



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PAMUK YAĞINDAN BİYODİZEL ELDESİ VE
VERİMLİLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Merve KAPLAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve ERCAN KAPLAN tarafından hazırlanan "Pamuk Yağından Biyodizel Eldesi ve Verimliliğinin İncelenmesi." adlı tez çalışması 02/09/19 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin KARA

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

Üye

Prof. Dr. Mustafa TABAKÇI

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağıma eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Merve KAPLAN

Tarih: 02.09.2019



ÖZET**YÜKSEK LİSANS****PAMUK YAĞINDAN BİYODİZEL ELDESİ VE VERİMLİLİĞİNİN
İNCELENMESİ****Merve KAPLAN**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ**2019, 72 Sayfa****Jüri****Prof. Dr. Hüseyin KARA
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ**

Bu tez çalışmasında, pamuk yağının transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel elde edilmiştir. Ham pamuk yağı, yapısında bulunan safsızlıklardan dolayı doğrudan yakıt olarak kullanılamadığı gibi biyodizel üretiminde de bazı işlemlerden geçirilmeden kullanılamaz. Yağların doğal yapısında bulunan bu safsızlıklar rafinasyon işlemi ile giderildi. Biyodizelin yakıt özelliklerini etkileyen ve ayrıca transesterifikasyon reaksiyonunun verimini etkileyen önemli aşamalara dikkat edilerek yapılan bu çalışmada pamuk yağının vintelize edilerek bulanıklık verici maddelerin (mumsu madde) ve serbest yağ asitlerinin giderilmesi sağlandı.

Elde edilen rafine pamuk yağının transesterifikasyon işlemi sonucunda esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyon koşulları için optimum reaksiyon şartları (1000g yağ için; 60°C sıcaklıkta, 3,5g NaOH katalizör ortamında 3 saat) belirlendi.

Optimum şartlar belirlenirken yapılan analizler TS EN 14214 Yağ asidi metil esterleri (yame/biyodizel) standartına göre yapılmıştır. Bu analizlerde GC-MS cihazı kullanılmış ve optimum şartlara göre yorumlanması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Pamuk yağı, Pamuk yağından biyodizel eldesi, Transesterifikasyon, Yağ rafinasyonu,

ABSTRACT**MS****PRODUCTION OF BIODIESEL FROM COTTON OIL AND INVESTIGATION OF PRODUCTIVITY****Merve KAPLAN**

The Graduate School Of Natural And Applied Science Of Selçuk University
The Degree Of Master Of Science Chemistry

Advisor: Asooc. Prof. Dr. Fatih DURMAZ**2019, 72 Pages****Jury****Prof. Dr. Hüseyin KARA****Prof. Dr. Mustafa TABAKCI****Asooc. Prof. Dr Fatih DURMAZ**

In this study, biodiesel was obtained by transesterification of cotton oil. Crude cotton oil cannot be used as a direct fuel due to impurities in its structure and it cannot be used in biodiesel production without some processes. These impurities in the natural structure of the oils were removed by refining. In the study, which was made by paying attention to the important steps affecting the fuel properties of biodiesel and also affecting the efficiency of the transesterification reaction, it was provided to remove the turbidity substances (wax) and free fatty acids in cotton oil removed.

The esterification reaction was carried out as a result of transesterification of the obtained refined cotton oil. The optimum reaction conditions (1000 g oil; 60 1000 temperature, 3.5 g NaOH in catalyst medium for 3 hours) were determined for these reaction conditions.

The analyzes were carried out according to TS EN 14214 Fatty Acid Methyl Esters (Yame / Biodiesel) standard. GC-MS was used in these analyzes and interpreted according to optimum conditions.

Keywords: Biodisel, Cotton Oil, Production of biodisel from cotton oil, Transesterification, Refined oil.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Dr. Öğr. Üyesi Fatih Durmaz danışmanlığında yapılmış olup, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma sırasında bilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam ve danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ'a tez çalışmamda değerli fikirleri, öngörülerini ve yardımlarından faydalandığım, beni bilgi ve tecrübesiyle destekleyen, Prof. Dr. Hüseyin KARA'ya, bu süreçte her türlü bilgi tecrübe ve yardımlarını, zaman ve mekan gözetmeksizin her an desteğini sunan çok sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur ARSLAN'a teşekkürü borç bilirim. Önsöz metnini yazım kılavuzuna uygun olarak yazmaya buradan başlayınız.

Bu süreçte her türlü maddi ve manevi desteği gösteren, beni motive eden çok sevgili aileme ve eşime teşekkürlerimi sunuyorum.

Merve KAPLAN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER	viii
ÇİZELGELER DİZİSİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Yağlar	3
1.1.1. Yağların Tanımı ve Sınıflandırılması	3
1.1.2. Yağın Kimyasal Kompozisyonu	4
1.1.3. Yağların Sınıflandırılması	6
1.1.4. Yağ Asitleri	7
1.2. Yağ rafinasyonu	10
1.3. Pamuk Yağı	16
1.3.1. Pamuk Yağı ve Bileşimi.....	16
1.3.2. Pamuk yağının yağ asidi	17
1.3.3. Pamuk tohumu prosesi	19
1.3.4. Gossipolün kimyasal yapısı ve özellikleri.....	20
1.3.5. Pamuk yağının Türkiye ve dünyadaki önemi	21
1.4. Pamuk Yağı Vinterizasyonu	22
1.5. Biyodizel	23
1.5.1. Biyodizelin Dünyadaki ve Türkiye'deki durumu	24
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3.MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Materyal	31
3.2. Metot	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Sıcaklığa Bağlı Dönüşüm	36
4.2. Katalizör Miktarına Bağlı Değişim	43
4.3. Reaksiyon Süresine Bağlı Dönüşüm	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Stearik, Oleik ve Linoleik Asitin Şematik Gösterimi	4
Şekil 1.2. Basit ve Karmaşık Trigliseritler	5
Şekil 1.3. Stearik, Oleik, Linoleik ve Linolenik Yağ Asitlerinin Şematik Gösterimi	8
Şekil 1.4. Doymuş ve Doymamış Yağ Asitlerinin Şematik Gösterimi	9
Şekil 1.5. Yağ Rafinasyon İşlem Basamakları ve Sınıflandırılması.....	11
Şekil 1.6. Çiğit ve İç Çekirdeği.....	17
Şekil 1.7. Gossipol Bileşiğinin Kimyasal Yapısı.....	20
Şekil 3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonun Gerçekleştiği Sistem ve Faz ayrımları	33
Şekil 3.2. Alkole trigliseritlerin sodyum hidroksit katalizörü ile transesterifikasyon mekanizması.....	35
Şekil 4.1. Sıcaklığa Bağlı Mono, Di ve Trigliseritlerin Ester Dönüşümü.....	36
Şekil 4.2. Sıcaklığa Bağlı Yağ Asit Metil Ester Dönüşümü	37
Şekil 4.3. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	38
Şekil 4.4. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 2 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	39
Şekil 4.5. 60°C de 3 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	40
Şekil 4.6. 60°C de 4,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	41
Şekil 4.7. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 4 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	42
Şekil 4.8. Katalizör Miktarına Bağlı Dönüşüm	43
Şekil 4.9. Yağ Asit Metil Esterinin Katalizör Miktarına Göre Değişimi	44
Şekil 4.10. 50°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	45
Şekil 4.11. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	46
Şekil 4.12. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 2 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	47
Şekil 4.13. 70 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	48
Şekil 4.14. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 4 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	49
Şekil 4.15. Zamana Bağlı Mono, Di ve Trigliserit in Ester Dönüşümü	50
Şekil 4.16. Zamana Bağlı Yağ Asit Metil Ester Dönüşümü	51
Şekil 4.17. 50°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan	

Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	52
Şekil 4.18. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	53
Şekil 4.19. 60 °C de 2,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	54
Şekil 4.20 70 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları	55



ÇİZELGELER DİZİSİ

Çizelge 1.1. Yağların Sınıflandırılması	7
Çizelge1.2. Yağ Asitleri ve Temel Bitkisel Yağlar	8
Çizelge 1.3. Doymuş Yağ Asitlerine Ait Bazı Özellikler.....	9
Çizelge 1.4. Doymuş ve Doymamış Yağ Asitler	10
Çizelge 1.5. Pamuk Yağı Kimyasal Özellikleri.....	18
Çizelge 1.6. Pamuk Yağının Bazı Karakteristik Özellikleri	19
Çizelge 1.7. Yağlı Tohumlar ve Yağların 2011 ve 2012 Yıllarında Üretim Tonaj Miktarları	22
Çizelge 1.8. Türkiye ve Dünyada Pamuk Yağı Üretim Miktarı (1000 ton) (International Cotton Advisory Committee, 2019)	22
Çizelge 1.9. 2016 Yılı Verilerine Göre Biyodizel Üretim Ton Miktarı	25
Çizelge 2.1. TS EN 14214 Yağ Asidi Metil Esteri (yame/biyodizel) özellikleri.....	30
Çizelge 3.1. Biyodizel Optimum Değerlerin saptanmasında Kullanılan 3 Değişken Faktör	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
m/m	: Kütle/ kütle
°C	: Santigrat derece
C	: Karbon
mmHg	: milimetre civa
mL	: mililitre
R	: karboksile bağlı yağ asidi grubu
P	: Fosfor
S	: saat
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama

Kısaltmalar

AOCS	: Amerikan yağ kimyacıları derneği
FAME	: Yağ asidi metil esteri
FFA	: Serbest Yağ asidi
FID	: Alev iyonlaşma dedektörü
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
USDA	: Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı
YAME	: Yağ Asit Metil Esteri

1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada yağ üretimi, tüketimi ve atıkları doğrudan ve veya yan ürün kullanımı açısından önem arz etmektedir. Bitkisel yağlar tüketim amaçlı kullanıldığında önemli bir besin maddesidir. Enerji bakımından en üst sırada yer alan yağlar temel besin öğeleri arasındadır, diğer ikisi karbonhidrat ve proteinlerdir. Yağlar aynı zamanda vücuda gerekli olan vitaminlerin taşınmasında da rol almaları nedeniyle vazgeçilmez besin öğelerindedir.

Yağ sanayisinde, tohumdan yağ eldesi için sıralı rafinasyon işlemlerden geçer. Öncelikle tohumdan ham yağ elde edilir ve daha sonra elde edilen ham yağ rafinasyona tabi tutulur. Tohumdan ham yağ elde etmek için gerekli işlem basamakları; ilk olarak kırma pişirme (coocer), pullama (flaker), presleme (kek), çözücü ekstraksiyon gelir. Presleme aşamasında tohumdan yağın bir kısmı alınır fakat tamamı alınmaz. Bu nedenle bir de yağı çözebilen ve uçuculuğu yüksek organik bir çözücü gereklidir. Presleme aşamasından sonra elde edilen kek çözücü ile muamele edilerek kalan yağı ve tohumdaki renk verici maddeler, vakslar, iz metaller vs maddelerin alınmasına neden olabilir. Bunlardan bir kısmı istenmeyen maddelerdir (insan sağlığı için zararlı olabilecek maddeler) ve rafinasyon da uzaklaştırılması gerekmektedir. Ham yağların temel bileşeni trigliseritlerdir, bunun dışında; fosfatidler, sabunlaşmayan maddeler (hidrokarbonlar, karotenler, vitaminler, steroller), renk verici madde (klorofil gibi), aldehitler, pestisitler, ağır metaller, serbest yağ asitleri, steroller, proteinler, polimerler, vakslar, stearinler, monogliseritler, digliseritler ve bu doğal bileşen maddelerden kaynaklı bozunma ürünleri de bulunmaktadır. Ham yağ, tohumun farklı şartlardaki depolanma, yetiştirilme ve iklim koşullarına göre farklı özelliklerde olabilirler. Örneğin daha nemli ortamda yetişen ve depolanan ayçiçek yağının daha vakslı olduğu görülür. Vaks, tohumun kendini korumaya almak için ürettiği bir maddedir ve rafinasyon işleminden sonra yağda kalması istenmez. Vaks yağda bulanıklığa neden olur ve istenmeyen bir durumdur.

Ham yağlar doğrudan tüketime uygun değildir. Bunlar renk, tat ve koku bakımından uygun olmamakla beraber sağlığa zararlı maddelerde içerebilirler (tohumun türüne göre madde değişmektedir. Örneğin pamuk yağında bulunan 'gossipol' sağlığa zararlı ve tüketilmeden önce uzaklaştırılmalıdır.

Yağların içerisinde bulunan bu maddelerin tamamen uzaklaştırılması veya eser miktarda kalması için (vücut için talere edilebilir miktarlar) yağ rafine edilir. Rafinasyon işlemi yağın yapısını bozmadan, yağın içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması işlemidir. Rafinasyon işlemi üç çeşittir; fiziksel, kimyasal ve enzimatik. Yağ sanayinde en çok fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulanır. Rafinasyon işlemleri genel başlıklarda; degumming, ağartma, vinterize ve dedorizedir. Degumming de gumlar, tortular ve sabunlar giderilir. Ağartma basamağında renk verici maddeler giderilir ve böylelikle yağ daha parlak olur. Vinterize basamağında bulanıklık yapıcı maddeler (vakslar) giderilir. Özellikle pamuk yağında vaks yüksek orandadır ve giderilmesi için vinterize işleminden geçmesi gerekmektedir. Son basamak ise deodorize basamağıdır. Bu aşamada koku verici maddeler ve serbest yağ asitleri yağdan uzaklaştırılır.

Yağlar restoran, otel gibi kalabalık insan topluluklarına hizmet ettiklerinden yüksek oranda atık yağ çıkmaktadır. Bilindiği üzere yağlar doğada kaybolmaz ve biriktiğinde de doğaya ve özellikle suya zarar verebilir. Bu nedenle atık yağların değerlendirilmesi için çevre dostu bir yakıt olan biyodizel üretimi için çalışmalar yapılmış ve uygulanabilmiştir.

Biyodizel yağların bir katalizör ortamında yardımcı madde ile etkileştirilerek metil ester formuna dönüştürülmüş halidir. Kullanıldığında doğaya zarar vermez ve kaybolur.

Bunun yanında yan ürün olan Çiğit (pamuk tohumu) değerlendirilerek, barındırdığı vakslar vinterizasyon aşamasında giderildikten sonra biyodizel üretimi için kullanılarak optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır ve bunun sonucunda da verimliliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.1.Yağlar

1.1.1.Yağların Tanımı ve Sınıflandırılması

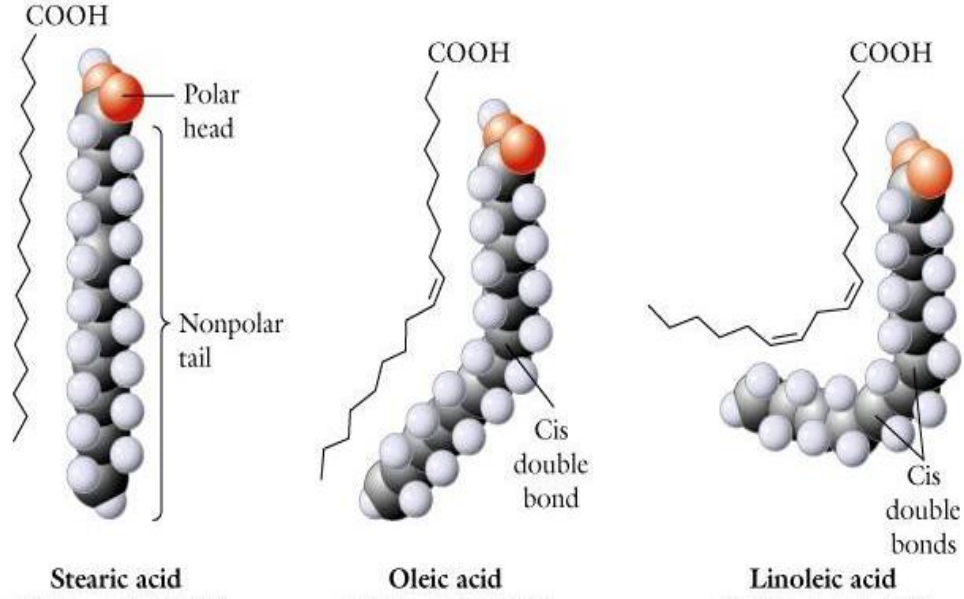
Yağlar, organik bileşiklerdir. Yapılarında C, H ve O elementleri bulundurulur. Bunun yanında N, P ve S gibi elementler ihtiva edebilirler. Temel yapıtaşları, yağ asitleri olan trigliseritlerdir. Yağlar suda çözünmemelerine rağmen (apolar veya hidrofob bileşikler) organik çözücülerde çözünürler ve suya kıyasla yoğunlukları daha düşüktür.

Yağların kalorileri yüksektir ve besin olarak tüketildiğinde tokluk hissine katkıda bulunurlar. Bunun yanında vücut dokularının yapımında, korunmasında ve yağda çözünen vitaminlerin taşınmasında görev alırlar. Gliserin ve serbest yağ asitlerine kolayca parçalanabilir bir özelliktedir. Yağlar bir çok bileşikleri beraberinde bulduklarından 'lipit' olarak adlandırılırlar. Yağların iskeletleri aynı olup karboksil grupları farklı olabilir. Yağ asidi kompozisyonu yağın karakterini ve türünü belirler.

Yağ asitlerinin çeşitli alkollerle oluşturdukları esterler basit lipitler olarak bilinirler. Yağ asitlerinin gliserol (gliserin) ile oluşturdukları esterler nötral yağlardır; trigliseritler veya triaçilgliseroller diye de adlandırılırlar. Yağ asitlerinin gliserolden daha büyük moleküllü alkollerle oluşturdukları esterler, mumlardır (vakslar).

Yağlar elde edildikleri kaynaklara göre 3 grupta toplanır. Bunlar; hayvansal, bitkisel ve marina (balık) olarak sınıflandırılır. Süt yağı, vücut depo yağı (iç yağı) hayvansal kökenli, tohum yağı (zeytin, Hindistan cevizi, mısır, susam, fıstık) bitkisel kökenli, balık yağı (marina) kökenli yağdır. Doğal yağlar fiziksel özelliklerine göre ise kuruyan yağlar, kurumayan yağlar ve yarı kuruyan yağlar olarak 3 grupta toplanır. Kuruma derecesi iyot indisinin bir ifadesidir. İyot sayısı 130 dan büyük olan yağlar (linoleik ve linolenik asitlerin hakim olduğu) kuruyan, 90-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan (oleik ve linoleik asitlerin hakim olduğu), 90 dan az olan yağlar kurumayandır (oleik asitçe zengin). İyot sayısı çift bağ sayısını ifade eder ve bu da doymamışlık oranını belirler. Çift bağ sayısı arttıkça yağın oksijen tutma kabiliyeti de artar.

Şekil 1.1 de stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1) ve linoleik asit (C18:2) yapılarının şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi stearik asitte çift bağ yoktur. Oleik asitte 1 tane çift bağ vardır, linoleik asitte ise 2 tane çift bağ vardır.



Şekil 1.1. Stearik, Oleik ve Linoleik Asitin Şematik Gösterimi

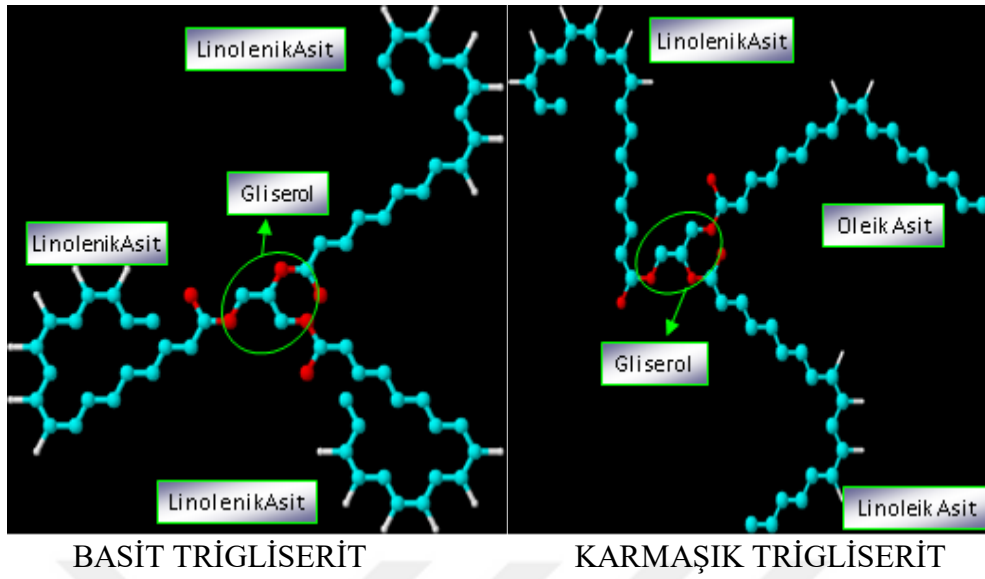
Yağlar, yağlı tohumlardan; yabancı maddelerden ayırmak için eleme, kabuk ayırma, presleme, çözücü ekstraksiyonu ve filtreleme metotlarıyla ayrılır. Bu yağların içinde çeşitli yabancı maddeler bulunur. Bunun için bu yağlara HAM YAĞ denir. Ham yağ içinde bulunan yabancı maddelerin miktarı ve cinsi; bitkilerin yetiştirilme koşullarına, ortam şartlarına, toprak yapısına ve iklim şartlarına, depolama şartlarına, tohuma uygulanan işlemlere ve yağ alma esasındaki parametrelere bağlıdır. Dolayısıyla ham yağ içinde oluşan yabancı maddeler ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

1.1.2. Yağın Kimyasal Kompozisyonu

Yağların temel yapısı trigliseritlerdir ya da başka bir deyişle triaçilgliserollerden oluşur. Yağların % 95-99 luk kısmı trigliserit, %1-5 lik kısmı ise digliseritler, monogliseritler, serbest yağ asitleri, renk verici maddeler, fosfolipitler, steroller, yağ alkoller, sabunlaşmayan maddeler, tokoferoller, hidrokarbonlar, vitaminler ve diğer maddelerdir.

Trigliseritler yağda buldukları yağ asit içeriğine göre ikiye ayrılırlar. Bunlardan birisi basit yapıli trigliseritler, diğeri ise karmaşık yapıli trigliseritlerdir.

Basit yapıli trigliseritlerin üç R (yağ asit grubu) grubu da aynıdır. Karmaşık yapıli olan trigliseritlerde ise en az bir R grubu farklı olmalıdır.



Şekil 1.2. Basit ve Karmaşık Triglisertler

Diglisertler ve monoglisertler gliserol ile yağ asitlerinin ester bileşikleridir. Bunlar gıda sanayinde kıvam arttırıcı olarak, yaygın bir şekilde kullanılan önemli bileşiklerdir. Mono ve diglisertler, triglisertlerin parçalanma reaksiyonu sonucu veya yağ asitlerinin gliserol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda üretilebilirler. Ayrıca sindirim sisteminde triglisertlerin parçalanması sonucunda mono ve diglisertler meydana gelir. Bitkisel ve hayvansal yağlarda da çok az miktarda kendiliğinden oluşurlar.

Yüzey aktif olan mono ve diglisertler hem suda çözünen hem de yağda çözünen grupları ihtiva ederler. Yağın kolaylıkla kristallenmesini sağlarlar. Margarin sanayinde kullanılırlar.

Serbest yağ asitleri yağ içerisinde serbest halde bulunan gliserin ile ester oluşturmamış basit bileşiklerdir. Rafine edilmemiş yağların serbest yağ asit miktarı normal seviyeden yüksek olabilir. Bunlar kimyasal rafinasyon işleminde nötralize edilerek minimize edilebilirler. Yağlar insan tüketimine sunulduğunda serbest yağ asit miktarı düşük seviyelerde olmalıdır.

Renk pigmentleri, yağda ve yağ çözügenlerinde çözünürler. Serbest halde bulunabildikleri gibi ester halinde de bulunabilirler. Karotenler, klorofiller renk verici maddelerdir.

Fosfatidler, yağ asidi, fosfor ve gliserol içeren bileşiklerdir. Yapılarında bunlara ilaveten azot içeren bir amil alkol veya azot içermeyen bir bileşik bulunur. Kimyasal rafinasyon işleminde sodyum tuzu şeklinde uzaklaştırılırlar. Fosforik asit gliserolün 3. karbonuna bağlıdır. Yağ asidi ve fosforik asit gliserol ile esterleşmiş durumdadır. Yemelik yağlarda genel olarak bulunan sefalin, lesitin ve fosfatid bulunur. Fosfatidler emülgatör olarak margarin sanayinde ve nem tutucu olarak da çikolata sanayinde yaygın olarak kullanılır.

Steroller, steroid alkoller olarak da tarif edilirler. Yapılarında steran halkası içeren bileşiklerdir. Doğada serbest halde veya esterleşmiş halde (bu esterleşme hidroksil grubunda başlar) bulunurlar. Yağlarda, sabunlaşmayan maddelerin büyük kısmını steroller oluşturur. Hayvansal yağlarda steroller kolesterol, bitkisel yağlarda ise pitasterol olarak bulunurlar. Bitkisel yağlarda normalde kolesterol bulunmaz, var ise hayvansal yağ bulaşımı olmuş demektir. Ayrıca steroller yağların karakterini belirleyen bir parametredir. Bitkisel sterollerin başlıcaları; sitosteroller, stigmasteroller ve brassikasterollerdir.

Yağ alkollerini, yemelik yağların büyük bir kısmında uzun zincirli yapılar olarak bulunurlar ve çok az öneme sahiptirler. Bazı bitkisel sıvı yağlarda yağ asitleri ile yağ alkollerinin esterleri olan mumlar çok az miktarda bulunur. Ancak bazı marina yağlarında çok daha fazla mum içeriğine rastlanmıştır. Bunlar kara hayvanı yağlarında veya bitkisel sıvı yağlarda büyük bir öneme sahip değildir. Mumlar düz zincirli mono alkollerle yüksek molekül ağırlıklı ve düz zincirli yağ asitlerinin esterleşmesinden meydana gelir.

Tokoferol, kimyaca izoprenoid zinciri ile süsbitüe edilmiş 6-hidroksi-tokol türevidir (Valk e Hornstra, 2000). Bitkisel yağların çoğunda doğal olarak bulunurlar, antioksidan özelliğe sahip olduklarından yağların oksidasyon stabilitelerinin yüksek olmasını sağlarlar. Ayrıca E vitamini kaynağıdır, yağlarda çözülmüş halde bulunurlar. Doğal antioksidanlara örnek olarak: tokoferoller, gossipol, sesamol verilebilir.

1.1.3. Yağların Sınıflandırılması

Yağlar; elde edildikleri kaynaklara, yağ asit içeriklerine, iyot sayılarına ve yağ asit kompozisyonlarına göre farklı şekillerde incelenmektedirler.

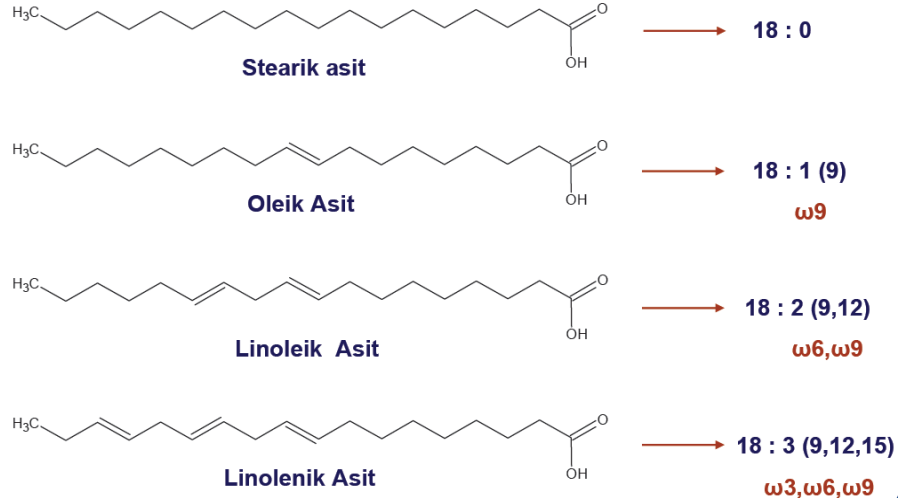
Çizelge 1.1. Yağların Sınıflandırılması

YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI			
Yağ Asit İçeriklerine Göre	Elde Edildikleri Kaynaklara Göre	İyot Sayılarına Göre	Yağ Asit Kompozisyonuna Göre
Doymuş yağlar Doymamış yağlar Trans yağlar	Hayvansal yağlar Bitkisel yağlar Marina (balk) yağlar	Kuruyan yağlar Kurumayan yağlar Yarı Kuruyan yağlar	Oleik-Linoleik asit grubu Erüsik asit grubu Linoleik asit grubu Laurik asit grubu Konjuge asit grubu Bitkisel yağ grubu Süt yağı grubu Hayvansal yağ grubu Hidroksi yağ grubu Marina yağ grubu

1.1.4. Yağ Asitleri

1.1.4.1 Yağ asitlerinin genel yapısı

Lipitler yapı olarak genellikle tek karboksil grubu içerirler (istisnai durumlar vardır). Yağ asitlerinin değişik uzunlukta alkil zincirleri asit karakterini belirleyen bir karboksil grubu (-COOH) ile doğal olarak oluşan birçok yağ asidinden meydana gelmiş, yapısında karbon ve hidrojen atomlarını bulunduran bileşenlerdir. Yağ asitleri doymuş ya da doymamış olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca doymamış yağ asidi de kendi içerisinde yapısında tek bir çift bağ varsa tekli doymamış, birden fazla çift bağ varsa çoklu doymamış olarak ayrılırlar.



Şekil 1.3. Stearik, Oleik, Linoleik ve Linolenik Yağ Asitlerinin Şematik Gösterimi

Çizelge1.2. Yağ Asitleri ve Temel Bitkisel Yağlar

Yağ Asidi türü	Yağ türü
Laurik asit, C12:0	Hindistan cevizi
	Palm çekirdeği
	Brezilya palmi
Palmitik asit, C16:0	Palm
	Pamuk
Oleik asit, C18:1	Zeytin
	Fıstık
Linoleik (orta) asit, C18:2	Soya fasulyesi
	Pamuk Tohumu
	Susam
	Mısır
Linoleik (yüksek) asit C18:2	Ayçiçeği
	Aspir
Erusik asit, (C20:0)	Kolza

1.1.4.2. Yağ asitlerinin sınıflandırılması

1.1.4.2.1. Doymuş Yağ asitleri

Doymuş yağ asitleri karbon zincirleri arasında çift bağ buldurmeyen ve dallanma olmayan yağ asitleridir (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Oda sıcaklığında genelde katı haldedirler. Gıda olarak tüketilen yağlarda dallanmış yağ asitleri son derece azdır.

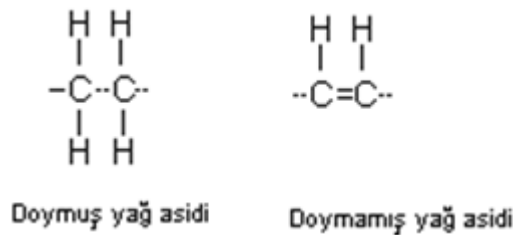
Karbon sayıları 10'dan az olan yağ asitleri sıvı, daha fazla karbon bulunduranlar olanlar katıdır. Oda sıcaklığında oksidasyona dirençlidirler, fakat metabolizmada daha kolay oksitlenip parçalanabilirler.

Bitkisel yağların yağ asit kompozisyonu incelendiğinde en yaygın olarak bulunan doymuş yağ asitleri; laurik asit(C12:0), miristik asit (C14:0), palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0), arasidik asit (C20:0) ve behenik asit (C22:0)' dir. Özellikle palmitik ve stearik asit bitkisel yağlarda bulunan en yaygın doymuş yağ asitleridir. arasidik ve behenik daha az rastlanan karakteristik özellik katan yağ asit grubudur.

Çizelge 1.3. Doymuş Yağ Asitlerine Ait Bazı Özellikler

Yağ asitleri	Sistemik adı	Karbon Sayısı	Erime Nok. (°C)	Viskozite	Yoğunluk
Bütirik asit	Butanoik asit	C-4:0	-8	↓ artar	↑ azalır
Kaproik asit	Hekzanoik asit	C-6:0	-3		
Kaprilik asit	Oktanoik asit	C-8:0	16		
Kaprik asit	Dekanoik asit	C-10:0	31		
Laurik asit	Dodekanoik asit	C-12:0	44		
Miristik asit	Tetradekanoik asit	C-14:0	54		
Palmitik asit	Hegzadekanoik asit	C-16:0	63		
Stearik asit	Oktadekanoik asit	C-18:0	70		
Araşidik asit	Aykosanoik asit	C-20:0	76		
Behenik asit	Dokosanoik asit	C-22:0	80		
Lignoserik asit	Tetrakosanoik asit	C-24:0	84		

1.1.4.2.2. Doymamış yağ asitleri



Şekil 1.4. Doymuş ve Doymamış Yağ Asitlerinin Şematik Gösterimi

Doymamış yağ asidi yapısında birden çok kovalent bağlı karbon bağı(çift bağ) var ise doymamış yağ asidi olarak nitelendirilir (-CH₂-CH=CH-CH₂-).

Doymamış yağ asitleri, doymuş yağ asitlerine göre yapılarında bulunan çift bağ nedeniyle daha reaktiftir. Bu reaktiflik durumu yapılarında bulunan çift bağ sayısı ile doğru orantılı olarak artış gösterir. İnsan vücuduna gerekli olan yağ asit grubudur. Oda şartlarında çoğunlukla sıvı haldedirler ve genellikle bitkiselidirler.

Çizelge 1.4. Doymuş ve Doymamış Yağ Asitler

Adı	Karbon Sayısı	Formülü
Doymuş Yağ Asitleri		
Butirik asit	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Kaproik asit	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprilik asit	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik asit	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik asit	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik asit	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Arakhidik asit	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Doymamış Yağ Asitleri		
Oleik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (1 çift bağ)
Linoleik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (2 çift bağ)
Linolenik asit	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (3 çift bağ)
Arakhidonik asit	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (4 çift bağ)

1.2. Yağ rafinasyonu

Rafinasyon, yağın tabii özelliğini bozmadan, yapısını değiştirmeden ham yağdaki safsızlıkların giderilmesidir.

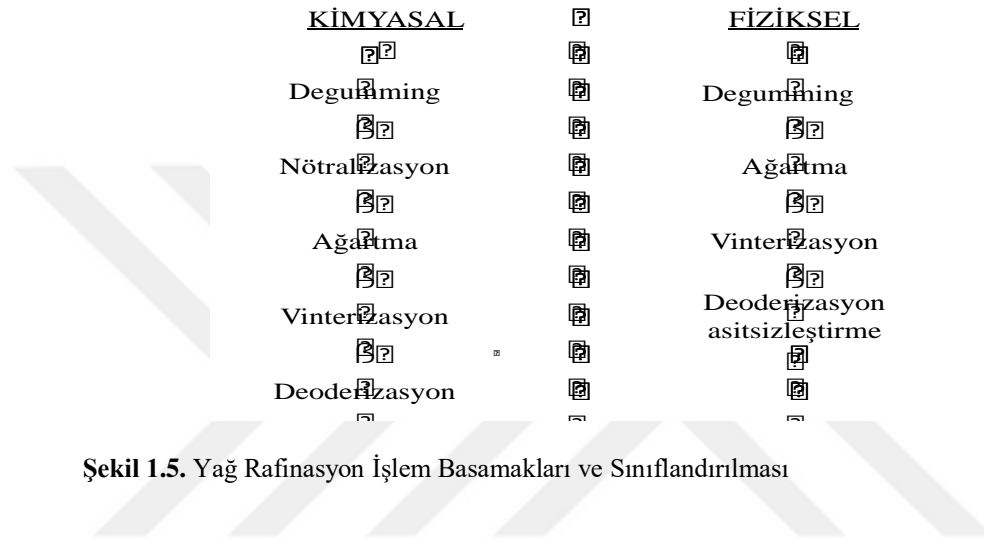
Gıda olarak tüketime sunulabilmesi için yağlar, öncelikle yağın temel bileşeni olan trigliseritin yapısını bozmadan içerisindeki safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Bunun yanında insan vücudu için gerekli olan bazı maddeler de, tokoferoller (E vitamini), uzaklaştırılır.

Yağlarda rafinasyon fiziksel, kimyasal ve enzimatik olarak 3 sınıfa ayrılır. Fiziksel rafinasyonda işlem basamakları şu şekildedir; ilk olarak yağdaki gumlar degumming işleminde giderilir ve daha sonra yağın yapısında bulunan renk verici maddeleri uzaklaştırmak için ağartma işlemine tabi tutulur. Vinterizasyon aşamasına gelindiğinde ise yağda ki bulanıklık verici olan vakslar (mumsu madde) giderilir.

Son basamakta ise yağda bulunan hamsı ağır kokuyu uzaklaştırmak amacıyla deodorizasyon işlemi gerçekleştirilir.

Kimyasal rafinasyon da ise yağ ilk olarak kimyasal muamelesi ile nötralize edilir. Sonra ki basamaklar, fiziksel rafinasyonda olduğu gibi ağartma, vintelize ve deodorize basamaklarıdır.

YAĞ RAFİNASYONU



Şekil 1.5. Yağ Rafinasyon İşlem Basamakları ve Sınıflandırılması

Degumming (Gum Giderme)

Rafinasyon işleminin ilk kademesidir. Bu kademe, ham yağda bulunan ve uzaklaştırılmadığı takdirde rafinasyonda kayıplara sebep olan, elde edilecek verimi düşüren, fosfolipitler, proteinler ve gular gibi maddelerin hidratlaştırılarak, yağdan uzaklaştırılmalarını içerir. Bu maddeler anhidrat (susuz) yapıları nedeniyle ham yağda çözünen maddelerdir fakat hidratlandıkları zaman çözünürlükleri kaybolmaktadır. Hidratlanabilen fosfolipitler bu şekilde ham yağdan uzaklaştırılırken, hidratlanamayan fosfolipitler ise asitle muamele edilerek yağdan uzaklaştırılırlar.

Türkiye’de yetiştirilen ayçiçeği, soya, keten vb. gibi yağlı tohumlar fosfatidlerce zengindirler (%1-2,5). Eğer bu tür yağlı tohumlardan elde edilen ham yağlarda gum giderme işlemi gerçekleştirilmezse rafinasyon da kayıplar olacaktır ve verim düşecektir.

Degumming işlemi sonunda elde edilen yağın, vakum altında kurutulmasıyla degum yağ elde edilir. Bu işlemde 500-700 ppm P içeriği ile giren ham yağ, maksimum 200 ppm P (beklenen miktar 60-90 ppm P) içeriği ile sistemden çıkar. İşlem sırasında separatörler yardımıyla ayrılan gum maddeleri lesitin eldesinde kullanılır. Burada uzaklaştırılan maddeler; fosfatidler, fosfolipitler, proteinler, nişasta, metallerdir. Bunun yanında oluşabilecek olan maddeler vardır ve bu maddeler; fosforik asit esterleri, serbest yağ asitleri, fosfatidik asitlerdir.

Nötralizasyon (Asitlik Giderme)

Rafinasyondaki ikinci kademedir. Bu kademe, serbest yağ asitlerinin bazlarla nötralizasyonunu içerir. Asitlik giderme (nötralizasyon) işleminde yaygın olarak kullanılan yöntem; serbest yağ asitlerinin (FFA), NaOH ile sabunlaştırılması sonucu oluşan sodyum sabunlarının soap stokla birlikte uzaklaştırılmasıdır. Soapstok; bitkisel ham yağların rafinasyonunda, serbest yağ asitlerinin NaOH ile nötralizasyonundan sonra yer alan yıkama işleminde ayrıştırılan yan üründür.

Yağda serbest halde bulunan yağ asitleri NaOH ile muamele edilince yağda erimeyen sabun meydana getirerek çökerler. Meydana gelen sabun, asidik karakterde olan diğer bazı maddeleri de absorbe ederek, bu maddelerin de kendisiyle birlikte çökmelerini sağlar. Burada uzaklaştırılan maddeler; serbest yağ asitleri, fosforik asit, fosfolipit, fenolik bileşikler, metallerdir. Bunun yanında oluşan maddeler ise; sabun, digliserit ve sudur.

Ağartma

Rafinasyondaki üçüncü kademe olan ağartma kademesi; ham yağın doğal olarak içerdiği renk verici pigmentlerinin ve yağa koyu renk veren diğer çeşitli maddeler başta olmak üzere; bu basamaktan önceki işlemlerde yeterince uzaklaştırılmamış fosfolipidler, oksidasyon ürünleri, iz metalleri ve sabun kalıntıları gibi maddelerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Ağartma işlemi; yağın oksidasyon kararlılığını azaltan ve tadını bozan bu maddelerin uygun bir adsorban madde üzerinde tutulması ve işlem tamamlandıktan sonra kullanılan adsorbanların filtrasyon yardımı ile yağdan uzaklaştırılmasını esas alır.

Renk, bitkisel yağlarda önemli bir kalite parametresidir. Yağlarda fiziksel bir özellik olan renk ve görünüşün, rafinasyon prosesinin kontrolü için ölçülmesi

gerekmektedir. Yağlardaki renk maddelerine genel olarak lipokromlar denmektedir. Yağlara açık sarıdan başlayarak kırmızıya hatta kırmızı-violeye kadar değişen tonlarda renk verebilme özelliğine sahiptirler. Her yağ çeşidine göre, yapısında doğal olarak bulunan polifenolik pigmentler, gossipol, klorofil ve karotenoid içeriğine bağlı olarak rafinasyon esnasında, rafinasyondan önce ve sonra kendi karakteristik rengine sahiptir. Lipokromların yağlardaki miktarı, yağın elde edildiği bitkinin yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Fakat bazı ham yağlar uygunsuz depolama, kırma ve ekstraksiyon esnasında yanlış taşımadan dolayı umulmadık şekilde yüksek pigmentasyona sahiptirler. Proses esnasında ürünün görünümü, uygunsuz ağartmadan, oksidasyon ve etkin olmayan filtrasyona kadar bazı problemlere sebep olur(Giacomelli ve ark., 2006). Rengin ölçülmesi bitkisel yağların muhtemel değişimlerini veya birbirlerine karıştırılarak hile yapılmasını engeller. Aynı zamanda estetik kalite önemli bir ticari parametredir (Giacomelli ve ark., 2006).

Yüksek sıcaklıklarda (95-110°C) yapılan ağartma işleminde, yağı oksidasyondan korumak gerekmektedir. Bu nedenle ağartma işlemi vakum altında (yaklaşık 50 mmHg basınç uygulanarak) yani oksijensiz bir ortamda gerçekleştirilmektedir. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra karıştırmaya devam edilerek dinlendirme işlemi uygulanır ve daha sonra yağ presli filtrelerden geçirilerek süzülür. Ağartma işleminde yağ kaybı en fazla katılan toprak miktarı kadar olmaktadır. Süzme işleminden sonra kazana önce basınçlı hava verilerek serbest yağ, sonra basınçlı buhar verilerek de toprağın adsorbe ettiği yağ alınır. Bu işlem gerçekleştirilirken uzaklaştırılan maddeler; renkli maddeler, fosfatidler, hidroperoksitler, metaller, sabun ve fosforik asitlerdir. Bunun yanında oluşan maddeler ise; trans yağ asidi, keton, aldehit, konjuge dimer, polimerler, ve serbest yağ asitleridir.

Vinterizasyon

Rafinasyondaki dördüncü kademedir. Vinterizasyon; kademeli olarak soğutulan ve düşük sıcaklıklarda yavaş bir karıştırma eşliğinde bekletilen yağda oluşan kristallerin süzülerek uzaklaştırılması işlemidir. Yağlarda bulunan doymuş trigliseritlerin; özellikle de stearinlerin, 8-10°C'de donarak yağa bulanık renk vermelerini önlemek amacıyla yapılır.(Arslan, 2009)

Bazı yağlar yağı bulanıklaştıran, görünüşünü bozan ve düşük sıcaklıklarda çökme eğiliminde olan bileşenler içerirler. Bu bileşenler yağın cinsine bağlı olarak özellikle pamuk, mısır, ayçiçek, aspir gibi yağlarda vakslar (uzun zincirli yağ alkolleri), stearinler ve erime noktası yüksek olan doymuş gliseritlerden oluşurlar. Bu bileşenler ayrıca az oranlarda hidrokarbonlar, aldehitler, ketonlar, steroller ve esterleri ile yağ alkolleri olabildiği gibi rafinasyon esnasında polimerize olmuş yağ da olabilmektedir.

Vinterizasyon da kristallenmeyi başlatmak ve süzmeyi iyileştirmek için vinterize toprağı; “perlit” kullanılmakta ve bu toprak daha sonra süzme işlemi ile yağdan ayrılmaktadır. Ayırma işleminden sonra yağ soğutulmuş filtrelerden geçirilerek berrak kısım alınır. Vinterizasyon işleminin başarılı olabilmesi için ortamdaki serbest asitlik, yapışkan maddeler ve renk maddeleri gibi kristal oluşumunu güçleştiren maddelerin, diğer rafinasyon aşamalarında tamamen giderilmesi gerekmektedir.

Bitkisel yağların vinterizasyonunda 3 metot kullanılabilir. İlki; geleneksel metot olan filtre yardımcı maddeler (kizelgur ya da perlit) kullanılarak kristalize etme, olgunlaştırma ve filtre etmedir. İkincisi; ıslatıcı ajanlar kullanılarak kristalize etme daha sonra su süspansiyonunun santrifüjleme ile yağdan ayrılmasıdır (devaksing). Üçüncüsü ise eşit oranlarda hekzan-izopropil alkol çözgenlerini karıştırarak yapılan vinterizasyondur.

Rafine yağlarda bulanıklığa sebep olan bileşiklerin ortak özellikleri, normal sıcaklık ortamında kristalize olabilmelerine karşın, yapılarının farklı olmalarıdır. Örneğin, pamuk yağının bulanması, içerdiği doymuş yapıdaki trigliseritlerden kaynaklanırken, ayçiçeği yağının bulanması, tohum kabuğundaki bitkisel mumların yağda çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, pamuk yağı en az 0°C'ye soğutulmuş olarak içerdiği doymuş trigliseritlerin kristalizasyonu sağlanırken, ayçiçeği yağının 5°C'ye kadar soğutulması, tüm bitkisel mumların kristalizasyonu için yeterli olabilmektedir. Vinterizasyon işlemi nötralizasyon ve degumming işlemleri ile bağlantılıdır. Vaksları saran gumların varlığı vinterizasyon işlemini güçleştirmektedir (Baümler ve ark., 2007). Etkin bir vinterizasyon işlemi için, vinterizasyondan önce gumların giderilmesi gerekmektedir. Yağda bulunan gumlar, kristallerin oluşumunu ve oluşmuş kristallerin stabilitesini etkiler. Aynı zamanda filtrasyon hızını da

düşürürler. Bu sebeple vinterizasyon işlemi, degumming ve ağartmadan sonra deodorizasyondan önce uygulanmaktadır (Leibovitz e Ruckenstein, 1984). Arjantin’de vakslar degumming işlemi esnasında fosfatidlerle birlikte aynı anda uzaklaştırılmaktadır (Baümler ve ark., 2007). Türkiye’de de bazı işletmelerde bu uygulamaya geçilmiştir. Degumming işleminde fosfatidlerin hidratasyonu düşük sıcaklıkta (15-20°C) gerçekleşir. Bu da vaksların bir kısmının katılaşmasına sebep olur. Santrifüjleme işlemiyle gumlarla birlikte kristalize vakslar da çöker, fakat bu işlem vakslar için çok etkili değildir, çoğu yağda kalır. Dolayısıyla yağın soğuga dayanıklılığı azalır. Ayrıca bu şekilde ayrılan vaksların ticari amaçlı kullanımı uygun değildir.

Vinterizasyon işlemi sırasıyla soğutma, kristalizasyon ve filtrasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar sırasında şu maddeler uzaklaştırılır; stearin, vakslar ve parafin. Ayrıca oluşan atık maddeler ise; perlit ve katı parçacıklardır.

Deoderizasyon

Rafinasyon işleminin son kademesidir. Bu işlemin amacı yağa koku veren maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem sırasında yüksek sıcaklık ve vakum altında tat-aroma, asitlik ve renk veren maddeler de uzaklaştırılır. Deodorizasyon işlemi sırasında yağdan uzaklaştırılan maddeler; sabunlaşan maddeler (serbest yağ asitleri, kısmi gliseritler, metilik esterler, mumsu maddeler), sabunlaşmayan maddeler (parafinik hidrokarbonlar, olefinik ve poliolefinik maddeler, steroller, triterpenik alkoller) ve oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ürünler (aldehitler, ketonlar, peroksitler) olmak üzere üç grup altında toplanır.

Yağdan uzaklaştırılması istenen tat ve koku verici maddeler Van der Waals kuvvetleriyle trigliserit molekülündeki yağ asidi zincirlerine zayıf bir bağ ile bağlıdır. Bu maddeler yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahiptirler. Bu nedenle yüksek sıcaklık (220-300°C) ve düşük basınç (1-8 mm Hg) altında çalışarak bu maddelerin buhar basınçlarını destile edilebilecekleri basınca yaklaştırmak mümkündür. Ayrıca, yağa doğrudan buhar enjekte ederek buharın süpürücü etkisi ile bu maddelerin yağdan daha kolay uzaklaştırılmaları mümkün olmakla beraber bu sırada yağın yüzey alanını genişleterek yağa muamele edilir ve daha kısa sürede daha yüksek verimle istenilen bileşikler yağdan uzaklaşmış olur. Kokusu giderilmiş

yağ, yüksek vakum altında ön soğutma işlemine tabi tutulur, daha sonra da plakalı soğutuculara gönderilerek sıcaklık 30-35°C'ye soğutulur. Bu soğutma işleminin amacı; sıcak yağın hava ile buluşması ile yanmasını önlemektir. Buharın yüksek verimle kullanılması, sıcak yağın atmosferik oksidasyondan korunması ve hidroliz sonucu serbest yağ asitlerinin oluşumunun önlenmesi için deodorizasyon işlemi; vakum altında ve uygun miktarda sitrik asit çözeltisi ilave ederek gerçekleştirilir. Bu deodorize işlemi sırasında uzaklaştırılan maddeler; serbest yağ asitleri, Karatenoidler, aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar ve pestisitlerdir. Ayrıca bu işlem sonucunda oluşan maddeler ise; trans yağ asitleri, konjuge dimerler ve polimerler, hidrokarbonlar, ve sabit renkli maddelerdir.

1.3. Pamuk Yağı

1.3.1. Pamuk Yağı ve Bileşimi

Ham pamuk yağı, pamuk liflerinden ayrıldıktan sonra geriye kalan çığitten elde edilir. Çiğit, esasında bir yan üründür. Pamuk tohumu (*Gossypium spp*) bir lif bitkisi olduğundan üretimi yağ elde etmek amacıyla yapılmaz. Ülkemizde ağırlıklı olarak Güneydoğu Anadolu bölgesinde yetişen pamuk, ülkemizde ve dünyada önemli bir yere sahiptir. Bunun önemli nedenlerinden birisi de oldukça geniş sektörlerde kullanılmasıdır. Lifleri uzaklaştırılan çiğit tohumu, yağ sanayi sektörü piyasasında önemli konumunun yanında, çiğit tohumunun yan ürünü olan küspe de hayvancılıkta kazanç sağlamaktadır.

Ham pamuk yağı; yüksek serbest yağ asidi içeriği nedeni ile sert özellikte olup, karakteristik bir tada ve kokuya sahip olan, diğer bitkisel yağlara kıyasla oldukça koyu renge sahip bir yağdır. Yapısında bulunan renk verici maddeler ekstraksiyon sırasında çözücüyle birlikte yağa geçer ve bu nedenle koyu kırmızı-kahve bir rengi vardır.

Normalde ham pamuk yağının serbest yağ asidi içeriği %0,5-1,0 arasında değişmekle birlikte, olumsuz üretim şartları (tarlada veya depolandığında), tohumun zarar görmesi veya yaralanması halinde bu değer %5 ve daha yukarı bir değere çıkabilir. Pamuk yağında oleik ve linoleik asidin toplam miktarı, toplam yağ asidi içeriğinin yaklaşık olarak %65-70'i teşkil etmektedir. Bu yağdaki esas doymuş yağ asidi %25-30'luk oranla palmitik asittir. Trienoik asitlerden linolenik %0,2-0,4

civarındadır. C_{20} , C_{22} ve C_{24} karbon atomlu yağ asitlerinin doymuş ve doymamış olanların toplam miktarı çok azdır (Bailey, 1945).

Pamuk yağı, çığitten 3 yöntem ile elde edilir; bunlardan ilki mekanik presleme, ikincisi çözücü ekstraksiyonu, üçüncüsü ise ilk iki yöntemin de uygulanması ile elde edilir. Çekirdekten kabuk ayrıldıktan sonra mekanik presleme uygulandığında küspede kalan yağ %3-4 e düşerken, ekstraksiyon ile %1-2 lere kadar düşmektedir. Her iki yöntem birlikte uygulandığında küspede kalan yağ miktarı %1 in altına kadar düşebilmektedir.

Pamuk yağının karakteristik özellikleri; pamuğun yetiştirildiği iklim, depolanma şartlarına, üretim esnasında uygulanan sıcaklığa göre değişir. Pamuk nemli ve ılık ortamlarda yetiştirildiyse veya depolandıysa serbest yağ asit miktarının yükselmesine renginin koyulaşmasına neden olmaktadır (O'brien, 2002).

Çiğit etrafında bulunan liflerle beraber 'kütü' adını alır. Çiğitin %60'ı tohum %40'ı ise liftir. Bu lifler çırçır makinesinde uzaklaştırıldıktan sonra, tohum üzerinde 'lint' diye isimlendirilen lifler bulunur. Çiğit, %17-24 oranında yağ, %10-15 oranında lint, %30-35 oranında kabuk ve %50-55 oranında ise iç çekirdekte oluşur.



Şekil 1.6. Çiğit ve İç Çekirdeği

1.3.2. Pamuk yağının yağ asidi

Pamuk yağı, oleik ve linoleik asitçe zengin olduğundan yağ asidi grubu olarak oleik-linoleik yağ asidi grubu yağlarındandır. Bunun yanında pamuk yağının karakterini belirleyen en önemli yağ asidi %17-29 oranındaki palmitik asittir. Pamuk yağının kimyasal özellikleri Çizelge 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.5. Pamuk Yağı Kimyasal Özellikleri

Özellik	Değer
Sabunlaşmayan madde, g/kg, en çok	15
Sabunlaşma sayısı, mg KOH/g yağ	189-198
Sabun miktarı, % (m/m), en çok	0,005
Peroksit sayısı, milieşdeğer O ₂ /kg, en çok	10
Asit sayısı, mg KOH/g yağ, en çok	0,6
Yağ Asitleri Bileşimi [% (m/m) Metil Esteri]	%
Laurik Asit (C12:0), en çok	0.2
Miristik Asit (C14:0)	0.6- 1,0
Palmitik Asit (C16:0)	21.4- 26,4
Palmitoleik Asit (C16:1), en çok	en çok 1.2
Margarik Asit (C17:0), en çok	0.1
Heptadesenoik Asit (C17:1), en çok	0.1
Stearik Asit (C18:0)	2.1-3,3
Oleik Asit (C18:1)	14.7-21,7
Linoleik Asit (C18:2)	46.7-58,2
Linolenik Asit (C18:3), en çok	0.4
Araşidik Asit (C20:0), en çok	0.2-0,5
Ekosenoik Asit (C20:1), en çok	0.1
Eikosadienoik Asit (C20:2), en çok	0.1
Behenik Asit (C22:0), en çok	0.6
Erusik Asit (C22:1), en çok	0.3
Dekosadienoik Asit (C22:2), en çok	0.1
Lignoserik Asit (C24:0), en çok	0.1
Mineral Yağ	Bulunmamalı
Demir, mg/kg, en çok	en çok 1.5
Bakır, mg/kg, en çok	0.1
Kurşun, mg/kg, en çok	0.1
Arsenik, mg/kg, en çok	0.1

Kendine has bir kokuya sahip olan pamuk yağı koyu kırmızı-kahve renktedir. Pamuk yağına bu rengi veren ve sabunlaşmayan madde olarak adlandırılan ‘gossipol’ adı verilen moleküllerdir.

Gossipoller toksik etkiye sahiptirler. Gossipol, ekstraksiyonu esnasında bir kısmı proteine bağlanır, bir kısmı ise çözücü ile birlikte yağa geçer. Yağa geçen gossipol koyu kırmızı-kahverengi olmasına neden olur. Proteine bağlanan gossipol hayvanların tükettiği durumda gelişimi olumsuz etkileyeceği söylenebilir. İnsanlar da kısırlığa yol açabileceği araştırma sonuçlarında bulunmuştur.

Pamuk yağının bazı karakteristik özellikleri Çizelge 1.6’da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Pamuk Yağının Bazı Karakteristik Özellikleri

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık, 25/25 °C	0,916 – 0,918
Kırılma indisi, 25 °C	1,468 – 1,472
İyot sayısı	98 – 118
Sabunlaşma Sayısı	189 – 198
Sabunlaşmayan madde, (%)	<1,5
Erime noktası ,(°C)	10-16

1.3.3. Pamuk tohumu prosesi

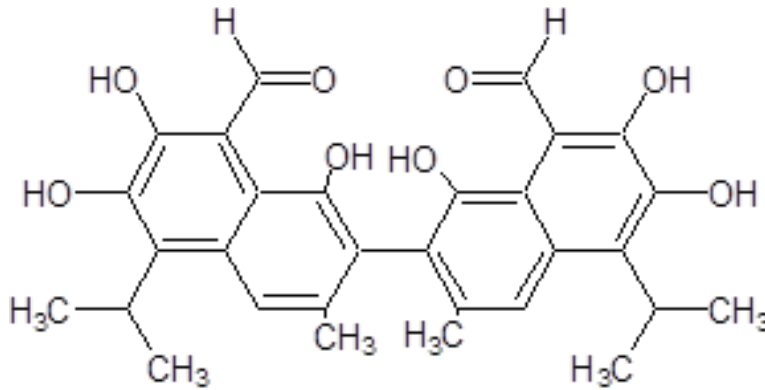
Pamuk tohumu çeşitli aşamalardan geçirilir ve sonucunda yağ elde edilir. Öncelikle; tohumdaki iplik lifleri, elde edilecek yağın kaliteli olması için gerekli ekipmanlar vasıtasıyla uzaklaştırılır. Pamuktan elde edilen bu iplikler, tohumun yaklaşık olarak % 8,6'lık bir kısmını oluşturmaktadır. Daha sonra; tohumun kabuk kısmını, elde edilen protein kalitesini iyileştirmek ve elde edilecek yağın kabuk kısmı tarafından absorplanmasını önlemek için uzaklaştırılır. Kabuk ayırma işlemi; bir kabuk veya tohum ayırıcı tarafından gerçekleştirilir.

Yağı kolay şekilde ayırmak için; kabuk kısmı uzaklaştırılmadan önce tohumun inceltmesi veya boyutunun küçültülmesi söz konusudur. İnceltme işlemi, ya yan yana bulunan iki silindir içinden tohumun geçirilmesi ile ya da 5 tane silindirden meydana gelen bir seri içerisinden geçirilmesi ile yapılmaktadır. Bu işlem sonrasında, tohumlar iki ayrı faz içinde buhar geçirilen kazanlarda pişirilmektedir. İlk faz için 88°C sıcaklık kullanılırken, ikinci faz için 110-132°C oranında sıcaklıklar kullanılmaktadır. Kullanılan ekstraksiyon metoduna göre tohumun nem miktarı %3,6 olarak tespit edilmiştir. Pişirme işlemi, kazan çeperlerinde çatlakların oluşmasına sebep olur, bu da kazandan çeperlerinde çatlaklara sebep olur, bu da kazandan yağ kaçağına (sızma) yol açar, yağ viskozitesi azalır, nem miktarı kontrol edilir, enzimlerin aktifliği yok edilir, mikroorganizmalar öldürülür, gossipol bileşiğinin zehir etkisi giderilir ve fosfolipitler tutulmuş olur.

1.3.4. Gossipolün kimyasal yapısı ve özellikleri

Gossipolün kimyasal yapısı ilk defa 1938 yılında bildirilmiş, daha sonra pek çok araştırmacı tarafından konu ile ilgili yapılan çalışmalar son ucunda gossipolün kimyasal yapısı tekrar ortaya konulmuştur. Gossipolün kapalı formülü $C_{30}H_{32}O_9$ 'dir.

Gossipol, fenolik binaftalen türevleri bulunan, güçlü asidik reaksiyon veren kimyasal bir maddedir. Yapısındaki fenol grupları kolayca tepkimeye girerek, ester ve eter bileşikleri oluşturur. Aldehit grupları aminler ile tepkimeye girer. Schiff bazlarını şekillendirir. Gossipol, genellikle polar çözücülerde çözünmekle birlikte, su ve heksanda çözünmez. Fiziksel olarak sarı renk veren kimyasal yapısı parçalanır. Pamuk çekirdeğinde bulunan gossipol toksik bir madde olup, çığit küspesindeki proteinle bağlandığında ham pamuk yağına çok az miktarda geçer. Gossipol; 'bağlı' ve 'serbest' olmak üzere doğada iki şekilde bulunmaktadır. Bunlar içerisinde etkin olanı serbest şeklidir. Gossipol doğada '+' ve '-' izomer şeklinde bulunur. Biyolojik olarak daha aktif ve dolayısı ile daha toksik olan '-' izomer formudur. Bağlı gossipolün toksik etkisi, serbest gossipole göre çok azdır. Kimyasal yapısı kesin olarak bilinmemekle birlikte kabul edilen yapısı şekil 1.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Gossipol Bileşiğinin Kimyasal Yapısı

Gossipol bileşiğinin toksitesi;

- * Gossipolun formu (serbest veya bağlı),
- * Tüketilen miktarı,
- * Pamuk tohumunun çeşidi,

- * Diğer besleme faktörleri
- * Stres gibi birçok faktöre bağlıdır.

Gossipol kolayca reaksiyona girebilen bir maddedir. Özellikle ağır metallerle birleşmek sureti ile besleme fizyolojisi yönünden etkin olmayan bileşikler oluşturur. Gossipolün bu özelliğinden yararlanmak suretiyle onu yem içerisinde etkisiz hale getirmek ve bu şekilde vücuttan dışarıya atılmasını sağlamak mümkündür.

Pamuk tohumunun ısı ile işleme tabi tutulması gossipolün bağlı forma geçirilmesi içindir. Bu esnada gossipolün serbest formu ile lisin ve arginin amino grubu veya sisteinin tiyol grubu etkileşerek gossipolü bağlamaktadır. Böylece serbest gossipolün düzeyi %0,04 altına düşmekte ve oluşan konjüge bileşikler çözünmez, sindirilemez, polimerize ürünlere dönüşür. Proteinler bağlanır, lisin ve arginin gibi amino asitlerin etkinliği düşer.

Pamuk tohumu ve ürünlerinin içerdiği gossipol bileşiğinin olumsuz etkisi, genel olarak; iştahta azalma, ağırlık kaybı, nefes almada zorlanma ve kalp çalışmasında düzensizlikler, ölüm, dolaşım bozukluğu ve kanın oksijen taşıma kapasitesinin düşmesi şeklinde ortaya çıkar (Ustaoglu, 2007).

Pamuk tohumundaki gossipol, pigmentler şeklinde pamuk bitkisinin toprak üstü organlarında ve tohumlarında bulunmaktadır. Bu pigmentler pamuk bitkisini bazı zararlılara karşı korumakta, ancak tohumların insan ve hayvan beslenmesinde kullanımını sınırlamaktadır. Tohumun bu özelliğinin etkisini azaltarak insan ve hayvan beslenmesinde kullanım olanağını artırmak için, gossipollü bitki ve gossipolsüz tohum özelliğine sahip bitkiler elde etmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

1.3.5. Pamuk yağının Türkiye ve dünyadaki önemi

Günümüzde 69 ülkede tarımı yapılan pamuk yağı, 2014 yılında alınan verilere göre, dünyada üretimi 192 milyon ton olup bunların yaklaşık %92'si yağlı tohumlardan, %2'si ise hayvansal yağlardan elde edilmektedir (Arioğlu). Pamuk tohumu üretimi en fazla Hindistan'da yapılmaktadır. Hindistan, pamuk yağını gıdada diğer yağlara oranla daha fazla tercih etmektedir. Pamuk üretimi Hindistan'dan sonra, ABD, Çin, Brezilya, Özbekistan gelmektedir. Türkiye Üretim ve tüketim açısından listelerde 15. sıradadır. Ülkemizde pamuk Güneydoğu Anadolu, Çukurova

ve Antalya da üretilmektedir. Son yıllarda Güneydoğu Anadolu Bölgesinde GAP projesi teşvikiyle giderek artmaktadır.

Pamuk; üretimi, ticareti ve endüstrisiyle Türkiye ekonomisi açısından daha büyük öneme sahiptir. Pamuk üretim değeri, ihracat getirisi ve tekstil sanayinin ham maddesi olması yanında, çırçır, yağ, yem ve selüloz sanayi gibi farklı sanayi dalları için de ham madde olması ve alanlarda istihdam oluşturması açısından dünyada olduğu gibi ülkemiz tarımında da vazgeçilmezler arasındadır. Nitekim Türkiye’de üretimi yapılan lif bitkileri ekim alanlarının %98,5 gibi büyük kısmını pamuk bitkisi almıştır.

Çizelge 1.7. Yağlı Tohumlar ve Yağların 2011 ve 2012 Yıllarında Üretim Tonaj Miktarları

USDA rakamları kullanılarak 2011/12 ve on yıl önce yağlı tohumların, sıvı yağların ve yemeklik yağların üretimi. Veriler milyon ton (mt) cinsinden ifade edilir.						
	2001-2002			2011-2012		
	Tohumlar	Sıvı yağ	Yemeklik	Tohumlar	Sıvı yağ	Yemek
Soya	184,80	28,90	124,90	238,70	42,44	179,40
Pamuk				46,60	5,30	15,80
Yer Fıstığı				35,30	5,10	6,20
Ayçiçeği	21,40	7,40	8,30	33,50	15,10	13,10
Kolza(kanola)	36,00	13,10	19,90	61,60	24,30	35,80
Palm kernel				13,30	5,90	7,00
Hindistancevizi		3,20		5,50	3,60	1,90
Zeytin					3,40	
Palm		25,30			50,70	
Balık			5,80			4,50

Çizelge 1.8. Türkiye ve Dünyada Pamuk Yağı Üretim Miktarı (1000 ton) (International Cotton Advisory Committee, 2019)

ÜLKELER	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	2016/17
ÇİN	7,600.0	7,000.0	6,600.0	5,200.0	4,900.0
HİNDİSTAN	6,290.0	6,766.0	6,562.0	5,746.0	5,865.0
PAKİSTAN	2,002.0	2,075.71	2,305.03	1,537.0	1,663.0
ABD	3,769.65	2,810.58	3,553.02	2,806.01	3,738.3
TÜRKİYE	745.0	688.0	720.0	640.0	703.05
BREZİLYA	1,310.3	1,734	1,562.8	1,289.2	1,529.5
AFRİKA	5,31	8,74	18,35	10,09	15,52

1.4. Pamuk Yağı Vinterizasyonu

Yağlarda vinterizasyon işlemi mumsu maddelerin uzaklaştırıldığı rafinasyon basamağıdır. Mumsu maddeler, uzun zincirli doymuş yağ asitleriyle(C₂₀ - C₂₂),

uzun zincirli yağ alkollerinin (C_{24} – C_{28}) esterleşme ürünleri olan vaks bileşikleri (C_{36} – C_{48}) olarak bilinmektedir.

Vaks bileşikleri yağlı tohumlarda doğal olarak bulunmaktadır. Fakat kabuktaki miktarları daha fazladır. Kabuktaki vaks tohumun kurumasını önler. Yağlı tohumun orijinine bağlı olarak kabuktaki vaks miktarı %1,5-3 arasında değişiklik göstermektedir. Yağlı tohumların çoğu yüksek yağ verimi için kabuğuyla birlikte bir çözümlenle ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Yağlı tohumun presyonu ya da çözümlenle ekstrakte edilmesiyle birlikte kabuktaki vakslar yağa geçerler. Yağdaki miktarları tohumun çeşidine, orijinine, yağlı tohumdan uzaklaştırılan kabuk miktarına, uygulanan işleme tekniğine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Carelli ve ark., 2002). Ham ayçiçeği yağının vaks içeriği %0,02-0,35 arasında değişiklik gösterirken, rafine edildikten sonra %0-0,06'ya düşmektedir (Martini ve An, 2000) (Carelli ve ark., 2002). Mısırozü yağının ortalama vaks içeriği 150-500 ppm arasında değişiklik gösterirken kanola yağının vaks içeriği ise 100-200 ppm arasında değişmektedir (Hamm ve ark., 2013). Zeytinyağının ortalama vaks içeriği ise 350 ppm'i geçmez (Boskou, 1996). Soğukta berraklığını koruyan yağ elde etmek için yağın vaks içeriği 10 ppm düzeylerine düşürülmelidir (Hamm ve ark., 2013). Ham Pamuk yağında vaks miktarı %0,07 civarındadır.

Vinterizasyon işlemi degumming işlemi ile bağlantılıdır. İyi bir vinterizasyon işlemi için gumların vinterizasyondan önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Gumların varlığı kristallerin oluşumunu etkilemekle birlikte filtrasyon hızını da düşürmektedir. Bu sebeple vinterizasyon işlemi degumming işleminden sonra yapılmaktadır (Leibovitz ve Ruckenstein, 1984).

Vinterizasyon işlemi sırasıyla soğutma, kristalizasyon ve filtrasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir.

1.5. Biyodizel

Biyodizel, pamuk yağı, soya yağı, kanola yağı, aspir yağı, ayçiçek yağı gibi yağlı tohumlardan elde edilen bitkisel veya hayvansal yağlardan bir katalizör ortamında esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilir.

Bitkisel ve hayvansal yağlar, bu reaksiyondan sonra yağ asitleri metil ester formuna geçer, kimyasal olarak ise; uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak da adlandırılabilir.

Biyodizel dizel yakıtlara alternatif olarak bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen bir biyo yakıttır. Yenilenebilir olması, toksit etki bırakmaması ve düşük emisyon özelliği sayesinde çevre dostu bir yakıttır.

Biyo kelimesi yakıtın yenilenebilir olduğunu, dizel kelimesi ise dizel yakıt olarak kullanılabilirliğini gösterir.

Günümüzde yaşanan iklim değişikliği, buzulların erimesi, sera etkileri nedeniyle insanların daha çevreci yakıtların tüketimi ve üretimini hızla hayata geçirmiştir. Yaşanan bu iklim değişiklikleri sadece havanın değil suyun da kalitesini düşürmektedir (Krawczyk, 1996).

Biyodizel petrol içermez fakat saf olarak veya petrol kökenli yakıtlarla değişik oranlarda karıştırılarak dizel motorlarda kullanılabilir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımları dizel motorlarda, motor üzerinde herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilir (Kılınçlı, 2011).

1.5.1. Biyodizelin Dünyadaki ve Türkiye'deki durumu

1900 yıllarında yerfıstığı yağı ile üretilen yakıt, Rudolf Diesel tarafından tasarlanan motorda kullanılmıştır. Rudolf Diesel "bitkisel yağların önemli bir motor yakıtı olduğunu, bugün için önemsiz olsa da ileride önemi anlaşılacaktır" şeklinde biyodizelin önemine vurgulama yapmış ve fıstık yağını yakıt amaçlı olarak kullanmıştır. Diesel' in bu çalışmalarını yaptığı yıllarda petrol fiyatının düşük olması ve alternatif yakıtta ihtiyaç duyulmadığı için konunun önemi pek anlaşılammış ve biyodizelin gelişimine engel olmuştur.

Biyodizelin, 2. Dünya savaşı sırasında bitkisel yağlardan üretilip kullanıldığına dair resmi belgeler araştırmacılar tarafından bulunmuştur (Knothe, 2001).

Biyodizel, büyük ölçüde AB kurumlarından gelen olumlu sinyallere cevap olarak 1992'den bu yana Avrupa Birliği'nde endüstriyel ölçekte üretilmektedir.

Bugün, AB'de yılda 6.100.000 tona kadar biyodizel üreten yaklaşık 120 bitki bulunmaktadır. Bu bitkiler çoğunlukla Almanya, İtalya, Avusturya, Fransa ve İsveç'te bulunmaktadır.

Biyodizel kullanımını teşvik etmek ve düzenlemek için özel mevzuat Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya ve İsveç dahil olmak üzere çeşitli ülkelerde yürürlüktedir.

AB ayrıca, kalite ve performansı güvence altına almak için CEN Standardizasyonuna (EN14214) uygun olarak katı kurallar yayınlamıştır.

Çizelge 1.9. 2016 Yılı Verilerine Göre Biyodizel Üretim Ton Miktarı

Ülkelere Göre 2016'da Üretim	
ÜLKE	TON *
Avusturya	302
Belçika	459
Bulgaristan	39
Hırvatistan	13
Kıbrıs	0
Çek Cumhuriyeti	193
Danimarka / İsveç	421
Estonya	0
Finlandiya*	428
Fransa	1703
Almanya	3017
Yunanistan	138
Macaristan	75
İrlanda*	27
İtalya	503
Letonya	60
Litvanya	102
Lüksemburg	0
Malta	1
Hollanda*	1389
Polonya	779
Portekiz	271
Romanya	163
Slovakya	125
Slovenya	0
İspanya	1105
UK	263
GENEL TOPLAM	11576

* Veriler biyodizel üretim ton miktarını göstermektedir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Sunulan tez çalışmasına hazırlık olması ve tez süresi boyunca yapılan çalışmalara yön vermesi açısından edinilen kaynak araştırmasına ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Pamuk yağı, pamuğun bir yan ürünü olup; *Gossypium hirsutum* (Amerikan) veya *Gossypium barbadense* tohumlarından elde edilen, karakteristik tadı ve kokusu olan, oldukça koyu renkli (kırmızı-kahverengi) bir yağdır (Cottonseed and It's Products, 10th Edition).

Ham pamuk yağı, mumsu maddeler, yağ asitleri, gliseritler, fosfatitler, steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar, pigmentler (gossipol ve klorofil) gibi pek çok bileşiği bünyesinde bulundurmaktadır. Ham yağ içinde bulunan bu bileşiklerin miktarı ve cinsi pamuk bitkisinin yetiştirildiği toprak yapısına ve iklim şartlarına, pamuk tohumlarının depolama şartlarına ve işlenmesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu bileşiklerden birçoğu ham yağda safsızlık oluşturduğundan varlıkları istenmez. Yağda varlıkları istenmeyen bu bileşiklerin ham yağdan uzaklaştırılması, yağın trigliserit yapısını bozmadan ve antioksidan (oksidasyonu önleme) görevi yapan ve E vitamininin sentezlendiği öncü moleküller olan doğal tokoferollere zarar vermeden gerçekleştirilecek bir rafinasyon prosesine bağlıdır (Nas, S, 2001).

Yemeklik yağlarda bulunan doğal antioksidanlar arasında, susam yağındaki sesamol ve pamuk çekirdeğinde bulunan gossipol de yer almaktadır. Sesamol bileşiği, susam yağının sabunlaşmayan fraksiyonundaki fenolik glikozit olan sesamin ve sesamolün hidrolizinden meydana gelmektedir (Emanuel ve ark., 1967).

Pamuk tohumunun ve diğer ürünlerinin (yağ, küspe, kapçık) yem olarak değerlendirilmesinde göz önünde bulundurulması gereken önemli bir nokta, içerdiği gossipol maddesidir. Gossipol toksisitesi; gossipolun formu (serbest veya bağlı), tüketilen miktar, pamuk tohumunun çeşidi, diğer besleme faktörleri ve stres gibi birçok faktöre bağlıdır (Ustaoğlu, 2007).

Gossipol kolayca reaksiyona girebilen bir maddedir. Özellikle ağır metallerle birleşmek sureti ile besleme fizyolojisi yönünden etkin olmayan bileşikler oluşturur.

Gossipol'un bu özelliğinden yararlanmak suretiyle onu yem içerisinde etkisiz hale getirmek ve bu şekilde vücuttan dışarıya atılmasını sağlamak mümkündür (Ustaoğlu, A., 2007).

Yağlı tohumların (çoğunlukla ayçiçek çekirdeği, mısırözü ve pamuk çekirdeği) kabuklarında doğal olarak bulunan vakslar karbon sayıları 36-50 arasında değişen, uzun zincirli yağ asitleri ile uzun zincirli yağ alkollerinin ester bağı yaparak oluşturduğu bileşiklerdir. Vaks esterleri, bitkisel yağların sabunlaşmayan kısmında bulunurlar ve yağda düşük çözünürlüğe sahiptirler (De Morais Coutinho ve ark., 2009; Hamm ve ark., 2013) Erime noktası sıcaklıkları 70°-80°C arasında değişmektedir (Martini ve An, 2000). Çözünen vakslar (karbon sayıları 40'dan daha az olanlar), kısmi çözünen vakslar (karbon sayıları 40 ve 42 arasında olanlar) ve kristalleşebilen vakslar (karbon sayıları 44'den daha fazla olanlar) olarak yağda çözünürlüklerine göre üçe ayrılmaktadırlar (Raß ve ark., 2008). Vakslar, bitkisel yağların kalite ve stabilitesini etkileyen minör bileşenlerdir Vakslar, kristalizasyona eğilimli, 40°C'nin üstünde polar olmayıp ancak lipofilik özelliktedirler. Fakat 40°C'nin altındaki sıcaklıklarda, zayıf hidrofilik özellikle birlikte kristal yapı kazanırlar (Martini e An, 2000)Bitkisel yağlar rafine edildikten sonra ortam sıcaklığının altında depolandıklarında, vakslar kristalleşerek yağda bulanıklığa neden olurlar bu yüzden vaks içeriği bitkisel yağlarda önemli bir kalite parametresi olarak kullanılmaktadır (Reiter ve Lorbeer, 2001; Martini ve Añón, 2003; De Morais Coutinho ve ark., 2009; Hamm ve ark., 2013). Yağlar vintelize edilerek vakslar uzaklaştırılmakta böylece düşük sıcaklıklarda bulanık görünüme sahip olmaları engellenmektedir. Ancak yağdaki vaks miktarları %0,02-0,35 aralığındadır ve düşük olduğundan uzaklaştırılmaları zordur.

Günümüzde, yağlı tohumların kabuklarından ekstrakte edilen doğal vakslar kozmetik, gıda, kağıt sanayi, eczacılık, mum, boya, kibrit, mürekkep ve havai fişek gibi birçok maddenin yapımında kullanılmaktadır(Baümler ve ark., 2007).

Bitkisel yağlardan vaks esterlerinin ayrılmasında, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi-Gaz Kromatografisi (HPLC-GC), Kolon Kromatografisi, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi, Katı-Faz Ekstraksiyonu-Gaz Kromatografisi gibi teknikler uygulanmıştır. Bu tekniklerin hiçbirisi vaks esteri fraksiyonunun sabunlaştırılmasını gerektirmemiştir. Bu yüzden vaks esteri, yapısında hiçbir

değişiklik olmaksızın belirlenebilmektedir. Bu analitik metotlar, vaks esterlerinin, karbon atomu sayısına ve doymamışlık derecesine göre izolasyonuna ve miktarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca yüksek kaliteli yağlara ucuz yağ karıştırılarak yapılan tağışın belirlenmesinde vakslardan yararlanılmaktadır (Reiter ve Lorbeer, 2001).

Vakslar, tohumun orijinine bağılı olarak kabuk yüzeyinde %3'e varan konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Tohumu kurumaya karşı korurlar. Vakslar yağ ekstraksiyonuna ve kabuk ayırma işleminin derecesine bağılı olarak yağla birlikte ekstrakte edilirler(Martini ve An, 2000; Baümler ve ark, 2007). Duyusal özellikler bakımından yüksek kaliteli yağ eldesi ve düşük vaks içerikli bir yağ eldesi için çekirdek işlenmeden önce kabuklarının ayrılması gerekmektedir (Raß ve ark., 2008). Böylece yüksek protein ve düşük lif içerikli küspe elde edilir ve vidalı presin aşınması engellenmiş olur (Baümler ve ark., 2007). Kabuk ayırma esnasında kabuğun tamamı uzaklaştırılmayıp büyük bir çoğunluğu çekirdek içine yapışık kalırsa yağdaki vaks içeriği de buna bağılı olarak yüksek olur. Sonuç olarak yağdaki vaks içeriği, tohum çeşidi ve orijinine, çekirdeğin yetiştirildiği coğrafi bölgeye, iklim şartlarına, tohumun saklanma koşullarına, uzaklaştırılan kabuk miktarına, sıcaklığa, çözgen tipi ve uygulanan teknolojiye bağılı olarak değişiklik göstermektedir (Moulton, 1988; Carelli ve ark., 2002; Baümler ve ark., 2007).

Rafine yağlarda bulanıklığa sebep olan bileşiklerin ortak özellikleri, normal sıcaklık ortamında kristalize olabilmelerine karşın, yapılarının farklı olmasıdır. Örneğin, pamuk yağının bulanması, içerdiği doymuş yapıdaki trigliseritlerden kaynaklanırken, ayçiçeği yağının bulanması, tohum kabuğundaki bitkisel mumların yağda çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, pamuk yağı en az 0°C'ye soğutularak içerdiği doymuş trigliseritlerin kristalizasyonu sağlanırken, ayçiçeği yağının 4°C'ye kadar soğutulması, tüm bitkisel mumların kristalizasyonu için yeterli olabilmektedir Vinterizasyon işlemi nötralizasyon ve degumming işlemleri ile bağlantılıdır. Vaksları saran gumların varlığı vinterizasyon işlemini güçleştirmektedir (Baümler ve ark., 2007). Etkin bir vinterizasyon işlemi için, vinterizasyondan önce gumların giderilmesi gerekmektedir. Yağda bulunan gumlar, kristallerin oluşumunu ve oluşmuş kristallerin stabilitesini etkiler. Aynı zamanda filtrasyon hızını da düşürürler. Bu sebeple vinterizasyon işlemi, degumming ve ağartmadan sonra

deodorizasyondan önce uygulanmaktadır (Leibovitz ve Ruckenstein, 1984). Arjantin'de vakslar degumming işlemi esnasında fosfatidlerle birlikte aynı anda uzaklaştırılmaktadır (Baümler ve ark., 2007). Türkiye'de de bazı işletmelerde bu uygulamaya geçilmiştir. Degumming işleminde fosfatidlerin hidratasyonu düşük sıcaklıkta (15-20°C) gerçekleşir. Bu da vaksların bir kısmının katılaşmasına sebep olur. Santrifüj işlemiyle gumlarla birlikte kristalize vakslar da çöker fakat bu işlem vakslar için çok etkili değildir, çoğu yağda kalır. Yağın soğuğa dayanıklılığı azalır. Ayrıca bu şekilde ayrılan vaksların ticari amaçlı kullanımı uygun değildir.

Yağların yüksek setan oranı, uzun indüksiyon periyodu, düşük viskozite, düşük donma noktası ve düşük akma noktasının değerlendirilmesi sonucunda; mısır, kolza, susam, pamuk tohumu ve soya yağlarının bu özelliklere göre en iyi birleşimine sahip olduğu tespit edilmiştir (Goering ve ark.,)

Bitkisel yağların dizel yakıtına alternatif olarak kullanılma yöntemlerini ve Türkiye açısından alternatif yakıt olarak önemi incelenmiştir. Bitkisel yağların olumsuz özelliklerinin sıralaması; Viskozitelerinin yüksekliğinin kullarımdaki en büyük engel olduğu, yüksek viskozitenin enjeksiyon sırasında damlacık boyutunu büyüttüğü bunun da yanmayı engellediği, yanmanın tam olmayışı yanma odasında karbon birikmelerine, yanmamış yakıtın yağlama yağına karışmasına ve böylece yağın seyrelmesine neden olduğunu, yanma odasında biriken yakıtın enjektör üzerinde koklaşma oluşturduğunu, bitkisel yağların doymamışlık derecelerine göre, motorun yağlama yağında farklı oranlarda polimerleşerek yağın viskozitesini artırdığını, bunun da motorda arızalara yol açtığını, bitkisel yağların düşük sıcaklıklarda katılaşma eğilimi gösterdiğini, bunun giderilmesi içinde dizel yakıtı ile karıştırma veya ön ısıtma uygulamak gerekmektedir (Gürtuna ve ark., 1989)

Avrupa'da uzunca bir süredir gelişme ve ticari kullanımla birlikte, biyodizel, dizel motorlar için yakıt olarak değerini kanıtlamıştır. Ürün kükürt ve aromatik içermez ve yenilenebilir kaynaklardan elde edildiğinden, karbondioksit emisyonlarının ömrünü geleneksel dizel yakıtlara kıyasla neredeyse% 70 oranında azaltır. Dahası, son Avrupa düzenlemeleri dizel yakıtındaki kükürt içeriğini 2005 yılında 50 ppm'den daha fazla olmayacak şekilde sınırlamıştır. Dizel harmanlarında yüzde bir ila iki seviyelerinde biyodizel ilavesinin, motor enjeksiyon sistemleri

üzerindeki aşınmayı önleyici bir eylemle yağlanmanın geri kazanılmasında yararlı etkisi vardır. Bitkisel yağlardan yağ asidi metil esterleri üretmek için birkaç ticari işlem geliştirilmiştir ve günümüzde mevcuttur. Bu işlemler, geri dönüşü olmayan atık ürünler oluşturan kostik soda veya sodyum metilat gibi bazik katalizörleri tüketir (Hillion ve ark., 2003).

Çizelge 2.1. TS EN 14214 Yağ Asidi Metil Esteri (yame/biyodizel) özellikleri

ICS 75.180.20		TS EN 14214:2012+A1:2014-04 EN 14214:2012+A1:2014		
Özellik	Birim	Sınırlar		Deney yöntemi * (Madde 2)
		En az	En çok	
YAME içeriği	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk ^b , 15 °C'ta	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 ^c EN ISO 12185
Viskozite ^d , 40 °C'ta	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama noktası ^e	°C	101	-	EN ISO 2719 ^{c,f} EN ISO 3679 ^g
Setan sayısı ^{e, h}	-	51,0	-	EN ISO 5165
Bakır şerit korozyonu (50 °C'ta 3 h)	Derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksitlenme kararlılığı, 110 °C'ta	h	8,0	-	EN 14112 ^{c,i} prEN 15751 ^j
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
iyot sayısı	g iyot/100 g	-	120	EN 14111 ^c EN 10300
Linolenik asit metil ester	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (≥ 4 çift bağı olan) metil esterler	% (m/m)	-	1,00	EN 15779
Metanol içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monogliserit içeriği	% (m/m)	-	0,70 ^j	EN 14105
Diğliserit içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserit içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 ^c EN 14106
Toplam gliserol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Su içeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662 ^k sülmüş metin ^l
Sülfatlanmış kül içeriği	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 ^c EN ISO 20884 EN ISO 13032
Grup I metaller (Na+K) ^o	mg/kg	-	5,0 ^m ⁿ	EN 14108 ^c EN 14109 EN 14538
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Fosfor içeriği	mg/kg	-	4,0 ^p ^q	EN 14107 ^c FN 16294 ^r

3.MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyleer için kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiş, kimyasallar GC saflıktadır.

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan Nötr Pamuk yağı Aves Enerji Yağ ve Gıda San A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kullanılan Pamuk Yağının;

FFA değeri : 0,1 %oleik asit

Nem değeri : %0,032

Yoğunluk (20 °C) : 0,923

İyot Sayısı (Wijs) : 120

Sabun Miktarı (% m/m) : 0'dır.

Deney sıcaklık kontrolü 210 °C ye kadar ölçüm yapabilen 1 °C hassasiyetli termometre ile yapılmıştır. 0,0001 g hassasiyetli terazi ile tartım yapılmıştır. Monogliseric, digliseric ve trigliseric ölçümlerini yapmak için Agillent Marka GC-MS cihazı kullanılmıştır. Deneyleer, 1500 mL hacimli ağız şilifli altı düz balon, 500 °C ye kadar ısıtabilen manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirilmek üzere geri soğutucu altında yapılmıştır.

3.2. Metot

Monogliseric, digliseric ve trigliseric ölçümlerini yapmak için Agillent Marka GC-MS cihazı kullanılmıştır. Analizler EN 14105 metoduna göre yapılmıştır. Kolon özellikleri; DB-5ht, 400 °C : 15m x 32mm x 0,1 µm filmdir(part no. 123-5711). FID dedektör kullanılmıştır. ,

Kolon sıcaklığı 50°C' de 1 dk tutulur, Sıcaklık 180°C'ye kadar 15°C/dk olacak şekilde programlanır, sonraki sıcaklık yükseltme adımı 230°C'ye kadar 7°C/dk, 310°C' ye kadar 10°C/dk olacak şekilde programlanır ve son sıcaklıkta 15 dk bekletilir. Dedektör sıcaklığı 380°C, kolon taşıyıcı gazı hidrojen ya da helyumdur. Taşıyıcı gaz basıncı 80kPa; enjekte edilen hacim 1 µl dir.

Analizi yapılacak olan biyodizel numunesinden 10 ml'lik amber viale hassas tartıda 100 mg numune tartılır. Bir mikro enjektör kullanarak; 80 µl 1,2,4-Bütantriol stok solüsyon 10 ml'lik viale eklenir. Üzerine 200 µl standart gliserit stok çözelti, 200 µl pridin, 200 µl MSTFA eklenir, vialin kapağı kapatılır ve hızlıca çalkalanır. 15 dk oda sıcaklığında bekletilir, bekleme süresi dolduğunda 8 ml n-heptan eklenir ve vialin kapağı kapatılarak analiz numunesinin homojen olması için vial aşağı yukarı yönde çalkalanır. Analiz için 1µl numune cihaza enjekte edilir.

Hesaplama % (m/m);

$$M = (A_{Mono}/A_{MonoC19}) \times (M_{MonoC19}/m) \times 100$$

$$D = (A_{Di}/A_{DiC38}) \times (M_{DiC38}/m) \times 100$$

$$T = (A_{Tri}/A_{TriC57}) \times (M_{TriC57}/m) \times 100$$

Burada, *M, D, T* sırasıyla Monogliserit, Digliserit ve Trigliserittir.

A_{Mono} , A_{Di} , A_{Tri} mono, di ve trigliseritin toplam alanını ifade eder;

$A_{MonoC19}$, monogliserit standart madde alanını ifade eder;

$M_{MonoC19}$, monogliserit standart madde ağırlığını ifade eder(mg);

A_{Di} , digliserit standart madde alanını ifade eder;

M_{DiC38} , digliserit standart madde ağırlığını ifade eder (mg);

A_{Tri} , trigliserit standart madde alanını ifade eder;

M_{DiC38} , trigliserit standart madde ağırlığını ifade eder (mg);

m, numune ağırlığını ifade eder (mg).

$$\text{Toplam Gliserol} = G + 0,255M + 0,146D + 0,103T$$

G : gliserol % miktarıdır.

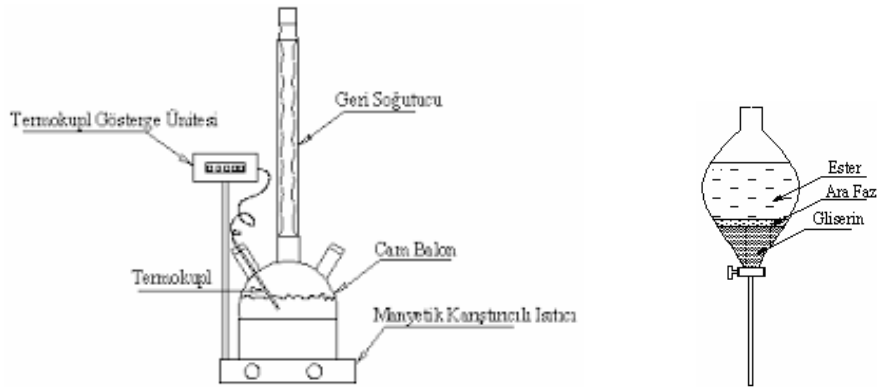
Pamuk yağı metil esteri elde edilmesinde transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem sırasında değişen sıcaklık, süre ve katalizör oranı çizelge de verilmiştir. Kullanılan yağ miktarı 1000 g olarak alınmıştır. Alkol/yağ oranı 1:5 dir.

Biyodizel optimum değerlerin saptanmasında kullanılan 3 değişken faktör Çizelge 3.1. de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyodizel Optimum Değerlerin saptanmasında Kullanılan 3 Değişken Faktör

<i>Sıcaklık</i>	50	55	60	65	704
<i>süre(saat)</i>	2	2,5	3	3,5	4
<i>Sodyum metoksit miktarı</i>	2,5	3	3,5	4	4,5

Nötr pamuk yağı, çizelge 3.1. de verilen parametrelere göre ; süre, sıcaklık ve sodyum metoksit miktarını (katalizör) değiştirilerek bir dizi deney geri soğutucu, magnetik karıştırıcı, balık, erlen mayer, ayırma hunisi ve spor kullanılarak tasarlanan sistemde yapılmıştır.



Şekil 3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonunun Gerçekleştiği Sistem ve Faz ayrımları

Reaksiyon başlatılmadan önce alkol ve katalizör kapalı bir kaptı (500 ml erlen mayer veya balon jodede) çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda 30°C'de

ısıtılarak karıştırılır. Daha sonra nötr pamuk yağı deney hangi sıcaklıkta yapılacaksa (50, 55, 60, 65, 70) ısı probu ile kontrollü sistemde ısıtılır. İstenilen oranda katalizör ile hazırlanan sodyum metoksit ortama eklenerek reaksiyon başlatılır. Deney kapalı ve geri soğutucu altında yapılır. Süre deney çizelgede verilen verilere göre belirlenir (2 saat, 2,5 saat, 3 saat, 3,5 saat ve 4 saat).

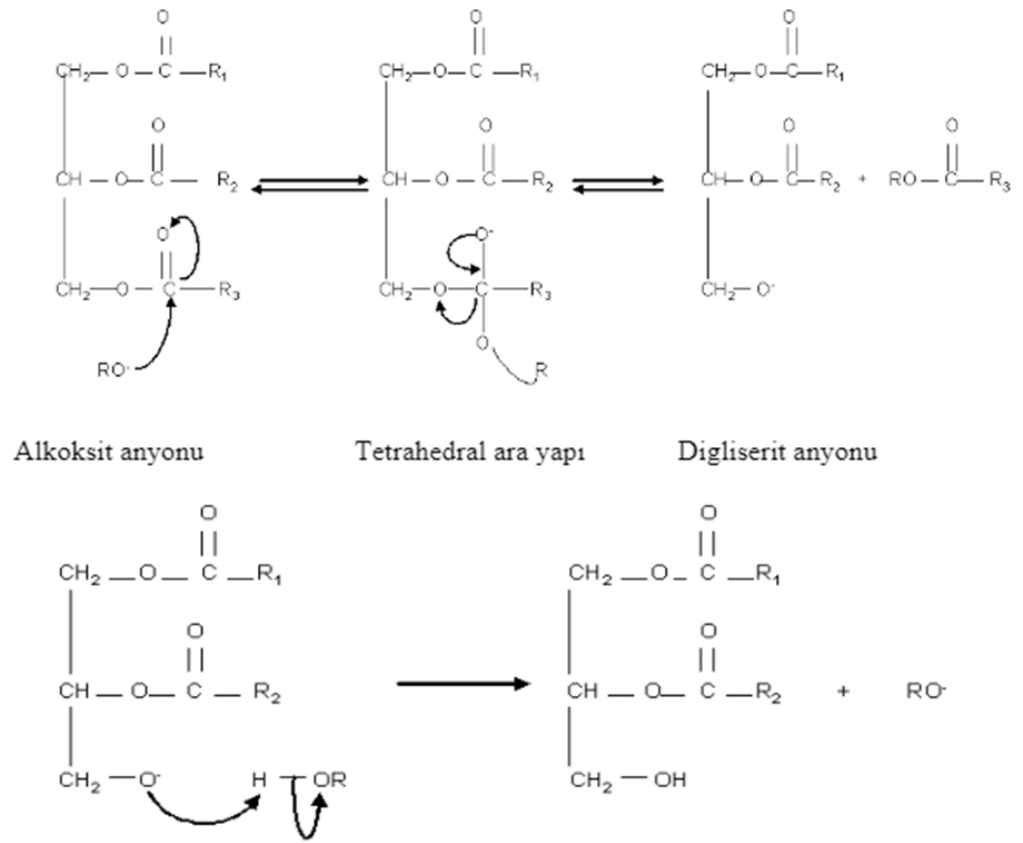
Deneye başlamadan önce dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Bunlar; kullanılacak pamuk yağının analizleri, deneye başlamadan önce yapılmalıdır ve uygun olup olmadığı kontrol edilmelidir. Analiz yapılan pamuk yağı sonuçları uygun olması halinde reaksiyon başlatılabilir. Değerlerin uygunsuzluğu durumunda istenilen verim elde edilemez veya reaksiyon gerçekleşmez.

Pamuk yağı nem değeri %0,05 in altında olmalıdır. Rutubet muhtevası, reaksiyon sırasında yağın sabunlaşmasına neden olur ve transesterifikasyon işlemi gerçekleşemez.

Pamuk yağı FFA değeri yüksek ise, reaksiyon için gerekli olan katalizör serbest yağ asitleriyle reaksiyona girecek ve transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda istenilen verim elde edilemeyecektir.

Pamuk yağı deneye başlamadan önce muhakkak yapısında bulunan vakslar giderilmek üzere vintelize edilmelidir. Vakslar esterleşme reaksiyonu bittikten bir süre sonra bulanıklaşma ve dipte bulutsu bir görünüm ortaya çıkmasına neden olur. Bu durum ile kış aylarında / soğuk havalarda daha çok karşılaşılır.

Alkole trigliseritlerin sodyum hidroksit katalizörü ile transesterifikasyon mekanizması şekilde verilmiştir;



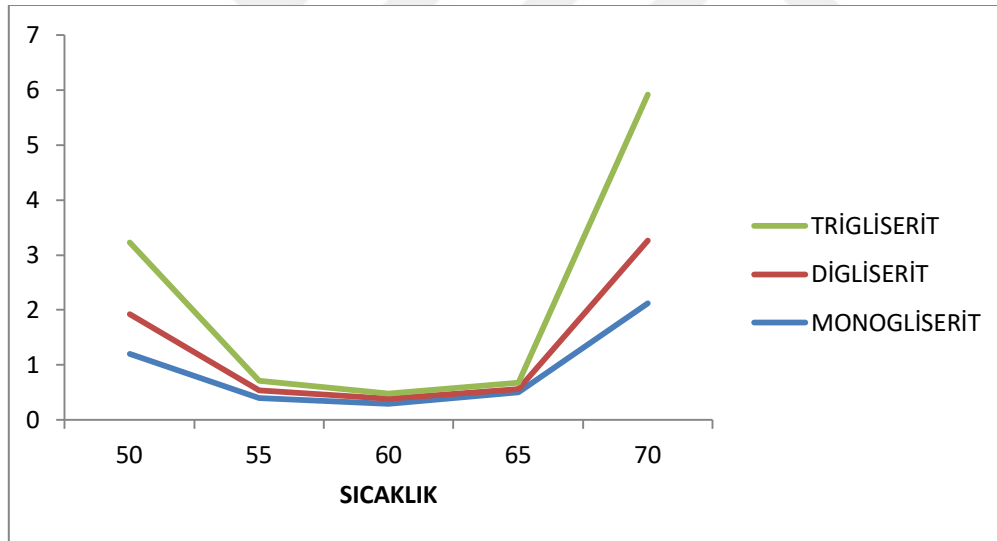
Şekil 3.2. Alkole trigliseritlerin sodyum hidroksit katalizörü ile transesterifikasyon mekanizması

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans tezi çalışması temel bulguları aşağıda özetlenmiştir. Bu çalışmada sıcaklık, süre ve katalizör değişkenlerine göre optimum değerler saptanmıştır. Sırasıyla 50°C, 55°C, 60°C, 65°C ve 70°C sıcaklıklarında 2 s, 2,5 s, 3 s, 3,5 s ve 4 s sürelerinde ayrıca sodyum hidroksit miktarları 2,5g, 3g, 3,5g, 4 g, ve 4,5g olarak verilen katalizörlerince deneyler çalışılmıştır.

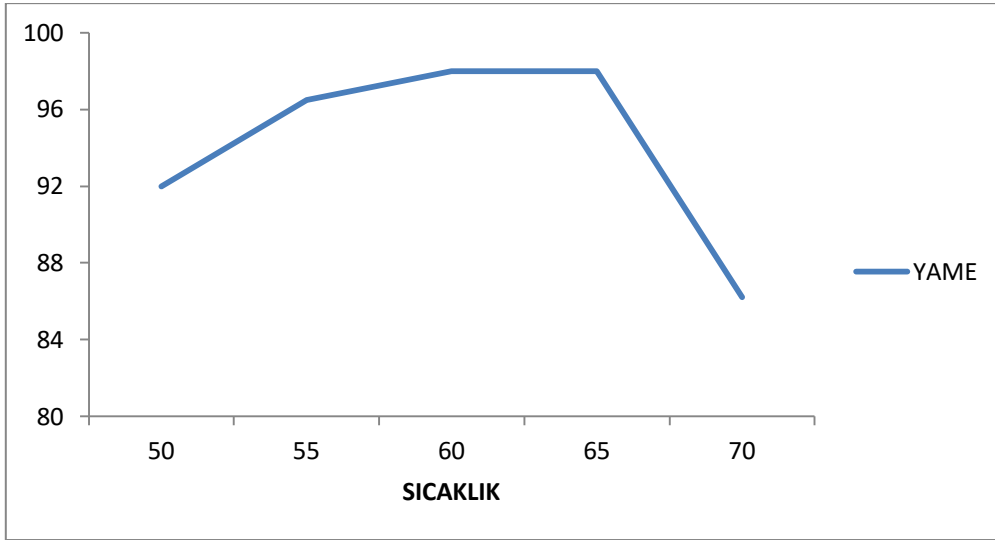
4.1. Sıcaklığa Bağlı Dönüşüm

Optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak (katalizör 3,5g ve zaman 3 saat olarak alınır) sırasıyla 50°C, 55°C, 60°C, 65°C ve 70°C sıcaklıklarında denemeler yapılmıştır. Yapılan bu denemeler sonucunda sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 4.1. sıcaklığa bağlı dönüşüm grafiğinde verilmiştir.



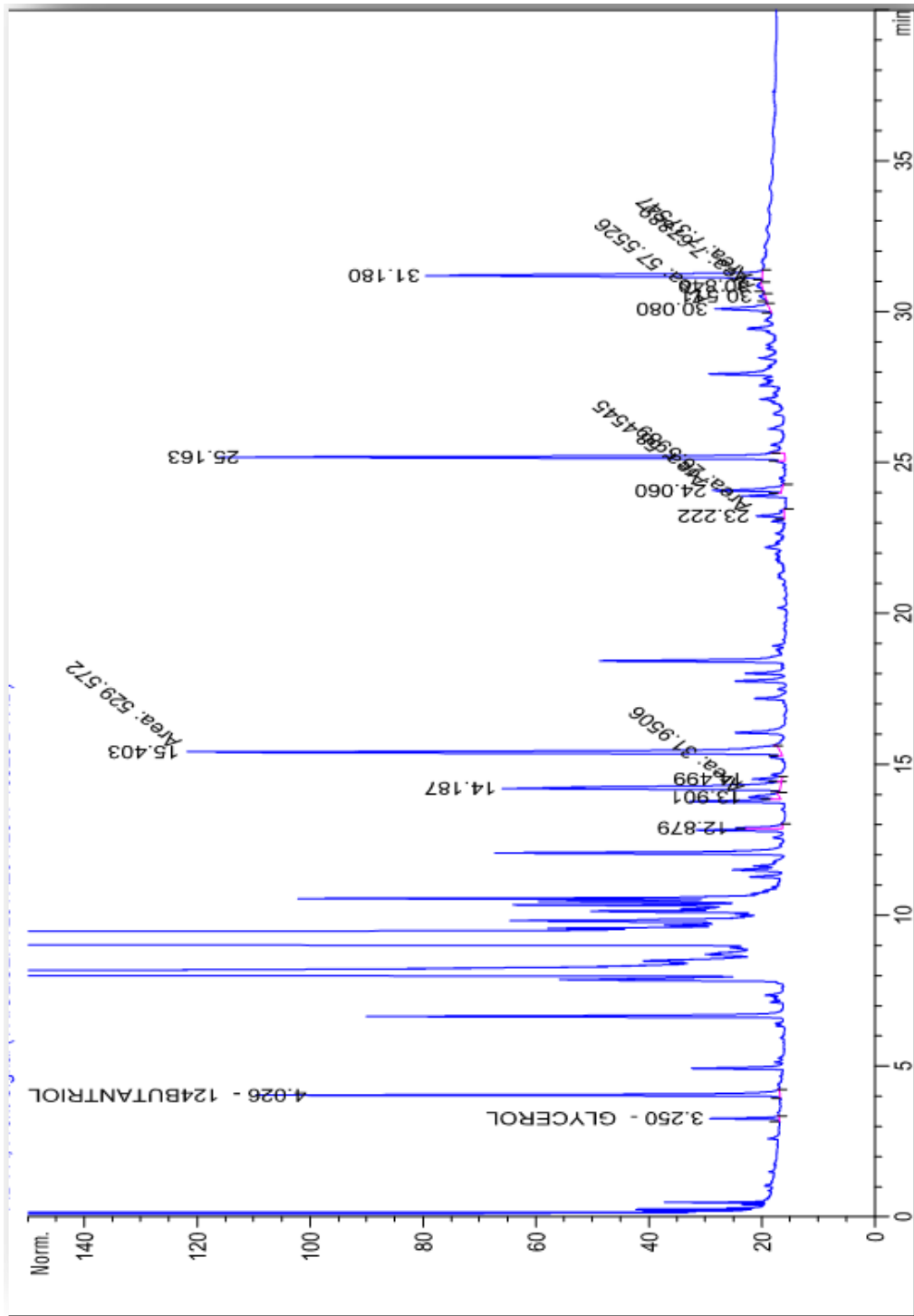
Şekil 4.1. Sıcaklığa Bağlı Mono, Di ve Trigliseritlerin Ester Dönüşümü

Şekil 4.1'de gösterilen grafik incelendiğinde sıcaklık arttıkça mono, di ve trigliserit miktarının düştüğü, 60-65°C'den sonra yükselmeye başladığı görülmektedir. Mono, di ve trigliserit miktarı düştükçe metil ester yüzdesi artar, istenilen min ester verim yüzdesi %96,5 dur. Bu veri göz önünde bulundurularak şekil 4.2 de verilen grafikteki eğri yorumlandığında max verim 60-65°C' de elde edildiği görülmüştür.



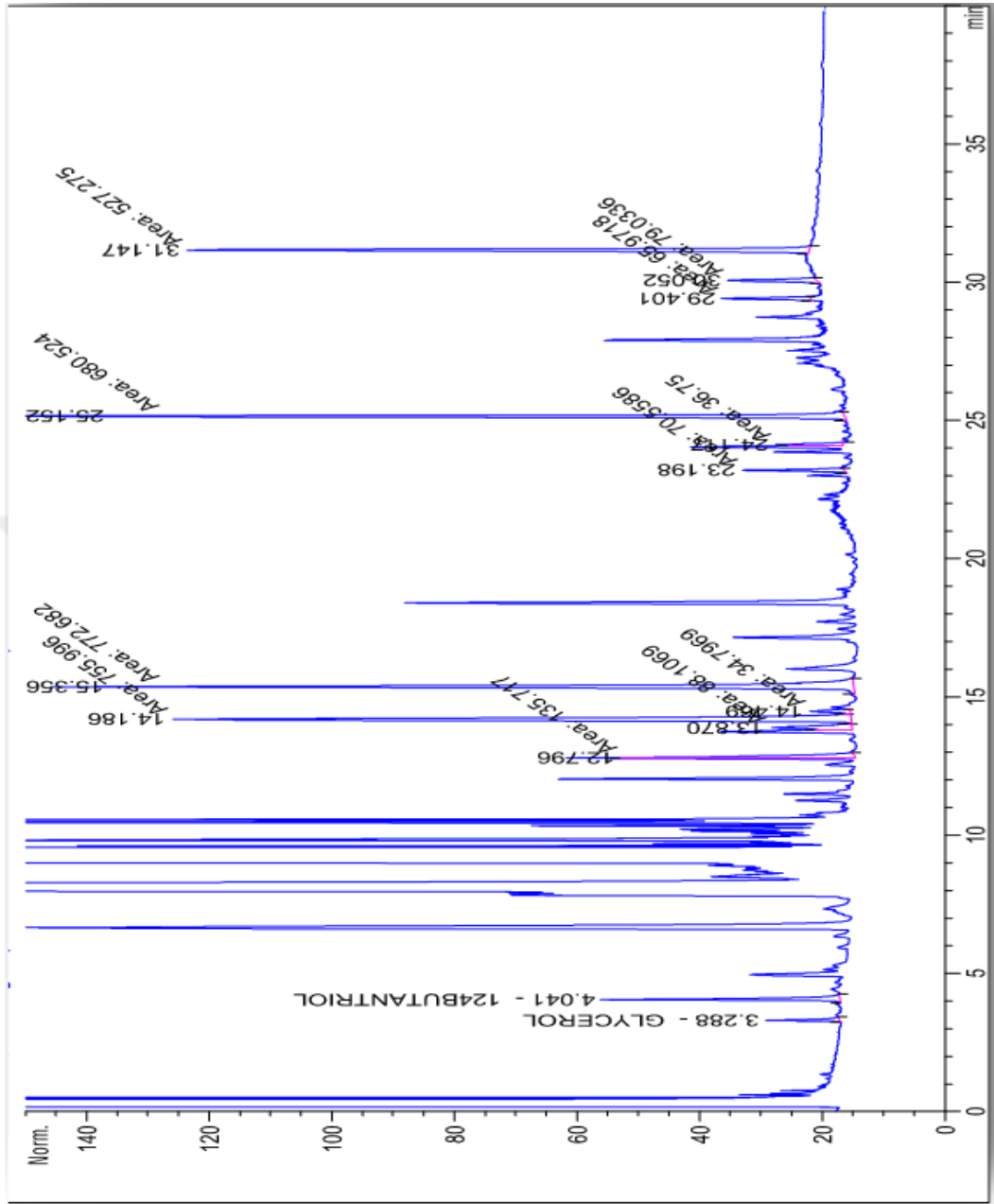
Şekil 4.2. Sıcaklığa Bağlı Yağ Asit Metil Ester Dönüşümü

Şekil 4.2 de verilen grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça mono, di ve trigliseritlerin değeri düşmekte ve buna bağlı olarak iç ester değişiminin arttığı görülmektedir. 50°C de iç ester değişimi istenilen verimde elde edilemezken, 55°C den sonra 55-65°C de arasında en ideal değer elde edildiği görülmektedir (bu sıcaklıklarda katalizör miktarı 3,5 g, süre 3 s olarak baz alınmıştır). Bu verilere göre sıcaklık için optimum değer 55-65°C olduğu saptanmıştır.



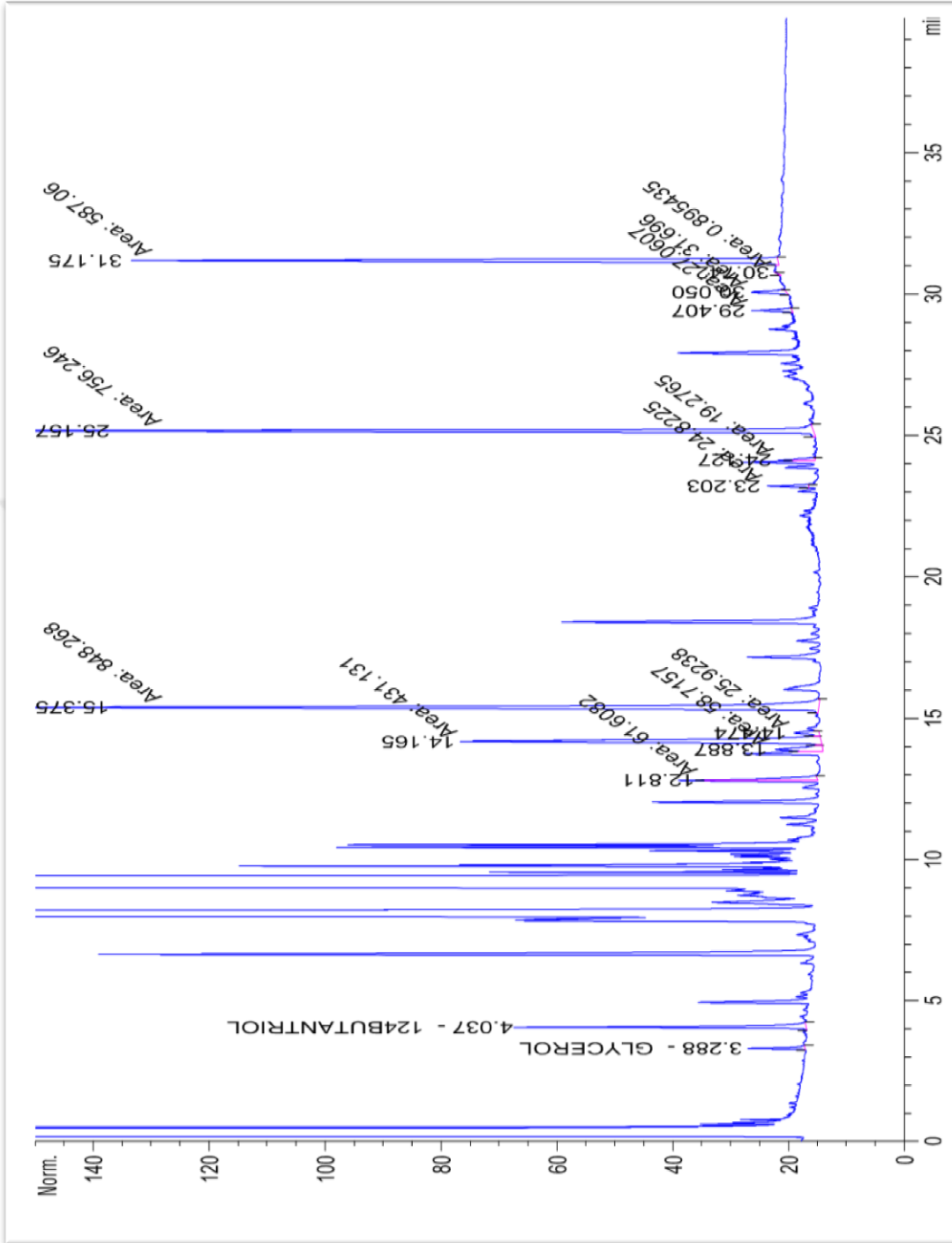
Şekil 4.3. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.3.de 13-16. dk çıkan pikler monogliseriti ifade etmektedir. 23-25 dakikaları arasında alınan pikler digliserit, 31. dakikadan sonraki pikler ise trigliseriti gösterir. 15.403, 25.163 ve 31.180 dakikalarında çıkan pikler sırasıyla mono, di, ve trigliserite ait olan standart maddelerin pikleridir.



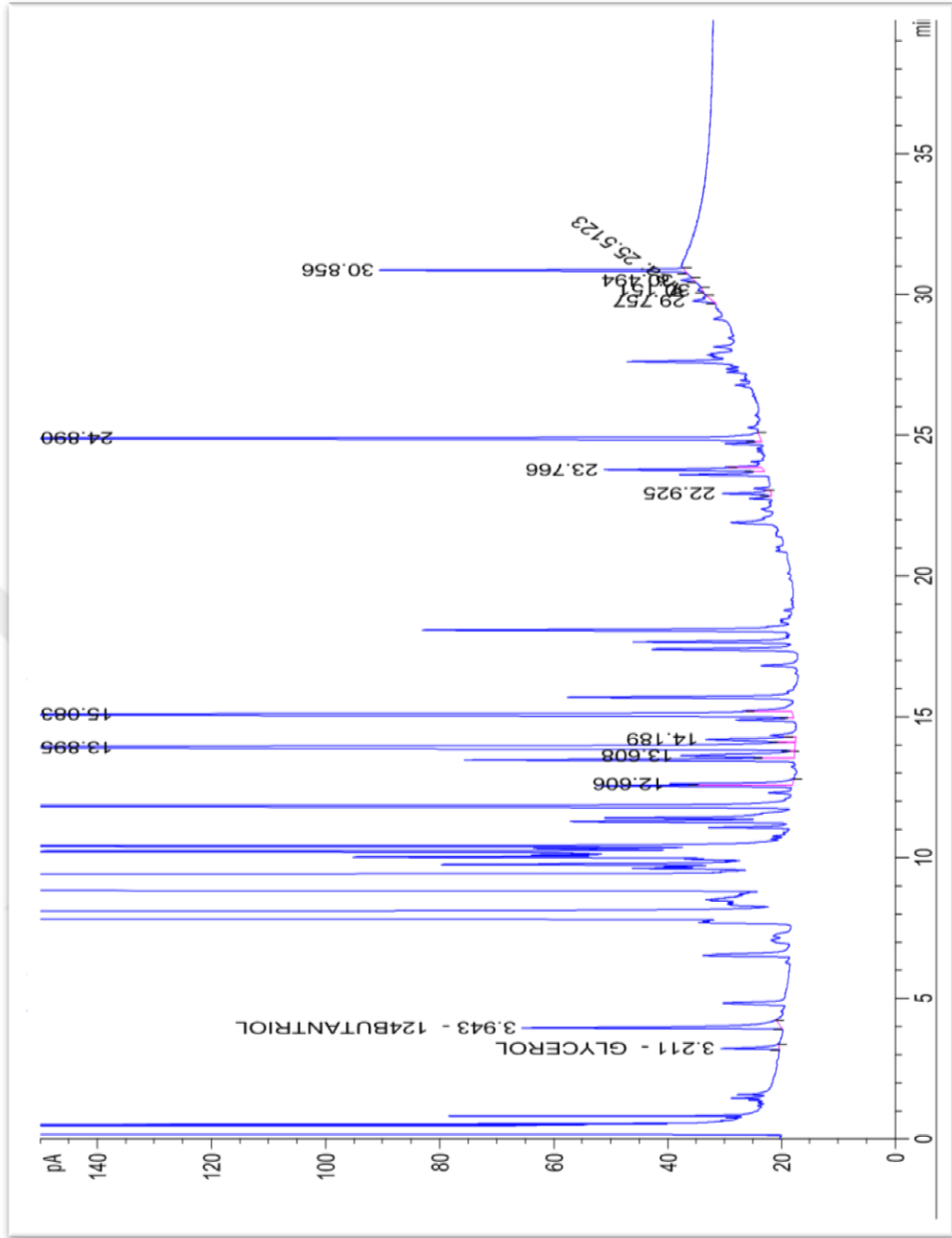
Şekil 4.4. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 2 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.4. incelendiğinde, çıkan piklerin büyüklüğü reaksiyon şartlarının uygun olmadığını göstermiştir. Mono, di ve trigliserit in standart madde piklerinin dışındaki piklerin küçük çıkması beklenir. Fakat burada beklenen karşılanamadı ve reaksiyon şartlarının uygun olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.6. 60°C de 4,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.6. incelendiğinde standart maddeler dışındaki pik alanlarının küçülmüş olduğunu görmekteyiz. Buna göre reaksiyonun gerçekleşmesi için şartların uygun olduğu söylenebilir.

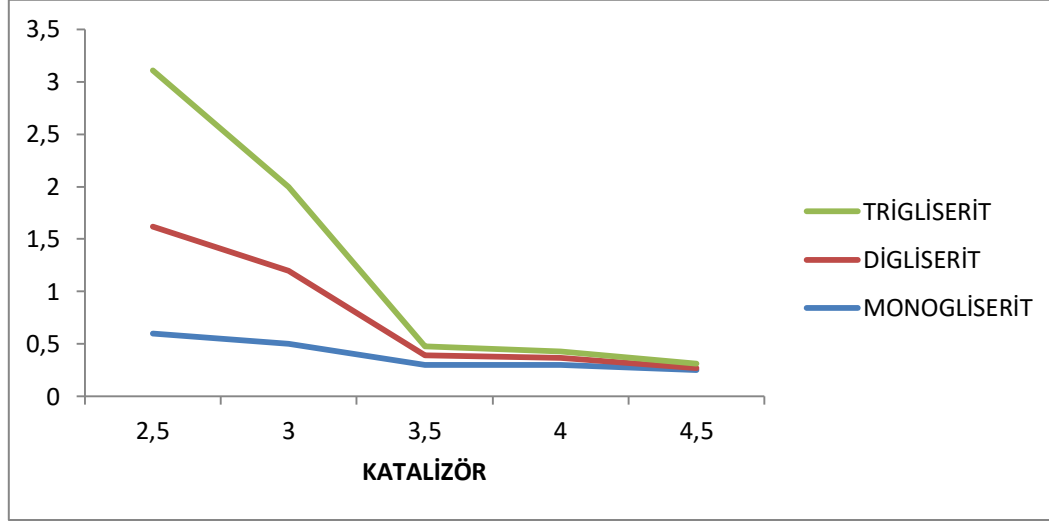


Şekil 4.7. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 4 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 3.7 incelendiğinde reaksiyonun gerçekleştiği ve istenilen verimin elde edildiği görülmektedir.

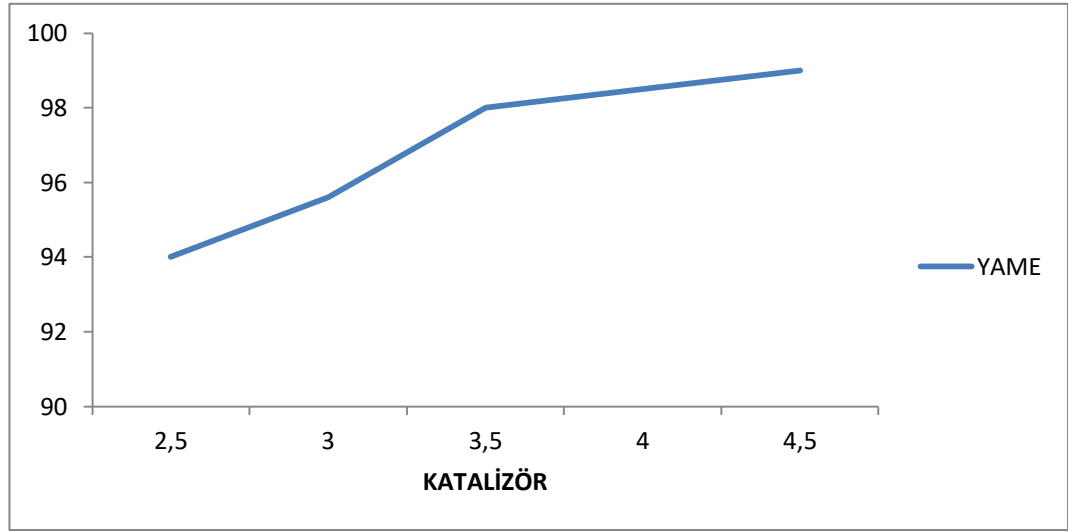
4.2. Katalizör Miktarına Bağlı Değişim

Optimum katalizör miktarını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak (sıcaklık 60°C, zaman 3 saat) sırasıyla 2,5g, 3g, 3,5 g, 4g,ve 4,5g oranında katalizör ile tepkimeye girmesi sağlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda optimum değer şekil 4.8. Katalizör Miktarına Bağlı Dönüşüm grafiğinde gösterilmiştir.



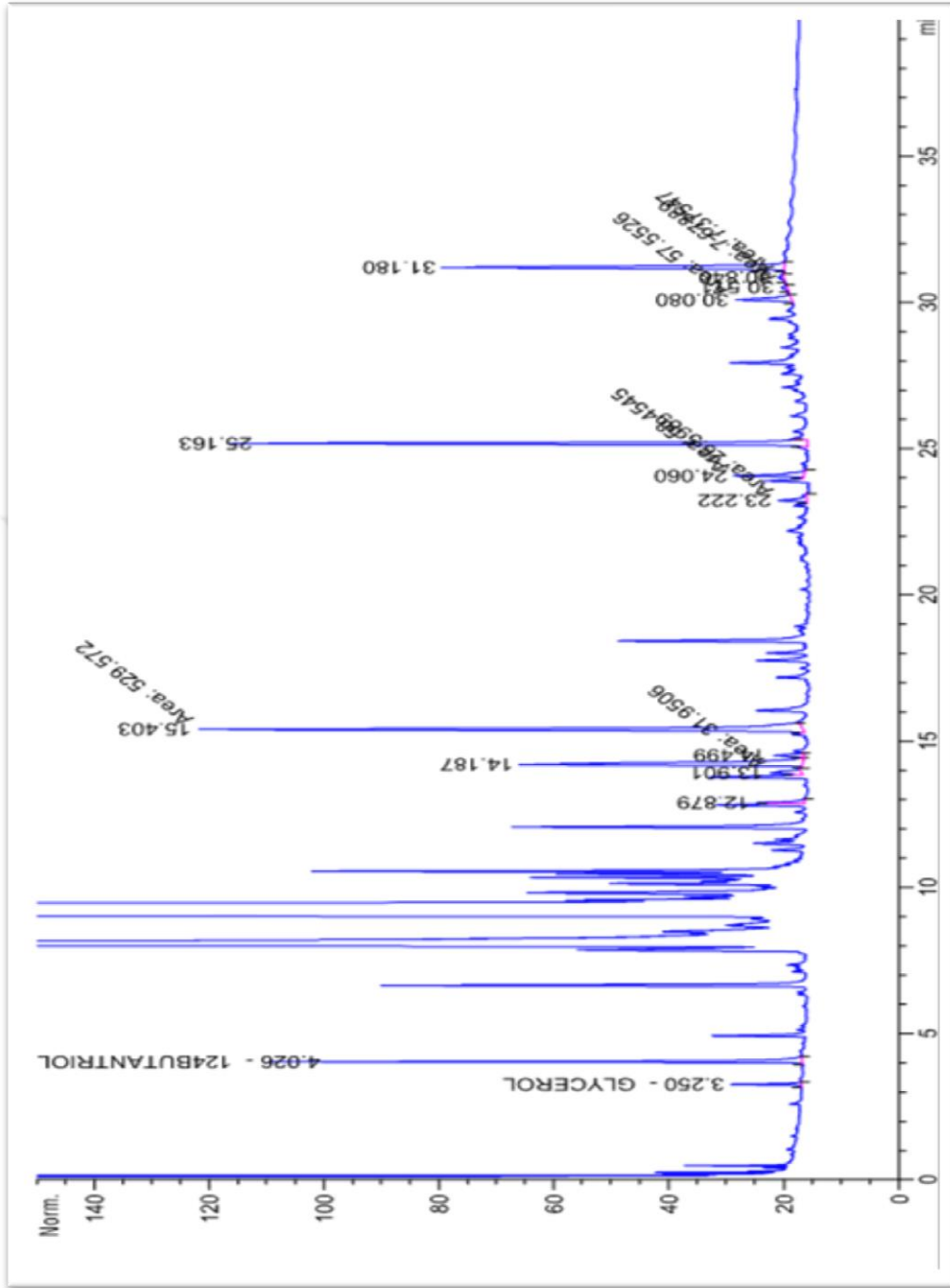
Şekil 4.8. Katalizör Miktarına Bağlı Dönüşüm

Şekil 4.8' de verilen grafik incelendiğinde katalizör miktarına bağlı olarak mono, di, trigliserit değişimi görülmektedir. Katalizör miktarı arttıkça mono, di ve trigliserit değerleri düşmektedir. Katalizör miktarı 3,5g olan çalışmada mono, di ve trigliserit değerleri TS EN 14214 standartında verilmiş olan max limit değerlerine uygun olduğu görülmüştür. Katalizör miktarı arttıkça mono, di ve trigliserit değerleri bir miktar daha düşmüştür fakat, 3,5g katalizör oranı istenilen değerlerin elde edilmesinde yeterli olduğu için 3.5g üstü katalizör miktarı sarfiyat fazlası olmaktadır.



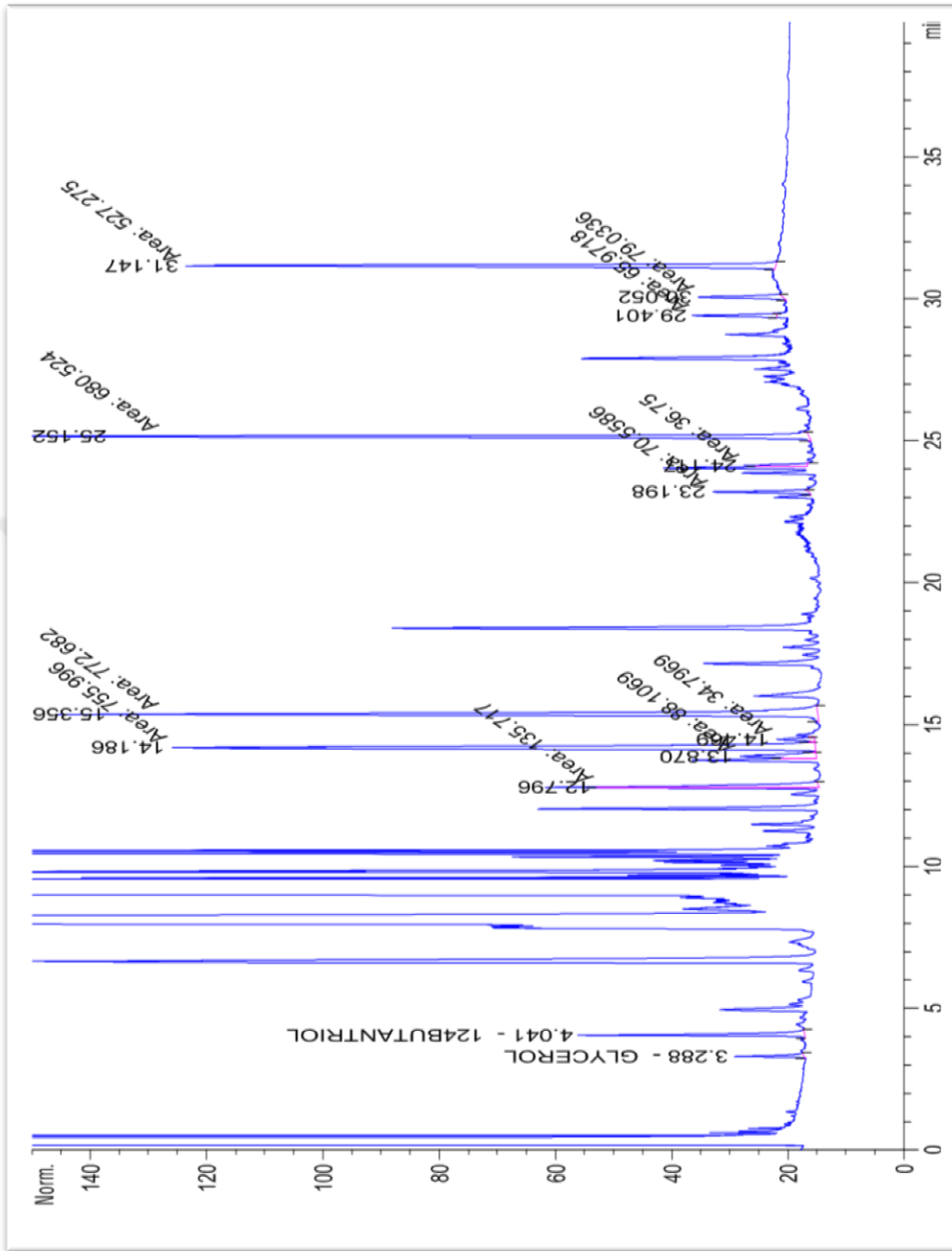
Şekil 4.9. Yağ Asit Metil Esterinin Katalizör Miktarına Göre Değişimi

Yapılan denemeler sonucunda katalizör miktarı arttıkça iç ester değişiminin arttığı görülmüştür. Ester dönüşümü arttıkça monogliserit değerinin düştüğü yani; yağın metil ester formuna dönüştüğü saptanmıştır. Sırasıyla 2,5g, 3g, 3,5g, 4g ve 4,5g katalizör ile yapılan çalışmalarda en uygun değer 3,5g ile 4g katalizör oranı ile en uygun verimde metil ester (biyodizel) elde edildiği saptanmıştır. En düşük maliyetle en yüksek verim için optimum katalizör miktarı 3,5 g dır (bu denemelerde sıcaklık 60°C, süre 3 s sabit olarak baz alınmıştır).



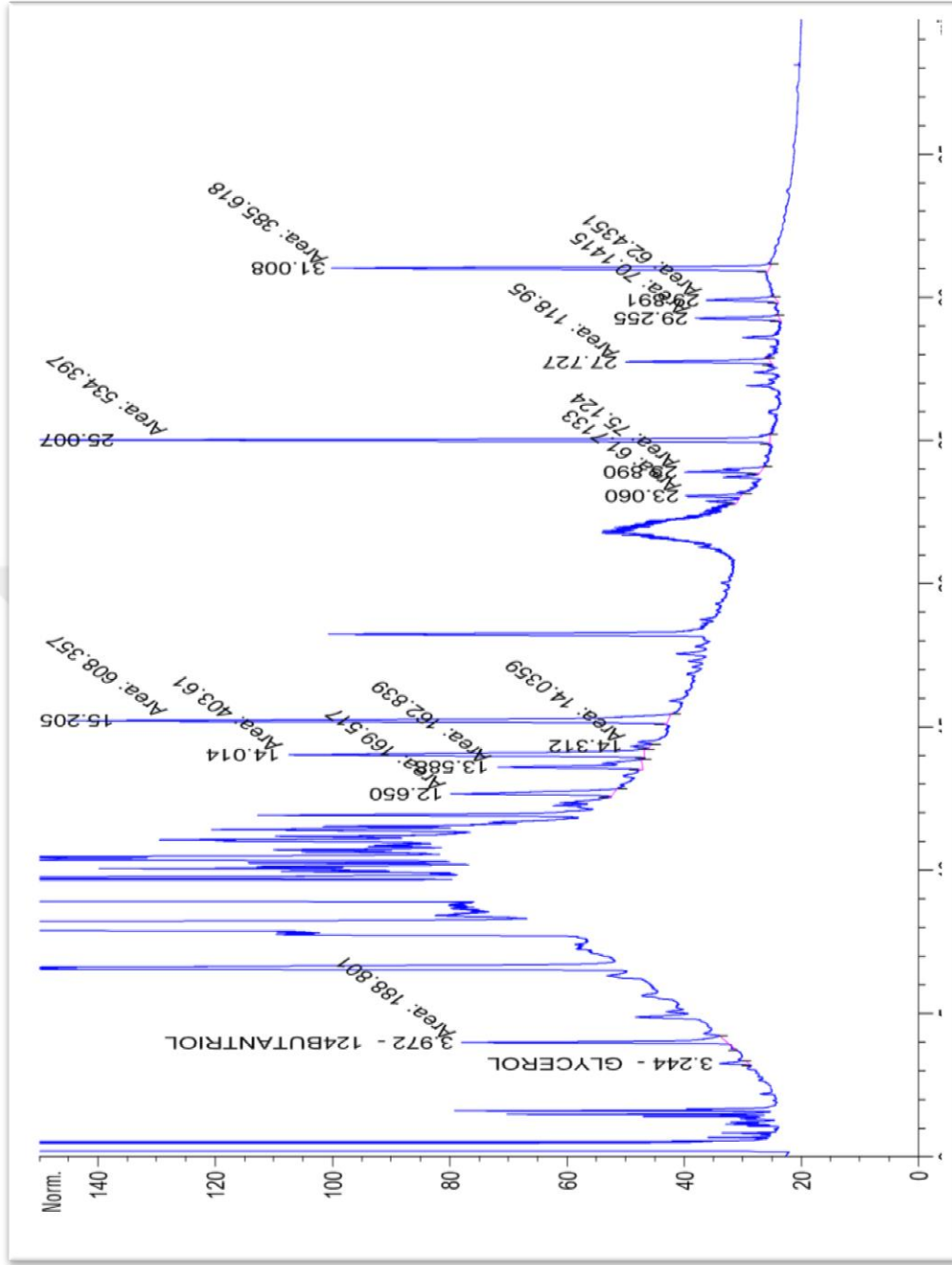
Şekil 4.11. 60°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.11. incelendiğinde mono, di ve trigliserit piklerinin alanları incelenmiştir ve yeterli derecede ester dönüşümü olduğu görülmüştür. Dolayısıyla reaksiyon şartlarının uygun olduğu söylenebilir.



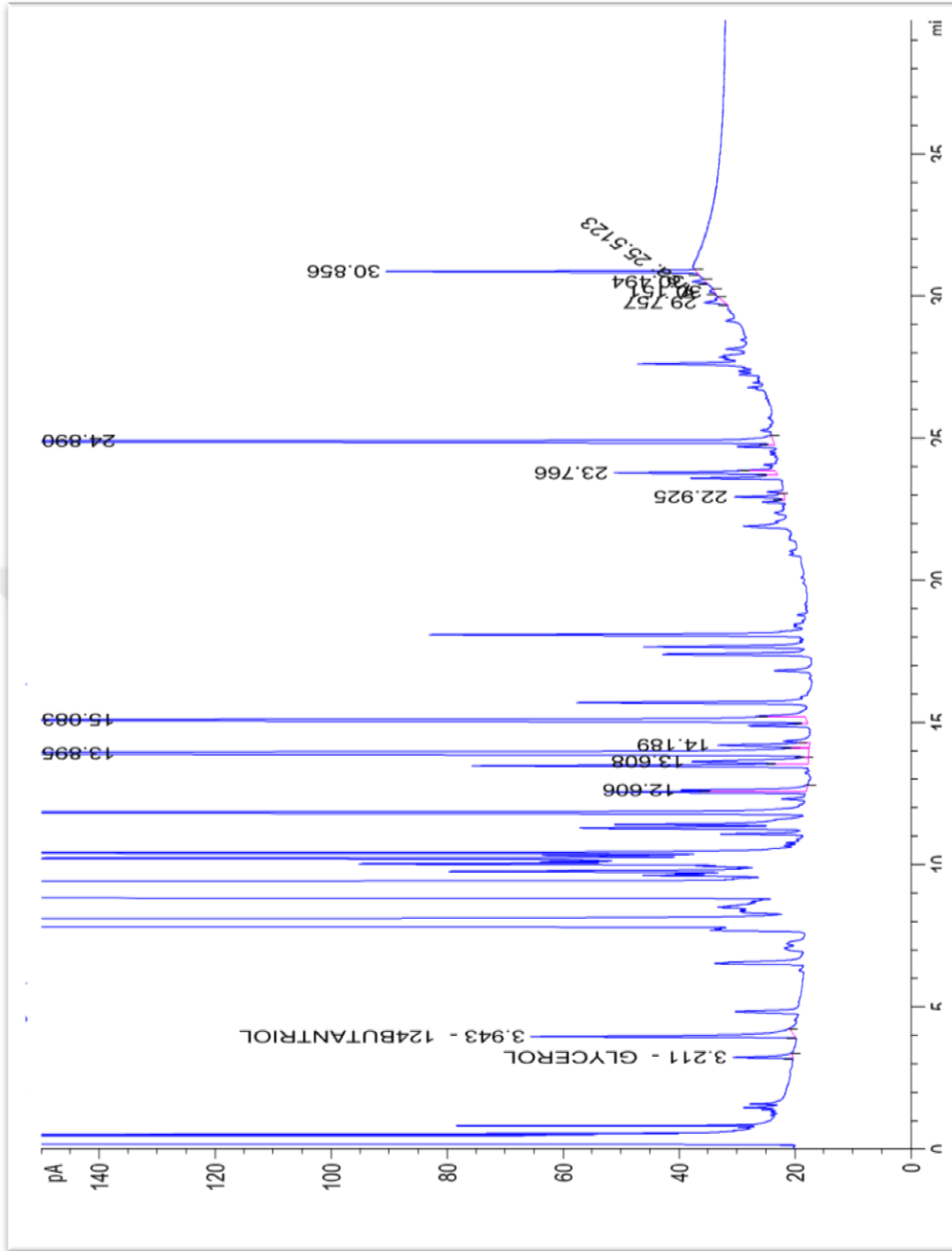
Şekil 4.12. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 2 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.12 incelendiğinde reaksiyonun mono, di ve trigliserit standartlarına ait olan piklerin dışında diğer piklerin de alanları büyük olduğu görülmektedir, yeterli metil ester oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.13. 70 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.13 incelendiğinde reaksiyonun mono, di ve trigliserit standartlarına ait olan piklerin dışında diğer piklerin de alanları büyük olduğu görülmektedir, yeterli metil ester oluşumu gerçekleşmemiştir.

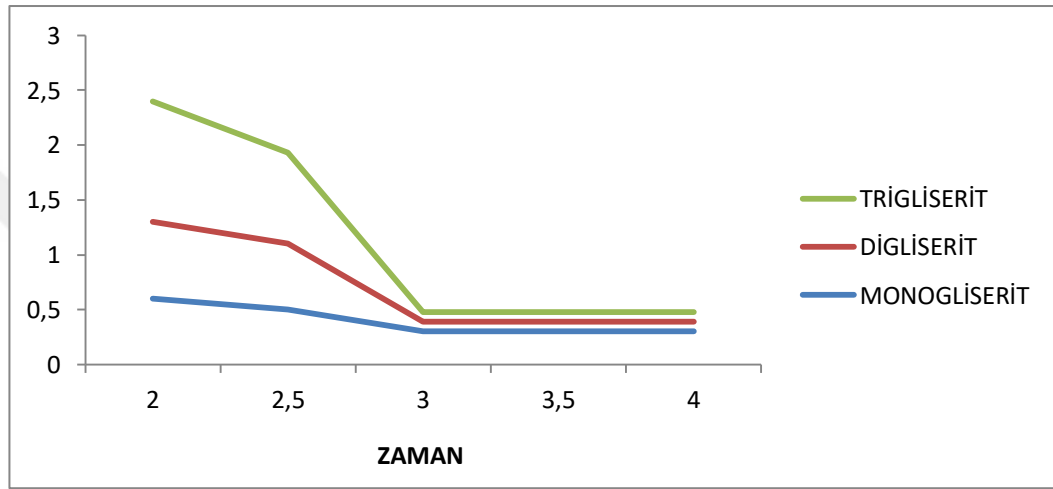


Şekil 4.14. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 4 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.14. incelendiğinde reaksiyonun gerçekleştiği, uygulanan ve reaksiyon şartlarının yeterli olduğu görülmüştür.

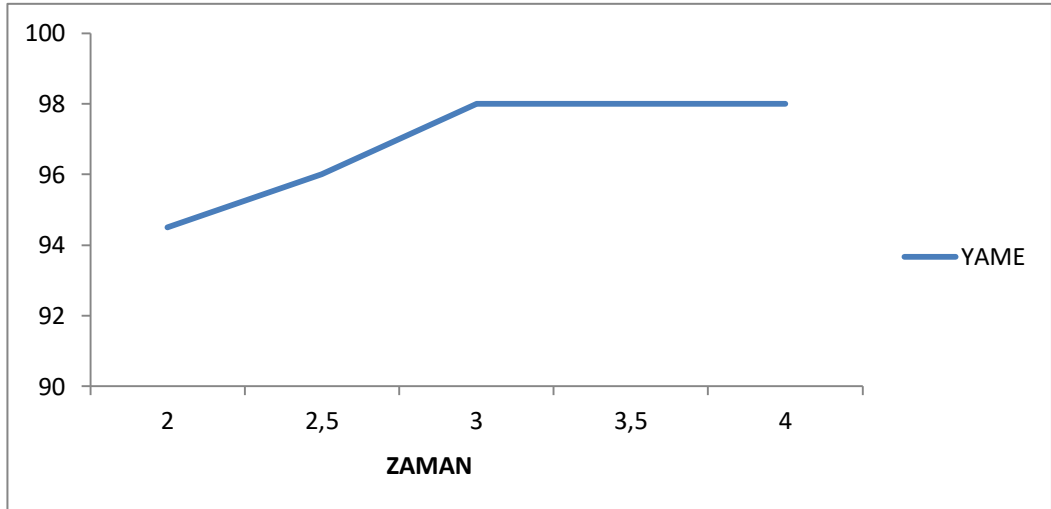
4.3. Reaksiyon Süresine Bağlı Dönüşüm

Optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla yağ/alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör türü ve miktarı sabit tutularak (katalizör 3,5g, sıcaklık 60°C) 5 adet deney yapılmıştır. Bu aşamada 2 s, 2,5 s, 3 s, 3,5 s ve 4 s süresince katalizör ortamında reaksiyona tabi tutulan pamuk yağı için optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir. Şekil 4.13. Zamana Bağlı Dönüşüm grafiğinde gösterilmiştir.



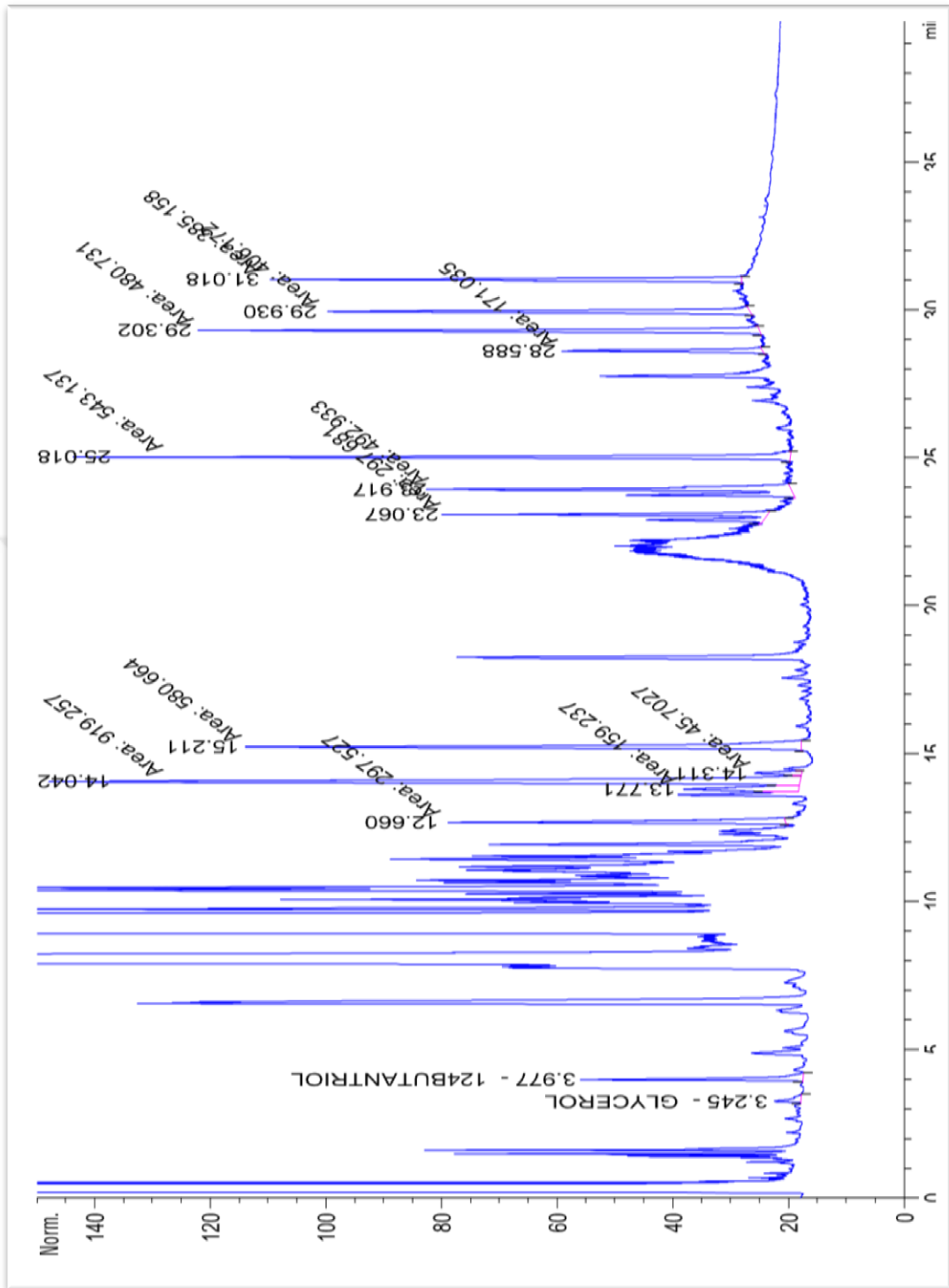
Şekil 4.15. Zamana Bağlı Mono, Di ve Triglicerit in Ester Dönüşümü

Şekil 4.15 de verilen grafik incelendiğinde zamana bağlı olarak mono, di, ve triglicerit miktarının düştüğü görülmüştür. 3 saate kadar miktarında azalma görülmüş, 3 saatten sonra herhangi bir değişim olmamış sabit kalmıştır. Bu verilere göre optimum reaksiyon süresi 3 saattir.



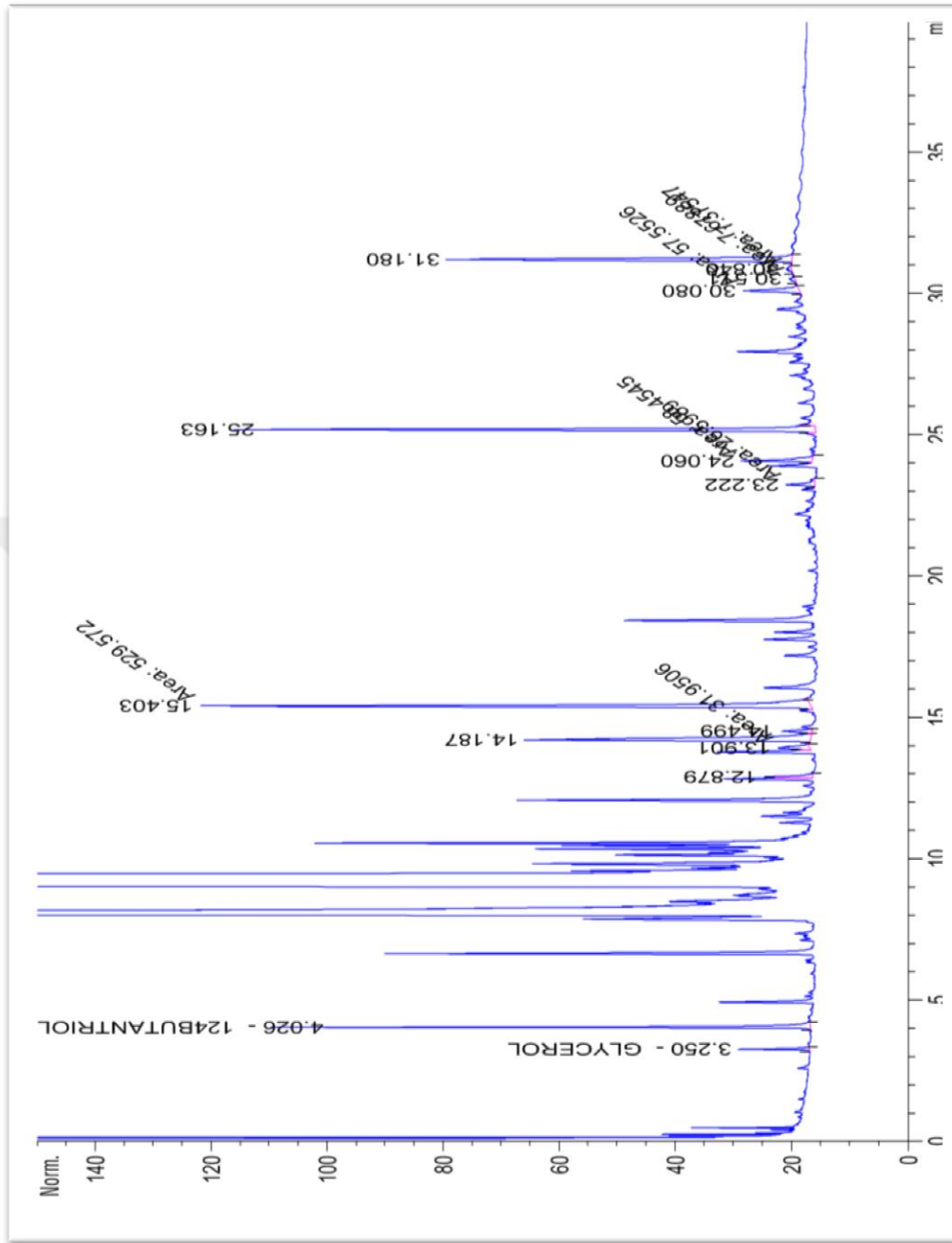
Şekil 4.16. Zamana Bağlı Yağ Asit Metil Ester Dönüşümü

Şekil 4.16 da verilen grafik incelendiğinde reaksiyon süresi boyunca hızlı bir şekilde metil ester dönüşümü görülmektedir. Bu reaksiyonun büyük kısmı 2 saat olduğunda tamamlanmıştır fakat istenilen verim elde edilmemiştir. Zaman arttıkça ester dönüşüm miktarı artmış ve 3 saat sonunda TS EN 14214 Yağ asidi metil ester standartında verilmiş olan min değere limitine ulaşmış olduğu görülmüştür. Burada yapılan çalışma sonucunda en uygun süre en az 3 s olacağı saptanmıştır.



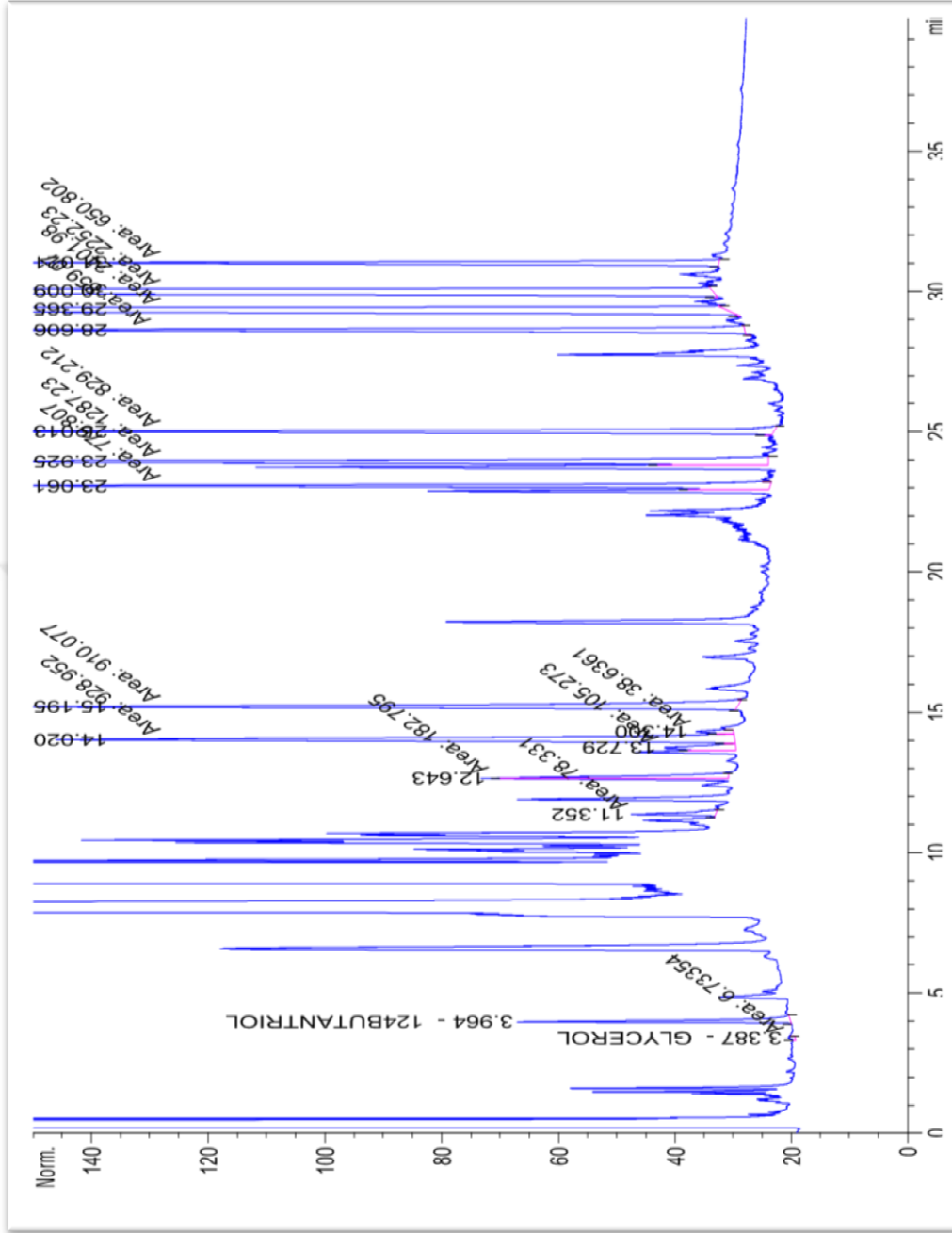
Şekil 4.17. 50°C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.17 incelendiğinde reaksiyonun mono, di ve trigliserit standartlarına ait olan piklerin dışında diğer piklerin de alanları büyük olduğu görülmektedir, yeterli metil ester oluşumu gerçekleşmemiştir.



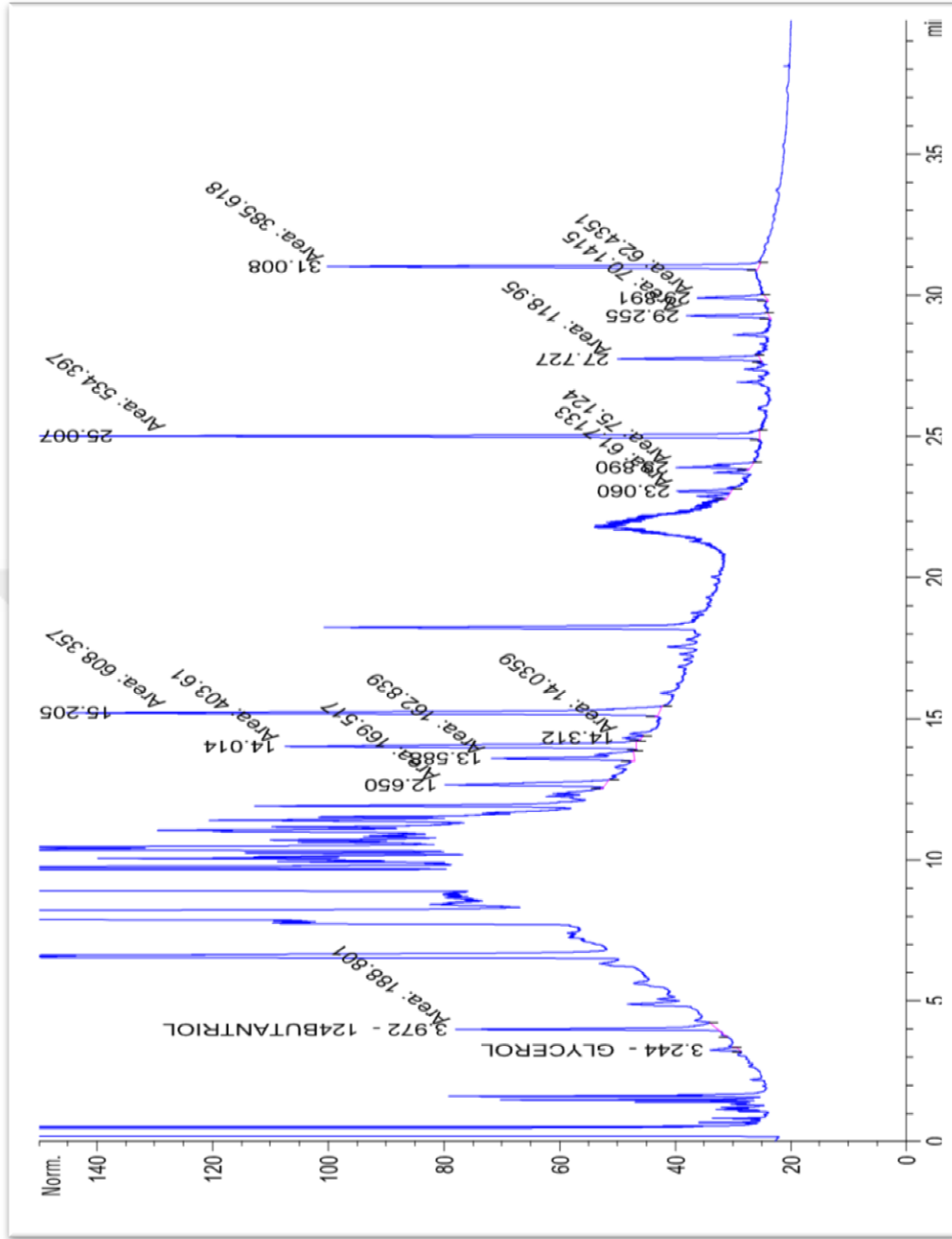
Şekil 4.18. 60 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.18 incelendiğinde reaksiyonun gerçekleştiği, istenilen verimde esterleşme olduğu görülmüştür. Elde edilen bu değerler sonucunda esterleşme reaksiyonu için 60 °C, 3,5 g katalizör miktarı ve 3 saat reaksiyon süresi optimum şartlar olarak kabul edilir.



Şekil 4.19. 60 °C de 2,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 4.19 incelendiğinde reaksiyonun mono, di ve trigliserit standartlarına ait olan piklerin dışında diğer piklerin de alanları büyük olduğu görülmektedir, yeterli metil ester oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.20 70 °C de 3,5 g Katalizör Ortamında 3 s Süresiyle Transesterifikasyondan Elde Edilen Biyodizel Kromatogramları

Şekil 3.17 incelendiğinde reaksiyonun mono, di ve trigliserit standartlarına ait olan piklerin dışında diğer piklerin de alanları büyük olduğu görülmektedir, yeterli metil ester oluşumu gerçekleşmemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıcaklık, zaman ve katalizöre bağlı metil ester oranı incelendiğinde;

Sıcaklık arttıkça metil ester oranının arttığı, belli bir noktaya geldiğinde reaksiyonun geri döndüğü yani metil ester oranının düştüğü görülmüştür. Metil alkolün kaynama noktası 64,6°C'dir. Reaksiyonun olabilmesi için geri soğutucu altında çalışılmalıdır. Sıcaklıkla 65°C üzerine çıktığında reaksiyon veriminin düştüğü (metil ester) görülmüştür, bu veriler göz önüne alındığında 55-65°C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen verimin en yüksek olduğu saptanmıştır. Optimum sıcaklık değeri 60 °C'dir.

Reaksiyon şartlarına, katalizör miktarı, alkol oranı ve ortam sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon süresi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyonun büyük bir kısmı 2 saatte tamamlanmış olduğu fakat, istenilen verimin elde edilmediği görülmüştür. Sıcaklık ve katalizör miktarı sabit tutularak farklı zamanlarda çalışmalar yapılmış ve esterleşme verimi incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan uygun şartlarda elde edilen metil ester dönüşümü 3 s sonrasında gerçekleşmiştir. Buna göre optimum değer 3 saattir.

Katalizör miktarının ester değişim reaksiyonuna etkisi incelendiğinde (sıcaklık ve zaman sabit tutularak) farklı oranlarda katalizör miktarları ile denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda katalizör miktarı arttıkça metil ester veriminin yükseldiği görülmüştür. Katalizör miktarı 3,5g ve üstünde TS EN 14214 Yağ asidi metil ester standartının vermiş olduğu minimum limit değerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu veriler sonucunda optimum katalizör miktarı, 1000 g yağ için 3,5g sodyum hidroksit olduğuna karar verilmiştir.

Ayrıca ortamdaki su sabunlaşmaya neden olacak ve metil ester dönüşümünü önleyecektir. Reaksiyonda kullanılacak metanolün ve yağın nem miktarı çok önemlidir(max.%0,05 olmalı) Ayrıca pamuk yağı serbest yağ asidi yüksek olması katalizörün etkisini düşürecek ve yine istenilen verim elde edilemeyecektir.

KAYNAKLAR

Arioğlu, H. Türkiye’de Yağlı Tohum ve Ham Yağ Üretimi, Sorunlar ve Çözüm Önerileri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25, n. Özel sayı-2, 357-368,

Arslan, F. N. Ülkemizde üretilen pamuk yağlarının rafinasyonunun iyileştirilmesiyle kullanım verimliliklerinin artırılması. 2009. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bailey, A., 1945, E. Industrial oil and fat products. *Interscience Publishers, Inc.*; New York

Bäumler, E. R.; Crapiste, G. H.; Carelli, A. A., 2007, Sunflower-oil wax reduction by seed solvent washing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(6), 603-608

Boskou, D. Olive oil quality. *Olive oil: Chemistry and technology*, p. 101-120, 1996.

Carelli, A. A. ve ark., 2002, Wax composition of sunflower seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(8), 763-768,

Cottonseed And It’s Products, 10th Edition, National Cottonseed Products Association, <http://www.cottonseed.com/publications/cottonseedanditsproducts.asp>.

De Moraes Coutinho, C. ve ark., 2009, State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Research International*, 42(5-6), 536-550,

Emanuel, N.M., Lyaskovskaya, Yu.N.,1967, The İnhibition of Fat Oksidation Process, *Pergamon Press*.

Giacomelli, L. M.; Mattea, M.; Ceballos, C. D., 2006, Analysis And Characterization Of Edible Oils By Chemometric Methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(4), 303-308

Georingc. E., Schwab, A.W. Daugherty, M. J., E.H.Pryde, A.J.Hekın, 1982. Fiel Properties of Eleven Vegetable Oils, *Transaction of the ASAE*, 1472-1477.USA.

Gürtuna. I A.,F.Karaosmanoğlu, H.A.Aksoy, 1989. Bitkisel Yağların Diesel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı. Isı Bilimi ve Tekniği 7.Ulusal Kongresi, Ege Üniv. İzmir.

Hamm, W.; Hamilton, R. J.; Callhauw, G., 2013, Edible oil processing. *John Wiley & Sons*

Hillion, G.; Delfort B.; Pennec, D.; Bournay, L.; Choderge J., 2003, Biodiesel Production By A Continuous Process Using A Heterogeneous Catalyst, *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Preprint Paper Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 48(2),636

International Cotton Advisory Committee İstatistikleri, 2019, <https://www.icac.org> Ziyaret Tarihi: Mart 2019.

Kılınçlı, Ö., 2011, Biodiesel Production. Ege University Graduate School Of Natural And Applied Sciences, 45

Knothe, G., 2001, Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *Transactions of the Asae*, 44(2), 193

Krawczyk, T.,1996 Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *inform*, 7, 801-815

Lebovitz, Z.; Ruckenstein, C.,1984, Winterization of Sunflower Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(5), 870-872,

MartınI, S.; AN, M., 2000, Determination Of Wax Concentration İn Sunflower Seed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(10), 1087-1093

Martını, S.; Anon, M., 2003, Crystallization Of Sunflower Oil Waxes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(6), 525-532

Moulton, K., 1988, Turbidimetric Measurement Of Wax İn Sunflower Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(3), 367-368

Nas, S., Gökalp, H., Y., Ünsal, M., 2001, Bitkisel Yağ Teknolojisi, *Mühendislik Fakültesi Matbaası*, Denizli

O'brien, R. D., 2002, Cotton seed oil. In: (Ed.). *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses: Blackwell Publishing Ltd.*, 203-230.

Raß, M.; Schem, C.; Matthäus, B., 2008, Virgin sunflower oil, *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 110(7), 618-624

Reiter, B.; Lorbeer, E., 2001, Analysis Of The Wax Ester Fraction Of Olive Oil And Sunflower Oil By Gas Chromatography And Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(9), 881-888

Ustaoglu, A., 2007, Hatay ilinde üretimi yapılan pamuk tohumu küspelerinin besin madde içerikleri ve gossypol düzeylerinin belirlenmesi. *MKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi*

Valk; Hornstra, G., 2000, Relationship between vitamin E Requirement And Polyunsaturated Fatty Acid Intake In Man: A Review. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 70(2), 31-42

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Merve KAPLAN
Uyruğu : Türk
Doğum Yeri ve Tarihi : Bozova, 1989
Telefon : 05436478261
Faks :
e-mail : Merveercan.89@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: 700.yıl lisesi	2006
Üniversite	: Selçuk üniversitesi	2012
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi	2019
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2013	Acıöz Atık Yağ Geri Dönüşüm	Analist
2013-2018	Aves Yağ, Gıda ve Enerji	Kalite Kontrol Uzm
2018-2018	Aves Yağ, Gıda ve Enerji	Ar-Ge Uzm
2018-2019	Cotecna Testing, Inspection and Certification	Analist

UZMANLIK ALANI

Gıda analizleri,

Yakıt analizleri,

Kromatografik (HPLC, GC) ayırma, tayin teknikleri ve uygulamaları,

NMR kullanımı ve kalibrasyon

Spektrofotometre kullanımı ve kalibrasyon

Atomik adsorpsiyon cihazı kullanımı ve kalibrasyon

Spektrocolorimetre kullanımı ve bakımı

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Raporlama,
Kalite kontrol,
Kalite Kontrol sistemleri.

YAYINLAR

Development of Biodisel Production Methods from Cotton Oil, 7.th International Molecular Biology and Biotechnology Congress. 25-27 April 2018 Konya, TURKEY

