



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FINDIK KABUĞUNDAN DOĞAL TOZ BOYAR MADDE ELDE EDİLMESİ

ESRA KÜTÜK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HALİL İBRAHİM UĞRAŞ**

DÜZCE, 2019

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK KABUĞUNDAN DOĞAL TOZ BOYAR MADDE ELDE EDİLMESİ

Esra Kütük tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Düzce Üniversitesi

Doç.Dr.Ersin ORHAN

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

Balıkesir Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 01/02/2019

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

1 Şubat 2019

(İmza)

Esra Kütük

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı danışman hocam Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında yardımlarını ve desteklerini üzerimden eksik etmeyen sevgili aileme sonsuz minnetimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi 2018.05.03.784 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir

1 Şubat 2019

ESRA KÜTÜK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. BİTKİSEL BOYALARIN TARİHÇESİ.....	3
1.2. BOYAR MADDELER.....	5
1.3. BOYAR MADDELERİN KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI.....	6
1.3.1. Azo Boyar maddeler.....	6
1.3.2. Kinon Boyar maddeler.....	6
1.3.3. İndigo Boyar maddeler	7
1.3.4. Nitro Boyar maddeler	7
1.3.5. Poliolefin boyar maddeler.....	8
1.3.6. Mordan Boyar maddeler.....	8
1.4. DOĞAL BOYAR MADDELERİN ÖNEMİ	9
1.5. FINDIK KABUĞUNUN BOYAR MADDE OLARAK KULLANILMASI ...	14
1.6. DOĞAL BOYAR MADDELERİN ELDE EDİLMESİ	15
1.6.1. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE).....	16
1.6.2. Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu (MAE)	18
1.6.3. Ultrason Destekli Ekstraksiyon	20
1.7. LİTERATÜR.....	22
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
2.1. FINDIK KABUĞU TEMİNİ.....	26
2.2. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI İÇİN NUMUNE HAZIRLAMA.....	26

2.3. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI İÇİN FINDIK ÇOTANAĞI NUMUNE HAZIRLAMA	27
2.4. KULLANILAN CİHAZLAR	27
2.4.1. Solvent evaporasyonu.....	27
2.4.2. HPLC analizi	28
2.4.3. Kurutma Fırını	28
3. BULGULAR	30
3.1. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI SONUÇLARI	37
3.2. BOYAR MADDE ELDESİ İÇİN UYGULANAN METODLAR	30
3.2.1. Metod 1	30
3.2.2. Metod 2	31
3.2.3. Metod 3	32
3.2.4. Metod 4	32
3.2.5. Metod 5	33
3.2.6. Metod – Fındık Çotanağı (1).....	34
3.2.7. Metod – Fındık Çotanağı (2).....	35
3.2.8. Metod – Fındık Çotanağı (3).....	36
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	40
5. KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Doğal boyar maddeler.....	1
Şekil 1.2. Tarımsal atık ürünlerinin toplam miktarı.....	2
Şekil 1.3. Indigofera bitkisi.....	3
Şekil 1.4. Kök boya bitkisi.....	4
Şekil 1.5. Flavonoid ve antrakinin kimyasal yapıları.....	5
Şekil 1.6. Azo grubu içeren asit kırmızısı.....	6
Şekil 1.7. Kinon grubu içeren asit mavisi.....	7
Şekil 1.8. İndigonun kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.9. Nitro grubu içeren 2,4-Dinitro- difenilamin.....	8
Şekil 1.10. Likopenin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.11. Asit mavisinin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.12. Doğal boyar madde elde edilen bazı canlılar.....	10
Şekil 1.13. Doğal boyar maddelerin elde ediliş şekillerine göre sınıflandırılması.....	11
Şekil 1.14. Fındığın boyar madde yapımında kullanılan kısımları.....	14
Şekil 1.15. Ekstraksiyon yöntemleri.....	15
Şekil 1.16. Saf bir maddenin basınç-sıcaklık diyagramı.....	16
Şekil 1.17. SAE sistemi.....	17
Şekil 1.18. Mikrodalga açık ve kapalı sistem.....	19
Şekil 1.19. Mikrodalga yönteminde bitki ekstraksiyonu.....	20
Şekil 1.20. Ultrasonik banyo ekstraksiyonu; açık (A) ve kapalı sistem (B).....	22
Şekil 2.1. Fındık kabuğu alınan iller.....	26
Şekil 2.2. Rotary Evaporatör cihazı.....	28
Şekil 2.3. HPLC analiz cihazı.....	28
Şekil 2.4. Termal marka sanayi tipi fırın.....	29
Şekil 3.1. Metod 1 deneme sonuçları.....	30
Şekil 3.2. Metod 2 deneme sonuçları.....	31
Şekil 3.3. Metod 3 deneme sonuçları.....	32
Şekil 3.4. Metod 4 deneme sonuçları.....	33
Şekil 3.5. Metod 5 deneme sonuçları.....	34

Şekil 3.6. Metod 1 (çotanak) deneme sonuçları.....	35
Şekil 3.7. Metod 2 (çotanak) deneme sonuçları.....	36
Şekil 3.8. Metod 3 (çotanak) deneme sonuçları.....	37
Şekil 3.9. Çalışma sonuçlarından elde edilen boyar maddeler.....	39



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Bazı bitkilerden elde edilen boyar maddelerin etken maddesi ve elde edilme yeri.	13
Çizelge 2.1. Numunelerin bölgeleri.....	27
Çizelge 3.1. Sert kabuk optimize çalışma sonuçları.	38
Çizelge 3.2. Çotanak optimize çalışma sonuçları.....	38

KISALTMALAR

ESI-MS	Elektrosprey İyonlaşma Kütle Spektrometresi
LC	Sıvı Kromatografi
MAE	Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu
MALDI-TOF	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyonu / İyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi
MÖ	Milattan Önce
rpm	Dakikada dönme sayısı
SAE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
yy	Yüzyıl

SİMGELER

g	Gram
h	Saat
lt	Litre
m	Metre
ml	Mililitre
MHz	Mega hertz
°C	Santigrat



ÖZET

FINDIK KABUĞUNDAN DOĞAL TOZ BOYAR MADDE ELDE EDİLMESİ

Esra KÜTÜK

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Şubat 2019, 49 sayfa

Tarih boyunca renkler insanlığı için her zaman önemli bir rol oynamıştır. Renklendirme için kullanılan maddelere boyar madde, maddelerin kalıcı olarak renklendirilmesi işlemine de boyama adı verilir. İnsanlar eski çağlardan beri bitkisel boyacılıkta öncelikle çiçekleri sonrasında meyve, gövde, kök ve yaprak gibi farklı kısımları değerlendirerek boyar madde elde etmişlerdir. Sentetik boyaların 19. yüzyılda keşfedilmesiyle önemini kaybeden doğal boyalar, kanser hastalıklarının artması ve doğa sevgisinin tekrar gündeme gelmesiyle yeniden önem kazanmaya başlamıştır. Avrupa Birliği tarafından yapılan araştırmalarda tekstil boyalarının %15'ini bitki içerikli boyaların oluşturduğu belirtilmiştir. Ülkemizde doğal boya olarak uygulanabilirliği mevcut olan 150 çeşit boya bitkisi bulunmaktadır. Bir boya bitkisinin kendisini kullanmak yerine ekstraksiyon yöntemi ile bitkiden pigment elde ederek tekstil sanayinde boyar madde olarak kullanmak amacımızdır. Bu tez çalışmasında tarıma dayalı atık olarak değerlendirilen fındık kabuğu kullanılmıştır. Fındık kabuğunda bulunan boyar maddelerin kısa sürede ve ekonomik açıdan en uygun şekilde toz halinde elde edilmesi hedeflenmiştir. İlk olarak fındık kabuğunu kurutarak ekstraksiyon işlemi için hazırlanmıştır. Kuruma işlemi gerçekleşen fındık kabukları çeşitli ekstraksiyon işlemine tabii tutularak boyar madde ekstresi kazanılmıştır. Çalışmalar sonucu kazanılan boyar maddenin solventi evaporatör yardımıyla uçurularak kurutulup toz boya haline getirilmiştir. Elde edilen doğal toz boyanın analitik analizlerinin yapılması önerilmektedir. Bütün bu testler sonunda pamuk, yün, ipek, elyaf gibi ipliklerin tamamını boyayabilecek olan renkler doğal boyar maddeden oluşan geniş bir yelpazede renk kartelası şeklinde ortaya çıkarılmış olacaktır. Kazanılan doğal boyar madde ile tarım atıklarından yararlanarak kırsal yerleşim yerlerinde yaşayan insanların ekstra gelir imkanı elde edip ülke ekonomisine katma değer katacaktır.

Anahtar sözcükler: Boyar madde, Ekstraksiyon, Fındık kabuğu, Toz boya.

ABSTRACT

NATURAL POWDER DYE SUBSTANCE OBTAINED FROM HAZELNUT SHELLS

Student Esra KÜTÜK

Düzce University

Institute of Science, Department of Composite Material Technologies

Master's Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

February 2019, 49 pages

Throughout history, the colours have always had a significant role in the world of humans. The act of permanently dyeing a material is called “colouring” and the dyeing materials are called “colourants.” Since the first ages, humans have gathered colourants firstly from the flowers and later from the leaves, fruit, stems and roots. Although they once greatly lost importance due to the rise of their synthetic counterparts, natural paints and natural ways of dyeing have regained their significance as cancer cases ramped up and the love for nature has become popular. The research by the European Union shows that plant-based dyes would make up of 15% of all textile dyes. There are approximately 150 plants in Turkey suitable for use in dyeing. Our goal is to extract pigments from a dyeing plant rather than to use the actual plant itself and use it as a colourant in the textile industry. In this study, nutshell has been used, of which our country is the biggest producer as agricultural waste. Our goal is to gather the colourant in the nutshell in the shortest time and with the lowest cost possible. First, the nutshell is dried and prepared for extraction. Later, the extract of the colourant would be gathered through extraction using different methods. The solvent of the gathered colourant would be evaporated using an evaporator and it would be converted to a powdered colourant. This way, the analysis of the natural powdered colourant would be carried out. After all these tests, a colour chart of different natural colourants that could dye fabrics like cotton, wool, silk and fibre would be brought into the open. Benefiting from that gathered natural colourant and agricultural waste, people living in rural areas would have the opportunity to have additional income and would contribute added value to the economy.

Keywords: Dyestuff, Extraction, Nutshell, Pigment.

1. GİRİŞ

İnsanlığın varoluşu ile birlikte başlayan gereksinimlerinde ilk sırayı gıda ve tedavi ile birlikte giyinme almış ve sanayi devrimine kadar en önemli kaynak doğal ürünler olmuştur [1]. Son yüzyılda gerçekleşen çalışmalar ile birlikte giyinme ihtiyacında sentetik ürünler günlük hayata çok daha fazla girmiştir. Ancak sentetik ürünlerin faydalarının yanı sıra çok fazla yan etkisi ve zararları neticesinde günümüzde yeniden doğal kökenli tekstil ürünleri konusunda arayışlar ve çalışmalar revaçta olmuştur [2].

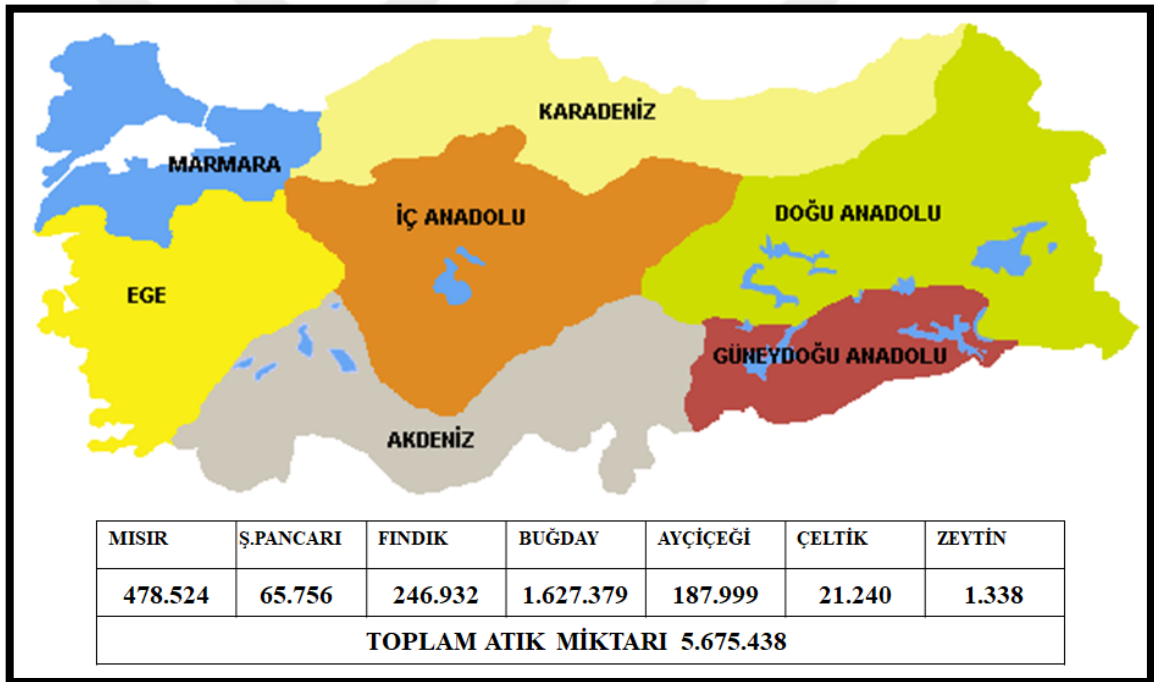
Doğal boyamacılık; hayvanları ve doğada bulunan bitkileri kullanarak boyar madde elde ederek çeşitli kumaşları boyamak için uygulanan ve günümüzde sanat olarak kabul edilen önemli bir sektördür [3]. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi ; Bitkisel boyamacılık doğada halihazırda varolan veya belirli koşullar altında yetişen bitkilerin boyar madde içeren gövde, gövde kabuğu, kök ve toprak altı sürgünü kısımlarından farklı yöntemler yardımıyla elde edilen ekstraktlarla ipek, pamuk ve yün gibi materyallerin boyanması işlemidir [4]. Doğal boyaların boya olarak kullanımları binlerce yıldır bilinse de; son yıllarda yapıları, koruyucu ve tıbbi özellikleri araştırılmaktadır. Boya ekstraksiyonunda kullanılan pek çok bitkinin tıbbi olarak kullanıldığı ve bazılarının önemli ölçüde antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir [5].



Şekil 1.1. Doğal boyar maddeler.

İnsan teni ile sürekli olarak temas halinde olan hazır giyimlerin üretiminde kullanılan

çeşitli malzemeler özellikle bazı kimyasal ve boyar maddeler cilt hastalıklarına neden olmakta ve bu malzemelerin alerjik hatta kanserojen etkisi bulunmaktadır. Birçok azo boyar maddenin kullanımı Avrupa Birliği 2004/21/EC direktifi ile 30 ppm oranında sınırlandırılmıştır. Bilinen bazı azo grubu boyar maddeler, boyama sonrasında serbest amino gruplarının oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan serbest amino grupları kanserojen etkileri nedeniyle kullanımları giderek azalmaktadır. Günümüzde dünya üzerinde yaklaşık 3500 azo boyar maddenin var olduğu ve boyar maddelerin %65'ini oluşturduğu bilinmektedir. Bunların dışında sağlığa zararlı ve kansere sebep olmaları nedeniyle insanların giderek kullanımını terk ettiği maddelerde hala kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda bilinçli tüketiciler artmakta ve elde edilen ürünlerde insan sağlığına zarar vermediği bilinen çevreye duyarlı tekstiller ön plana çıkmaktadır. Yani eko tekstil dünyada giderek önemi artan trend haline gelmektedir [6].



Şekil 1.2. Tarımsal atık ürünlerinin toplam miktarı.

Şekil 1.2’de gösterildiği üzere Türkiye’de tarımsal atık miktarı fazla olmasına rağmen değerlendirilmesi bakımından ülkemizde büyük boşluklar söz konusudur. Sentetik boyaların insan sağlığında oluşturduğu geri dönüşsüz sağlık problemleri nedeniyle Dünyanın doğal boya bitkilerine yönelmesiyle büyük bir potansiyele sahip olan Ülkemizde, bitkilerin günümüze kadar hiç değerlendirilmemiş kısımlarından (yaprak, kabuk, çekirdek vb) antibakteriyel ve antifungal etkili boya ürünleri geliştirerek

ekonomiye kazandırılması hedeflenmiştir [7].

Bu tez çalışmasında ülkemizde yüksek oranda önemli yere sahip olan fındık kabuğunun tarımsal atıklarından doğal boyar madde elde edilmesi sağlanmıştır. Bu çalışma atıl tarımsal bir biyokütlenin çok yüksek katma değer sağlayacak ürünlere kaynaklığı ve dönüşümü nedeniyle tüm dünyaya sağladığı fayda açısından büyük önem taşımaktadır.

1.1. BİTKİSEL BOYALARIN TARİHÇESİ

Bitkisel boyalar, doğada bulunan çeşitli renkli bitkilerden farklı yöntemlerle elde edilen boyar maddelerdir. Dünyamız ve özellikle ülkemiz bitkisel boya kaynakları yönünden oldukça zengindir. Şekil 1.3'te görülen doğal indigo (çivit mavisi) bitkisi ile boyama, sentetik indigonun kullanımından 5000 yıl önce Hindistan'da "indigofera" bitkisinden elde edilerek kullanılmaktaydı. İlk çağ insanı boyar maddeleri, öncelikle çiçeklerden, sonraki zamanlarda kök, meyve, gövde ve yaprak gibi kısımların ekstraktından elde ettiği boyları çeşitli alanlarda kullanmıştır.



Şekil 1.3. Indigofera bitkisi.

Boya atölyeleri M.Ö. 3000'lere ait bir Çin kaynağında yer almaktadır. Avrupa kıtasında ilk bitkisel boya kullananların M.Ö. 2000'li yıllarda Zürih gölü çevresinde yaşayan insanlar olduğu tahmin edilmektedir. Fenike boya endüstrisi, M.Ö. 15. yüzyılda

kurulmuştur. Eski medeniyetin beşiği olan Hindistan, Çin ve Japonya'da da bitki boyacılığının çok eskiye dayanan bir geçmişi olduğu kesindir. İndigonun, Hindistan ve Mısır'da ilk çağlarda yetiştirildiği, Romalıların bunu 'Indicum' adlı mürekkep yapımında kullandıkları bilinmektedir. Avrupa ile Orta çağda doğu ülkeleri arasında önem arz eden ve çok önemli ithalat merkezi olan Venedik, boyacılık tarihinde ciddi bir yere sahiptir. Her geçen gün artan ihtiyaçlardan dolayı, bitki boyacılığının çeşitliliği de gittikçe artmış ve yerine yenileri eklenmiştir.

Doğudan getirilen bilgiler neticesinde Anadolu'da boyamacılık, bilgi ve geleneklerin sentezi şeklinde gelişmiştir. Hititler döneminden bu zamana kadar Anadolu'da boyama için çeşitli bitkiler kullanılmıştır. 1930'lu yıllarda yalnız mavi renk eldesinde kullanılabilen çivit fidanı bitkisi Hindistan'dan ithal edilirken, yurt dışına kırmızı rengin elde edilmesini sağlayan (halk arasında boya çili, boya pürcü, kök boya, yapışkan otu) bitkiler ile sarı rengin elde edildiği (halk arasında akdiken, alacehir, boyacı diken, cehri, ebicel) bitkiler ihraç edilmiştir [8]. Haslığı yüksek ve parlak renk olan Türk kırmızısı ya da Edirne kırmızısı, bitkisel elyaf üzerinde kök boyayla Şekil 1.4' görüldüğü gibi zahmetli ve uzun boya üretimi uygulanarak elde edilen renk olarak ün kazanmıştır. 18. yüzyılda Avrupa'da da çok meşhur olan Türk kırmızısının eldesi için kullanılan bitkinin Anadolu'da uzun süre ekimi yapılmıştır [9-11].

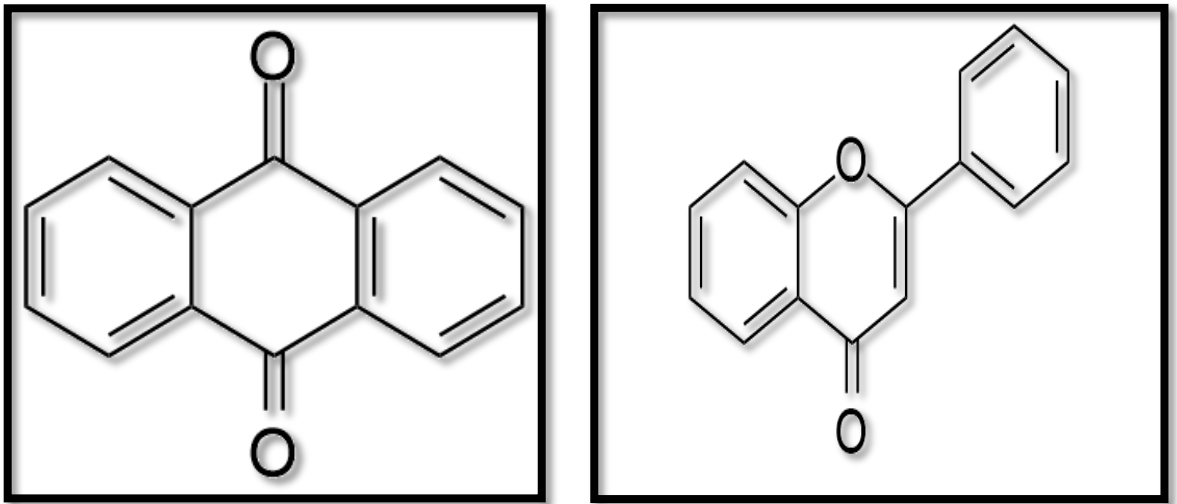


Şekil 1.4. Kök boya bitkisi.

19. yy'da yeni boyar maddeler bulunmuş, bitkilerdeki boyar maddelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve bitki boyalarının kullanımı ilk sentetik boyar maddenin keşfine kadar devam etmiştir [12]. Boyar maddelerin üretiminin ucuz ve sentez sonrası elde edilen ürünün fazla miktarda olması nedeniyle doğal boyamacılık büyük oranda azalmıştır. Prusya mavisi, 1704 yılında keşfedilen ilk sentetik boyadır. Indigo ve alizarinin sentetik olarak elde edilmesiyle en kıymetli bitki boyası olarak bilinen kök boya yerine sentetik mordan maddeler ortaya çıkmıştır [13].

1.2. BOYAR MADDELER

Boya, uygulandığı cisimlerin yüzeyini fiziksel ve kimyasal dış etkilerden korumak için, cisimlerin güzel ve kullanışlı olması için kullanılan maddelere denir. Boyar madde ise cisimleri renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Boyar maddeler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [14]. Sentetik boyar maddeler kömür katranı bileşiklerinden elde edilmektedir ve bu maddelerin temininde petrokimya endüstrisi önemli rol oynamaktadır [15]. Doğal boyar maddeler pigment ve boya olarak çeşitli kullanım alanlarına sahip böcek ve bitkilerin ihtiva ettiği flavon, antrakinon, flavonol ve indigotin bileşiklerinden meydana gelmektedir [16,17]. Doğal boyar maddelerin en önemli iki grubu Şekil 1.5 gösterildiği gibi flavonoid ve antrakinonlardır [18,19]. Bu bileşikler metallerle etkileşim yapabilmektedirler ve etkin metal klatlarıdır. Kalay, alüminyum, demir, kalsiyum gibi metallerle oluşturdukları kompleksler doğal pigment yapısını oluşturmaktadır [20-22].



Şekil 1.5. Flavonoid ve antrakinonun kimyasal yapıları.

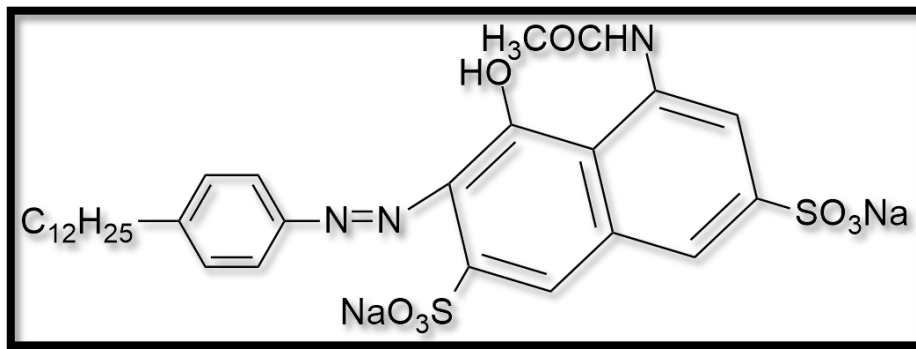
Sentetik boyar maddelere kıyasla doğal boyar maddeler, hem az toksik ve alerjeniktir hem de çevre kirliliğine yol açmamaktadır [16]. Bu özellikleri sayesinde son yıllarda doğal boyar maddelerin gıda, kozmetik, tekstil boyama endüstrisi ve farmasötik gibi alanlarda kullanımını desteklemek için pek çok araştırma ve proje yapılmaktadır [23].

1.3. BOYAR MADDELERİN KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler içerisinde bulunan kromofor grubunun yapısına göre kimyasal olarak birçok gruba ayrılmaktadır. Bunların içerisinde en önemli gruplar olan, azo boyar maddeler, kinon boyar maddeler, indigo boyar maddeler, nitro boyar maddeler, poliolefin boyar maddeler, mordan boyar maddelerdir.

1.3.1. Azo Boyar Maddeler

Azo boyar maddeler, yapısında azo grubu bulunduran en yüksek molar absorpsiyon özelliği gösteren kromofor grubudur. Azo boyar madde sınıfı içerisinde en çok boya tonlaması çeşidine sahip sınıftır. Tekstil endüstrisinde kullanımı yaygın olmasına rağmen, toksisite özelliği ve biyolojik parçalanmaya dirençli olduklarından kullanımı kısıtlanmaktadır [19]. Şekil 1.6'da azo grubu içeren asit kırmızısı boyar maddesi gösterilmektedir.

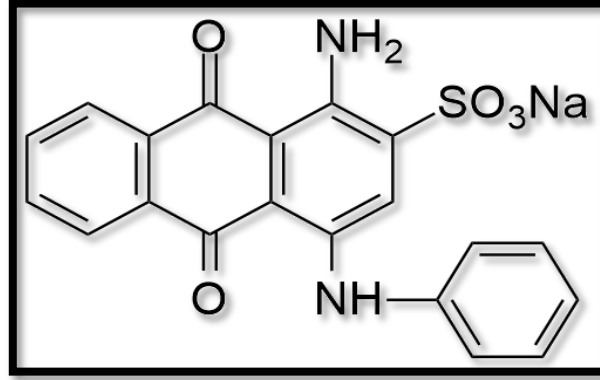


Şekil 1.6. Azo grubu içeren asit kırmızısı.

1.3.2. Kinon Boyar Maddeler

Kinon boyar madde sınıfının temel yapısında aromatik monosiklik veya polisiklik bir bileşikten oluşan doymamış siklik keton bulunmaktadır. Bu yüzden kinonlar yapısal çeşitlilik bakımından diğer sınıflara göre büyüklük göstermektedir. Bu sınıfta benzokinon, naptakinon ve antrakininonlar bulunmaktadır. *Fabaceae*, *Rhamnaceae*

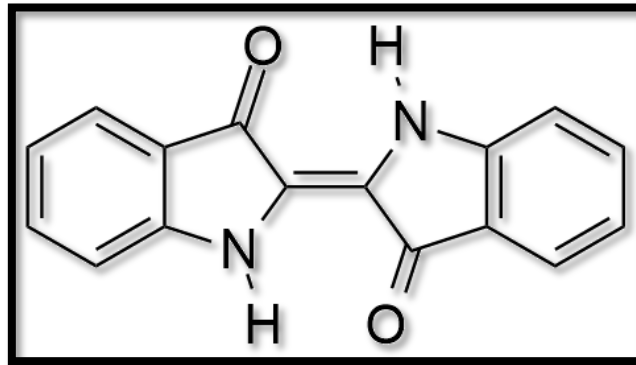
famlyalarında kinonlar oldukça fazla bulunmaktadırdır [24]. Şekil 1.7’de bir kinon grubu içeren asit mavisi boyar maddesi gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Kinon grubu içeren asit mavisi.

1.3.3. İndigo Boyar Maddeler

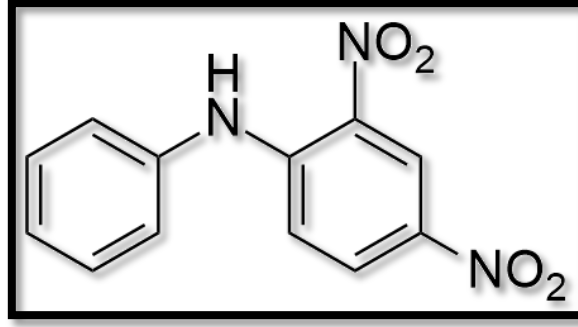
İndigo boyar maddesi, tropikal bölgelerde yetişen *Indigofera tinctoria*’dan bitkisinden mavi tonda elde edilen boyar maddedir. İndigo bitkisinin içeriğinde aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. İndigo tekstil boyamacılığının yanı sıra ülser, kanser, iltihaplanma, kanama gibi hastalıkların önleyicisi ve kozmetik sektöründe de kullanılmaktadır [25]. Şekil 1.8’de indigonun kimyasal içeriği gösterilmektedir.



Şekil 1.8. İndigonun kimyasal yapısı.

1.3.4. Nitro Boyar Maddeler

Yapısında nitro grubu içeren aromatik yapıli organik bileşiklerdir. Absorplama katsayısı çok yüksek olmasa bile belirli renk tonlarında boyar maddeler içermektedir [26]. Şekil 1.9’da nitro yapıli boyar madde bileşigi gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Nitro grubu içeren 2,4-Dinitro- difenilamin.

1.3.5. Poliolefin Boyar Maddeler

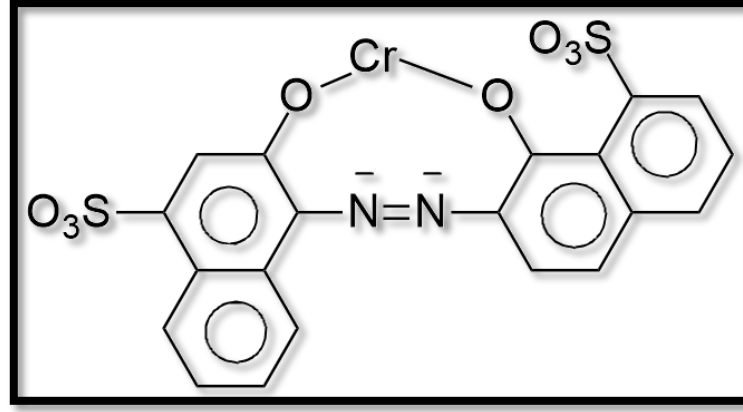
Poliolefin boyar maddeler, yapısında çok sayıda konjuge dien çift bağ molekülleri içermektedir. Bu grupta karotenler, likopenler gibi doğal boyar maddeler bulunmaktadır [26]. Şekil 1.10'da poliolefin grubundaki likopenin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.10. Likopenin kimyasal yapısı.

1.3.6. Mordan Boyar Maddeler

Mordan boyar maddeler koordinasyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Azot (N), oksijen (O) gibi atomlar üzerinde bulunan elektron yoğunlukları çözelti ortamında metal iyonları ile paylaşılmaktadır ve bu durumda moleküller koordinasyon bileşiği ya da kompleks bileşikler oluşturmaktadır. Mordan boyar maddelerin merkezinde metal iyonları varken dışarıda azot ve oksijen gibi elektron taşıyıcı atomlar olan ligandlar vardır. Mordan boyalar ligandların koordinasyonu sonucu boyar madde bileşiklerini oluşturmaktadır [27]. Şekil 1.11'de mordan boyalara örnek olan asit mavisinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Asit mavisinin kimyasal yapısı.

1.4. DOĞAL BOYAR MADDELERİN ÖNEMİ

Suyun çok fazla kullanıldığı tekstil endüstrisi yüksek miktarda atık suyun oluştuğu bir endüstri dalıdır. Bu atık sular; kullanılan boyar maddeler, çeşitli kimyasallar ve liflerdeki safsızlıklardan oluşmaktadır. Atık sulardaki boyar maddeler suyun rengini değiştirerek estetik görünümü bozmakta ve ışığın geçirgenliğini azaltmak suretiyle su ortamındaki çözülmüş oksijen miktarını azaltarak suda yaşayan canlıların yaşamını sonlandırmaktadır. Türkiye’de tekstil endüstrisinin endüstriyel üretimdeki payının %20 civarı olduğu düşünüldüğünde tekstil atık sularının arıtılmasının önemi anlaşılmaktadır. Bu tür atıkların sulara doğrudan verilmeleri tehlikelidir ve enjeksiyona neden olmaktadır. Tekstil atıklarındaki organik madde içeren boyalar, karışıkları suda ki çözülmüş oksijeni harcayarak balıkların yaşamı açısından tehdit oluşturmaktadır. Doğal boyalarda ise benzer sorun göz ardı edilecek derecede azdır, çünkü onların biyodegradasyonu doğal döngüde çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Geleceğimiz ve çevre kirliliğinin önlenmesi için doğal boyaların kullanımının artırılması gerekmektedir.

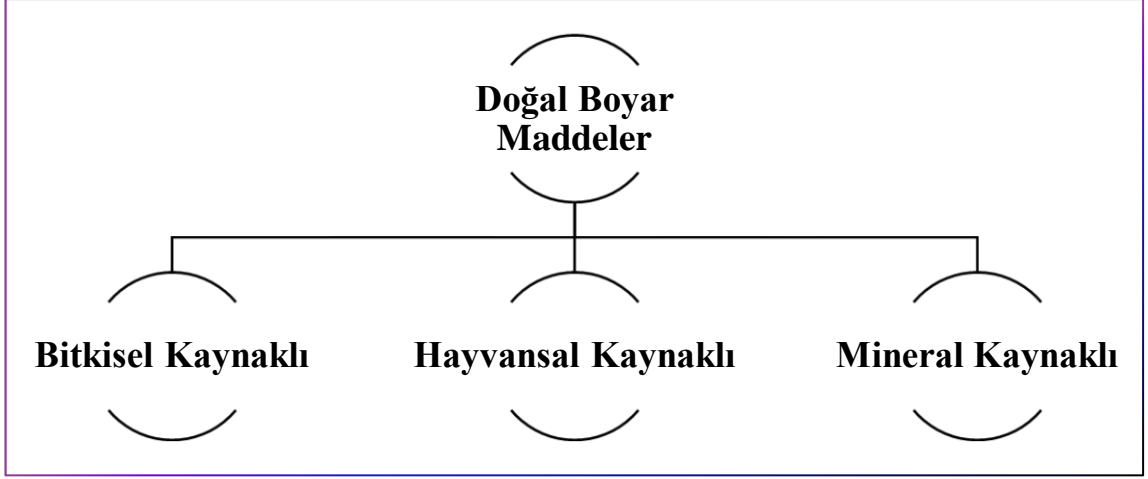
Doğal boyar maddelerin kaynağı doğadaki bazı bitkiler, hayvanlar, likenler ve mantarların sentezlediği maddelerdir [28]. Doğal boyar maddelerin en yaygın renkleri sarı ve kırmızı renklerdir. Sarı renk veren doğal boyar madde bitkileri safran (*Crocus sativus*), duman ağacı (*Cotinus coggyria*), muhabbet çiçeği (*Reseda luteola*) gibi türlerdir [29]. Kırmızı rengi veren şekil 1.12 ‘ de gösterildiği gibi boyar maddeler ise lak böceği (*Kerria lacca*), koşini (*Dactylopius coccus*), polonya kermesi (*Porphyrophora polonica*) gibi böceklerden elde edilmektedir [30]. Mavi, turuncu ve yeşil renkler doğal

boyar maddelerin karıştırılması ya da bazı metalik katyonlar ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır [17]. Doğal boyar maddelerin çoğu düşük ışık ve yıkanma özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı boyama öncesinde, boyama sırasında veya sonrasında bazı kimyasal maddelerle belirli işlemlerden geçirilmektedir. Bu işleme mordanlama denmektedir. Mordanlama, boyar maddelerin kendine özgü özelliklerini arttırmasının yanı sıra boyar maddelerden farklı renk tonlarının elde edilmesinde de kullanılmaktadır [31,32].



Şekil 1.12. Doğal boyar madde elde edilen bazı canlılar.

Doğal boyar maddelerin elde edilmiş şekillerine göre sınıflandırılması Şekil 1.13’de verilmiştir. Doğal boyar maddeler bitki kökenli, mineral kökenli ve hayvan kökenli boyalar olarak üç ana etmenden elde edilmektedir. Bitkisel boyar maddelerin özelliklerine kıyasla hayvanlardan elde edilen boyar maddelerin verimleri yüksek olmasına karşın tercih edilmemektedir. Bitkisel boyar maddeler çevre kirliliği oluşturmadığı için, temiz teknolojiye uygun, toksik ve kanserojen özellikte olmadığından tercih edilmektedir. Çoğu bitkisel boyar maddeler antibakteriyel ve antifungal özelliğe sahiptir [33,34].



Şekil 1.13. Doğal boyar maddelerin elde ediliş şekillerine göre sınıflandırılması.

Bitkisel boyar maddelerden elde edilen boyalar bitkinin yaprak, çiçek, gövde, kök, meyve kabuğu, meyve veya bitkinin tamamından elde edilmektedir. Literatür incelendiğinde en çok bitkisel boyar maddelerin kullanım alanlarına yönelik araştırmalar yapıldığı görülmektedir.

Ceviz (Juglans regia): Cevizin meyve kabuğu ve yapraklarından koyu kahverengi, kahverengi ve açık kahverengi renk elde edilmektedir. Bu rengi veren etken ise cevizin kabuk ve yaprağında bulunan "Juglon" maddesidir [35].

Kökboya (Rubia tinctorum): Kökboya bitkisi, köklerinden alizarin, parparin ve pseudopurpurin maddesi elde edilen çiçekli bir bitkidir. Bu boyar madde pigmentlerinden mor, koyu kırmızı, parlak ve kahve kırmızısı elde edilmektedir [36].

Aspir (Carthamus tinctorius): Aspirin renkli taç yapraklarında bulunan carthamin ve corocetin pigmentleri boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler sarı, parlak sarı, haki, kırmızı ve yeşilimsi sarı renklerini oluşturmaktadır [35].

Nar (Punica granatum): Nar kabukları sarı, gri ve haki renk veren pigmentlere sahiptir. Ayrıca narın gövde kabukları mordanlarla birlikte sarı, sarı siyah boyar madde rengi vermektedir [37].

Üzüm (Vitis vinifera): Üzüm kurutulurken içerisinde bulunan quercetin, quercitrin, karotin boyar maddeleri ile hardal sarısı, kahve ve çayla yeşili rengini vermektedir [38].

Soğan (Allium cepa): Soğanın dış kabuklarında bulunan quercetin maddesi ile boyar madde eldesine elverişlidir. Bu boyar maddeden zeytin yeşili, turuncu ve sarı renkleri elde edilmektedir [39].

Çay (*Camelia sinensis*): Çay, yapraklarında bulunan proantosiyanid boyar maddesi sayesinde kahve, gri kahve ve haki rengini vermektedir [40].

Safran (*Crocus sativus*): Safran, stigmalarında bulunan crocetin, crocin pigmentleri ile etkili bir boyar maddedir. Sarı, parlak sarı ve kahverengi renk veren safran bitkisi boyar madde olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır [41].

Ayva (*Cydonia vulgaris*): Ayva, kabuğunda bulunan pigmentler sayesinde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Sarı ve yeşil tonlarını veren ayva kabukları doğal boyar maddeler arasında yer almaktadır [35].

Kına (*Lawsonia inermis*): Kına bitkisinin yaprakları lawsone, tanin ve luteolin pigmentlerini ihtiva etmektedir. Bu pigmentler boyar madde olarak kirli sarı, kahverengimsi sarı ve sarı tonlarını vermektedir [42].

Elma (*Malus domestica*): Elmanın kabuğunda bulunan renk pigmentleri koyu sarı ve haki tonlarını vermektedir [43].

Defne (*Laurus nobilis*): Defne, çiçekleri ve yapraklarında bulundurduğu quercetin, rutin, kempferol, leucocyaninin pigmentleri sayesinde kahverengi, kirli sarı ve sarı renklerini vermektedir [44].

Cehri (*Rhamnus petiolaris*): Cehri, ham meyvesinden elde edilen rhamnetin, emodin, quercetin, thamnizin ve kaemferol pigmentleri sayesinde sarı tonlarda boyar madde elde edilmektedir [29].

Kekik (*Thymus sp.*): Kekik, çiçeklerinden ve yapraklarından elde edilen luteolin pigmenti sayesinde açık sarı, haki, sarı, zeytin yeşili boyar madde oluşturmaktadır [29].

Sığırkuyruğu (*Verbascum sp.*): Sığırkuyruğu, gövdesinde bulundurduğu luteolin, apigenin, luteolin-4'-metileter pigmentleri ile sarı, haki ve kahverengi boya olarak kullanılmaktadır [29].

Labada (*Rumex sp.*): Labada, içerisinde yaklaşık 200 kadar tek yıllık, iki yıllık ve çok yıllık bitki türlerini ihtiva eden bitki cinsidir. Köklerinden elde edilen emodin, physiconglukozit, chrysophanol pigmentleri ile zeytin rengi, zeytin yeşili, turuncu ve altın sarısı renk tonlarını oluşturmaktadır [45].

Fındık (*Corylus sp.*): Fındık kabuğu, kurutulmuş fındık kabuğu, tohum kabuğu ve yapraklarında yer alan pigmentler sayesinde fındık boyar madde olarak son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Haki, sarı, parlak sarı, kahverengi, kahverengi sarı gibi renk

tonları boyar madde olarak kullanılmaktadır [46].

Bazı bitkilerden elde edilen boyar maddelerin elde edilme yeri ve etken maddesi Çizelge 1.1’de verilmiştir.

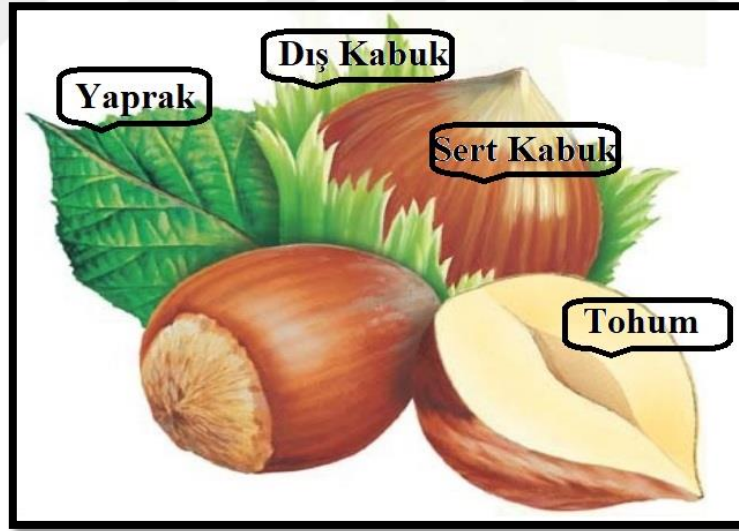
Çizelge 1.1. Örnek bitkilerden elde edilen boyar maddelerin etken maddesi ve elde edilme yeri.

Bitkiler	Boyar madde içeriğindeki etken madde	Boyar madde rengi	Boyar madde eldesi için kullanılan kısmı
Ceviz (<i>Juglans regia</i>)	Juglon	Koyu Kahverengi, Kahverengi ve Açık Kahverengi Renk	Meyve Kabuğu ve Yapraklarından
Kökboya (<i>Rubia tinctorum</i>)	Alizarin, Parparin ve Pseudopurpurin	Mor, Koyu Kırmızı, Parlak ve Kahve Kırmızısı	Kökler
Aspir (<i>Carthamus tinctorius</i>)	Carthamin ve Corocetin	Sarı, Parlak Sarı, Haki, Kırmızı ve Yeşilimsi Sarı	Taç Yaprakları
Nar (<i>Punica granatum</i>)	-	Sarı, Sarı Siyah, Gri ve Haki Renk	Kabuk
Üzüm (<i>Vitis vinifera</i>)	Quercetin, Quercitrin, Karotin	Hardal Sarısı, Kahve ve Çağla Yeşili	Meyvesi ve Yaprakları
Soğan (<i>Allium cepa</i>)	Quercetin	Zeytin Yeşili, Turuncu ve Sarı	Dış Kabukları
Çay (<i>Camelia sinensis</i>)	Proantosiyanid	Kahverengi, Gri Kahve ve Haki	Yaprakları
Safran (<i>Crocus sativus</i>)	Crocetin, Crocin	Sarı, Parlak Sarı ve Kahverengi Renk	Stigmalar
Ayva (<i>Cydonia vulgaris</i>)	-	Sarı ve Yeşil	Dış Kabukları
Kına (<i>Lawsonia inermis</i>)	Lawsone, Tanin ve Luteolin	Kirli Sarı, Kahverengimsi Sarı ve Sarı	Yaprakları
Elma (<i>Malus domestica</i>)	-	Koyu Sarı ve Haki	Dış Kabukları
Defne (<i>Laurus nobilis</i>)	Quercetin, Rutin, Kempferol, Leucocyanindin	Kahverengi, Kirli Sarı ve Sarı	Çiçek ve Yaprakları
Cehri (<i>Rhamnus petiolaris</i>)	Rhamnetin, Emodin, Quercetin, Thamnozin ve Kaemferol	Sarı	Meyve
Kekik (<i>Thymus sp.</i>)	Luteolin	Açık Sarı, Haki, Sarı, Zeytin Yeşili	Çiçek ve Yaprakları
Sığırkuyruğu (<i>Verbascum sp.</i>)	Luteolin, Apigenin, Luteolin-4'-metileter	Sarı, Haki ve Kahverengi	Gövde
Labada (<i>Rumex sp.</i>)	Emodin, Physiconglukozit, Chrysophanol	Zeytin Rengi, Zeytin Yeşili, Turuncu ve Altın Sarısı	Kök
Fındık (<i>Corylus sp.</i>)	-	Haki, Sarı, Parlak Sarı, Kahverengi, Kahverengi Sarı	Kabuk, Tohum Kabuğu, Yaprakları

1.5. FINDIK KABUĞUNUN BOYAR MADDE OLARAK KULLANILMASI

Fındık, dünyada en çok yetiştirilen ve pazarlanan ürünlerden biridir. Fide dikimi ve yetiştirilmesi açısından gerekli koşulların varolduğu ülkelerden biri olan Türkiye, yaklaşık 600 bin hektarlık alanda fındık yetiştirmekte ve dünya genelinde üretilen fındıkların % 65'ini oluşturmaktadır. Türkiye yılda yaklaşık 600.00 ton fındık üretimine sahiptir ve bu alanda birinci sıradadır. Türkiye'nin ardından yılda yaklaşık 105.000 ton üretim kapasitesi ile İtalya gelmektedir [47]. Dünya'da mahsulün üretiminin yaklaşık %10'u kabuk içi ürün olarak satılmaktadır, %90'ı ise taze veya kavrulmuş fındık olarak fırıncılık, şekerleme, çikolata işleme endüstrisinde kullanılmaktadır [48,49]. Fındık hasatında ve endüstriyel işlem sırasında yeşil yaprakları, kabukları dahil olmak üzere oldukça fazla yan ürün elde edilmektedir. Bunların bertaraf edilmesi üreticiler için hem ekonomik problem hem de çevresel bir problemdir [50].

Şekil 1.14'te gösterilen fındığın yaprağı, tohum zarı, sert kabuğu ve dış kabuğu boyar madde olarak kullanılabilir potansiyeli yüksektir. Özellikle mordan boyalarla birlikte kullanılabilir özelliği vardır.



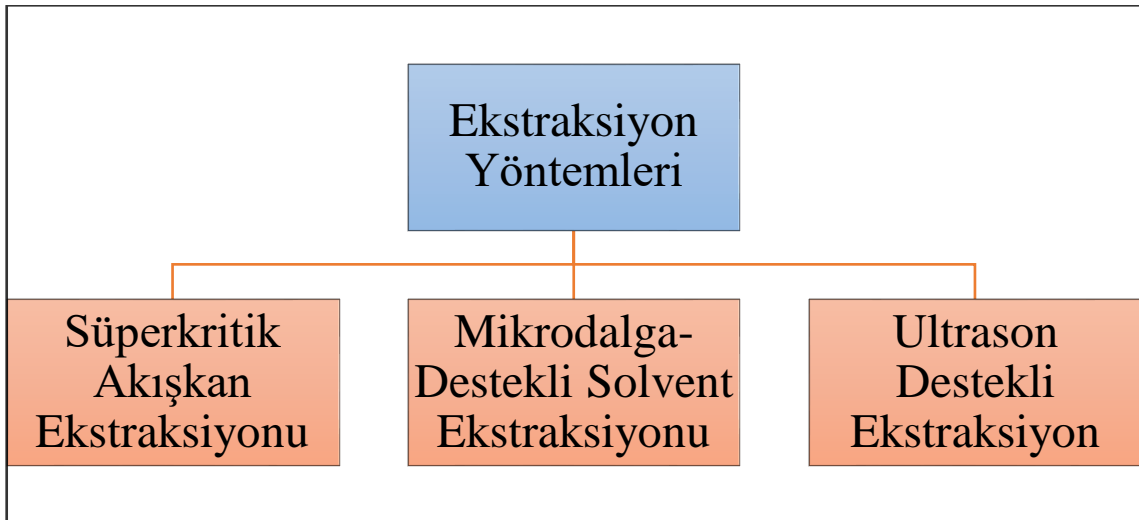
Şekil 1.14. Fındığın boyar madde yapımında kullanılan kısımları.

Hem fındık çekirdeği hem de kabuk ekstraktlarının bildirilen antioksidan potansiyeli fenolik asit ve tanenlerinden oluşmaktadır [51]. Fenolik bileşikler, bitkilerde birincil biyoaktif bileşenlerdir. Polifenoller, antioksidan özelliklerinden dolayı insan sağlığı yararları olduğu bilinmektedir ve bu yüzden çalışmalar bu alanda yoğunlaşmaktadır [52-54]. Fındık kabuklarının kimyasal profili hakkındaki bilgiler, fındıklarda flavonoid

glikozitler ve aromatik asitler gibi serbest ve bağı fenolik bileşiklerin tanımlanmasıyla sınırlıdır [55]. Hem fındık çekirdeği hem de kabuk ekstraktlarının bildirilen antioksidan potansiyeli fenolik asit ve tanenlerin varlığına bağı olabilmektedir [56]. Çekirdeği parçaladıktan sonra elde edilen ligno-selüloz kabukları, bu atıkların çoğunu oluşturur ve boya üretiminde ısı kaynağı olarak kullanılırlar [55].

1.6. DOĞAL BOYAR MADDELERİN ELDE EDİLMESİ

Doğal boyar maddelerin tekstilden gıdaya kadar çeşitli sektörlerde kullanımı mevcuttur. Bitkilerin yapısında bulunan boyar maddeler sadece boya türü ve oranına göre değil aynı zamanda bitki kısımlarına göre farklı yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Güncel boyar madde eldesinde, distilasyon ve katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan su buharı distilasyonu yönteminde bitkilerin yüksek sıcaklığa maruz kalmaları sonucunda ısıya karşı hassasiyetli bileşenler içeren boyaların olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Geleneksel yöntemler kullanılarak yüksek miktarda boyar madde elde edilememektedir. Çevresel faktörler, organik çözücülerin ekonomik olmaması, gıda ve ilaç endüstrisinin saflık oranı yüksek ürün ihtiyaçları farklı işlem tekniklerinin ortaya çıkmasını tetiklemiştir. Son yıllarda eko tekstilin ön plana çıkmasıyla beraber doğal boyar maddelerin önem kazanması neticesinde birçok bilim insanı doğal boyar madde ekstraksiyonu için yeni yöntemlere yönelmişlerdir [57]. Bu yöntemler Şekil 1.15'te gösterilen süper kritik akışkan ekstraksiyonu, mikro dalga yöntemi ve ultrasonik banyo yöntemidir.

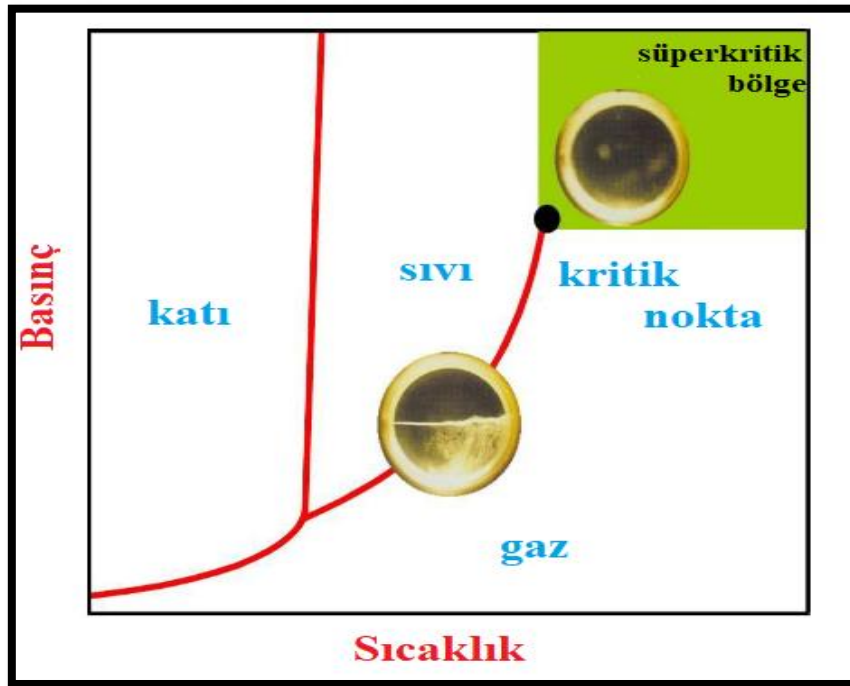


Şekil 1.15. Ekstraksiyon yöntemleri.

1.6.1. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE)

Çözünebilir bileşenlerin bir karışımdan ekstrakte edilmesi için, maddenin süperkritik koşulda akışkan ortamında çözünmesi ve sonrasında basınç oranının düşürülerek ürünün akışkandan ayrılması Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) olarak tanımlanmaktadır.

Süperkritik akışkan; element, madde veya karışıma kritik sıcaklığı ve basıncı üzerinde ısı verilmesi ve basınç uygulanmasıdır. Tek faz halinde bulunan süperkritik akışkan, basınç ya da sıcaklığın arttırılmasıyla sıvı veya buhar fazına getirilemez. Bu sebeple süperkritik akışkan, maddenin sıvı ve gaz arasındaki durumunu göstermektedir. Sıvı maddelerle benzer şekilde yoğunluğu ve çözme gücü yüksek, gaz halindeki maddeler gibi viskozitesi düşük, yüzey gerilimi sıfır ve analitlere benzer şekilde difüzyon hızı yüksektir. Süperkritik akışkanların daha yüksek difüzyon katsayısına ve düşük viskoziteye sahip olmaları katı gözenekli materyallere nüfuz etmelerini uygun hale getirmektedir. Çözme ve yayılma gücünün sıvılara göre daha fazla olması hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmalarını sağlamaktadır [58,59]. Şekil 1.16'da saf bir maddenin kritik nokta ile üçlü nokta arasında kalan bölgede sıvı, buhar basıncının altında kalan kısımda gaz, süblimleşme ve yoğunlaşma bölgesinin üstünde kalan yerde ise katı halde olduğu gösterilmiştir.

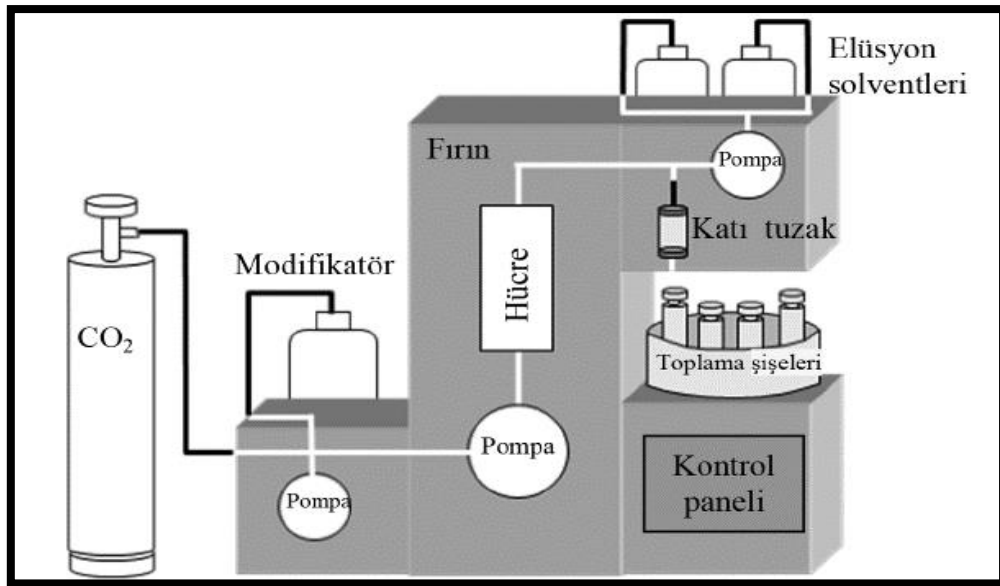


Şekil 1.16. Saf bir maddenin basınç-sıcaklık diyagramı.

Normal sıvıların aksine süperkritik akışkanlar, sıkıştırılabildikleri için yoğunlukları geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir. Sıcaklık ve basıncın değiştirilmesi ile yoğunluk

ve diğer özelliklerini kolaylıkla değiştirmek mümkündür. Bu özelliği sayesinde bahsi geçen akışkanın yüksek yoğunluk değerlerine sahip olması süperkritik akışkanın diğer akışkanlara nazaran daha iyi çözme yeteneği olduğunu göstermektedir. Genellikle maddelerin süperkritik akışkanlardaki çözünürlükleri, sıvılardaki çözünürlükten daha iyidir. Çeşitli örnek matrisleri için süperkritik akışkan fevkaide uygun ekstraksiyon ortamı oluşturmaktadır. Basınç ve sıcaklık değerleri yükseldikçe elde edilen ürünün miktarının artması süperkritik akışkanın kullanım alanını artırmaktadır [58]. SAE’de, Akış halindeki sıvı daimi olarak numune içerisinde geçirildiği için tam bir ekstraksiyon veya nicel veriler sağlayabilmektedir [60]. Kritik koşulları = 30.9°C ve 73.8 bar olan karbondioksitin düşük kritik sıcaklık ve basınca sahip olması, toksik olmaması, alev almaması ve ucuz olması nedeniyle süperkritik akışkan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca nonpolar olduğu için daha polar analitlerin ekstraksiyonunu artırmak amacıyla karbondioksite metanol ve diklormetan gibi modifikatörler eklenmektedir.

Süperkritik akışkanlar; ayırma ve saflaştırmanın yanısıra polimerizasyon ve polimer fraksiyonlanması, kromatografi, su arıtılması ve tanecik tasarımı gibi çok farklı uygulamalarda da geniş kullanım alanına sahiptir [61]. Şekil 1.17’de SAE’de süperkritik akışkan üretimi, akış hızı, basınç ve sıcaklık kontrolü sağlayan cihaz yardımıyla gerçekleştirilmektedir [62].



Şekil 1.17. SAE sistemi.

SAE, farmasötik, çevresel, polimer ve gıda analizlerinde kullanılmaktadır. Gıda

endüstrisinde ham sebze yağları yaygın olarak kullanılmaktadır. Buğday tanesi [63], basınç kullanılarak elde edilen yeşil kahve [64] ve ham palmiye [65] yağlarında kullanılan bileşikler ile doyunlaştırılmış ekstraktlar elde etmek amacıyla öncü seçenek olan saflaştırma yöntemi olarak SAE kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda SAE ile iyi kalite ve yüksek verimde ürünlerin elde edildiği görülmüştür. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu 1970 yılının sonlarına doğru doğal ürünleri ayırmak amacıyla kullanılmıştır [66]. Günümüzden 30 yıl öncesine değin malzeme ve işlemler değişmiş, gelişmiş, endüstriler yeni yüksek kriterdeki akışkan tekniklerini daha fazla araştırmaya başlamışlar ve özellikle bu noktada süper kritik karbondioksit birçok üstün özelliğinden dolayı ön plana çıkmıştır [67,68].

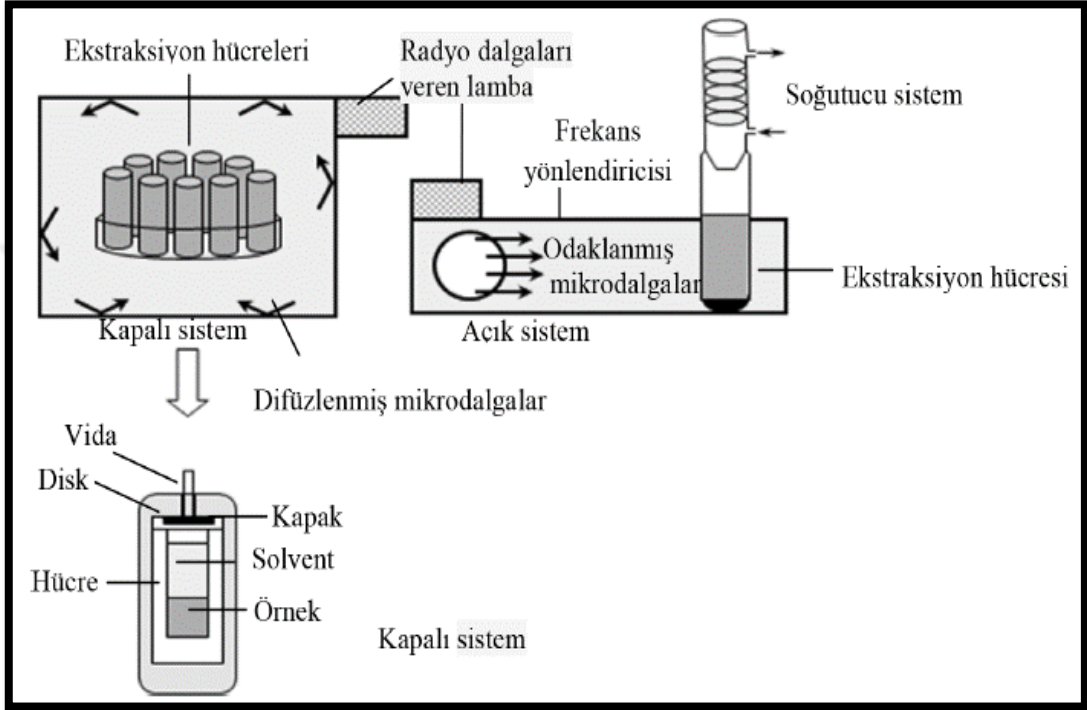
1.6.2. Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu (MAE)

300 ve 300000 Mhz arasında değişen yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalara Mikrodalga denir. Burada mikrodalgaların enerjisini kullanılarak ısıtmanın temeli, dipol rotasyon ve iyonların iletimi aracılığıyla molekül üzerine mikrodalganın direkt etkisi prensibidir. Bahsedilen iki yöntem çoğu uygulamalarda eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. İyonik iletim, manyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik yer değiştirmesidir. Bu iyon akışı sırasında çözelti içerisinde sürtünmeye dayalı direnç oluşur ve çözelti ortamı ısınmaktadır. Uygulanan manyetik alanla dipollerin yeniden düzenlenmesi dipol rotasyonu olarak tanımlanmaktadır.

MAE'de mikrodalga ışıınımı, özütleme çözücüsü ve numuneye enerji kazandırarak ısınmasında kullanılmaktadır. Ekstraksiyonun yüksek verimde gerçekleşmesini sağlamak adına ortam için en ideal olan çözücüyü tercih etmek gerekir. Solvent seçiminde, analitin solventteki çözünürlüğü, mikrodalga ışıınmasını absorplaması ve solventin matrisle etkileşimi göz önüne alınmalıdır. Çözücünün daha büyük dipol momente sahip olduğundan , mikrodalga ışıınması esnasında daha hızlı ısınmaktadır. Eğer tercih edilen çözücü çok kuvvetli ısınmaya sebep olursa, analit içindeki moleküllerin degradasyonu kaçınılmaz olmaktadır. Bu sebepten dolayı ikili karışımların (hekzanaseton,1:1) sadece bir tanesi mikrodalga ışıınmayı absorplayan kullanımı yaygınlaşmıştır[69]. Ekstraksiyon solventi ile ekstrakt analizinde kullanılacak analitik metodun uyumluluğu da önemli faktörlerdendir. Gaz kromatografik analizler için daha az polar çözücüler kullanılır iken, sıvı kromatografik analiz ve immünoesey teknikler için daha polar çözücüler tercih edilmektedir. Ekstraksiyon çoğunlukla kapalı bir deney

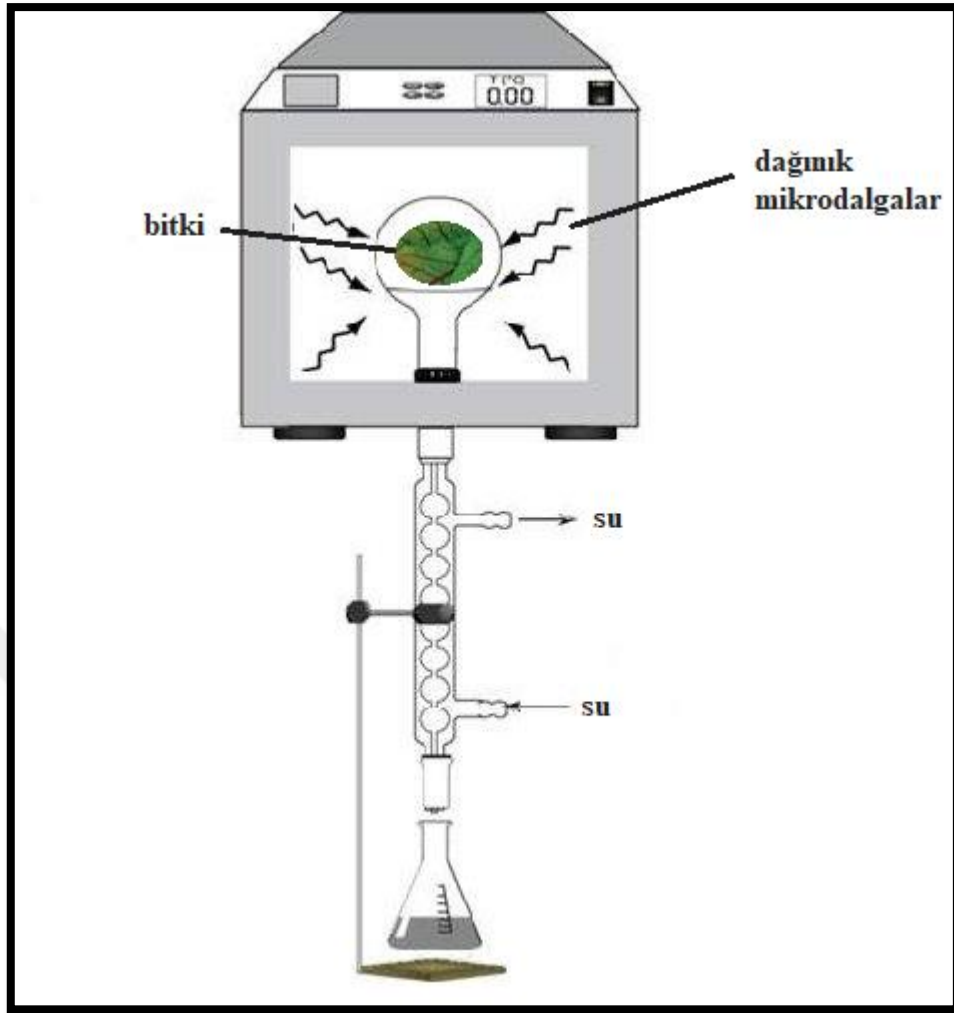
ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu koşulda ortamın basıncı artmakta ve çözücü kaynama dönümünden daha yüksek sıcaklık seviyelerine çıkarılabilmektedir. Aseton-hekzan, diklormetan aseton ve aseton gibi solventler için ortamdaki sıcaklık, çözücünün kaynama noktasının yaklaşık 2-3 kat fazlasına eşittir.

Esas olarak iki çeşit MAE sistemi kullanılabilir: Şekil 1.18’ de gösterilen Açık kap sistemi ve kapalı kap (kontrollü sıcaklık ve basınç altında) sistemidir [70].



Şekil 1.18. Mikrodalga açık ve kapalı sistem.

Açık sistemde kaplar sıralı olarak ışınlanırken, kapalı kap sisteminde hücreler eşzamanlı olarak ışınlanmaktadır. Kapalı kaplarda sıcaklık uygulanan basınçla yükseltilebilirken, açık kaplarda ise sıcaklık çözücünün atmosfer basıncındaki kaynama noktasına eşitir [71]. Uçucu bileşiklerin varolması gibi durumlarda kapalı kap sistemi en elverişli olanıdır. Kapalı kapların bir dezavantajı var ise; kabı açmadan önce 20 dakika kadar soğumasını beklemektir. Ekstraksiyon verimlerine göre her iki yöntem karşılaştırıldığı zaman, toprak numunenin poliaromatik hidrokarbonların ekstraksiyonu için benzer performansa sahip oldukları görülmüştür [72].



Şekil 1.19. Mikrodalga yönteminde bitki ekstraksiyonu.

Şekil 1.19 gösterilen mikrodalga yöntemi, sistemin sıvı çözücü içerisinde yer alması nedeniyle mikrodalga sisteminde çok kısa sürede ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesi durumu söz konusudur. Bu yöntemde ise işlemin çok kısa sürede gerçekleştiği çalışmalarda rapor edilmiştir [73-75].

1.6.3. Ultrason Destekli Ekstraksiyon

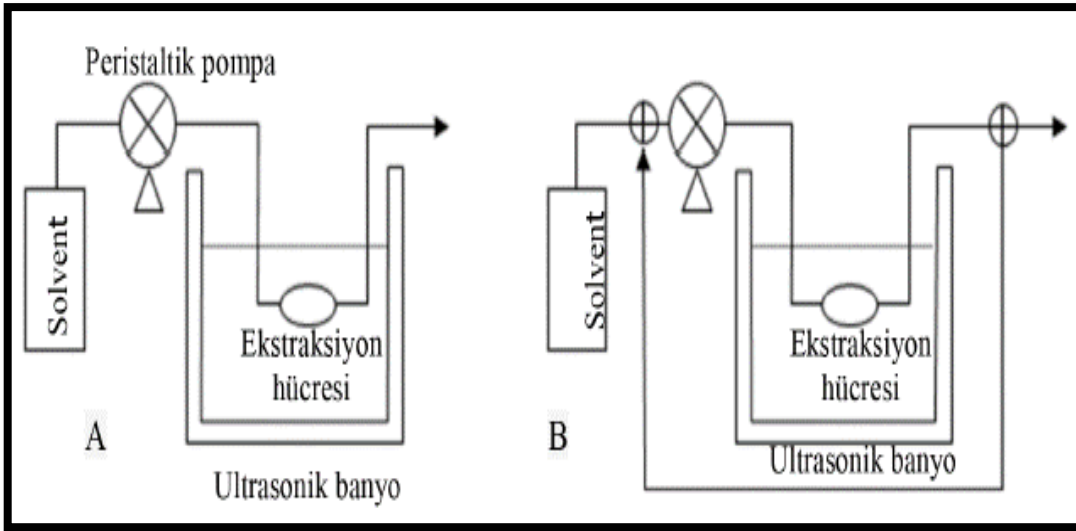
Ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonu, 20 kHz'den daha fazla farklı frekanslarda örnek üzerine akustik titreşimler göndererek uygulanan bir yöntemdir. Sıvının içinden geçen frekansların yarattığı vibrasyon kavitasyon (boşluk oluşumu) oluşturmaktadır. Kavitasyon etkisiyle sıvı ortamda çok sayıda kabarcık meydana gelmekte ve mekanik olarak sarsılan katılarda partiküllerin kopmasını sağlamaktadır. Ses dalgaları, analitin geri kazanımının iyi sonuçlanması sayesinde çözücü ile katı ilişkisinde dinamik bir bağlantı sağlamaktadır [76]. Ses dalgaları, gaz fazı hariç diğer fazların numunelerinin

hazırlaması aşamasında kullanılmaktadır.

Katı numunelerin özütlenmesi, bulamaç oluşumunu ile digesyonu desteklemek; sıvı numunelerde ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, homojenizasyonu veya emülsiyonu sağlamak için kullanılmaktadır [77]. Katı numunelerden örneklerin ekstraksiyonu, su banyosuna ultrasonik titreşim uygulanması ya da prob (ultrasonik cihazların uc kısmında alıcı olan hareketli kısım) gibi aletlerle gerçekleştirilmektedir [78]. Ultrasonik banyo, kullanımı en yaygın ve en ekonomik ultrasonik radyasyon kaynağıdır [79]. Ayrıca numunelerin ultrasonu (sonikasyon) için güçlü silindirik bir probun kullanıldığı daha etkin sistemler geliştirilmiştir [80].

Analizin gerekliliklerine göre banyo ve prob seçimi yapılmaktadır. Eğer toplam katı-sıvı ekstraksiyonu amaçlanmışsa, ekstraksiyon süresi kısaldığı için etkili prob kullanımı daha uygun olmaktadır. Ayrıca, birden fazla numunenin ultrasonik banyo yardımıyla tahlili ile verimli sonuçlar elde edilebilir. Ultrasonik banyoya göre sonikasyon problemleri kullanımları, enerji yayılımında ortamı daha etkin şekilde has sağlamaktadır, ancak ultrasonik uçlar pahalı, kullanımı kısa ve az sayıda numune işlenmektedir [64].

Çözücü türü, sıcaklık ve sonikasyon genliği koşulları, sonikasyon zamanı, numune partikül boyutu ve miktarı, kullanılan cihaz gibi farklı faktörler ekstraksiyon verimini etkileyen parametrelerdir. Yakın tarihte, çözücü miktarını azaltmak için analitik numune hazırlık aşamasına ehemmiyet duyulmaktadır. Ultrason, radyasyonun değişik yöntemi olan aktif ses dalgaları-destekli ekstraksiyon işlemidir. Ekstraksiyon kuveti içine konumlandırılmış numune ultrasonik su banyosunda [81,82] ya da su banyosunda içine ultrasonik prob yardımıyla konulmaktadır. Bahsi geçen yöntemde Şekil 1.20 de gösterilen sürekli yeni ekstraksiyon çözücünün numuneyi beslediği, analit değişimi artan açık bir sistem ya da ekstraktın seyrelmesini önleyen ekstraksiyon çözücüsünün yeniden döngüsünü sürdürdüğü kapalı bir sistem olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.20. Ultrasonik banyo ekstraksiyonu; açık (A) ve kapalı sistem (B).

Ultrasonik banyo ekstraksiyonu sistemi de Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu sistemi gibi statik veya dinamik bir sistemdir. Dinamik ekstraksiyon kullanımı, analitler katı matriksten çözücüye transfer olur olmaz uzaklaştığı için daha avantajlıdır. Bir diğer avantajı ise, numunenin devamlı yenilenen çözücünün etkisinde kalması sonucu analitlerin örnek matriksten çözücüye transferinin artmasıdır. Ekstraksiyon genellikle 2 ila 20 dakika zaman aralığında ve 20-200 ml çözücü gerektirir. Bunun yanında, enstrümantal analiz methodları ile dinamik ses dalgaları-destekli ekstraksiyonu çevrim içi bağlanma yapılmaktadır.

Ultrasonik banyo, daha düşük sıcaklık ve kimyasal konsantrasyonlarda mevcut tekniklere göre benzer veya daha iyi sonuçların elde edilmesine ve hızlandırılmasına olanak sağlar [83]. Ultrasonik banyo kullanımı da özellikle yüksek sıcaklıklarda aktif moleküllerin bozunmasının önüne geçilmesinin yanı sıra, yapılan birçok çalışmada, düşük sıcaklıklarda daha kısa sürede gerçekleşmesine rağmen sokslet cihazındaki ekstraksiyona nazaran çok yüksek verimler elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarda bu teknikle ekstrakte edilen boyar maddelerin haslık değerlerinin de yüksek çıktığı gözlemlenmiştir [84-87].

1.7. LİTERATÜR

Fındığın atık kısımları tekstil kumaşlarının boyanmasında doğal bir boya olarak kullanabilmektedir. Yapılan çalışmada fındığın kabuk ve kabuk zarının yün, pamuk ve viskozda bakır sülfat, demir sülfat ve alüminyum sülfat mordanları kullanılarak elyaf

numune yüzeyinde taramalı elektron mikroskobu ile boyar madde özelliği incelenmiştir. Ayrıca boyalı kumaşların ışık, yıkama, sürtünme ve ter haslığı seviyeleri araştırılmıştır. Deneysel doğal boyama sonuçları fındığın atık kısımlarının tekstilde doğal boyar madde olarak kullanılabilme özelliğinin olduğunu göstermektedir [88].

Fındık kabukları, düşük maliyeti dolayısıyla doğal bir biyosorbik olarak değerlendirilmektedir. Direkt azo boya kongo kırmızısının adsorpsiyonu 50-5000 g/l'lik bir konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Fındık kabukları en iyi kültürel ortam kompozisyonu incelemek için *Phanerochaete chrysosporium* kültürlerine organik destek olarak kullanılmıştır. *Phanerochaete chrysosporium*'un fındık kabuklarından karbon ve nitrojen olarak makrobesin alma kapasitesi gözlemlenmiştir. *Phanerochaete chrysosporium* kültürleri, kongo kırmızısı adsorpsiyon testlerinden gelen fındık kabukları ile adsorbe edilen boyaların %43'ünün degrade olduğunu göstermiştir [89].

Yaygın olarak tüketilen yer fıstığı, fındık, bademin endüstriyel işleminden elde edilen kavrulmuş iç kabuklarından flavan-3-ol bileşimi ve yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlarının flavonoidlerin potansiyellerini değerlendirmek amacıyla incelemeler yapılmıştır. Kavrulmuş yer fıstığı ve fındık iç kabukları benzer fenolik içerikler sunarken bademde çok daha fazladır, ancak MALDI-TOF MS ve LC-ESI-MS ile belirlenen flavan-3-ol profilleri önemli ölçüde farklıdır. Bununla birlikte, flavan-3-ol konsantrasyonundaki büyük varyasyon, yapısal kompozisyon, interflavan bağlantı tipi ve üç tür kabuk derisi arasında bulunan örnek, beklenen in vivo biyolojik aktivitelerinde büyük bir farklılık olduğunu düşündürmektedir [90].

Bechtold'un yaptığı çalışmalarda potansiyel doğal boya kaynaklarının belirlenip, değerlendirilmesi için bir dizi deneysel bir tarama gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında gıda ve içecek endüstri atıklarının doğal boya içerdiğini, bu atıklardan özellikle parlak sarı ve kırmızı renklerin elde edilebileceğini ve dolayısıyla tekstil boyamacılığında doğal boya olarak kullanılabileceğini belirtmiştir [91].

Kaynayan su ile preslenmiş üzüm, içki üretimi gibi atıklar ekstrakte edilmiş ve boyama performansları yün iplik üzerinde test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, boyar madde ekstraksiyonu ve miktarı, ekstraksiyon zamanı belirlenmiş, tekstil numunesindeki renk derinliği ölçülmüş ve haslık özellikleri değerlendirilmiştir [92]. Ayrıca, çeşitli cinslerde üzüm posaları hammadde olarak doğal boya elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı ve mordan kimyasalları değiştirilerek yapılan

farklı boyama prosesleri sonucunda, ön mordanlama yöntemiyle boyar madde ekstraktları selülozik elyafa uygulanmış, yıkama haslığı bakımından olumlu sonuç elde edilmişken ışık haslığı bakımından sonuçlar sınırlı olmuştur [93].

Yapılan başka bir çalışmada ise toz haline getirilen kına yapraklarından ekstrakte edilen boya ile ipek elyafına boyama yapılmış ve boyama sonucunda ışık ve yıkama haslığı bakımından tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir [94].

Mango ağacından elde edilen saf doğal boya ekstraktları ile ipek ve yün ipliklerinin boyandığı çalışmada elde edilen veriler boyar madde ekstraktlarının glikosid, tanen ve flavonoid gibi renk bileşenleri içerdiğini, ham boya ile boyanan ipek ve yün ipliklerinin yıkamaya karşı haslık değerlerinin çok iyi olduğunu göstermiştir [95].

Mikrobiyal gelişim için geniş bir yüzey alanı sağlayan tekstil materyalleri, mikrobiyal saldırıya karşı oldukça hassastır. Ürün bozulması, koku oluşumu, deri enfeksiyonu, alerji vb. gibi rahatsızlıklara neden olabilecek mikrobiyal gelişimler nedeniyle insan yaşam kalitesi düşmektedir. Bu nedenle, kumaş yüzeyinde bakteri gelişimi ve küf oluşumunu engellemek için doğal antimikrobiyal maddeler kullanılması gerekmektedir. Tekstil materyalleri için önem taşıyan bu sorunu engellemek için antimikrobiyal kumaş boyalarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır [12].

Günümüzde tekstilde organo-metalik bileşikler, fenol, kuaterner amonyum tuzları ve organo-silikonlar gibi birçok bileşik antimikrobiyal madde olarak kullanılmaktadır. Birçoğunun yan etkisinin olduğu bu moleküller yerine çoğunlukla mikroorganizma artışının zehirli etkisinin bulunmadan engelleme özelliğinden doğal boyaların araştırılması ve uygulanabilirliği değer kazanmıştır. Aynı zamanda doğal boyaların mikroorganizmalar üzerinde inhibitör etkisinin olması, yaygın enfeksiyonlara karşı, özellikle çocukların ve çeşitli nedenlerle bağışıklığı düşmüş olan yetişkinlerin korunmasına yönelik antimikrobiyal tekstil materyallerinin geliştirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Boya ekstraksiyonunda kullanılmak istenen çeşitli bitkiler, tıp alanında da kullanılmaktadır ve son zamanlarda bu bitkilerden önemli bir kısmının yüksek oranda antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. *Punica granatum* ile birlikte kullanılan birden fazla doğal boya içerdiği yüksek miktardaki tanin oranından dolayı güçlü bir antimikrobiyal ajan olarak bildirilmiştir [96]. Bilinen birtakım bitki kaynakları zengin naftakinon oranını bünyesinde barındırır. Mesela kınadaki lavson [97], cevizde

bitkisindeki juglon [98] ve havacıva otundaki lapachol'un [99] anti-fungal ve anti-bakteriyel etkisi saptanıp bildirilmiştir [100].

Bitki türü ve kaynakları açısından son derece zengin olan ülkemizde çeşitli bölgelerde yapılan araştırmalarda boya eldesinde kullanılan yüzlerce bitki türü tespit edilmiştir. Geleneksel boyacılık ülkemizde hala önemini korumakta ve bu konuda lisansüstü tez çalışmaları yürütülmektedir. Yapılan bu çalışmalarda antimikrobiyal karakterde doğal boya ekstraktları elde edilmiş ve boyamalar gerçekleştirilmiştir. Ancak ne yazık ki bu çalışmalarda gözden kaçan en önemli nokta endüstrinin ihtiyacını görececek kalite ve istikrarlılıkta toz halinde kaliteli boyar hammadde üretimine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmemesidir. Yıldız, yüksek lisans tezinde Palamut Meşesinden boyar madde ekstrakte etmiş ve yün, pamuk ve deri boyanması incelenmiştir. Durnaoğlu, tarafından çalışılan yüksek lisans tezinde, portakal kabuğundan boyar madde ekstraksiyonu yapılmış ve selülozik ve protein esaslı liflerin boyanabilirliği incelenmiştir [101]. Boyama sonucunda haslığı yüksek kahverengi, sarı, yeşil ve kül renk tonları elde edilmiştir [102].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. FINDIK KABUĞU TEMİNİ

Çalışmalarımızda objektif sonuç elde edebilmek amacıyla ülkemizin bütün fındık yetişen illerinden (Düzce, Giresun, Sakarya, Samsun, Trabzon ve Ordu) kabuk numuneleri toplandı ve gölgede kurutuldu.



Şekil 2.1. Fındık kabuğu alınan iller.

2.2. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI İÇİN NUMUNE HAZIRLAMA

Bu aşamada öncelikle fındık kabuğunda var olan boyar maddenin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmamızda ekstraksiyon ve analiz işlemleri HPLC yüksek saflıkta çözücüler ile gerçekleştirilmiştir. Numune öğütme işlemi AKYOL-Fabrika Malzemeleri/Öğütücü marka değirmende gerçekleştirilmiştir. Kurutulan ve karıştırılan numuneler öğütücü değirmende 80 mesh boyutuna kadar öğütüldü. Toplanan numuneler Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Numunelerin bölgeleri

Numunenin alındığı yer	Rakım (m)
Düzce / Hacıaliler mevki	0-250
Düzce / Çilimli / Kırkharman Köyü	250-500
Düzce / Cumayeri ilçesi	250-500
Düzce / Muncurlu mevki	500+
Düzce / Gölyaka / Muhappede köyü	500+
Sakarya / Karasu / Aziziye / Karabaşdere mevki	0-250
Sakarya / Kocaali / Kozluk köyü	0-250
Sakarya / Kocaali / Melen ovası	0-250
Sakarya / Karapürçek / Mecidiye / Gavurharmanı Köyü	250-500
Sakarya / Geyve	500+
Trabzon / Arsin / Elmaalan / Bekarlı	0-250
Trabzon / Yomra / Yenice / Alçak mah	0-250
Trabzon / Vakfikebir / Hacıköy mah	0-250
Trabzon / Arsin / Yeşilce / Kerimoğlu	250-500
Trabzon / Yomra / Yenice / Cami mah	250-500
Trabzon / Arsin / Elmaalan / Alsancak	500+
Giresun / Merkez	0-250
Samsun / Terme / Sakarlı	0-250
Samsun / Kirazlık / Çimenli köyü	250-500

2.3. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI İÇİN FINDIK ÇOTANAĞI NUMUNE HAZIRLAMA

Bu aşamada fındık kabuğunda var olan boyar madde belirlenmiştir. Çalışmalarda fındık yetişen illerimiz Düzce ve Giresun'dan fındık çotanağı numuneleri toplanmış ve Termal Marka Sanayi Tipi Fırında kurutulmuş, kurutulan ve karıştırılan numuneler öğütücü değirmende 80 mesh boyutuna kadar öğütülmüştür.

2.4. KULLANILAN CİHAZLAR

2.4.1. Solvent evaporasyonu

Şekil 2.2'de gösterilen Heidolph Hei-Vap Value HL/G1 marka Rotary Evaporatör ile solvent evaporasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Rotary Evaporatör cihazı.

2.4.2. HPLC analizi

HPLC analizleri Şekil 2.3'deki Shimadzu marka LC-20A model cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3. HPLC analiz cihazı.

2.4.3. Kurutma Fırını

Fındık çotanağı numuneleri Şekil 2.4'te gösterilen Termal marka sanayi tipi fırında kurutulmuştur.



Şekil 2.4. Termal marka sanayi tipi fırın.

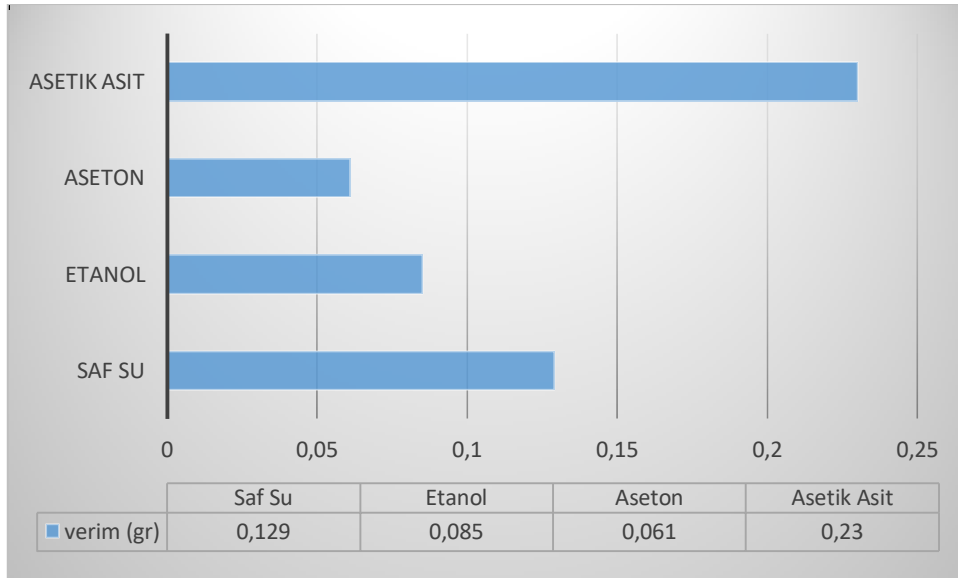
Çalışmalarda ekstraksiyon ve analiz işlemleri HPLC yüksek saflıkta çözücüler ile gerçekleştirilmiştir. Numune öğütme işlemi AKYOL-Fabrika Malzemeleri/Öğütücü marka değirmende gerçekleştirilmiştir. Solvent evaporasyonu Heidolph Hei-Vap Value HL/G1 marka Rotary Evaporatör ile gerçekleştirilmiştir. HPLC analizleri Shimadzu marka LC-20A model cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. BOYAR MADDE ELDESİ İÇİN UYGULANAN METODLAR

3.1.1. Metod 1

Kurutulup öğütülen numuneler 250 ml'lik balon içerisine 10'ar gram halinde hazırlandı ve tartılarak konuldu. Oda sıcaklığında 40 ml hekzan eklenerek 30 dakika sonra yağmsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan fındık kabuğu balona alındıktan sonra 50 °C'de 2 saat boyunca 100 ml dört farklı çözücü (saf su- etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 600 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C'de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Metod 1 deneme sonuçları.

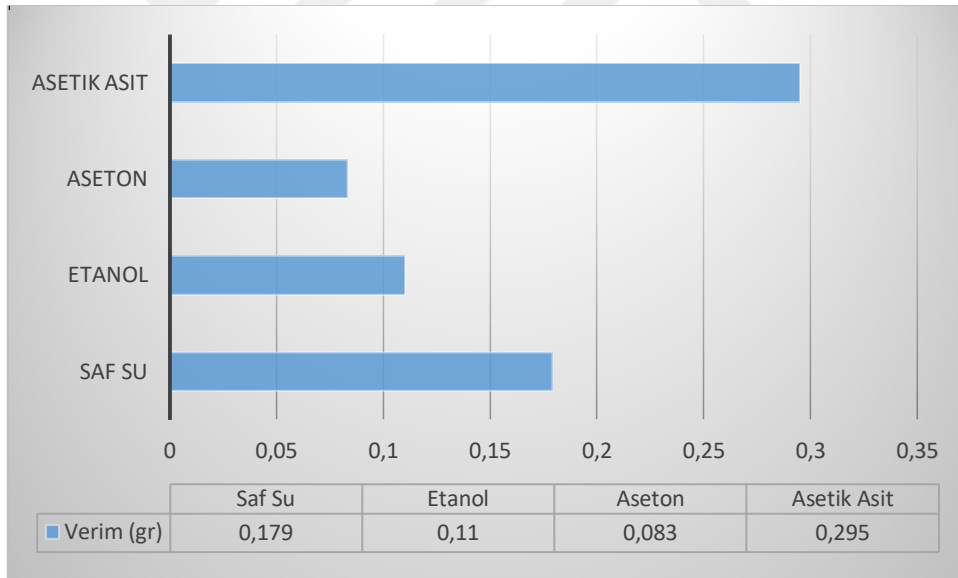
Metod 1 deneme sonuçları incelendiğinde 2 saat süreyle 50 °C sıcaklıkta 100 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti

sırasıyla saf su, etanol ve aseton ortamı takip etmektedir.

3.1.2. Metod 2

Kurutulup öğütülen numuneler 250 ml'lik balon içerisine 10'ar gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 40 ml hekzan eklenerek 30 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak her bir çözücünün kendi kaynama sıcaklığında 2 saat boyunca 100 ml dört farklı çözücü (safsu-etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 600 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C'de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



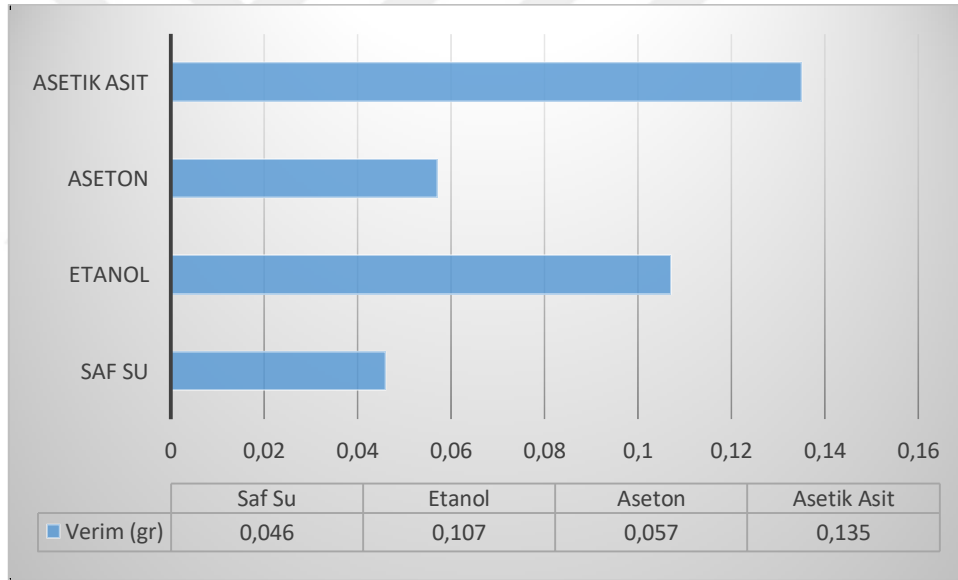
Şekil 3.2. Metod 2 deneme sonuçları.

Metod 2 deneme sonuçları incelendiğinde 2 saat süreyle kaynama sıcaklıklarında saf su için 100 °C, etanol için 78 °C, aseton için 56 °C ve asetik asit için 118 °C sıcaklıkta 100 ml çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla saf su, etanol ve aseton ortamı takip etmektedir.

3.1.3. Metod 3

Kurutulup öğütülen numuneler 250 ml'lik balon içerisine 10'ar gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 40 ml hekzan eklenerek 30 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak her bir çözücü oda sıcaklığında 96 saat boyunca 100 ml dört farklı çözücü (safsu-etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 600 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C'de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Metod 3 deneme sonuçları.

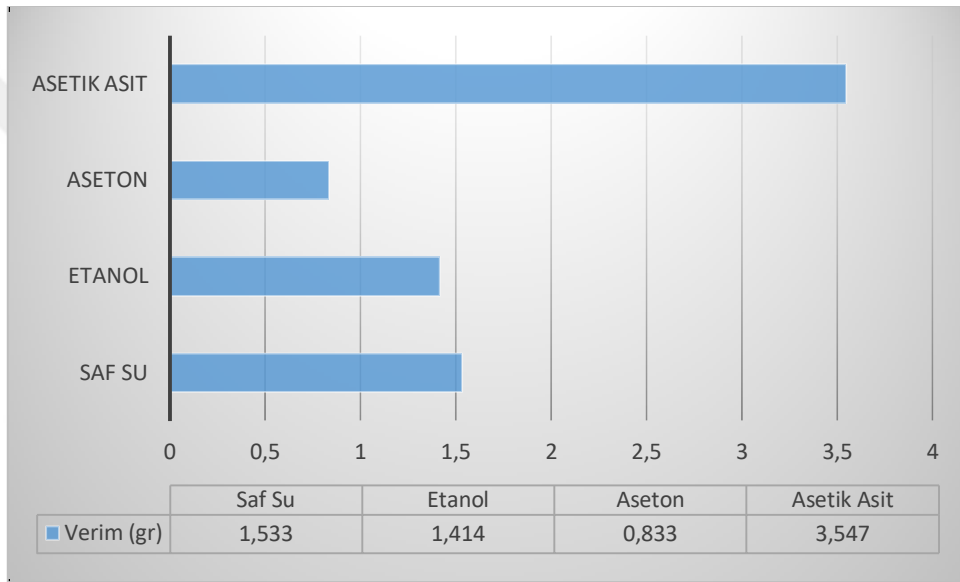
Metod 3 deneme sonuçları incelendiğinde 96 saat süreyle oda sıcaklığında 100 ml çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla etanol, aseton ve saf su ortamı takip etmektedir.

3.1.4. Metod 4

Kurutulup öğütülen numuneler 1000 ml'lik balon içerisine 100'er gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 350 ml hekzan eklenerek 30

30 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak 50 °C’de 4 saat boyunca 1000 ml dört farklı çözücü (safsu-etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 1200 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadarlı amber renkli vialde -20 °C’de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4’te grafiksel olarak gösterilmiştir.



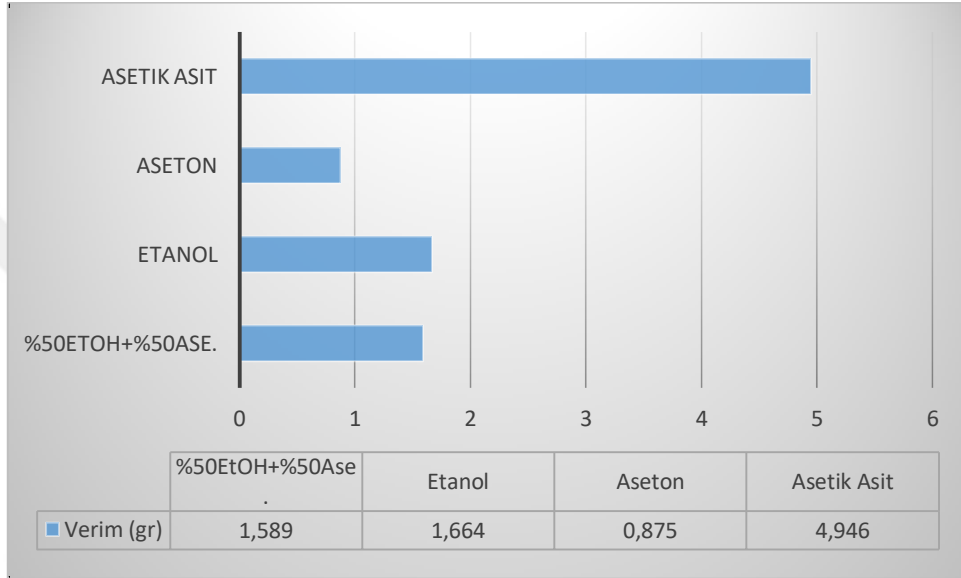
Şekil 3.4. Metod 4 deneme sonuçları.

Metod 4 deneme sonuçları incelendiğinde 4 saat süreyle 50 °C sıcaklıkta 1000 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla saf su, etanol ve aseton ortamı takip etmektedir.

3.1.5. Metod 5

Kurutulup öğütülen numuneler 1000 ml’lik balon içerisine 100’er gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 350 ml hekzan eklenerek 30 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak 75 °C de 4 saat boyunca 1000 ml dört farklı çözücü (%50 etanol+%50 Aseton -etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 1200 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C’de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5’te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Metod 5 deneme sonuçları.

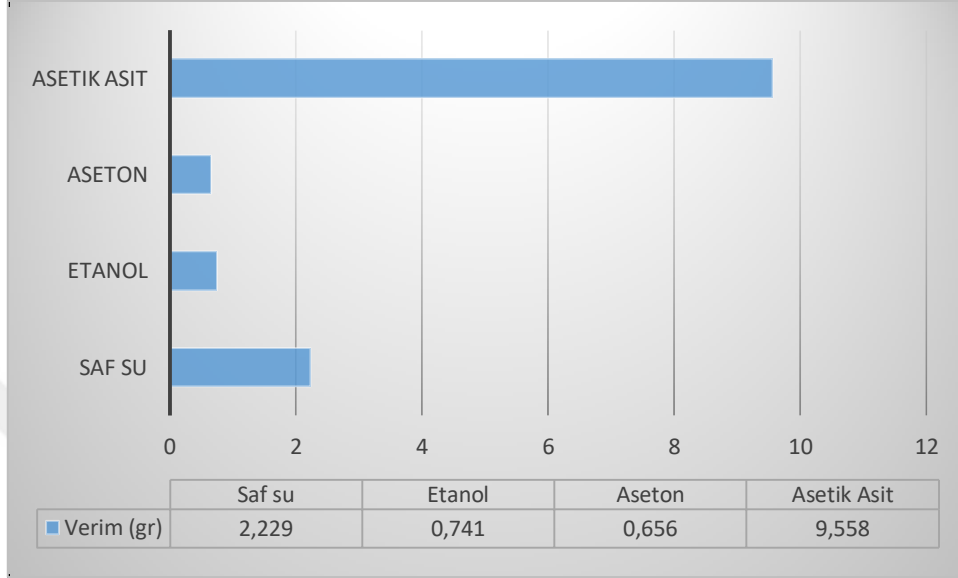
Metod 5 deneme sonuçları incelendiğinde 4 saat süreyle 75 °C sıcaklıkta 1000 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla etanol, %50EtOH+%50Ase. ve aseton ortamı takip etmektedir.

3.1.6. Metod – Fındık Çotanağı (1)

Kurutulup öğütülen numuneler 1000 ml’lik balon içerisine 100’er gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 350 ml hekzan eklenerek 60 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak her bir çözücü 50 derece de 4 saat boyunca 1000 ml dört farklı çözücü (saf su-etanol-aseton-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 1200 rpm de

karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C’de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6’da grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Metod 1 (çotanak) deneme sonuçları.

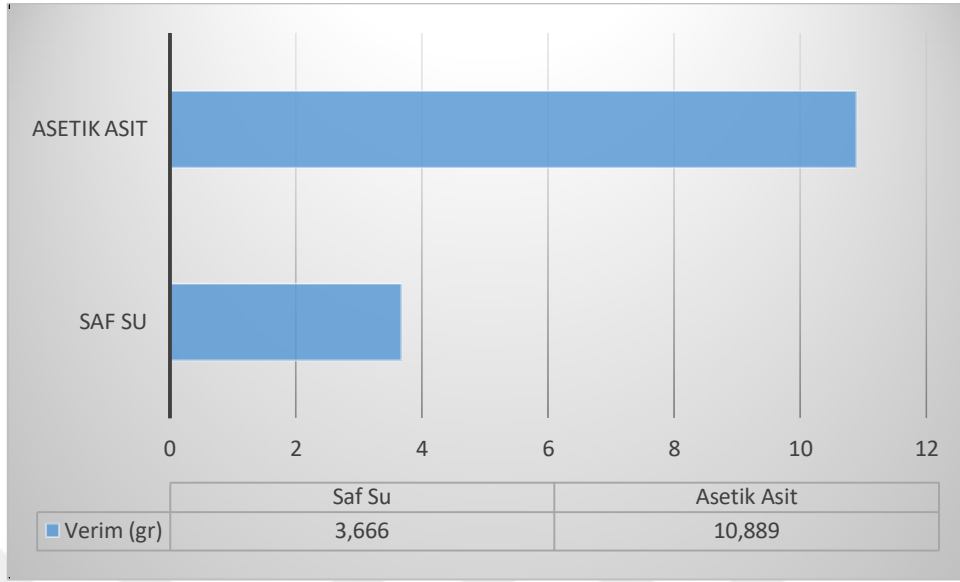
Metod 1 (çotanak) deneme sonuçları incelendiğinde 4 saat süreyle 50 °C sıcaklıkta 1000 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla saf su, etanol ve aseton ortamı takip etmektedir.

3.1.7. Metod – Fındık Çotanağı (2)

Kurutulup öğütülen numuneler 1000 ml’lik balon içerisine 100’er gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 350 ml hekzan eklenerek 60 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak her bir çözücü 75 °C’de 4 saat boyunca aşağıdaki tabloda belirtildiği şekilde 1000 ml dört farklı çözücü (saf su-asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 1200 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C’de saklanmıştır. Elde

edilen sonuçlar Şekil 3.7’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



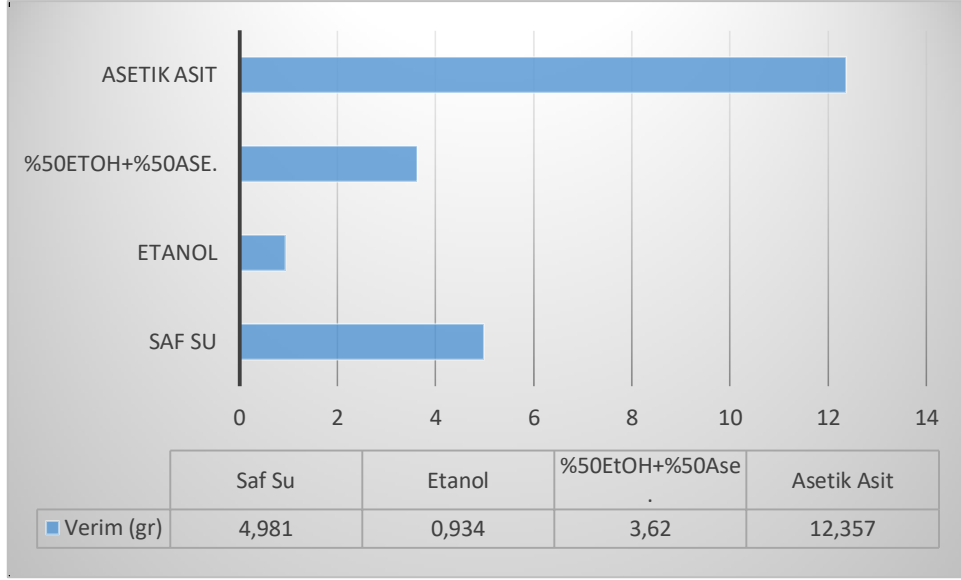
Şekil 3.7. Metod 2 (çotanak) deneme sonuçları.

Metod 2 (çotanak) deneme sonuçları incelendiğinde 4 saat süreyle 75 °C sıcaklıkta 1000 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir.

3.1.8. Metod – Fındık Çotanağı (3)

Kurutulup öğütülen numuneler 1000 ml’lik balon içerisine 100’er gram halinde hazırlanmış ve tartılarak konulmuştur. Oda sıcaklığında 350 ml hekzan eklenerek 60 dakika sonra yağimsı madde safsızlıklarından kurtulmak amacıyla hekzan yıkaması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süzülerek fındık kabuğu kurutulmaya bırakılmıştır.

Kurutulan fındık kabuğu balona alınarak her bir çözücünün kendi kaynama sıcaklığında 2 saat boyunca 1000 ml dört farklı çözücü (safsu-etanol-%50 etanol+%50 Aseton - asetik asit) eklenmiş ve ışıktan korumak amacıyla folyo ile sarılan balonda oda sıcaklığında 1200 rpm de karıştırılmıştır. Akabinde süzülen karışım rotary evaporatörde kuruluğa erişene kadar buharlaştırılmıştır. Kalan kuru ekstrakt 10 ml kendi çözücüsünde çözülerek viallenmiştir. Örnekler analize kadar amber renkli vialde -20 °C’de saklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Metod 3 (çotanak) deneme sonuçları.

Metod 3 (çotanak) deneme sonuçları incelendiğinde 4 saat süreyle kaynama sıcaklıklarında saf su için 100 °C, etanol için 78 °C, %50EtOH+%50Ase. için 56 ve asetik asit için 118 °C sıcaklıkta 1000 ml farklı çözücülerde elde edilen sonuçlar verim bazında incelendiğinde en iyi sonucun asetik asit kullanılan çözücüde olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında asetik asiti sırasıyla saf su, %50EtOH+%50Ase. ve etanol ortamı takip etmektedir.

3.2. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASI SONUÇLARI

Bu tezde ekstraksiyon işlemleri 2 ve 4 saatlik çalışmalar şeklinde çalışılmış ancak literatür taraması sonucunda 4 saatlik çalışmaya karar verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına bakıldığında 4 saatlik analiz sonuçlarının çok daha verimli olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.1. Sert kabuk optimize çalışma sonuçları.

Hammadde	Çalışma Şartları	Verim (g/100 g)
Sert Kabuk	50°C / 4h / Su	0,2988
Sert Kabuk	50°C / 4h / Etanol	0,3303
Sert Kabuk	50°C / 4h / Aseton	0,1971
Sert Kabuk	50°C / 4h / A.asit	1,6564
Sert Kabuk	Reflux / 2h / Su	0,6143
Sert Kabuk	Reflux / 2h / Etanol	0,3568
Sert Kabuk	Reflux / 2h / Aseton	0,2614
Sert Kabuk	Reflux / 2h / A.asit	1,563

Çizelge 3.2. Çotanak optimize çalışma sonuçları.

Hammadde	Çalışma Şartları	Verim (g/100 g)
Çotanak	50°C / 4h / Su	2,1184
Çotanak	50°C / 4h / Etanol	0,6508
Çotanak	50°C / 4h / Aseton	0,5572
Çotanak	50°C / 4h / A.asit	9,4548
Çotanak	75°C / 4h / Su	3,5301
Çotanak	75°C / 4h / A.Asit	10,7523
Çotanak	Reflux / 4h / Su	4,7250
Çotanak	Reflux / 4h / Etanol	0,8320
Çotanak	Reflux / 4h / %50 Etanol/Aseton	3,4594
Çotanak	Reflux / 4h / Asetik Asit	10,6808
Çotanak	50°C / 4h / Su	10,9274
Çotanak	50°C / 4h / Etanol	1,7588
Çotanak	50°C / 4h / Aseton	1,3868
Çotanak	50°C / 4h / A.asit	12,7566
Çotanak	Reflux / 4h / Su	11,747
Çotanak	Reflux / 4h / Etanol	4,0472
Çotanak	Reflux / 4h / Aseton	1,0702
Çotanak	Reflux / 4h / Asetik Asit	16,1935

Çizelge 3.1 ve 3.2'ye bakıldığında kullanılan çözücüler kıyaslandığında en iyi verimin asetik asit çözücüsünde olduğu görülmüştür. 100 gr fındık kabuğunda 75 °C'de 4 saat boyunca yapılan ekstraksiyon sonucunda katı numune miktarı 4,946 gr olarak elde edilmiştir. Şekil 3.9 da örneklerinin gösterildiği yine asetik asit çözücüsü içerisinde 100 gr fındık çotanağı kaynama noktası sıcaklığında (118 °C) 4 saat boyunca ekstraksiyon yapıldığında 12,357 g katı numune elde edilmiştir. Ancak tam doygun bir kuruluk yakalanamamış, balçık gibi yoğun yapıya sahip koyu yeşil-haki tonlarında ve kabarcıklar içeren numune elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Çalışma sonuçlarından elde edilen boyar maddeler.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Ülkemiz son yıllarda sanayide atağa kalmış olsa da sahip olduğu zengin toprakların neticesinde büyük ölçüde tarımsal zenginliğe de sahiptir. Bu tarımsal zenginliğin aksine ne yazık ki ülkemizde her yıl milyonlarca ton tarımsal atık sadece yakılmakta ve hiçbir yerde ekonomik olarak değerlendirilmemektedir. Doğal boya karakteri taşıyan birçok bitki de bu anlamda kullanılmamaktadır. İçinde bulunduğumuz ülkenin kullanılmaya hazır toprak oranı düşünüldüğü kadar çok olmamakla birlikte Dünyanın da toprak kaynakları sonsuz değildir. Nüfüsü günden güne artan ve bu duruma paralel olarak ihtiyaçları da artış gösteren insanoğlu için yerkünün toprak kaynaklarının yetersiz kalması ve bu kaynakların hızla azaldığı bilgisi birçok araştırma ile gözler önüne serilmiştir.

Tarım yapılabilen verimli arazilerin gün geçtikçe azalması mevcut olan alanlardan alınması beklenen ürün miktarının çoğaltılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Günümüzde organik olsun veya olmasın atık ve artıklar, bertaraf edilen değil geri kazanılması gereken olmazsa olmaz kaynak olarak bilinmelidir. Sürdürülebilir atık ve artık yönetiminin amacı, hali hazırda kullanılan kaynakların bir döngü içerisinde son tüketimde oluşan atık ve artıkların yararlı amaçlar yönüyle yeniden kullanılmasıdır. Bu yüzden bu kavram, toplumsal yaşamda değişik sektörlerce atıl durumda olan ürünlerin geri kazanım miktarının en yükseğe ulaşmasını amaçlamaktadır. Etkin alanı belirleyecek olursak; nadasa bırakılmış alanlarda, ormanlarda, ekili arazilerde, meyve ve sebze ekili alanlarda ürün olarak nitelendirilemeyen bitkisel kütle atık olarak takdir edilir. Bu bitkisel kütle atıkları budama atığı, çekirdek, kabuk, sap ve saman olarak gruplandırılabilir.

Bu amaçla yapmış olduğumuz çalışmalar neticesinde çotanağdaki boya veriminin yüksek oranda ve yatırım için çok uygun olduğunu ispatlamış olduk. Ekonomik olarak herhangi bir değeri olmayan aksine çevre kirliliğine yol açan çotanağın boya eldesi yönünde gerekli yatırımların yapılması için çalışmalarımız devam edecektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] A.K. Ayan, Ö. Çalışkan ve C. Çırak, "Isırgan otunun ekonomik önemi ve tarımı," *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 21, ss. 357-363, 2006.
- [2] K.G. Gilbert and D.T. Cooke, "Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential," *Plant Growth Regulation*, vol. 34, pp. 57-69, 2001.
- [3] G. Erkan, K. Şengül ve S. Kaya, "Denim kumaşların L. (Kökboya) ile boyanması üzerine bir araştırma," *Tekstil ve Mühendis*, c. 17, ss. 1-10, 2010.
- [4] E. Kayahan, "Türkiye' de yetişen bitkilerden ve doğal bitkisel atıklardan boyar madde eldesi ve bu boyar maddelerin tekstil sanayinde kullanılması," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2010.
- [5] S. Han and Y. Yang, "Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin," *Dyes and Pigments*, vol. 64, pp. 157-161, 2005.
- N. Becenen, "Azo boyar maddelerinin yasaklanması: Bebek ve çocuk giysilerinde uygulanabilirliğinin araştırılması," *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 6, pp. 1-6, 2017.
- [7] M. Tutak ve H. Benli, "Bazı bitkilerden elde edilen doğal boyar maddelerin yünü boyama özelliğinin incelenmesi," *BAÜ FBE Dergisi*, c. 10, s. 2, ss. 53-59, 2008.
- [8] M. Somuncu, "Cehri üretimi ve ticaretinin 19. yüzyılda Kayseri ekonomisindeki önemi," *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, c. 22, ss. 99-125, 2004.
- [9] Y. Doğan, S. Başlar, H.H. Mert and G. Ay, "Plants used as natural dye sources in Turkey," *Economic Botany*, vol. 57, pp. 442-453, 2003.
- [10] M. Demir, S. Çelik ve Ö.F. Noyan, "Türkiye'de yetişen bazı önemli boya bitkilerinin üretim teknikleri ve elde edilen renklerin haslık dereceleri," 3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Artvin, Türkiye, 2010, ss. 1187-1196.
- [11] A. Önal, "Extraction of dyestuff from madder plant (*Rubia tinctorum* L.) and dyeing of wool, feathered-leather and cotton production of alizarin extracts from *Rubia tinctorum* and assessment of their dyeing properties," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 20, pp. 204-213, 1996.
- [12] O. Deveoğlu ve R. Karadağ, "Genel Bir Bakış: Doğal Boyar maddeler," *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 23, ss. 21-32, 2011.

- [13] G. Gümrükçü, "Kırmızı Soğan Kabuğundan Ekstrakte Edilen Antosiyanin İle Yünlü Kumaşların Boyanması," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2003.
- [14] T. Salthammer, M. Bednarek, F. Fuhrmann, R. Funaki and S. I. Tanabe, "Formation of organic indoor air pollutants by UV-curing chemistry," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol.152, pp. 1-9, 2002.
- [15] S. Yeniocak, M. Yeniocak, M. H. Alma, O. Gökteş, E. Özen and M. Çolak, "Ceviz kabuğundan elde edilen boyar madde ile emprenye edilen ağaç malzemenin çürüklük mantarlarına karşı performansları ve antimikrobiyel etkilerinin incelenmesi," *Selçuk Üniversitesi Selçuk-Teknik Dergisi*, vol. 1, pp. 421-438, 2015.
- [16] R. B. Semwal, D. K. Semwal and P. Kapoor, "Dyeing properties of *Berberis aristata* DC with natural and synthetic mordants," *Trends in Applied Sciences Research*, vol. 7, pp. 392-399, 2012.
- [17] I. Surowiec, J. O. Gawryś, M. Biesaga, M. Trojanowicz, M. Hutta, R. Halko and K. U. Walczak, "Identification of natural dyestuff in archeological coptic textiles by HPLC with fluorescence detection," *Analytical Letters*, vol. 36, pp. 1211-1229, 2003.
- [18] J. K. Kumar and A. K. Sinha, "Resurgence of natural colourants: A holistic view," *Natural Product Letters*, vol. 18, pp. 59-84, 2004.
- [19] I. Surowiec, A. Quye and M. Trojanowicz, "Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical scottish textiles excavated from peat bogs," *Journal of Chromatography A*, vol. 1112, pp. 209-217, 2006.
- [20] R. F. V. De Souza and W. F. De Giovani, "Synthesis, spectra and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 61, pp. 1985-1990, 2005.
- [21] J. Sanyova and J. Reisse, "Development of a mild method for the extraction of anthraquinones from their aluminum complexes in madder lakes prior to HPLC analysis," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 7, pp. 229-235, 2006.
- [22] O. Deveoglu, R. Karadag and T. Yurdun, "Preparation and HPLC analysis of the natural pigments obtained from Buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss) dye plants," *Jordan Journal of Chemistry*, vol. 4, pp. 377-385, 2009.
- [23] D. Cristea and G. Vilarem, "Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn," *Dyes and Pigments*, vol. 70, pp. 238-245, 2006.
- [24] I. Izhaki, "Emodin - A secondary metabolite with multiple ecological functions in higher plants," *New Phytologist*, vol. 155, pp. 205-217, 2002.
- [25] E. Khelifi, H. Gannoun, Y. Thouhami, H. bouallagui and M. Hamdi, "Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152,

pp. 683-689, 2008.

- [26] S. Nikfar and M. Jaberidoost, "Dyes and colorants," *Reference Module in Biomedical Sciences Encyclopedia of Toxicology*, 3. Edition, pp. 252-261, 2014
- [27] M. Tutak and N. G. Kuşçuluo, " % 100 yünlü kumaşın bazı doğal boyar maddeler ile boyanması," *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 25, pp. 449-455, 2009.
- [28] K. Pawlak, M. Puchalska, A. Miszczak, E. Rosłonec and M. Jarosz, "Blue natural organic dyestuffs – from textile dyeing to mural painting separation and characterization of coloring matters present in elderberry, logwood and indigo," *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 41, pp. 613-622, 2006.
- [29] M. P. Colombini, A. Andreotti, C. Baraldi, I. Degano and J. J. Łucejko, "Colour fading in textiles: A model study on the decomposition of natural dyes," *Microchemical Journal*, vol. 85, pp. 174-182, 2007.
- [30] E. Dölen, "Tekstil tarihi: Dünyada ve Türkiye’ de tekstil teknolojisinin ve sanayiinin tarihsel gelişimi," *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, vol. 92, 1992.
- [31] D. G. Duff, R. S. Sinclair, and D. Stirling, "Light - induced colour changes of natural dyes," *Studies in Conservation*, vol. 22, pp. 161-169, 1977.
- [32] M. L. Gulrajani, R. C. Srivastava, and M. Goel, "Colour gamut of natural dyes on cotton yarns," *Coloration Technology*, vol. 117, pp. 225-228, 2001.
- [33] R. Rajendran, " Dyeability and antimicrobial properties of cotton fabrics finished with punica granatum extracts," *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*, vol. 7, pp. 1-12, 2011.
- [34] M. P. Satianarayanan, N. V. Bhat, S. S. Kokate and V. E. Walunj, "Antibacterial finish for cotton fabrics from herbal products," *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, vol. 35, pp. 50-58, 2010.
- [35] S. Mehrabian, A. Majd and I. Majd, "Antimicrobial effects of three plants (*Rubia tinctorum*, *Carthamus tinctorius* and *Juglans regia*) on some airborne microorganisms," *Aerobiologia*, vol. 16, pp. 455-458, 2000.
- [36] F. Kalyoncu, B. Çetin and H. Saglam, "Antimicrobial activity of common madder (*Rubia tinctorum* L.)," *Phytotherapy Research*, vol. 20, pp. 490-492, 2006.
- [37] S. Voravuthikunchai, T. Sririrak, S. Limsuwan, T. Supawita, T. Lida and T. Honda, "Inhibitory effects of active compounds from *Punica granatum* pericarp on verocytotoxin production by enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7," *Journal of Health Science*, vol. 51, pp. 590-596, 2005.
- [38] J. A. Yáñez, P. K. Andrews and N. M. Davies, "Methods of analysis and separation of chiral flavonoids," *Journal of Chromatography B*, vol. 848, pp.

159-181, 2007.

- [39] E. Önem, M. M. Mutlu, S. Günay and H. Azeri, "Natural dyestuff extraction from onion (*Allium cepa*) skin and utilization for leather dyeing," *Journal of Textiles and Engineer*, vol. 20, pp. 194-203, 1996.
- [40] P. Lakhanpal and D. K. Rai, "Quercetin: A versatile flavonoid," *Internet Journal of Medical Update*, vol. 2, pp. 22-37, 2007.
- [41] A. N. Assimopoulou, Z. Sinakos and V. P. Papageorgiou, "Radical scavenging activity of *Crocus sativus* L. extract and its bioactive constituents," *Phytotherapy Research*, vol. 19, pp. 997-1000, 2005.
- [42] M. A. R. Bhuiyan, A. Islam, A. Ali and N. M. Islam, "Color and chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L) and its application in the coloration of textiles," *Journal of Cleaner Production*, vol. 167, pp. 14-22, 2017.
- [43] C. Manach and J. L. Donovan, "Pharmacokinetics and metabolism of dietary flavonoids in humans," *Free Radical Research*, vol. 38, pp. 771-785, 2004.
- [44] A. K. Samanta, P. Agarwal and S. Datta "Dyeing of jute and cotton fabrics using Jackfruit wood extract: Part I-Effects of mordanting and dyeing process variables on colour yield and colour fastness properties," *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 32, pp. 466-476, 2007.
- [45] H. Güngörmez, "Doğal boyalar ve tuz," *Iğdır Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 5, pp. 57-63, 2015.
- [46] F. Ferrero, "Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, pp. 144-152, 2007.
- [47] S. B. Oğuzkan, B. Karagül, E. Kütük, İ. H. Kılıç and H. İ. Uğraş, "Effects on antibacterial and dna protection of organic dyestuff extracts obtained from hazelnut nuthusk," *International Journal Secondary Metabolite*, vol. 4, pp. 211-217, 2017.
- [48] P. Madesis, I. Ganopoulos, I. Bosmali, A. Tsaftaris and H. Barcode, "Resolution Melting analysis for forensic uses in nuts: A case study on allergenic hazelnuts (*Corylus avellana*)," *Food Research International* vol. 50, pp. 351-360, 2013.
- [49] A. L. Piccinelli, I. Pagano, T. Esposito, T. Mencherini, A. Porta, A. M. Petrone, P. Gazzero, P. Picerno, F. Snsone and L. Rastrelli, "HRMS profile of a hazelnut skin proanthocyanidin-rich fraction with antioxidant and anti-*Candida albicans* activities," *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol. 64, pp. 585-595, 2016.
- [50] L. F. Ciarmiello, M. F. Mazzeo, P. Minasi, A. Peluso, A. de Luca, P. Piccirillo, R. A. Siciliano and V. Carbone, "Analysis of different european hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars: Authentication, phenotypic features, and phenolic profiles," *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol. 62, pp.

6236–6246, 2014.

- [51] M. Contini, M. Baccelloni, R. Massantini and G. Anelli, “Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana L.*) shell and skin wastes by long maceration at room temperature,” *Food Chemistry*, vol. 110, pp. 659-669, 2008.
- [52] D. R. Kammerer, J. Kammerer, R. Valet and R. Carle, “Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients,” *Food Research International*, vol. 65, pp. 2-12, 2014.
- [53] C. Alasalvar, M. Karama'c, A. Kosi'nska, A. Rybarczyk, F. Shahidi and R. Amarowicz, “Antioxidant activity of hazelnut skin phenolics,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 57, pp. 4645-4650, 2009.
- [54] A. Li, S. Li, Y. Zhang, X. Xu, Y. Chen and H. Li, “Resources and biological activities of natural polyphenols,” *Nutrients*, vol. 6, pp. 6020–6047, 2014.
- [55] H. Ciemniewska-Z' ytkiewicz, V. Verardo, F. Pasini, J. Brys', P. Koczon' and M. F. Caboni, “Determination of lipid and phenolic fraction in two hazelnut (*Corylus avellana L.*) cultivars grown in Poland,” *Food Chemistry*, vol. 168, pp. 615–622, 2015.
- [56] F. Shahidi, C. Alasalvar and C. M. Liyana-Pathirana, “Antioxidant phytochemicals in hazelnut kernel (*Corylus avellana L.*) and hazelnut byproducts,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, pp. 1212–1220, 2007.
- [57] H. Merdan, F. Eray, A. Önal and F. Kavak, “Extraction of total dyestuff from centaury (*Hypericum scabrum L.*) and dyeing of natural fibres under different conditions,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 20, pp. 608-614, 2008.
- [58] M. Zougagh, M. Valcarcel and A. Rios, “Supercritical fluid extraction: A critical review of its analytical usefulness,” *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 399-405, 2004.
- [59] B. Mira, M. Blasco, A. Berna and S. Subirats, “Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 14, pp. 95-104, 1999.
- [60] E. E. Stashenko, M. A. Puertas and M. Y. Combariza, “Volatile secondary metabolites from *Spilanthes americana* obtained by simultaneous steam distillation solvent extraction and supercritical fluid extraction,” *Journal of Chromatography A*, vol. 752, pp. 223-232, 1996.
- [61] M. Akgün, N. Akgün, N. Baran, S. Deniz ve S. Dinçer, “Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları,” *Kimya Teknolojileri*, vol. 3, pp. 58-67, 2001.
- [62] V. Camel, “Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls,” *Analyst*, vol. 126, pp. 1182-1193, 2001.

- [63] M. Eisenmenger and N. T. Dunford, "Bioactive components of commercial and supercritical carbon dioxide processed wheat germ oil," *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 85, pp. 55-61, 2008.
- [64] A. B. A. de Azevedo, T. G. Kieckbush, A. K. Tashima, R. S. Mohamed, P. Mazzafera and S. A. B. V. de Melo, "Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 44, pp. 186-192, 2008.
- [65] R. Davarnejad, K. M. Kassim, A. Zainal and S. A. Sata, "Supercritical fluid extraction of beta-carotene from crude palm oil using CO₂," *Journal of Food Engineering*, vol. 89, pp. 472-478, 2008.
- [66] S. H. Rizvi, J. A. Daniels, A. L. Benado and J. A. Zollweg, "Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications," *Food Technology*, vol. 6, pp. 57-64, 1986.
- [67] M. Sihvonen, E. Jarvenpaa, V. Hietaniemi, R. Huopalahti, "Advances in supercritical carbondioxide technologies," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 10, pp. 217-222, 1999.
- [68] O. Bozkırlı, "Aspir çiçeğinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile doğal boya eldesi ve uygulanabilirliği" Yüksek lisans tezi, İleri Teknolojiler Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2007.
- [69] E.V. Blanco, P.L. Mahia, S.M. Lorenzo, D.P. Rodriguez and E.F. Fernandez, "Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the Soxhlet extraction method," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 366, pp. 283-288, 2000.
- [70] V. Camel, "Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples," *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 19, pp. 229-248, 2000.
- [71] B. W. Renoe, "Microwave-Assisted Extraction," *American Laboratory*, vol. 26, pp. 34-40, 1994.
- [72] N. Saim, J. R. Dean, M. P. Abdullah and Z. Zakaria, "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction," *Journal of Chromatography A*, vol. 791, pp. 361-366, 1997.
- [73] S. Badami, B. Geetha, S. V. Sharma, S. Rajan and B. Suresh, "Microwave-assisted rapid extraction of red dye from *Caesalpinia sapan* heartwood," *Natural Product Research*, vol. 21, pp. 1091-1098, 2007.
- [74] P. Yingming, H. Chunhuan, W. Hengshan, J. Xiaowen, W. Kai and L. Peizhen, "Antioxidant activity of microwave-assisted extract of *Buddleia officinalis* and its major active component," *Food Chemistry*, vol. 121, pp. 497-502, 2010.

- [75] S. Umale and P. A. Mahanwar, "Extraction of colorant from leaves of Terminalia catappa using non-conventional technique," *International Journal of Basic and Applied Sciences IJBAS-IJENS*, vol. 12, pp. 79-88, 2012.
- [76] J. L. Capelo and A. M. Mota, "Ultrasonication for analytical chemistry," *Current Analytical Chemistry*, vol. 1, pp. 193-201, 2005.
- [77] J. L. Tadeo, C. Sanchez-Brunete, B. Albero and A. I. Garcia-Valcarcel, "Application of ultrasound- assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, pp. 2415-2440, 2010.
- [78] H. M. Santos and J. L. Capelo, "Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment," *Talanta*, vol. 73, pp. 795-802, 2007.
- [79] J. F. Huertas-Perez, M. D. Iruela, A. M. Garcia-Campana, A. Gonzalez-Casado and A. Sanchez-Navarro, "Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electrokinetic chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 1102, pp. 280-286, 2006.
- [80] C. Lesueur, M. Gartner, A. Mentler and M. Fuerhacker, "Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry," *Talanta*, vol. 75, pp. 284-293, 2008.
- [81] C. Domeno, M. Blasco, C. Sanchez and C. Nerin, "A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods," *Analytica Chimica Acta*, vol. 569, pp. 103-112, 2006.
- [82] T. Hyotylainen and M. L. Riekkola, "Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment," *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, pp. 788-808, 2007.
- [83] S. Vajnhandl and A.M. Le Marechal, "Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 65, pp. 89-101, 2005.
- [84] N. A. A. Rahman, S. M. Tumin and R. Tajuddin, "Optimization of ultrasonic extraction method of natural dyes from xylocarpus moluccensis," *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, vol. 3, pp. 53-55, 2013.
- [85] V. Sivakumar, J. Lakshmi Anna, J. Vijayeeswarri and G. Swaminathan, "Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, pp. 782-789, 2009.
- [86] V. Sivakumar, J. Vijayeeswarri and J. Lakshmi Anna, "Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound," *Industrial Crops and Products*, vol. 33, pp. 116-122, 2011.

- [87] M. M. Kamel, M. M. El Zawahry, N. S. E. Ahmed and F. Abdelghaffar, "Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye," *Industrial Crops and Products*, vol. 34, pp. 1410-1417, 2011.
- [88] M. Tutak and H. Benli, "Dyeing properties of textiles by Turkish hazelnut (*Corylus colurna*): leaves, coat, shell and dice," *Coloration Technology*, vol. 128, pp. 454-458, 2012.
- [89] A. R. Carletto, F. Chimirri, F. Bosco and F. Ferrero, "Adsorption of Congo Red dye on hazelnut shells and degradation with *Phanerochaete chrysosporium*," *Bioresources*, vol. 3, pp. 1146-1155, 2008.
- [90] M. Monagas, I. Garrido, R. Lebron-Aguilar, M. C. Gomez-Cordoves, A. Rybarczyk, R. Amarowicz and B. Bartolome, "Comparative flavan-3-ol profile and antioxidant capacity of roasted peanut, hazelnut, and almond skins," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 57, pp. 10590-10599, 2009.
- [91] T. Bechtold, A. Turcanu, E. Ganglberger and S. Geissler, "Natural dyes in modern textile dyehouses-how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?" *Journal of Cleaner Production*, vol. 11, pp. 499-509, 2003.
- [92] T. Bechtold, R. Mussak, A. Mahmud-Ali, E. Ganglberger and S. Geissler, "Extraction of natural dyes for textile dyeing from coloured plant wastes released from the food and beverage industry," *Journal of the science of food and agriculture*, vol. 86, pp. 233-242, 2006.
- [93] T. Bechtold, A. Mahmud-Ali, R. Mussak, "Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 87, pp. 2589-2595, 2007.
- [94] M. M. Alam, M. L. Rahman and M. Z. Haque, "Extraction of henna leaf dye and its dyeing effects on textile fibre," *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 42, pp. 217-222, 2007.
- [95] Z. M. Win and M. M. Swe, "Purification of the natural dyestuff extracted from mango bark for the application on protein fibres. Proceedings of world academy of science," *Engineering and Technology*, vol. 36, pp. 540-544, 2008.
- [96] B. Kılıç, "Nar (*Punica Granatum L.*) meyve kabuğundan elde edilen renkler ve bu renklerin yün halı iplikleri üzerindeki ışık ve sürtünme haslıkları," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1994.
- [97] R. Singh, A. Jain, S. Panwar, D. Gupta and S. K. Khare, "Antimicrobial activity of some natural dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 66, pp. 99-102, 2005.
- [98] H. S. Şanlı ve M. Arlı, "Bazı boya bitkileriyle ipekli tekstil ürünlerinin boyanması ve elde edilen renklerin belirlenmesi," *Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi*, c. 21, ss. 55-78, 2007.

- [99] N. Kayabaşı, H. S. Şanlı ve S. Etikan, “Havaciva (*Alkanna Tinctoria* (L.) *Tausch*) ve labada (*Rumex Conglomeratus* Murr.) bitkilerinden elde edilen renkler ve bu renklerin ışık ve sürtünme haslıkları üzerinde bir araştırma,” *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, c. 10, ss. 7-10, 2000.
- [100] H. Dayıoğlu, D. Kut, N. Merdan and S. Canbolat, "The effect of dyeing properties of fixing agent and plasma treatment on silk fabric dyed with natural dye extract obtained from *Sambucus ebulus* L. plant," *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, vol. 195, pp. 1609-1617, 2015.
- [101] Ü. Durnaoğlu “Portakal kabuğundan boyar madde ekstraksiyonu: selülozik ve protein boyamadaki kullanılabilirliği,” Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye, 2006.
- [102] A. Yıldız, “Palamut meşesi (*quercus cerris*)'nden boyar madde ekstraksiyonu yün, pamuk ve tüylü deri boyama,” Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye, 1999.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

İsim Soyisim : Esra KÜTÜK
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.04.1991 Kdz.Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : esraktk@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Komp. Malz. Tek.	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya Müh.	Cumhuriyet Üniversitesi	2013
Lise	Matematik-Fen	Arsal Anadolu Lisesi	2009