesini bozabilir ve oksidatif strese neden olabilir. Bu olay hümik asit sitotoksitesi için en önemli mekanizmalardan biridir [82].

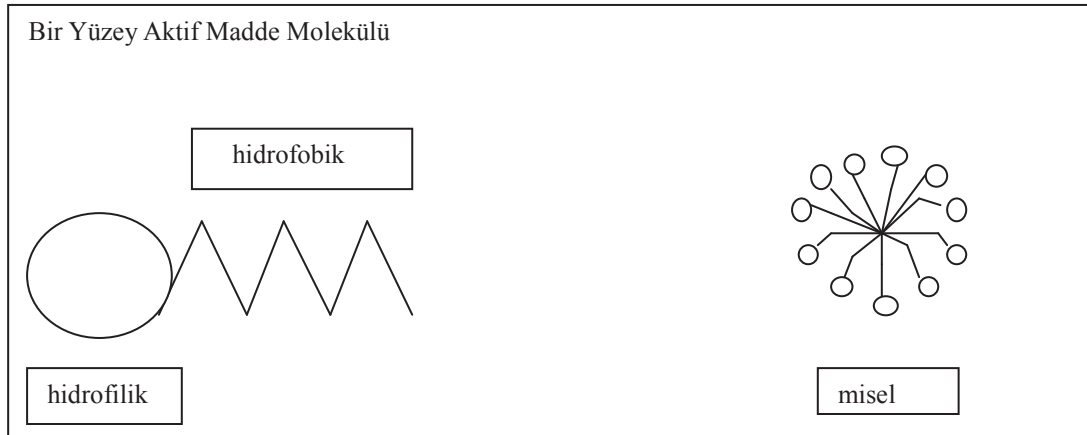
Humus dünyadaki en büyük karbon rezervlerinden biridir. Humus ve humustan elde edilen ürünlerin endüstriyel uygulama alanları nispeten düşük olmasına rağmen, kömürün kullanımı daha yaygındır ve 19.yy'ın ikinci yarısında ve 20.yy'ın ilk yarısında kimya endüstrisinin temeliydi.

Ayrıca petrol de birçok alanda uygulandı ve 20.yy'ın kimya endüstrisi için ana hammadde olarak kullanıldı [83].

Şimdi geleneksel alanlarda daha az, başlıca biyotıpta hümik maddelerin yeni uygulamalarının vakti gelmiştir [84, 85, 86, 87].

BÖLÜM 3. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler pek çok endüstriyel uygulamada (tekstil, gıda, kozmetik, ilaç, kağıt sektörleri) yaygın olarak kullanılan çok amaçlı kimyasal bileşiklerdir [88]. Bunlar deterjanlarda kullanılan ve atık sularda bulunduğu alıcı ortam sularında köpürmeye yol açan kimyasal maddelerdir. Ayrıca etkin su kirliliği nedenlerinden biridir. Yüzey aktif maddeler, yapı olarak suyu seven hidrofilik baş ve suyu sevmeyen hidrofobik kuyruk kısmından oluşur. Aşağıdaki şekillerde bir yüzey aktif maddenin yapısı görülmektedir.

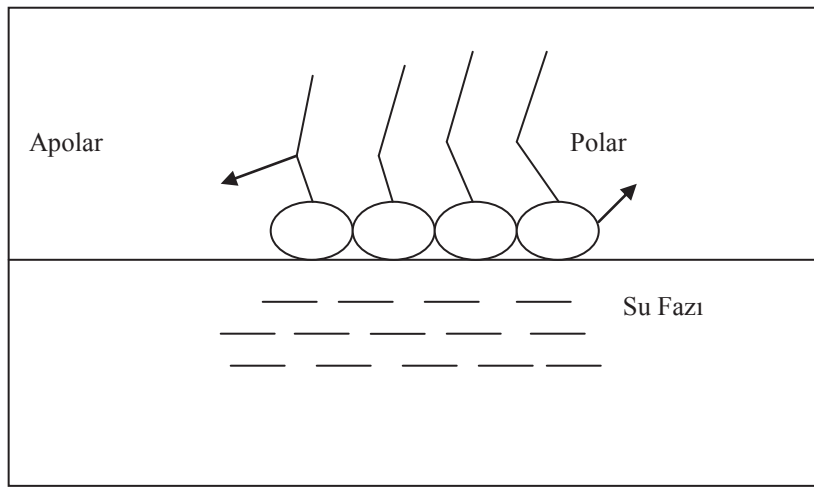


Şekil 3.1. Yüzey aktif madde molekülünün yapısı

Yüzey aktif maddeler, hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşması nedeniyle, su içinde kendine özgü davranışlar gösterirler. Düşük derişimlerde arayüzeylere (hava-su veya iki sıvı) taşınarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Sudaki yüzey aktif madde derişimi artıkça, su içindeki moleküller, birbirleriyle etkileşerek misel oluştururlar. Miseller, değişik şekillerde olup, genellikle küresel veya elipsoid şeklindedirler [89].

Misellerin içi hidrofobik olup, hidrofilik başlar dışta suyla temas halindedir. Bu özelliği nedeniyle yüzey aktif maddeler, ıslah alanında oldukça yoğun olarak kullanılmışlardır.

Doğal ve sentetik olmak üzere pek çok yüzey aktif madde mevcuttur. Deterjanlar ve sabunlar sentetik olarak imal edilmiş yüzey aktif maddelerdir. Tabiatta ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak bir çok doğal yüzey aktif madde suya salınır. Bu yüzey aktif maddelere en iyi örnek hümik asittir [90].



Şekil 3.2. Yüzey aktif maddenin sulu çözelti içindeki davranışı

3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler, molekülün yüzey-aktif kısmıyla taşınan yüke göre anyonik, katyonik ve iyonik olmayan olarak sınıflandırılır. Bazı yaygın örnekler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Yüzey aktif madde içerdiği gruplara göre sınıflandırılır ve birbirinden farklı özellikler sahip olur.

Hidrofilik grubun yapısına göre yüzey aktif maddeler Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi gruplandırılırlar.

Tablo 3.1.Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

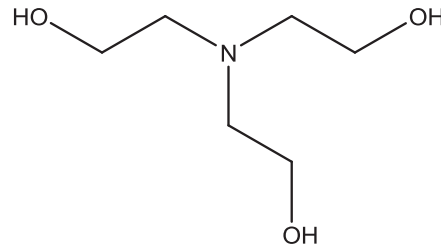
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
Sodyum stereat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3^+)\text{Br}^-$
Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Polietilen oksit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$

Anyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik grupları eksi, katyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik grupları ise artı yüklüdür. İyonik olmayanlar ise yüksüzdürler. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur.

Yüzey aktif maddeler, sık sık teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak adlandırılır. Bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan, emülsiyecici ve dağıtıcı gibi adlarla kullanılır. Yüzey aktif maddelerin kullanımı ihtiyaca göre değişir. Anyonik yüzey aktif maddeler fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler toprak yıkama işlemlerinde kullanılırlar. Katyonik yüzey aktif maddeler pahalıdır, fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları, nedeniyle bazı uygulamalarda tercih edilmektedirler [91].

3.2. Trietanol Amin (TEA)

Higroskopiktir. Amonyak benzeri karakteristik kokulu koroziftir. Isıyla dekompoze olur ve toksik ve korozif gazlar (nitrojen oksitlerde dahil) üretirler. Orta derecede güçlülükte baziktirler. Alev ve patlamaya neden olacak şekilde selüloz nitrata reaksiyon verirler. Güçlü asit ve güçlü oksidanlarla şiddetli reaksiyona girerler. Bir molekülde hem alkol hem de aminin karakteristik fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarını gösterirler. Nötrale edici ajan olarak pH ayarlama da kullanılır. Şekil 3.3.'de trietanol amin yapısı görülmektedir [92].



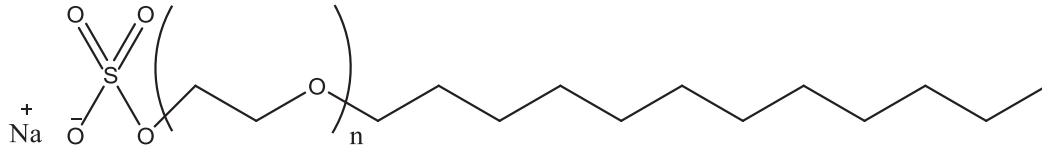
Şekil 3.3. Trietanol amin yapısı

Düşük bulanma noktalı ve daha iyi stabiliteli manuel bulaşık yıkama sıvı deterjanlarının eldesini destekler, üre gibi hidrotoplarn kullanımını gereksiz kılar. pH ayarlayıcı olarak bulaşık deterjanında (kullanım oranı LABSA miktarına göre değişir), saç jölesinde % 0,5 – 0,9 ve kremlerde pH 5,5-6,0 olacak şekilde kullanılır. TEA ayrıca, lauril, risinoleik, oleik ve stearik asitler gibi uzun zincirli yağ asitleri alkalize etmek için, sıvı sabun bazlı deterjan formülasyonlarında ve transparan çam yağ bazlı dezenfektanlarda emülsifiye edici bir etkiyle suda çözünen TEA sabunlarını oluşturmak için kullanılabilir. Beton öğütmede (üretme) yardımcı ajanlar olarak kullanılır. TEA'nın yüksek konsantrasyonları sertleştirmede geciktirici etkiye sahipken, düşük konsantrasyonları sertleşme oranını tetikler. Kozmetiklerin, tekstilde kullanılan yüzey aktiflerin üretiminde, yabancı ot gidericide, petrol demülsifiyerlerinde ve korozyon önleyicilerde ara madde olarak kullanılır. Ayrıca ilaç ürün formülasyonlarında, yapıştırıcı olarak zamklar, lateks ve fotoğraf geliştiriciler için dağıtıcı ajanlarda, kauçuk vulkanizasyonu tetikleyicilerde, korozyon önleyicilerde, pH kontrolörü olarak, ara madde sentezlerinde, vernik, boya, vaks ve

cila ıslatma ajanlarında, polimerize edici ajanlarda ve poliüretan reçineleri için katalizörlerde kullanılabilir [93].

3.3. Sodyum Lauril Eter Sülfat (SLES)

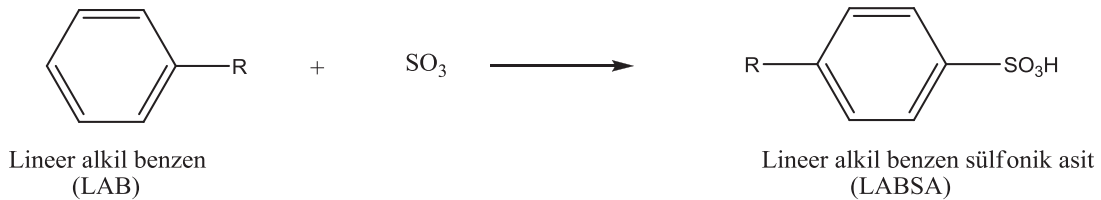
SLES, sodyum lauril eter sülfat hammaddesinin kısaltılmış ismidir. Deterjan ve kozmetikte ana hammaddedir. Yüzey aktif anyonik bir maddedir. Deterjanda ve kozmetikte köpüren ve temizliği yapan hammaddedir. %28 ve %70 lik olarak piyasada bulunur. Beyaz jel kıvamındadır [94].



Şekil 3.4. Sodyum lauril eter sülfat yapısı

3.4. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit (LABSA)

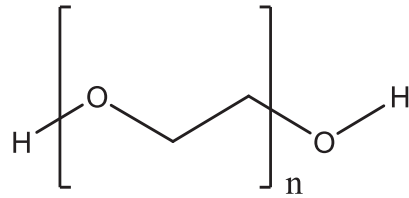
LABSA, lineer alkil benzen sülfonik asidin kısaltılmış ismidir. LAB (Lineer Alkil Benzen)'in sülfonlanması (SO_3 bağlanması) reaksiyonu ile üretilir. Reaksiyon ekzotermiktir (40,6 Kcal/mol) ve reaksiyon sıcaklığı 40°C ile 50°C arasında tutulmalıdır. Sıcaklık artışı nihai ürünün kalitesini etkilemektedir. Deterjan ve temizlik maddelerinin üretiminde ana hammaddedir. Yüzey aktif anyonik bir maddedir. Koyu kahverengi viskoziteli bir üründür [95].



Şekil 3.5. Lineer alkil benzen sülfonik asit yapısı

3.5. Polietilen Glikol

PEG 200-300-400-600; mineral yağ, tekstil, deri, metal ve deterjan sanayilerinde, vaks, parafin ve çözügen emülsiyonlarında emülgatör, ara çözücü, viskosite ayarlayıcı, nemlendirici, ester üretiminde alkol komponenti olarak kullanılmaktadır. PEG 1000-1500-4000-6000-9000; çok çeşitli sanayilerde emülgatör, yağlayıcı ve kalıp ayırıcı olarak kullanılmaktadır. PEG 200, 300 ve 600 S 23°C’de berrak renksiz sıvılardır. PEG 600, ortam sıcaklığına bağlı olarak berrak-renksiz bir sıvı, süt beyazı sıvı veya bir yarı katı kararlılığına sahip olabilir.



Şekil 3.6. Polietilen glikol yapısı

PEG çeşitlerinin yağlar, yağ asitleri, alkoller ve sıvı yağlarla, doğal ve sentetik ester ve hidrokarbon vaksları, petrol fraksiyonları ve hidrofobik bir doğanın diğer maddelerinin çoğuyla karışabilirliği sınırlıdır. Bununla birlikte, sözde karışımlar veya hamur kıvamında dağılımlar, ürünlerin birkaç kombinasyonlarıyla, onları bir kabın içinde eriterek veya karışmadan önce soğumalarına izin vererek yapılabilir.

Kromatik pigmentler, sermik pigmentler ve cilalar, katı yağlarda aşındırıcılar gibi katılar PEG çeşitleriyle kararlı-homojen hamurlara temellendirilebilirler. PEG katıların doğru bir şekilde nemlendirilmesini, viskositenin makul limitlerde tutulmasını ve çeşitli malzemelerin doğru bir şekilde oranlandırılmasını sağlar.

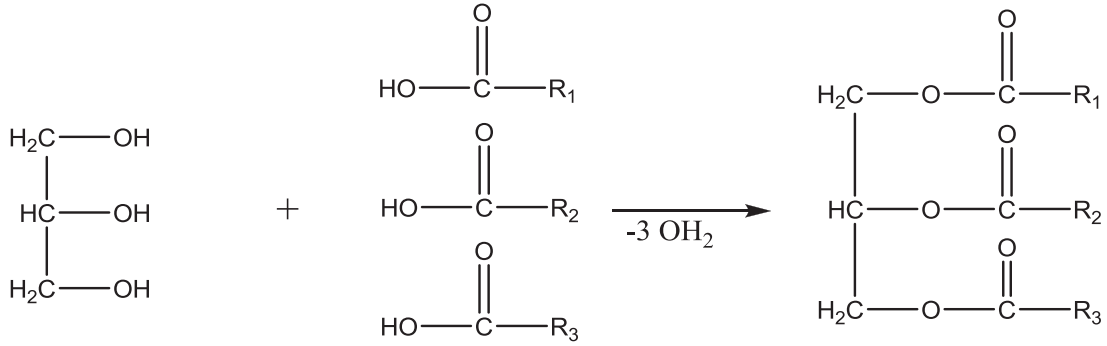
PEG çeşitleri, suda çözünür polieter alkollerdir. Çözücüler, yağlayıcılar ve dağıtıcılar olarak çeşitli uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca likitlerin viskositesini modifiye etmek için kullanılabilirler ve ısı transfer ve hidrolik sıvılar olarak kullanılabilirler. Polietilen glikoller ayrıca organik sentezlerde ara madde olarak kullanılırlar.

PEG 200, 300, 400 ve 600 sulu formülasyonlarda yüzey aktif karışımlarını çözmek için temizleyici endüstrisinde ve deterjanlarda kullanılırlar. PEG çeşitleri, yüksek solvent gücüne ve pigment ve boyaların bir çokları için dağıtıcı kapasiteye sahiptir ve bazik boyalar ve bazı boya bazları için etkili çözücülerdir. Yüksek kapatıcılıkla, mürekkepleri formüle etmek için ofis tedarik endüstrisinde kullanılırlar. Mürekkebin yoğunluğu katı ve sıvı PEG çeşitlerinin karışımı kullanılarak kontrol altına alınabilir. PEG çeşitleri fleksografik mürekkeplerde bazik boyalar için solventler olarak kullanılabilirler. Benzer bir şekilde, sıvı ve hamur pigment preparatları, tekstilde hamur koyulaştırıcılar, boya ve saramik endüstrisinde çözücü ve dağıtıcı ortam olarak kullanılabilirler [96].

BÖLÜM 4. YAĞLAR VE YAĞ ASİTLERİ

4.1. Yağlar

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserintriersterleridir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir. Gliserin üç değerli bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir. Saf yağın bileşiminde C, H, ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.



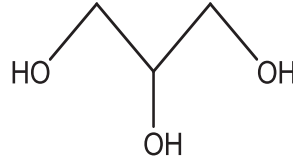
Şekil 4.1. Yağ oluşumu

Basit gliseritlerin bütün alkil grupları aynıdır. Doğal yağlar değişik yağ asitlerinin teşkil ettikleri karışık gliseritlerdir.



Şekil 4.2. Çeşitli yağlar

Yağların, boya sanayinde önemli bir yeri vardır. Yağlı boya ve vernik yapımında yağlar kullanılır. Bağlayıcı olarak kullanılan alkid reçinelerine önemli özellikler kazandıran bir ham maddedir.



Şekil 4.3. Gliserin molekülü

4.2. Yağların Sınıflandırılması

Yağlar çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunları basitten karmaşığa doğru şöyle inceleyebiliriz. Yağların tümüne organik kimyada genel olarak lipit adı verilir. Lipitler kaynakları göz önünde tutularak bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, madeni, eteri yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılır.

Bitkisel yağlar sıvı veya katı olarak bitkilerin çekirdek veya meyvelerinde bulunur. Zeytin, ayçiçeği, soya fasulyesi, pamuk çekirdeği, badem, yer fıstığı ve hindistan cevizi en önemli bitkisel yağ kaynaklarıdır. Endüstride, bu kaynaklar çeşitli yöntemlerle büyük ölçüde değerlendirilmektedir.

Hayvansal yağlar daha çok koyun, sığır ve balıklardan (özellikle balinadan) elde edilir. Sütten yapılan tereyağı da hayvansal yağdır. Hayvansal yağlar da katı veya sıvı olabilirler.

Makina parçalarını yağlamada kullanılan madeni yağlar ester değil, parafin hidrokarbonların karışımıdır. Genellikle petrol ve kömürden elde edilirler ve katı ya da sıvıdırlar.

Eteri yağlar veya esans yağları şeklinde adlandırılan yağlar, gliserinden oluşmadığı gibi belirli bir gruba da girmezler. Genellikle karma bileşimlidirler ve karbonlu

hidrojenler, alkol, aldehit, keton, fenol, organik asit vb. gruplardan oluşurlar. Doğal olarak bazı bitkilerde bulunan eteri yağlar keskin kokulu ve uçucu sıvılardır.

Mumlar karboksilli asitlerden türeyen esterlerdir. Ancak alkol bileşkeni gliserin değil, çift sayıda karbon içeren bir alifatik alkoldür.

Yağları oluşturan trigliseritlerin aynı veya farklı olmasına göre; trigliseridleri aynı olan yağlara homojen yağlar, farklı olanlara ise heterojen yağlar denir.

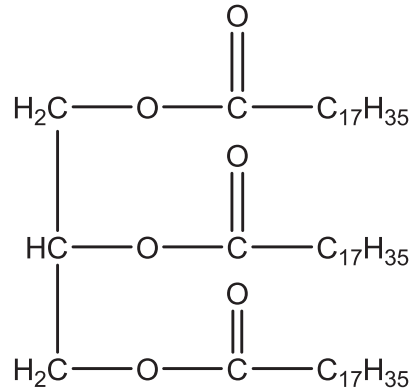
Yağlar, kendilerini oluşturan aside göre üç gruba ayrılırlar:

4.2.1. Katı Yağlar

Yapılarında büyük oranda doymuş asitlerin gliserinle oluşturdukları esterler bulundurlar. Bunlar katı olabileceği gibi yarı katı da olabilirler. Katı yağlar daha çok hayvansal ürünlerdir. Bileşiminde en çok palmitik asit bulunur, sırası ile laurik asit ve stearik asit de yer alır. Karışık bir gliseritte bu asitlerin her üçü de bulunabilir.



Şekil 4.4. Katı yağlar



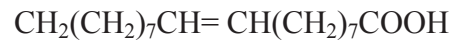
Şekil 4.5. Gliserin tristearat (katı yağ)

4.2.2. Sıvı Yağlar

Yapılarında, doymamış yağ asitlerinin gliserinle oluşturduğu esterler daha fazladır. Bu tür yağlar, zeytinyağı, pamuk yağı, soya yağı gibi bitkisel yağlardır.



Şekil 4.6. Sıvı yağ



Şekil 4.7. Oleik asit

4.2.3. Kuruyan yağlar

Kuruyan yağlarda çok sayıda çifte bağ bulunur. Açık havada katılaşırlar. Hava oksijeni ile bu çifte bağlar reaksiyon verirler ve bileşiğin yapısını bozarak katılaşmasını sağlarlar. Yağın kuruması buharlaşarak ortamı terk etmesi değildir. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (linoleik asit) kuruyan yağlara örnektir.

Yağ asitlerinin yapılarına göre de şu şekilde sınıflandırabiliriz:

A) Doymamış grupların (çifte bağ) sayısına göre

- 1) Kuruyan yağlar (örneğin, bezir yağı)
- 2) Yarı kuruyan yağlar (örneğin, çiçek yağı)
- 3) Kurumayan yağlar (örneğin, koko yağı)

B) Çifte bağların pozisyonuna göre

- 1) İzole çifte bağ (örneğin, linoleik asit)
- 2) Konjuge çifte bağ (örneğin, elaostearik asit)
- 3) Kümüle çifte bağ (izamikasit)

İzole çifte bağ pozisyonunda yağ asidindeki karbon zincirindeki doymamış gruplar (çifte bağlar) arasında bir veya birden fazla metil grubu vardır. Konjuge çifte bağ pozisyonunda yağ asidindeki doymamış gruplar (çifte bağlar) arasında metil grubu yoktur. Kümüle çifte bağ pozisyonunda yağ asidi karbon zincirinde; iki adet, üç tane çifte bağ bulunduran karbon atomu vardır.

4.3. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip monobazik organik asitler şeklinde tanımlanabilir. Doğada bulunan ve yapıları bugüne değin açıklığa kavuşturulabilen yağ asitlerinin sayısı 200'den fazladır. Ancak bu doğal yağ asitleri yanında, bunların çeşitli kimyasal tepkimelere uğramaları sonucu yapıları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen farklı yağasitleri de, yağların yapısında bulunabilmektedir. Ayrıca doğada bulunan bütün yağ asitlerinin sayı ve yapıları hakkında tam bir bilgiye sahip olunduğu da söylenemez.

Özellikle yeni keşfedilen kimi yağ ham maddelerine bağlı olarak, üzerinde yeni çalışılmaya başlanan yağlarda, yapısal farklılık gösteren yeni yağ asitlerine rastlanmaktadır.

İlk çift karbonlu organik asit asetik asittir, fakat yağlarda bulunmaz. Bundan sonra gelen bütanik asit tereyağında bulunur. Eğer yağlar sabunlaştırılırsa yağ asitlerinin tuzları elde edilir. Bu tuzların asitlerle reaksiyonundan yağ asitleri elde edilir.

Yağ asidinin alkil grubundaki bütün bağlar, sigma bağı yani tek bağı ise buna doymuş yağ asidi denir. Bu asitler oda sıcaklığında katı halde bulunur.

$C_{15}H_{31} - COOH$ palmitik asit

$C_{17}H_{35} - COOH$ stearik asit

Şekil 4.8. Çeşitli yağ asitleri

BÖLÜM 5. HÜMİK ASİTLERİN YAĞ ASİTLERİYLE İTERAKSİYONU VE KOZMETİKTE KULLANIMI

Hümik asitler, bitki polimerlerinin enzimatik bozunması ile oluşan doğal polielektrolitlerdir. Bu bozunma işleminde karboksilik asit grupları polimer yapıların bir ya da daha fazla uçlarında meydana gelmektedir. Polimerlerin değiştirilemez kısımları, göreceli olarak karboksilleştirilmiş bölümlerine nazaran daha çok hidrofobik olmaktadır. Meydana gelen polimer, bir amfifilin hümik asit karakteristiği vererek kendi yapısında hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahiptir. Böylece, hümik asit sulu çözeltilerde yüzey aktivitesi sergilemekte ve yüksek konsantrasyonlarda misel benzeri kümeler oluşturmaktadır. Hümik maddelerin yüzey aktivitesi sentetik polielektrolitlerin davranışına benzer olarak, negatif yüklü bölümlerin zıt yüklü türlerle nötralizasyonunun derecesini belirleyen bir fonksiyon olmaktadır.

Bir yüzey aktif maddesi olan hümik asit ile sulu çözeltilerde iyonik surfaktanlar arasında meydana gelen reaksiyonlar, bu karışımların temel ve teknolojik önemi nedeni ile birçok çalışmanın ve gözden geçirmelerin konusu olmuştur. İyonik surfaktanı zıt yüklü polielektrolite bağlama bir işbirliği sürecidir. Bu iki türün arasındaki güçlü elektrostatik çekim nedeni ile hidrofobik etki alanları oluşturarak çok düşük konsantrasyonlarda reaksiyonu başlatmaktadır. Bu oluşan yeni polimerler köpüklerin ve emülsiyonların yüzey gerilimi ve kararlılığı üzerinde bir sinerjistik etki göstermektedir. Katyonik surfaktan küçük miktar anyonik polielektrolitin sulu çözeltisine ilave edildiğinde yüzey geriliminde keskin bir düşüş sağlanmaktadır.

Hümik asitler zayıf asit polielektroliti gibi hareket etmekte ve elektrostatik veya hidrofobik reaksiyonlarla değişik molekülleri birleştirme özelliği sergilemektedir. HA varlığında yüzey adsorpsiyonu için itici güç, katyonik surfaktan ile ayrılmış karboksilik asit nötrleştirme olmaktadır.

Hümik maddelerin doku genişmesi, metabolizma ve bağışıklık uyarılmasında ciddi belgelenmiş etkileri vardır. Hümik maddelerin kimyasal/farmakolojik pozitif etkileri düşünüldüğünde cilt tedavilerinde tercih edilmelidir. Hümik maddelerin deriden geçme kabiliyeti son derece yüksektir. Hümik maddelerin deriye nüfuzu ve hareketi plasebo (ilaç olarak verilen tesirsiz madde), su ve Doppler ultra-ses ölçümü yapılmış pat banyosu (jakuzi) ile kıyaslanarak tespit edilmiştir. Banyo terapisinden sonra rahim ağzında sirkülasyonu ölçen bir çalışmada; sadece Hümik madde banyosunun, sürekli damar genişlemesinin ve sirkülasyonun fizyolojik etkiyi başardığı gösterilmiştir. Bu etki tedaviden saatlerce sonra sona ermiştir. Hümik maddelerin deriye nüfuzu saç foliküllerinden ve apokrin bezlerinden (özellikle genital, perianal ve aksillar bölgelerde bulunan değişikliğe uğramış durumdaki ter bezlerinden) difüzyon ve kısmî pinositoz (hücreler tarafından sıvının emilmesi) vasıtası ile içeriye doğru girdiği düşünülmektedir.

Tıbbî uygulamalarda hümik maddelerin fonksiyonları, birkaç tane örnek vermek gerekirse, anti-mikrobiyal, anti-viral, anti-inflammatuar (iltihap önleyici) ve anti-neoplastik (tümör-kanser önleyici) olarak ifade edilmektedir. Hümik maddelerin insanlardaki ve hayvanlardaki birçok biyokimyasal etkileri belgelenmiştir. Bunlar protein sentezinin artması, östrojenin uyarılması, araşidonik asit (membranda bulunur ve fosfolipidlerin % 5-15' inden sorumludur. Yumurta ve kabuklu deniz hayvanlarında bulunmaktadır) azaltılması ve lökotrienler, prostaglandinler ile tromboksanlar gibi iltihap yapıcı medyatörlerin engellenmesini içermektedir. Hümik maddelerin biyolojik aktivitesi içeriğindeki polifenollere ve polikarboksilik asitlere atfedilmektedir.

Hümik maddeler, flora (bitki) ve fauna (hayvan) ürünlerinin çürümesi ile meydana gelen doğadaki canlı bir maddedir. Tedavi edici etkisi Hümik maddelerin biyolojik, termal, kimyasal ve mekanik hareketi ile sağlanmaktadır.

Hümik madde uygulaması, deri için önemli olan mineralleri elde etmek için ve erken yaşlanma ile kırışıklıklarla mücadelede yardımcı olmak için kullanılmaktadır. Kasları gevşetmektedir. İltihap giderici etkiye sahiptir. Kronik deri bozukluklarını azaltmada yardımcı olmaktadır. Hümik maddeler iz element olan bakır, silika, demir, molibden,

selenyum ve çinko gibi mineraller sayesinde deriye faydalı etkileri vardır. Derinin elastikiyetini arttırmaktadır. Derinin doğal renk tonunu bulmasına yardımcı olmaktadır. Bağ dokusunu güçlendirmektedir. Ayrıca, selülit dağıtıcı bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Hasarlaşan yüzey üzerine uygulandığı zaman iltihap ve ağrının etkisini azaltmaktadır. Hümik maddeler bilinen en iyi temizleyicidir. Zira kan dolaşımını arttırdığından dolayı toksinleri sistemden uzaklaştırmaktadır.

Hümik maddelerin gerek güzellik ve gerekse tıbbi alanda binlerce yıldır kullanıldığı bilinmektedir. Doğal tedavide en iyi onarıcı madde olarak kullanılmaktadır. Vücut üzerinde bir hayli etkiye sahip doğal moleküllerden biridir. Vücut yaşlandıkça kendi kendine mineral üretmez ve mineral seviyesi düşer. Su ve gıdanın dışında kaynaklara ihtiyaç vardır. Hümik maddelerin en önemli özelliği nemi uzun süre tutmasıdır. Hümik maddeler, vücudu stresten korumak, güzel bir cilt sağlamak ve önemli mineralleri deri yüzeyinde toplamak için uzun zamandır uygulanmaktadır. Vücuda tatbik edildiğinde vücudun ısını emerek soğumasına sebebiyet vermektedir. Bölgenin iltihaplanmasını azaltmaktadır. Ayrıca sirkülasyonu (kan devir-daimini), yabancı madde emilimini ve bertarafını sağlamaktadır.

5.1. Hümik Maddelerin Diğer Faydaları

- 1) Soğuk su paketlerinden daha uzun süre nem tutar.
- 2) Hümik maddelerdeki soğuk nem derinin gözeneklerini serbest bırakır, kanı yüzeye çeker.
- 3) Akneyi önler ve onarır.
- 4) İlaç olmadığı için herhangi bir yan etkisi yoktur.
- 5) Uygun deri pH'ını sağlar.
- 6) İçindeki polifenoller nedeni ile doğal hormon dengesini sağlar.
- 7) Yıpranmış üst deriye ovma etkisi ile yüzeyin pul pul dökülmesini sağlayarak pürüzsüz ve genç bir deri hazırlar.
- 8) İltihap gidericidir.
- 9) Yaşlılık görünümünü giderir (anti-aging).
- 10) Sağlıklı deriyi yeniler.
- 11) Deri yüzeyindeki zehirli maddeleri yok eder (detoks yapar).

- 12) Derinin normal rengini sağlar (toning).
- 13) Derinin daha hafif hissedilmesini sağlar.
- 14) Temizleme özelliği, ölü hücreleri yeniler, cildi sıkılaştırır.

Doğal maddeler tarihsel bakımdan ilaç geliştirmede rehber moleküllerin zengin bir kaynağı olmuştur. Son zamanlarda yüksek etkili-güçlü teknolojiler doğal ürünleri değerlendirmek için kullanabilir hale gelmiştir [97]. Tıpta, özellikle de dermatoloji ve dermakozmetikte, doğal maddeleri karakterize etmede büyüyen ciddi bir ilgi bulunmaktadır [98, 99].

BÖLÜM 6. MATERYAL ve METOT

6.1. Materyal

6.1.1. Kimyasallar

Deneyde kullanılan kimyasalların hemen hemen tamamı yurt dışından satın alınmak suretiyle temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların markası Aldrich ve Sigma Aldrich'tir.

Trietanol amin, sodyum lauril eter sülfat, lineer alkil benzen sülfonik asit ve PEG-300 gibi yüzey aktif maddeleri kullanıldı.

Susam yağı, zeytin yağı, ceviz yağı, çörek otu yağı, badem yağı, defne yağı, ısırgan yağı, buğday yağı, karanfil yağı ve jojoba yağı içeren yağ karışımı kullanıldı.

Çalışmada Aldrich marka sodyum hümat kullanıldı.

Elde edilen numuneleri UV analizinde seyreltmek için distile su kullanıldı.

6.1.2. Kullanılan alet ve cihazlar

6.1.2.1. Manyetik karıştırıcı

Karıştırıcı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcı kullanıldı.

6.1.2.2. Hassas terazi

Tartım işlemleri Precisa markalı, 220g kapasiteli, 0,0001 hassasiyetli hassas terazi ile yapılmıştır.

6.1.2.3. Etüv

Laboratuvar malzemelerinin kurutulması için Heraeus Thermo (Electron Corporation) marka etüv kullanıldı.

6.1.3. Spektroskopik yöntemler

Elde edilen çalışmada bulunan hümik asit ve yağ asitlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi ve yapı karakterizasyonu için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanıldı.

6.1.3.1. UV-visible spektroskopisi

Bölümümüzde bulunan SHIMADZU-UV-2401 PC (UV-Visible Recording Spectrofotometer) marka UV spektrofotometresi kullanılarak UV analizleri yapıldı.

6.1.3.2. FTIR spektroskopisi

İnfrared spektrumlar ise bölümümüzde bulunan Prestige 21 FT-IR spektrofotometresinde kaydedilmiştir.

6.2. Metot

Tablo 6.1. Kullanılacak madde miktarları

Kimyasal Madde	Kullanılacak Miktar (100 g üzerinden)
Yağ karışımı	% 20
Gliserin	% 5
TEA (trietanol amin)	% 1
SLES (sodyum lauril eter sülfat)	% 10
LABSA (lineer alkil benzen sülfonik asit)	% 10
PEG-300	% 4
Sodyum hümat	% 50

Tablo 6.1.'de görüldüğü gibi belirtilen miktarlarda kimyasallar verilen sırayla temiz ve kuru bir behere konur. 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. LABSA konulduğu anda ısınma olacaktır. Bu nedenle ısıtılma yapılmaz. LABSA'dan dolayı katılaşma meydana gelir. İlave edilen sodyum hümatla kıvam sağlanır (şampuan kıvamında olmalıdır).

Yüzey aktif maddesi olan SLES, hümik asit tuzu ve önceden ısıtılmış yağ asitleri yüzey aktif maddenin erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldı. Yüzey aktif madde, hümik asit tuzu ve yağ asitleri sırasıyla 25, 50 ve 75°C de karıştırıldı. Hümik asit tuzunun uygun miktarı 50 mL distile suda çözüldü. Mekanik karıştırıcı, reflüks geri soğutucusu ve bir huni ile donatılmış 250 mL lik dört boyunlu balona alındı. İnert gazı uzaklaştırmak için 30 dakika oksijenle muamele edildi ve belirli miktardaki SLES ve belirli miktardaki yağ asitleri karıştırıldı. Su banyosu karışım tamamlanincaya kadar yaklaşık 1 saat boyunca istenilen sıcaklıkta tutuldu.

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

Karışımımız 100 g üzerinden düşünülerek, 250 mL lik temiz ve kuru bir beherin içerisine % 20 yağ karışımı (susam yağı, zeytin yağı, ceviz yağı, çörek otu yağı, badem yağı, defne yağı, ısırgan yağı, buğday yağı, karanfil yağı, jojoba yağı), % 5 gliserin, % 1 TEA (triolanol amin), % 10 SLES (sodyum lauril eter sülfat), % 10 LABSA (lineer alkil benzen sülfonik asit), % 4 PEG-300 ve %50 sodyum hümat konuldu.

Ayrı bir beherde sodyum hümat ilave edilmeden diğer maddeler karıştırıldı. Beherlerin içerisine magnet atılıp, manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca homojen bir halde karışması sağlandı. Elde edilen şampuan kıvamındaki karışımların yapı analizleri spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirildi.

SLES ile hümik asit ve yağ asitlerinin farklı sıcaklıklarda karıştırılması sonucunda elde edilen karışımın yapı analizi de spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Spektroskopik Sonuçlar

Fonksiyonel grupların tayini ve yapı analizleri için FTIR ve UV-visible gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanıldı. Hümik asit tuzlarının, çeşitli bitkilerin yağlarından elde edilen yağ asitleriyle, yüzey aktif madde varlığında kompleks oluşturup oluşturmadığı ve oluşan kompleksteki bağlanmaların nerelerden ve nasıl gerçekleştiğinin aydınlatılmasında spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı.

8.1.1. UV-visible spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

UV-visible spektroskopisi yapı analizinde kullanılan önemli tekniklerden biridir. Seyreltilmiş numunelerin 446 ve 665 nm dalga boyundaki absorpsiyonları ölçüldü.

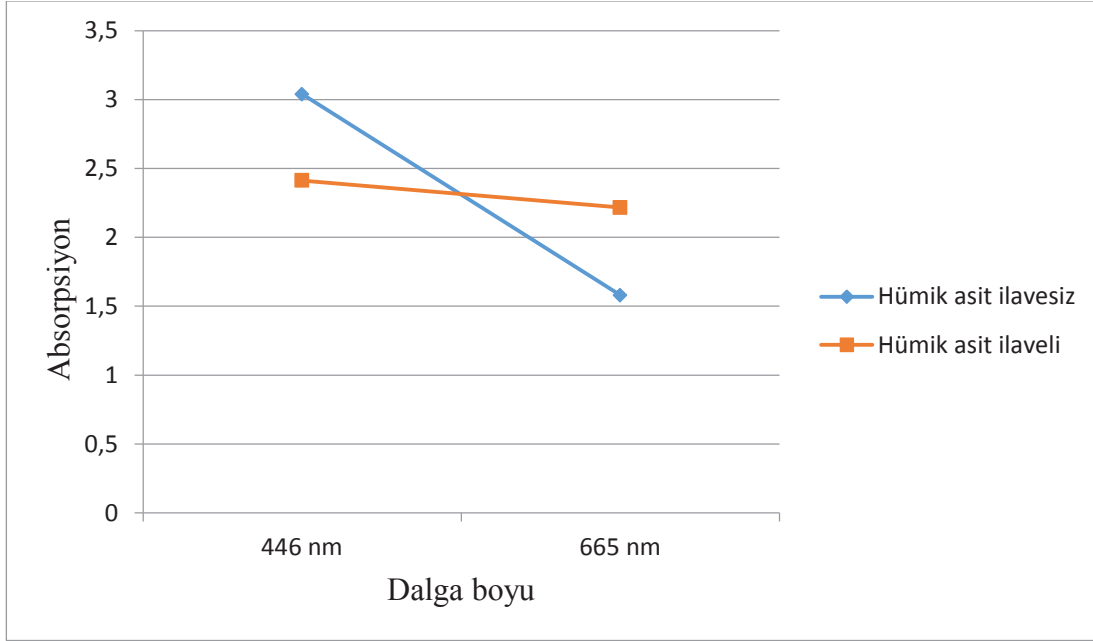
Karışımındaki maddeler sahip oldukları molekül yapısı gereği birçok fonksiyonel grup içerirler. Bu fonksiyonel gruplar farklı bölgelerde absorpsiyon gösterir. Bu absorpsiyon değerleri yüksek dalga boyuna doğru azalma gösterir.

Tablo 8.1. 446 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri

	Absorbanslar
Hümik asit ilavesiz	3,038
Hümik asit ilaveli	2,412

Tablo 8.2. 665 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri

	Absorbanslar
Hümik asit ilavesiz	1,580
Hümik asit ilaveli	2,216



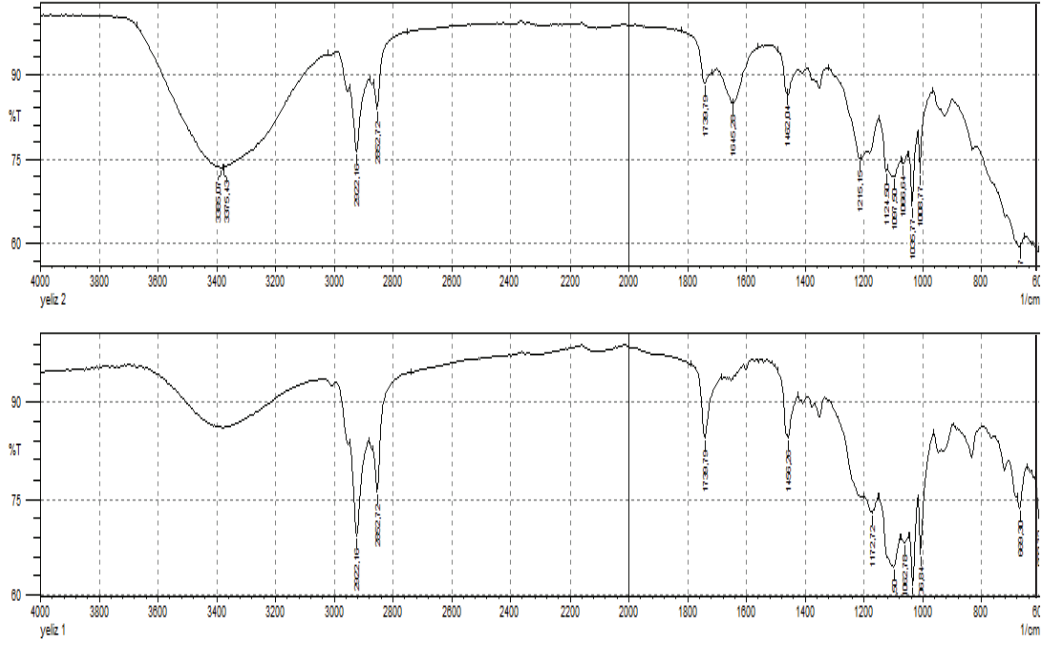
Şekil 8.1. UV spektrumları

Hümik asidin doymamış kısımları veya aromatik gruptaki çifte bağ kısımları (C=C, C=O, C=N) absorpsiyona sebep olmuştur. Kromoforlar, oksijen, sülfür, halojen atomları gibi bağ yapmamış elektronlar içeren ve absorpsiyona sebep olan atom gruplarıdır. Absorbans özellikle aromatik halka yapılarından oluşur. Ayrıca moleküldeki rotasyonlar ve moleküler arası etkileşimler absorpsiyonu etkilemiştir.

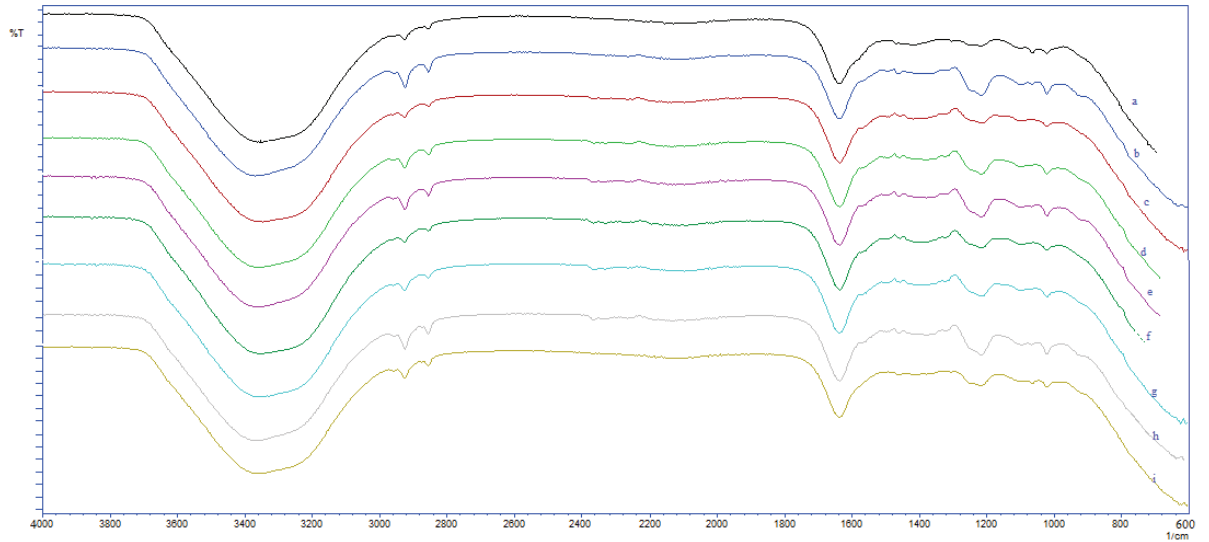
8.1.2. FTIR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

FTIR spektroskopisi ölçümleri Prestige 21 FTIR marka spektrofotometre kullanılarak MID IR bölgesinde 600 ile 4000 cm^{-1} aralığında ve her numune için 25 tarama yapılarak gerçekleştirildi. FTIR üç organik madde arasındaki intermoleküler etkileşimi tespit etmek için kullanılacak güçlü bir spektroskopik yöntemdir. Hidrojen bağından kaynaklanan moleküler arası etkileşimler FTIR ile karakterize edilebilir. Çünkü spesifik etkileşim yerel elektron yoğunluğunu etkilemektedir ve buna karşılık olarak gelen frekans kayması değerleri tespit edilir. FTIR spektrumundaki bant kaymaları hidrojen bağı içeren kısımlardan kaynaklanır ve bu da hümik asit, yüzey aktif maddeler ve yağ asitleri arasında etkileşim olduğunu gösterir. Genel olarak bakıldığında 3500-2000 cm^{-1} bölgesinde geniş ve örtüşmüş piklerin varlığı görülmektedir. 3400-3250 cm^{-1} aralığındaki geniş bantlar hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarını göstermektedir. 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkması gereken aromatik C-H gerilme titreşimleri ise geniş bant içerisinde kaybolmuş durumdadır. 2920-2850 cm^{-1} bölgesindeki pikler aromatik gruplara bağlı olan alifatik CH, CH₂, CH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2570 cm^{-1} bölgesindeki omuz karboksil gruplarındaki OH titreşimidir. Hümik asit bir hidrojen vericisi olarak, SLES' teki sülfat grubuyla ve yağ asitleriyle hidrojen bağı yapmıştır. Hümik asit yan grup olarak karboksil grubu sunuyorken, SLES' teki sülfat grubu proton alma grubu olan SO₃ içerir. Dolayısıyla aralarında etkileşim söz konusudur. 1600-1750 cm^{-1} bölgesindeki pikler C=N, C=C, C=O gruplarına ait gerilme titreşimleridir.

Üstteki spektrum hümik asit ilavesi olduğunda, alttaki ise hümik asit ilavesi olmadığında kaydedilmiştir.



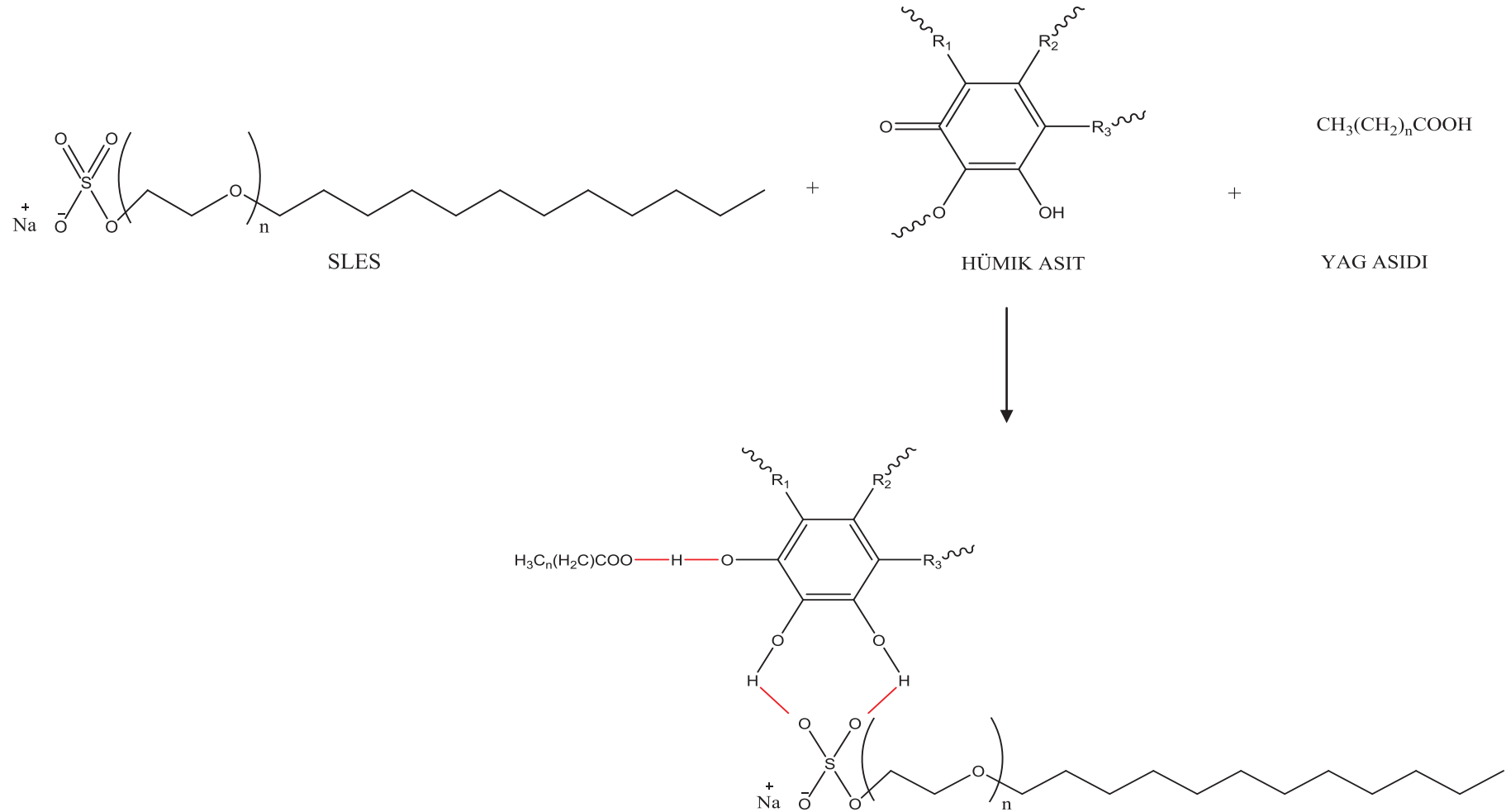
Şekil 8.2. Hümik asit ilaveli ve ilavesiz FTIR spektrumları



Şekil 8.3. FTIR Spekturumu a) 5% SLES, 25°C, b) 10% SLES, 25°C, c) 15% SLES, 25°C, d) 5% SLES, 50°C, e) 10% SLES, 50°C, f) 15% SLES, 50°C, g) 5% SLES, 75°C, h) 10% SLES, 75°C, i) 15% SLES, 75°C

3400-3250 cm^{-1} aralığındaki geniş bantlar hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarını göstermektedir. Hümik asit ilaveli olarak alınan spektrumda bu bantlar diğerine göre oldukça geniştir. Yani hümik asit ilavesi olduğunda hidrojen bağları sayısı ve kuvveti artmıştır. 1600-1750 cm^{-1} bölgesinde hümik asit ilavesi yokken şiddeti yüksek bir pik varken, hümik asit ilave edildiğinde bu pikte değişiklik görülmüştür. Bu da kompleksin oluşum mekanizmasının, karbonil gruplarıyla hidroksil gruplarının arasındaki hidrojen bağı oluşumunu içeren güçlü intermoleküler interaksiyon ile gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. SLES ile oluşturulan diğer karışımda sıcaklık değişimleriyle yapı karakteristiğinde önemli bir değişme olmadığı belirlenmiştir. Yüzey aktif madde, hümik asit ve yağ asidi arasında oluşan kompleks Şekil 8.4.'te gösterilmiştir.

Hümik asit veya tuzlarının, çeşitli bitkilerin yağlarından elde edilen yağ asitleriyle, yüzey aktif madde varlığında kompleks oluşturulması çalışması gerçekleştirilmiştir. Hümik asitlerin yüzey aktif maddeleri ile yaptığı bileşikler karakterize edilmiştir. Oluşan kompleks bir yüzey aktif madde özelliği göstermiştir ve kozmetikte şampuan olarak kullanılabilir. Saça uygulandığında saç dökülmelerini sağlıklı boyutuna çekebilir ve yeni başlamış kıl beyazlanmasını da “allomelanin” özelliği ile durdurabilir.



Şekil 8.4. Oluşması beklenen kompleksin yapısı

KAYNAKLAR

- [1] BURDON, J., Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Sci.* 166:752-769, 2001.
- [2] DAVIES, G., GHABBOUR, E. A., STEELINK, C., Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *J. Chem. Educ.* 78:1609-1614, 2001.
- [3] GAJDOSOVÁ, D., POKORNÁ, L., LÁSKA, S., PROSEK, P., HAVEL, J., Are there humic acids in Antarctica? In Ghabbour E. A. and Davies G. (E): *Humic Substances. Structures, Models and Functions.* RSC, Cambridge 2001, pp. 121-131.
- [4] TAN, K. H., Chemical composition of humic matter. In: *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies.* Marcel and Dekker, New York 2003.
- [5] KURKOVA, M., KLIKA Z., KLIKOVA, CH., HAVEL, J., Humic acids from oxidised coal I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA symplex, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere* 54: 1237-1245, 2004.
- [6] TAN, K. H., 1994, *Environmental Soil Science*, pp. 159 – 177, Dekker, New York.
- [7] PANDEY, A., S. PANDY, V. MISRA, P. N. Vistwanathan, 1999, *Chem. Ecol* ,16, 269-282.
- [8] SAHU, S., BANERJEE, D. K. in: Pawlowski, et al. (Eds.), 1996, *Chemistry of the Protection of the Environment*, vol. 2, Plenum Pres, New York, pp. 375-387.
- [9] ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.
- [10] SCHULTEN, H. R., SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils, *Soil Science* 162 (1997) 115–130.
- [11] WERSHAW, R. L. Molecular aggregation of humic substances, *Soil Science* 164 (1999) 803–813.

- [12] CONTE, P., AGRETTO, A., SPACCINI, R., PICCOLO, A. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of contaminated soils, *Environ. Pollut.* 135 (2005) 515–522.
- [13] LI, Y. J., XIA, J. L., DUBIN, P. L. Complex-formation between polyelectrolyte and oppositely charged mixed micelles—static and dynamic light scattering study of the effect of polyelectrolyte molecular-weight and concentration, *Macromolecules* 27 (1994) 7049–7055.
- [14] MAGNY, B., ILIOPOULOS, I., ZANA, R., AUDEBERT, R. Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically-modified polyelectrolytes, *Langmuir* 10 (1994) 3180–3187.
- [15] HAYAKAWA, H., KWAK, J. C. T. Surfactant-polyelectrolyte interactions. 1. Binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solution in the presence of sodium chloride, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3866–3870.
- [16] HAYAKAWA, K., FUKUTOME, T., SATAKE, I. Solubilization of water-insoluble dye by a cooperative binding system of surfactant and polyelectrolyte, *Langmuir* 6 (1990) 1495–1498.
- [17] LI, Y., DUBIN, P. L. Polymer-surfactant complexes, in: *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
- [18] OLEA, A. F., GAMBOA, C., ACEVEDO, B., MARTINEZ, F. Synergistic effect of cationic surfactant on surface properties of anionic copolymers of Maleic acid and styrene, *Langmuir* 16 (2000) 6884–6890.
- [19] OLEA, A.F., GAMBOA, C. Synergism in mixtures of cationic surfactant and anionic copolymers, *J. Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 321–326.
- [20] GAMBOA, C., OLEA, A. F. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278 (2006) 241–245.
- [21] STEVENSON, F. J., *Humus chemistry genesis, composition, reactions.* Willey Interscience, New York, 1982.
- [22] BERZELIUS, J. J., *Lehrbuch der Chemie.* Wohler, Dresden and Leipzig 1839.
- [23] THORN, K. A., GOLDENBERG, W. S., YOUNGERAND, S. J., WEBER, E. J., *Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role.* In Gaffney J. S., N. A. Marley, S. B. Clark (Eds): *ACS Symposium Series* 651, 1996, p. 299.

- [24] GONZALEZ, M. G., CONTI, M. E., PALMA R. M., ARRIGO N. M., Dynamics of humic components and microbial activity under no-tillage or reduced tillage, as compared with native pasture (Pampa Argentina). *Biol. Fert. Soils* 39: 135-138, 2003.
- [25] ENGEL, M. H., MACKO, S. A., *Organic Geochemistry*, Plenum Press, New York and London 1993.
- [26] PURDUE, E. M., Measurements of binding site concentrations in humic substances. In Kramer J. R. and H. E. Allen *Metal Speciation - Theory, Analysis, and Applications*. Lewis Publ., Chelsea 1998, pp. 135-154.
- [27] PEURAVUORI, J., PIHLAJA, K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* 337: 133-149, 1997.
- [28] MANNING, T. J., BENNETT, T., MILTON, D., Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering. *Sci. Total Environ.* 257: 171-176, 2000.
- [29] MARINSKY, J. A., REDDY, M. M., Vapor-pressure osmometric study of the molecular weight and aggregation tendency of a reference-soil fulvic acid. *Anal. Chim. Acta* 232: 123-130, 1990.
- [30] AIKEN, G. R., MALCOM, R. L., Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:2177-2184, 1987.
- [31] PEÑA-MÉNDEZ, E. M., FETSCH, D., HAVEL J., Aggregation of humic acids in aqueous solution vapor pressure osmometric, conductivity, spectrophotometric study. *Anal. Chim. Acta* 2004, in print.
- [32] KUJAWINSKI, E. B., HATCHER, P. G., FREITAS, M. A., Highresolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids: improvements and comparisons. *Anal. Chem.* 74: 413-419, 2002a.
- [33] STENSON, A. C., MARSHALL, A. G., COPPER, W. T., Exact masses and chemical formulas of individual suwannee river fulvic acids from ultrahigh resolution ESI FT-ICR mass spectra. *Anal. Chem.* 75: 1275-1284, 2003.
- [34] OK, S. S. 2007. Humik maddelerin yapısal özellikleri ve tarımsal önemi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Basılmamış Ders Notları, Ankara.
- [35] <http://www.acresusa.com/toolbox/reprints/Jan04-HumicSubstances>, Erişim Tarihi: 10.01.2013.

- [36] SAVAŞTÜRK, Ö. 2005. Türkiye’de organik gübre üretimi ve tüketimi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Lisans Tezi. Ankara.
- [37] SENN, T. L., Head, Department of Horticulture A. R. Kingman, Instructor in Horticulture, Horticulture Department Research Series No. 165, The South Carolina Agricultural Experiment Station, Clemson University, Clemson, South Carolina.
- [38] CAFE, M. C., ROBB, I. D., 1982, J. Colloid Interface Sci., 86, 411-421.
- [39] FILELLA, M., J. Buffle, 1990, Anal. Chim. Acta, 232, 209-223.
- [40] MENG, J., 1998, Spectroscopic Study of Organo – Clay and Humic Acid, Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie.
- [41] LOTOSH, T. D., Experimental bases and prospects for the use of humic acid preparations from peat in medicine and agricultural production. (In Russian) Nauch. Dokl. Vyss. Skoly. Biol. Nauki 10: 99-103, 1991.
- [42] ZHANG, M., HEZ., Long-term changes in organic carbon and nutrients of an Ultisol under rice cropping in southeast China. Geoderma 118: 167-179, 2004.
- [43] GARCIA, D., CEGARRA, J., ROIG, A., ABAD, M., Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. Biores. Technol. 47: 103-106, 1994.
- [44] MADEJON, E., LOPEZ, R., MURILLO, J.M., CABRERA, F., Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). Agric. Ecosyst. Environm. 84: 55-65, 2001.
- [45] ARANCON, N. Q., EDWARDS, C. A., BIERMAN, P., WELCH, C., METZGER, J. D., Influences of vermicomposts on field strawberries: 1. Effects on growth and yields. Bioresource Techn. 93:145-153, 2004.
- [46] BUCKAU, G., HOOKER, P., MOULIN, V., Versatile components of plants, soils and water In: Ghabbour E. A. and Davies G. (Eds): Humic Substances, RSC, Cambridge 2000.
- [47] KOCABAGLI, N., ALP, M., ACAR, N., KAHRAMAN, R., The effect of dietary humate supplementation on broiler growth and carcass yield. Poultry Sci. 81: 227-230, 2002.
- [48] WAKSMAN, S. A., Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Williams and Wilkins Co., Baltimore 1938.

- [49] MAJAKOVA, E. F., PROSKURJAKOV, V. A., Proc. 4th International Peat Congress, Ontaniemi 1972 p. 235.
- [50] DUNCAN, D. A., BODLE, W. W., BANEJERD, D. P., Energy from biomass and waste. 5th Symposium, Papers: Institute of Gas Technology, Chicago, 1981, pp. 917.
- [51] SCHMEIDE, K., POMPE, S., BUBNER, M., HEISE, K. H., BERNHARD, G., NITSCHKE, H., Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta* 88: 723-728, 2000.
- [52] KOIVULA, N., HANNINEN, K., Biodeterioration of cardboard-based liquid containers collected for fibre reuse. *Chemosphere* 38: 1873-1887, 1999.
- [53] LUBAL, P., SIROKY, D., FETSCH, D., HAVEL, J., The acid basic and complexation properties of humic acids. Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. *Talanta* 47: 401-412, 1998.
- [54] LUBAL, P., FETSCH, D., SIROKY, D., Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. *Talanta* 51: 977-991, 2000.
- [55] PACHECO, M. L., HAVEL, J., Capillary zone electrophoretic study of uranium(VI) complexation with humic acids. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248: 565-570, 2001.
- [56] GHABBOUR, E. A., DAVIES, G., GHALI, N. K., MULLIGAN, M. D., The effect of temperature on tight metal binding by peat and soil derived solid humic acids. *Canad. J. Soil. Sci.* 81: 331-336, 2001.
- [57] BONDIETTI, E., Environmental migration of long-lived radionuclides. IAEA, Vienna 1982.
- [58] SAMANIDOU, V., PAPADOYANNIS, I., VASILIKIOTIS, G., Mobilization of heavy-metals from river sediments of Northern Greece, by humic substances. *J. Environm. Sci. Health A* 26: 1055-1068, 1991.
- [59] GHABBOUR, E. A., DAVIES, G. (Eds.), Humic substances: structures, models and functions. Based on proceedings, RSC, Cambridge 2001, p. 401.
- [60] VERSTRAETE, W., DEVLIEGHER, W., Formation of nonbioavailable organic residues in soil: perspectives for site remediation. *Biodegradation* 7: 471-485, 1997.
- [61] GREEN, J. B., MANAHAN, S. E., Absorption of sulphur dioxide by sodium humates. *Fuel* 60: 488-494, 1981.

- [62] SHIN, D., CHUNG, Y., CHOI, Y., Assessment of disinfection byproducts in drinking water in Korea. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9: 192-199, 1999.
- [63] LOFFREDO, E., PEZZUTO, M., SENESI, N., Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soils and Water. E. A. Ghabbour and G. Davies (Eds.): RSC, Cambridge, 2000.
- [64] PACHECO, M. L., HAVEL, J., Capillary zone electrophoresis of humic acids from American continent. *Electrophoresis* 23: 268-277, 2002.
- [65] BENZ, M., SCHINK, B., BRUNE, A., Humic acid reduction by *Propionibacterium freudenreichii* and other fermenting bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 4507-4512, 1998.
- [66] BHARDWAJ, K. K., GAUR, A. C., Studies on the growth stimulating action of humic acid on bacteria. *Zentralbl. Bakteriologie Parasitenkd. Infektionskr. Hyg.* 126: 694-699, 1971.
- [67] MUND-HOYM, W. D., The effect of salhumin baths on rheumatic and traumatic joint diseases. *Med. Welt.* 32: 1378-1381, 1981.
- [68] BRZOZOWSKI, T., DEMBINSKI, A., KONTUREK, S., Influence of Tolpa Peat Preparation on gastroprotection and on gastric and duodenal ulcers. *Acta Pol. Pharm.* 51: 103-107, 1994.
- [69] YAMADA, E., OZAKI, T., KIMURA M., Determination and behavior of humic substances as precursors of trihalomethane in environmental water. *Anal. Sci.* 14: 327-332, 1998.
- [70] KLOCKING, R., Humic substances in the global environment and implications in human health. *Monopoli* 1992, p. 129.
- [71] GADZHIEVA N. Z., TSOI E. P., TUROVSKAIA S. I., AMMOSOVA, I. M., The antibacterial activity of a humic preparation made from the therapeutic peat mud of the Dzalal Abad deposit in Kirgizia. *Nauch. Dokl. Vyss. Skoly Biol. Nauki* 10: 109-113, 1991.
- [72] ANSORG, R., ROCHUS, W., Studies on the antimicrobial effect of natural and synthetic humic acids. *Arzeimittelforschung* 28: 2195-2198, 1978.
- [73] SKLIAR, T. V., KRYSENKO, A. V., GAVRILIUK, V. G., VINNIKOV, A. I., A comparison of the developmental characteristics of *Neisseria gonorrhoeae* and *Staphylococcus aureus* cultures on nutrient media of different compositions. *Mikrobiol. Z.* 60: 25-30, 1998.
- [74] KLOCKING, R., SPROSSIG, M., Antiviral properties of humic acids. *Experientia* 28: 607-608, 1972.

- [75] THIEL, K. D., KLOCKING, R., SCHWEIZER, H., SPROSSIG M., In vitro studies of the antiviral activity of ammonium humate against herpes simplex virus type 1 and type 2. *German Zentralbl. Bakteriol.*239: 304-321, 1977.
- [76] THIEL, K. D., HELBIG, B., KLOCKING, R., WUTZLER, P., SPROSSIG, M., SCHWEIZER, H., Comparison of the in vitro activities of ammonium humate and of enzymically oxidized chlorogenic and caffeic acids against type 1 and type 2 human herpes virus. *Pharmazie*36: 50-53, 1981.
- [77] SCHILLER, F., KLOCKING, R., WUTZLER, P., FARBER, I., Results of an oriented clinical trial of ammonium humate for the local treatment of herpesvirus hominis infections. *Dermatol. Monatsschr.* 165: 505-509,1979.
- [78] KLOCKING, R., HELBIG, B., SCHOTZ, G., SCHACKE, M.,WUTZLER, P., Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds. *Antivir.Chem. Chemother.* 13: 241-249, 2002.
- [79] SCHNEIDER, J., WEIS, R., MANNER, C., Inhibition of HIV-1 in cellculture by synthetic humate analogues derived from hydroquinone:mechanism of inhibition. *Virology* 218: 389-395, 1996.
- [80] VAN RENSBURG, C. E., DEKKER, J., WEIS, R., SMITH, T. L., VANRENSBURG, J., SCHNEIDER, J., Investigation of the anti-HIVp roperties of oxihumate. *Chemotherapy* 48: 138-143, 2002.
- [81] JOONE, G. K., DEKKER, J., VAN RENSBURG C. E., Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate. *Z. Naturforsch.*58:263-267, 2003.
- [82] HO, K. J., LIU, T. K., HUANG, T. S., LU, F. J., Humic acid mediates ironrelease from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possiblemechanism for humic acid-induced cytotoxicity. *Arch. Toxicol.* 77:100-109, 2003.
- [83] GHABBOUR, E. A., DAVIES, G. (Eds.), *Humic substances: structures,models and functions. Based on proceedings, RSC, Cambridge 2001, p.401.*
- [84] LAUB, R. J., Process for preparing synthetic soil-extract materials andmedicaments based thereon. US Patent 5: 945-446, 1999.
- [85] LAUB, R. J., Synthetic soil-extract materials and medicaments forherpes viruses based thereon. US Patent 6: 524-566, 2003a.
- [86] LAUB, R. J., Synthetic soil-extract materials and medicaments forhuman immunodeficiency viruses based thereon. US Patent 6: 534-549,2003b.

- [87] GHOSAL, S., Delivery system for pharmaceutical, nutritional and cosmetic ingredients. US Patent 6:558-712, 2003.
- [88] DONG KEEYI, TAMIL SELVAN, S., SEONG LEE, S. Georgia C. Papaefthymiou, Darshan Kundaliya, Jackie Y. Ying, 2005, Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (14), pp 4990–4991.
- [89] ROSEN, M. J., *Surfactant and Interfacial Phenomena*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY (1989).
- [90] MYERS, D., *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, third ed. Wiley-Vch, New York (1999).
- [91] MULLIGAN, C. N., YONG, R. N. AND GIBBS, B. F. (2001) Remediation technologies for Metal contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- [92] <http://en.wikipedia.org/wiki/Triethanolamine>, Erişim Tarihi: 12.03.2013.
- [93] <http://www.sabuncuoglu.com.tr/tea-trietanolamin-sbkld323.html>, Erişim Tarihi: 12.03.2013.
- [94] <http://www.solverkimya.com/site/makaleler/deterjan-makaleleri/deterjan-ansiklopedisi-sozlugu.html>, Erişim Tarihi: 12.03.2013.
- [95] http://www.askimya.com/labsa-807_tr_cd.html, Erişim Tarihi: 12.03.2013.
- [96] http://www.askimya.com/poli_etilen_glikol_-929_tr_cd.html, Erişim Tarihi: 12.03.2013.
- [97] KOEHN, F. E. High impact technologies for natural products screening. *Prog Drug Res* 2008; 65:175-210.
- [98] GONZALEZ, S., FERNANDEZ-LORENTE M., GILABERTE CALZADA Y. The latest on skin photoprotection. *Clin Dermatol* 2008; 26:614-26.
- [99] REICHRATH, J., LEHMANN, B., CARLBERG, C., VARANI, J., ZOUBOULIS, C. C. Vitamins as hormones. *Horm Metab Res* 2007; 39:71-84.

ÖZGEÇMİŞ

Yeliz AKYİĞİT 1988 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğretimini Adapazarı Atatürk İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Daha sonra 2006 yılında Sakarya Erenler Figen Sakalhoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne başladı ve 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2013 yılı Mayıs ayı itibariyle Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsündeki Kimya Yüksek Lisans eğitimini tamamlamak üzeredir.