

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

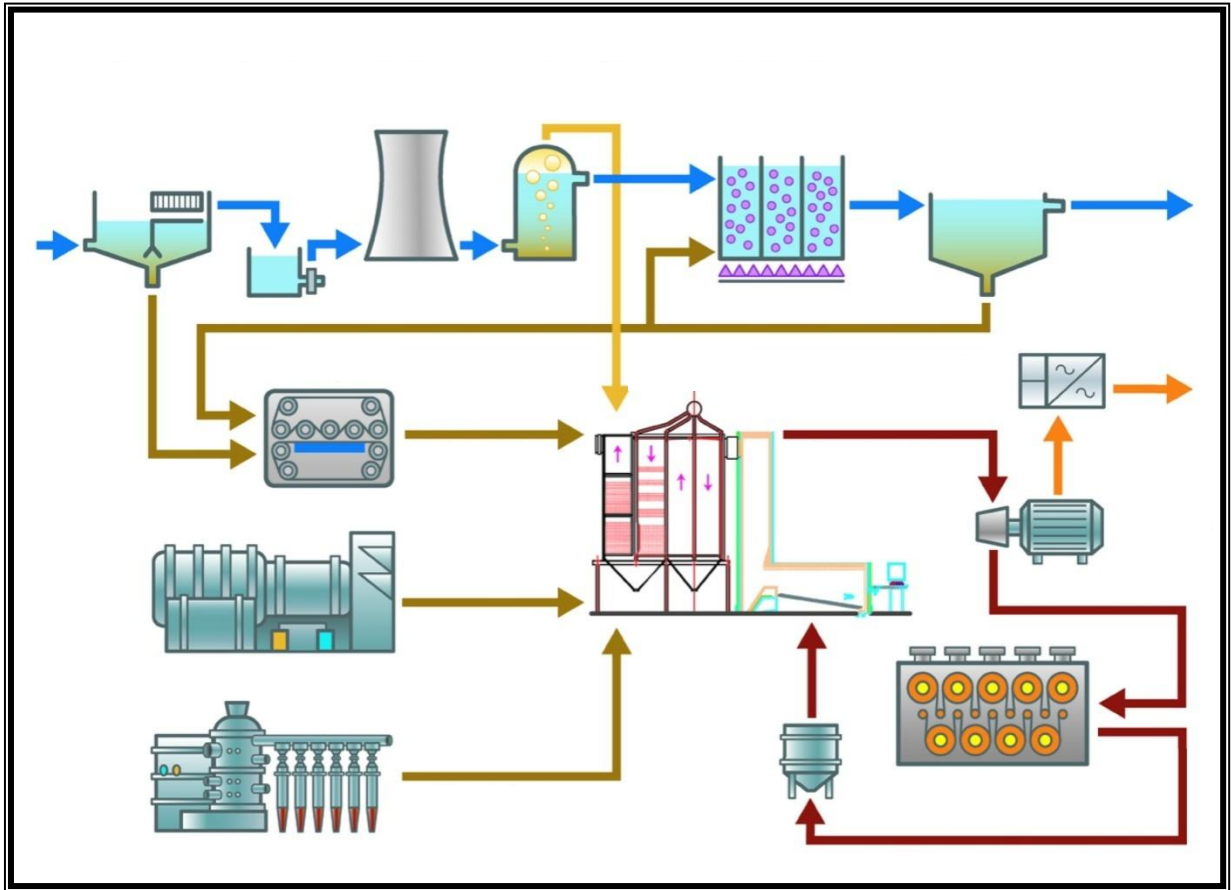
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ

OMÜ Yayınları No: 28

ENDÜSTRİYEL KİMYA

LABORATUVAR NOTLARI II



Prof. Dr. Halis ÖLMEZ

Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK

Doç. Dr. Turan K. YAZICILAR

Prof. Dr. Hümeysra BATI

Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

Doç. Dr. Zerrin HEREN

ÖNSÖZ

Ülkemizde temel kimya bilgilerinin yanı sıra uygulamalı kimya bilgileri ile de donatılmış kimyacıları, yani “kimyagerler”i yetiştirme anlayışı giderek önem kazanmakta ve Üniversitemizde de bu gelişmenin doğal bir sonucu olarak Kimya Bölümü’nde “kimyagerlik öğrenimi sürdürülmektedir. Kimya lisans öğrenimi ile kimyagerlik lisans öğrenimi arasındaki en önemli fark, Kimya Teknolojisi ile ilgili ders ve laboratuvarların kimyagerlik öğrenim programlarında yer almasıdır.

Endüstriyel Kimya Laboratuvarı, kimya öğreniminin ilk üç yılında kazanılan bilgilerin bir üst düzeyde uygulanmasını ve öğrencilerin endüstriyel kuruluşlara hazırlanmasını amaçlayan bir laboratuvardır. Bu Laboratuvar Kitapçığı, ilki 1987 yılında basılan “*Endüstriyel Kimya Laboratuvar Notları*”nın, endüstriyel kimya alanındaki gelişmeler ışığında gözden geçirilerek hazırlanan son şeklidir. Kitapçığın bölümlerinin başında ilgili endüstriyel üretim işlem ve süreçleri ile ilgili kısa bilgiler verilmiş ve daha sonra deneylere geçilmiştir. Öğrencilerin, deneylerden önce, verilen bu bilgilerle yetinmeyerek diğer kaynaklardan ve özellikle sanal ortamdan yararlanmaları önerilir.

Unutulmamalıdır ki iyi bir kimyager, bilgili olduğu kadar bu bilgileri laboratuvar ve işletmelerde başarı ile uygulayabilen, kabul edilebilir sonuçlara ulaşabilen ve bu sonuçları bilimsel ölçülerde değerlendirebilen bir kimyacıdır.

Endüstriye Kimya Laboratuvar Notları’nın hazırlıkları sırasında değerli katkılarda bulunan Bölümümüz Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine teşekkür eder, bu Endüstriyel Kimya Laboratuvar kitapçığının öğrencilerimize yararlı olmasını diler, meslektaşlarımızın da değerli görüş ve katkılarını bekleriz.

1. AKARYAKITLAR.....	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Doğal Akaryakıtlar	1
1.3. Suni Akaryakıtlar.....	2
1.3.1. Taş Kömürü Katranından Elde Edilen Sıvı Yakıtlar.....	2
1.3.2. Ağır Petrol Fraksiyonlarının Krakingi ile Elde Edilen Sıvı Yakıtlar	3
1.3.3. Sentez Yolu ile Elde Edilen Sıvı Yakıtlar	3
1.4. Akaryakıtların Özellikleri	3
1.4.1. Benzinin Özellikleri	5
1.4.2. Gazyağının (Kerosen) Özellikleri	6
1.4.3. Motorinin (Dizel) Özellikleri	6
1.4.4. Fuel Oilin Özellikleri	6
1.5. Akaryakıt Analizleri	7
1.5.1. Ksilol Metodu ile Su Tayini	7
1.5.2. Viskozite Tayini	8
1.5.2.1 Engler Viskozimetresiyle Viskozite Tayini	8
1.5.3. Petrol Ürünlerinin Destilasyonu.....	9
1.5.4. Alevlenme Noktası Tayini	11
1.5.4.1 Cleveland Açık Kap Metodu ile Alevlenme Noktası Tayini	11
1.6. Biyodizel	14
1.6.1. Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları	15
1.6.2. Biyodizel Üretimi.....	16
1.6.2.1 Isıl Yöntem (İnceltme Yöntemi)	16
1.6.2.2 Transesterifikasyon (Ester Değişimi) Yöntemi.....	16
2. ODUN, ODUN HAMURU VE KÂĞIT ÜRETİMİ	19
2.1. Odun ve Yapısı	19
2.2. Odunun Destilasyonu.....	21
2.2.1. Destilasyonun Uygulanması.....	22
2.2.2. Odunun Destilasyon Ürünleri	23
2.3. Kâğıt ve Kâğıt Ürünleri	24
2.3.1. Kâğıt Hammaddeleri	24
2.3.2. Kâğıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler	24
2.3.3. Kâğıt Üretimi	24
2.4. Odun Hamuru Eldesi.....	25

2.4.1. Odundan Selüloz Elde Edilmesi.....	25
2.5. Odun, Kâğıt ve Selülozla İlgili Deneyler	26
2.5.1. Odunda Lignin Tayini	26
2.5.2. Parşömen Kâğıdı Yapımı	26
2.5.3. Vulkan Fiber Yapılması	27
2.5.4. Kâğıtta Nem Tayini.....	27
2.5.5. Kâğıtta Kül Tayini.....	27
3. DERİ FABRİKASYONU VE DERİ ANALİZLERİ.....	29
3.1. Genel Bilgiler	29
3.2. Deri Fabrikasyonu.....	29
3.2.1. Ham Deri Fabrikasyonu	29
3.2.2. Mamul Deri Fabrikasyonu	31
3.2.3. Mamul Deri (Bitirme işlemi)	31
3.3. Suni Deri.....	32
3.4. Deri Analizleri	33
3.4.1. Nem Miktarı Tayini.....	33
3.4.2. Kül Miktarı Tayini	33
3.4.3. Yağ Miktarı Tayini.....	33
3.4.4. Suda Çözünen Madde Miktarı Tayini	34
3.4.5. Azot ve Deri Maddesi Tayini	34
3.4.6. Krom Miktarı Tayini.....	35
4. ŞEKER VE ŞEKER ANALİZLERİ	37
4.1. Şeker Hammaddeleri	38
4.2. Sakkaroz.....	38
4.3. Şeker Üretim Süreci (Prosesi)	39
4.3.1. Meydan İşleri ve Pancarın İşletmeye Hazırlanması	40
4.3.2. Ham Fabrika İşlemleri.....	40
4.3.3. Rafineri - Pişirim.....	40
4.4. Şeker Tayin Metotları ve Şeker Üretimi	41
4.4.1. Polarimetrik Metotla Şeker Tayini.....	41
4.4.2. Refraktometrik Metotla Şeker Tayini	44
5. YAĞLI HAMMADDELERDEN YAĞ ÜRETİMİ VE YAĞ ANALİZLERİ.....	51
5.1. Yağın Tanımı ve Sınıflandırılması.....	51

5.2. Yağın Özellikleri	51
5.3. Yemelik Yağ Teknolojisi	53
5.3.1. Isı ile Ekstraksiyon	54
5.3.2. Basınçla Ekstraksiyon	54
5.3.3. Çözücü ile Ekstraksiyon.....	56
5.4. Yağların Arıtılması (Rafinasyonu)	56
5.5. Yağların Besin Değeri	57
5.6. Yağların Endüstride Kullanımı	58
5.7. Önemli Bitkisel Yağlar.....	58
5.7.1. Ayçiçeği Yağı.....	58
5.7.2. Pamuk Yağı.....	58
5.7.3. Zeytinyağı.....	59
5.7.4. Soya Yağı.....	60
5.8. Yağ Üretimi ve Yağ Analizleri.....	60
5.8.1. Zeytin Yağı Üretimi (Presleme Metodu)	60
5.8.2. Hayvansal Yağ Üretimi.....	60
5.8.3. Yağlı Tohumlardan Yağ Üretimi (Ekstraksiyon Metodu)	61
5.8.4. Uçucu Madde Tayini.....	61
5.8.5. Yağlarda Asit İndisi Tayini.....	61
5.8.6. Sabunlaşma Sayısı	62
5.8.7. Sabun Miktarı Tayini	62
5.8.8. İyot Sayısı	63
5.8.9. Peroksit İndisi	63
5.8.10. Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini.....	64
6. SABUN VE DETERJANLAR	66
6.1. Yıkama	66
6.2. Yüzey Aktif Maddeler (Surfaktanlar).....	67
6.3. Sabun	70
6.3.1. Sert Sabun (Sodyum Sabunu)	71
6.3.2. Külçe Sabunları	71
6.3.2.1 Külçe Tutkal Sabunları	72
6.3.2.2 Tutkal Sabunları	72
6.3.3. Yumuşak Sabun (Potasyum Sabunu)	72
6.4. Laboratuvarı Sabun Üretimi	73

6.4.1. Arap Sabunu Üretimi	73
6.4.2. Çekirdek Sabunu Üretimi.....	73
6.5. Sabun Analizleri	73
6.5.1. Fiziksel Testler	73
6.5.2. Uçucu Madde Tayini.....	74
6.5.3. Serbest Alkali Tayini.....	74
6.5.4. Serbest Yağ Asitleri Tayini.....	74
6.5.5. Aktif Oksijen Tayini	75
6.6. Deterjanlar	75
6.6.1. Deterjan Bileşenleri.....	76
6.6.1.1 Yüzey Aktif Maddeler.....	76
6.6.1.2 Deterjan Katkı Maddeleri.....	77
6.6.2. Deterjan Üretim Reaksiyonları	79
6.6.3. Sıvı El Deterjanı Üretimi ve Deterjan Analizleri	80
6.6.3.1 Sıvı Deterjan Üretimi	80
6.6.3.2 Ksilol Metodu ile Nem Tayini.....	80
6.6.3.3 Suda Çözünmeyen Anorganik Maddelerin Tayini.....	81
6.6.3.4 pH Tayini	81
6.6.3.5 Klorür Miktarı Tayini.....	81
6.6.3.6 Metilen Mavisi Yöntemiyle Anyonik Deterjan Analizi.....	82
6.6.3.7 Toplam Aktif Madde Tayini	83
7. POLİMERLER.....	84
7.1. Sentetik Polimerler.....	85
7.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	85
7.3. Endüstride Kullanılan Önemli Polimerler.....	85
7.3.1. Naylon 6	85
7.3.2. Poliüretanlar	86
7.3.3. Fenol Formaldehit Reçineleri.....	86
7.3.4. Üre Formaldehit Reçineleri.....	87
7.3.5. Silikonlar	87
7.3.6. Polietilen	87
7.3.7. Polistiren	88
7.3.8. Sentetik Kauçuk	88
7.3.9. Polivinilklorür (PVC).....	88

7.4. Fenolik Reçine Yapımı.....	89
7.5. Reçine Çözeltilisindeki Reçine Miktarı Tayini	89
8. ÇAYDAN KAFEİN ELDESİ.....	90
8.1. Kafein ve Tarihçesi.....	90
8.2. Çayda Kafein	91
8.3. Çaydan Kafein Eldesi	92
9. KAYNAKLAR.....	93

1. AKARYAKITLAR

1.1. Genel Bilgiler

Yakıt olarak kullanılan sıvı maddelere akaryakıt adı verilir. Akaryakıtlar genel olarak iki grupta toplanırlar. Bunlar;

- 1. Doğal akaryakıtlar:** Ham petrolün damıtım (destilasyon) ürünleridir.
- 2. Suni akaryakıtlar:** Üretim kaynaklarına göre üçe ayrılırlar:
 - a. Taş kömürü, linyit, odun ve benzeri maddelerden elde edilen sıvı yakıtlar,
 - b. Ağır petrol damıtım ürünlerinin (fraksiyonlarının) parçalanması (krakingi) ile elde edilen sıvı yakıtlar,
 - c. Sentez yolu ile elde edilen sıvı yakıtlar.

1.2. Doğal Akaryakıtlar

Çok sayıda hidrokarbonun kompleks bir karışımı olan petrol veya ham petrol denilen sıvı birikimler, doğal gaz adı verilen gaz birikimler ve ziftli kum, bitümlü şist gibi katı birikimler olarak tanımlanır.

Petrolün elementel bileşimi yaklaşık olarak şöyledir;

% 82-87 C, % 12-18 H, % 0,1-7,4 O, % 0,1-5,5 S, % 0,1-2,4 N ve % 0,1-5,5 çeşitli mineraller.

Petrolde bulunan hidrokarbonlar genellikle düz zincirli alifatik ve halkalı (karbosiklik) hidrokarbonlar olup buna göre yeryüzündeki petroller üç gruba ayrılırlar:

1. Parafinik Yapılı Ham Petroller: Çoğunlukla C_nH_{2n+2} genel formülüne sahip hidrokarbonlardan oluşur. Bu hidrokarbonlar düz zincirli veya dallanmış olabilir. Bu gruba doymamış düz zincirli hidrokarbonlar da girer. Bileşiminde % 2 n-hekzan, % 1,7-2,5 n-heptan, % 0,8-1,5 2- ve 3-metil pentanlar, % 1,2-1,3 2,3-dimetil pentan, % 1,3 civarında 2-metil hekzan bulunur.

2. Naftenik Yapılı Ham Petroller: C_nH_{2n} genel formülüne sahip doymuş ve doymamış halkalı hidrokarbonlardan oluşur. Bileşimlerinde % 0,5-1,3 metilsiklopentan, % 0,6-0,8 siklohekzan, % 1-2 dimetilsiklopentan, % 1,8-2,4 metilsiklohekzan bulunur.

3. Karışık Yapılı Ham Petroller: Parafinik ve naftenik yapıli ham petrol karışımlarıdır.

Çeşitli petrollerin yoğunlukları $0,65-1,8 \text{ g/cm}^3$, alevlenme noktaları $15-200 \text{ }^\circ\text{C}$ ve ortalama ısı değerleri 10500 cal/g civarındadır.

Petroldeki bazı maddelerin optikçe aktif olması ve parafinik yapıda azot bulundurması, petrolün hayvansal ve bitkisel kaynaklı olduğunu göstermektedir.

Ham petrolün rafinasyonu ihtiva ettiği maddelere göre yapılır. Ham petroldeki yabancı maddeler uzaklaştırıldıktan sonra kullanılacağı yere göre fraksiyonlandırılır. Petrole uygulanan ayırma metotları şunlardır:

1- Fiziksel Metotlar: Süzme, kristallendirme, ekstraksiyon gibi işlemlerdir.

2- Destilasyon Metotları: Destilasyon yöntemi ile uçuculuğu az olan bileşenler uçuculuğu fazla olan bileşenlerden ayrılır. Bileşenlerin uçuculukları arasındaki fark az ise ekstraktif destilasyon (düşük uçuculuktaki madde katılması ile) veya azeotropik destilasyon (yüksek uçuculuktaki madde katılması ile) uygulanabilir.

Normal bir petrolün destilasyon ürünleri şunlardır:

a. Gaz Ürünler: Petrol gazları (propan-bütan)	35 °C ye kadar
Hafif benzin	35-95 °C arası
Ağır benzin	35-200 °C arası
b. Beyaz Ürünler: Gazyağı (kerosen)	200-315 °C arası
Dizel yakıtı (motorin = mazot))	315-375 °C arası
Ağır motorin (madeni yağ)	370-550 °C arası

Nafta, benzin ve gazyağı arasındaki fraksiyondur ve % 10'u 175 °C'ye kadar, % 90'ı da 250 °C altında destillenir. Çözücüler (solventler) bir nafta çeşididir. Benzin ve gazyağı aralıklarında alınan ve dar bir destilasyon aralığında gelen fraksiyonlardır.

c. Katı ve Siyah Ürünler: Hafif-orta-ağır fuel oil
Asfalt
Petrokok

1.3. Suni Akaryakıtlar

1.3.1. Taş Kömürü Katranından Elde Edilen Sıvı Yakıtlar

Taş kömürü katranının yoğunluğu 1,1-2,2 g/cm³, alevlenme noktası 40-100 °C arasındadır. Katranın destilasyonundan;

Hafif yağlar	170 °C'ye kadar
Orta yağlar	230 °C'ye kadar

Ağır yağlar	270 °C'ye kadar
Antrasen yağları	320 °C'ye kadar
alınır kalıntıdan zift elde edilir.	

Hafif yağların önemli bölümünü benzen (benzol) oluşturur. Ayrıca ksilen (ksilol) ve toluen (toluol) de hafif yağlardan elde edilir.

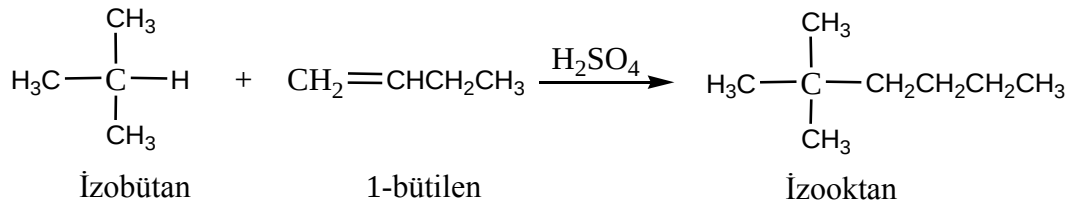
1.3.2. Ağır Petrol Fraksiyonlarının Krakingi ile Elde Edilen Sıvı Yakıtlar

Ağır petrol fraksiyonlarındaki büyük molekülü hidrokarbonların, katalizörlü ve katalizörsüz olarak daha düşük karbonlu moleküllere parçalanması işlemine "*kraking*" denilir. Kraking dört yolla yapılır:

1. Katalitik kraking
2. Termal kraking
3. Hidro kraking
4. Geciktirilmiş koklaştırma

Krakingden çıkan ve doymamış hidrokarbonlar ihtiva eden ürünlerden alkilasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon işlemleri ile istenilen ürünler elde edilir.

Alkilasyon:



1.3.3. Sentez Yolu ile Elde Edilen Sıvı Yakıtlar

1. Taş kömürü tozu ve ağır yağ karışımının katalizör yardımıyla sıcakta ve basınç altında hidrojene edilmesiyle sıvı yakıtlar elde edilir.
2. Etilenden H₂SO₄ ile etil alkol üretimi yapılır.
3. Su gazından çıkılarak CH₃OH üretimi gerçekleştirilir.

1.4. Akaryakıtların Özellikleri

a. **Özgül Ağırlık:** Akaryakıtlarda ve diğer sıvı petrol destilasyonu ürünlerinde, birim hacmin ağırlığı demek olan özgül ağırlığın tespiti için çeşitli yöntemler vardır.

Analizde kullanılan ve gövde kısmı içinde termometre bulunan tiplerine "termo-hidrometre" adı verilir. Özgül ağırlığı belirlenecek numune, çapı hidrometre çapından en az 2,5 cm daha geniş ve hidrometre yüzer vaziyette iken dipten 2,5 cm yukarı olacak şekilde yüksekliğe sahip bir cam kabın içine konulur. Yakıtın kendi sıcaklığında ölçülen özgül ağırlık değerleri, 15,5 °C (60 °F) standart sıcaklığı çevrilerek yapılır. Akaryakıtlarda ASTM yöntemlerinin kabul ettiği diğer bir özgül ağırlık birimi API derecesi olup, d, 15,5 °C'deki yoğunluk olmak üzere;

$$API = 141,5 / d-131,5$$

formülüyle bulunabilir.

b. Viskozite: "Viskozite akış halinde olan bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç" olup akışkanların en önemli ve belirgin özelliklerindendir. Viskozite bir akıcılık ölçüsüdür. Yakıtın viskozitesi düşük çalışma sıcaklıklarında dahi serbestçe akacak kadar düşük, sızıntıya engel olacak ve pompa sistemini yağlayabilecek kadar da yüksek olmalıdır. Aynı zamanda yakıt, yanma hücrelerine kolayca atomize edilebilecek uygun viskozitede olmalıdır. Viskozite çeşitli şekillerde tanımlanır. Bunlar:

1. Mutlak (dinamik) Viskozite: Akışkanın 1 cm²'lik düzlem yüzey elemanını 1 cm uzakta, yine 1 cm²'lik diğer bir düzlem yüze nazaran 1 cm/s'lik bir hızla hareket ettirmek için gereken kuvvete söz konusu sıvının mutlak viskozitesi veya mutlak içsel sürtünmesi adı verilir. Akan bir sıvının 1 g'lık kütlesi saniyede 1 cm yol alıyorsa yani 1 dyn'lik bir kuvvet gerekiyorsa viskozitesi 1 poise'dir. CGS birim sisteminde viskozite birimi **1 g/scm = 1 poise**'dir. 0,01 poise = 1 centipoise olup, suyun 20 °C'deki viskozitesi 1 centipoise'dir. Viskozite ölçülmesinde en çok şu birimler kullanılmaktadır:

Engler derecesi (°E)

Redwood saniye (RI)

Saybolt saniye (SSU)

2. Kinetik Viskozite: Mutlak viskozitenin yoğunluğa bölünmesiyle bulunur. Birimi **cm²/s (stockes, st)**'dur. 0,01 st = 1 centistockes (cst)'dur.

3. Bağlı Viskozite: Bir sıvının 20 °C'deki viskozitesinin suyun 20 °C'deki mutlak viskozitesine oranıdır.

4. Spesifik Viskozite: Bir sıvının viskozitesinin aynı sıcaklıktaki diğer bir sıvının viskozitesine oranıdır.

c. Destilasyon: Akaryakıtların özelliğini ve cinsini aydınlatmaya yarayan en önemli

yöntemlerden biri destilasyondur. Bu deney ASTM'nin kabul ettiği standart bir deney seti ile yapılmaktadır. Deneyde, yakıt ısıtılarak buharlaştırılır. Buhar bir soğutucudan geçirilir ve yoğunlaşan ürün bir ölçü kabında toplanır. % 10, % 20, % 30, % 40, % 50, % 60, % 70, % 80, % 90 ve son yakıtın yoğunlaştığı sıcaklıklar kaydedilir. Yakıt yüzdeleri, y eksenine, sıcaklıklar da x eksenine alınarak her yakıt karışımı için buharlaşma eğrisi elde edilir. Düzgün bir yanma için, buharlaşma eğrisinin de düzgün olması gerekmektedir.

d. Alevlenme Noktası: Sıvı bir yakıtın yanabilmesi için, bu yakıtın buharı ile havanın belirli oranlarda karışmış olması gerekir. Bir yakıt ne kadar kolay buhar haline gelebilirse, hava ile yanıcı bir karışım oluşturması da o derece kolay olur. Yakıtın bu kolay yanabilme özelliği, alevlenme noktası ile tespit edilir. ***Yanıcı bir cismin alevlenme noktası, cismin hava ile bir yanıcı karışım meydana getiren buhar çıkardığı en düşük sıcaklık derecesidir.*** Alevlenme noktası, özellikle soğuk havalarda yakıtın yanabilme özelliği bakımından sınırlamalar getirir. Özel kabına konulan numuneye istenilen bir sıcaklıktan itibaren bir derece aralıklarla alev yaklaştırılmakta ve yakıt buharının alev aldığı en düşük sıcaklık, yakıtın alevlenme noktası olarak belirlenmektedir.

e. Yakıtın Yapısal Bileşimi: Genel olarak parafin ve naften tipi yakıtlarda karbon miktarı % 89 civarındadır. Yakıtın önemli özelliklerinden biri de içindeki asfalt miktarıdır. Asfaltlar, oksijenli ve kükürtlü büyük moleküllerdir. Sert asfalt normal sıcaklıkta yakıt içersinde çözünmez. Böyle bir içeriğe sahip yakıt motorlarda kullanıldığı zaman piston, silindir, subap yüzeylerine oturarak aşınmaya yol açar. Sert asfaltlar yakıt içersinde % 0,5-0,7'yi geçmemelidir. Yakıt içersinde suyun bulunması da istenmez. Su bir yandan yakıt donanımında korozyona yol açarken, diğer taraftan yakıtın ısı değerini düşürür.

f. Yakıtın Isı Değeri: Yakıtın ısı değeri genellikle birim kütlesinin yanma enerjisi olarak verilir. Gaz yakıtlarda ise ısı değeri, uygulamada birim hacminin yanma enerjisidir. Yanma sonu sıcaklıklarında su her zaman buhar olarak bulunduğu için, ısı değeri, *alt ısı değeri* olarak alınmalıdır. Su yoğunlaşıyorsa *üst ısı değeri* söz konusudur.

1.4.1. Benzinin Özellikleri

Benzin, motor yakıtı olarak kullanılan ve genel formülü C_5H_{12} - $C_{11}H_{24}$ olan hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır.

a. Buhar Basıncı: Benzinin uçuculuğunun bir ölçüsüdür. Buhar basıncı yüksek benzinlerde buharlaşmadan dolayı büyük kayıplar olduğundan iklim şartlarına göre ülkeler buhar basıncını sınırlandırır.

b. Vuruntu: Motorda, benzin ve hava karışımı bir kıvılcım ile ateşlendiğinde

kıvılcıma yakın kısım ateş alır. Alev 25 m/s hızla diğer bölgelere yayılırken, yanmayan gazların sıcaklık ve basıncı da çok yükselir ve kendiliklerinden tutuşarak yanma anormal bir hal alır. Bu şekilde oluşan dalga darbeleri silindir yüzeyi, piston ve silindir kafasına çarparak vuruntu denilen ve istenmeyen bir olay meydana getirir. Vuruntu, basınç ve sıcaklığın kritik bir sınırı aşmasından doğar. Yanma başlangıcında CO ve CO₂'den gayri oluşan çok kararsız peroksit ve aldehitler belirli sıcaklık ve basınçta patlayarak vuruntu oluşturur. Vuruntu yakıtın taşıdığı maddelere bağlı olarak değişir. n-heptan vuruntuyu artırırken izooktan azaltır. Benzinin oktan sayısını artırmak için 4 L benzine 3 mL tetraetilkurşun (*artık kurşunlu benzin kullanılmamaktadır!*) veya etilenbromür katılır.

c. Oktan Sayısı: (*İzooktan + n-heptan*) karışımındaki izooktan yüzdesine oktan sayısı denir. Bir yakıtın oktan sayısı, aynı vuruntuyu veren izooktan/n-heptan karışımının % oktan miktarıdır.

1.4.2. Gazyağının (Kerosen) Özellikleri

Gazyağı, genellikle 200-315 °C arasında kaynayan C₁₂H₂₆-C₁₆H₃₄ genel formüllü hidrokarbonları ihtiva eder. Eskiden sadece aydınlatmada kullanılırken bugün ısıtma, soğutma, traktor ve jet yakıtı olarak kullanılmaktadır.

1.4.3. Motorinin (Dizel) Özellikleri

Motorin ham petrolün destilasyonunda 315-375 °C aralığında destillenen C₁₅H₃₂-C₁₈H₃₈ genel formüllü hidrokarbonlardan oluşur. Dizel yakıtı olarak kullanılır. Motorinin en önemli iki özelliği akışkanlığı ve yanıcılığıdır. Bunlar uygun olmazsa “*dizel vuruntusu*” denilen olay meydana gelir.

Setan Sayısı: Yakıtın yanma kalitesini ifade eder ve oktan sayısı gibi ölçülebilen bir büyüklüktür. Setan sayısı yüksek yakıtlarda dizel vuruntusu azalır. Kendiliğinden tutuşma özelliği çok iyi olan setan'ın (n-hekzadekan) setan sayısı 100, kendiliğinden tutuşma özelliği çok kötü olan α -metil naftalin'in setan sayısı sıfır kabul edilmiştir. ***Bir yakıtın setan sayısı, aynı vuruntuyu veren setan/ α -metil naftalin karışımının % setan miktarıdır.***

1.4.4. Fuel Oilin Özellikleri

Ham petrolün destilasyonundan elde edilen artıklarla destilasyon ürünlerinin çeşitli oranlardaki karışımına ağır yakıt veya fuel oil denir. Fuel oilin ortalama özellikleri aşağıda verilmiştir:

Bileşimi: % 81-86 C, % 10-13 H, % 0,5-5 S, % 0,0-0,25 tortu, % 0,0-1 H₂O

Alevlenme noktası: 70-140 °C

Isı değeri: 9 600-10 200 cal/g

Fuel oiller bazı özellikleri dikkate alınarak TS 2177'ye.göre Tablo 1.1'de verildiği şekilde sınıflandırılmışlardır.

Tablo 1.1. Fuel Oillerin Sınıflandırılması (TS 2177)

Özellikler	Fuel Oil No: 4	Kalorifer Yakıtı	Fuel Oil No:5	Ağır Fuel Oil
Alevlenme nokt. (min)	55 °C	55 °C	55 °C	65 °C
Akma noktası (maks)	+2 °C	-	-	-
% su (v/v) (maks)	0,5	1,00	1,00	2,00
Viskozite				
Kinematik (38 °C cst)	maks. 35	maks. 65	maks. 162	maks. 35
Kinematik (50 °C cst)			maks. 81	maks. 638

1.5. Akaryakıt Analizleri

1.5.1. Ksilol Metodu ile Su Tayini

10 mL'den daha fazla su vermeyecek numune kantitatif olarak tartılıp Ksilol cihazının (Şekil 1.1) destilasyon balonuna konur. Su ile doygün ksilol veya bitümlü maddeler için (% 20 benzol + % 80 ksilol) karışımından yeteri kadar ilave edilir. Su toplama tuzağı ve soğutucu takılır. Saniyede 2-5 damla destilat akacak şekilde, bir ceketli ısıtıcı ile balon ısıtılır. Genellikle destilasyon süresi için bir saat yeterlidir. Destilasyondan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan suyun hacmi okunarak numunedeki % su miktarı hesaplanır.

$$\% su = \frac{Tuzakta toplanan suyun hacmi}{Numune hacmi} \times 100$$

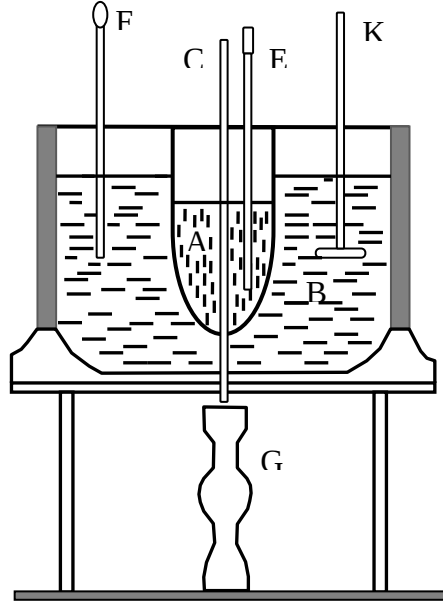


Şekil 1.1. Ksilol Cihazı

1.5.2. Viskozite Tayini

1.5.2.1 Engler Viskozimetresiyle Viskozite Tayini

Şekil 1.2'de gösterilen bu cihaz, 160 mm çapında, 62 mm derinliğinde ve hacmi 240 mL olan metalik bir kap (A) ve bu kabın etrafında bulunan bir su banyosundan (B) ibarettir. Su banyosu, ayaklarından birinde seviye ayarlama vidası bulunan bir sacayağı üzerine oturtulmuştur. Banyo gaz veya elektrikle ısıtılabilir. Metalik kabın tam merkezinde, çoğunlukla platinden veya buna benzer iyi ve dayanıklı cins bir metalden yapılmış olan 2,9 mm çapında, 20 mm uzunluğunda bir delik (D) bulunur. Kap genellikle bir metalik kapakla kapatılır. Bu kapağın tam ortasında, alttaki ufak deliğe girmek üzere ucu sivriltilmiş olan bir tahta çubuk (C) bulunur. Bir tanesi kaptaki numunenin, diğeri de su banyosunun sıcaklığını hassas olarak ($0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) ölçebilecek iki termometre (E, F) vardır. Banyodaki su metalik bir karıştırıcı (K) yardımıyla elle karıştırılır.



Şekil 1.2. Engler Viskozimetresi

Deneye başlamadan önce, cihazın ilk olarak alkol, sonra da eterle iyice temizlenmiş ve kurutulmuş olması gerekir. Numune içinde eser miktar kadar bile olsa ince madde parçacıklarının bulunmaması gerekir. Bunun için tayinden önce numune süzülmalıdır. Bundan sonra metalik kap, kap içinde bulunan seviye gösterici iğnenin üst hizasına kadar numuneyle doldurulur. Viskozite ölçümünün yapılacağı sıcaklığa getirilir. Platin delik altına 200 mL hacmindeki Engler Balonu (G) yerleştirilir. Termometreler istenilen sıcaklıkta sabit kaldıktan sonra ani bir hareketle tahta çubuk yukarı çekilerek delik açılırken kronometre çalıştırılır. Engler Balonunun dolması için geçen zaman kaydedilir. Bu değer viskozimetrenin su değerine bölünerek numunenin "*Engler Derecesi*" cinsinden viskozitesi bulunur ve Tablo 1.2'den yararlanılarak diğer birimlere çevrilebilir.

Engler viskozimetresinin su değeri bilinmiyorsa, numune ile deneye başlamadan önce 20 °C'deki saf su kullanılarak ve yukarıda anlatıldığı şekilde çalışarak su değerinin tayin edilmesi gerekir. Yapılan üç aynı tayin ile bulunan değerler arasında 0,1 saniyeden daha küçük bir fark varsa bu değerlerin ortalaması su değeri olarak kabul edilebilir.

Gerek akaryakıtlarda gerekse makine yağlarında bu cihazla 20, 50 ve 100 °C'de viskozite tayini yapılabilir.

1.5.3. Petrol Ürünlerinin Destilasyonu

Destilasyon, yakıtın uçuculuk ölçüsü olup, uçuculuk azaldıkça yanma daha düzenli olur. Yüksek devirli motorlarda en iyi gücü sağlamak ve dumanı azaltmak için düşük

uçuculuk özelliğine sahip yakıtlar kullanılır.

Destilasyon, benzin, uçak benzini, nafta, gazyağı, motorin ve fuel oil destilatı gibi petrol ürünlerinin uçuculuklarını tayin etmek için yapılır.

Deneyin Yapılışı: Şekil 1.3'de verilen düzenek kurulur. Soğutucunun soğutma banyosu su ve buz ile tamamen doldurulur. Banyo sıcaklığı 0-45 °C arasında olmalıdır. Destilatın toplanacağı mezüre 100 mL numune alınıp destilasyon balonuna konur. Termometre balona yerleştirilir. Termometrenin civa haznesi balonun çıkış borusu deliğinin alt kısmında olmalıdır. Mezür kurulanmadan destilatın toplanacağı yere yerleştirilir. Destilasyon süresince hava sıcaklığı 12,8-18,3 °C arasında olmalıdır. Eğer değilse mezür bir soğuk su dolu kap içine konur. Mezürün ağzı, ortası delik bir süzgeç kâğıdıyla kapatılır.

Sistem hazırlandıktan sonra ilk destilat, 5 dk'dan kısa, 10 dk'dan uzun sürede geçmeyecek şekilde balon ısıtılır. İlk destilat damlasının mezüre düştüğü andaki sıcaklık "*ilk kaynama noktası*" olarak kaydedilir. Destilasyon hızı 4-5 mL/dk olmalıdır. Her 10 mL destilat toplandığında sıcaklık kaydedilir. Balonda yaklaşık 5 mL kalıntı kalıncaya kadar destilleme işlemine devam edilir. Destilasyon devam ettiği halde sıcaklık bir maksimuma ulaştıktan sonra düşmeye başlar. Okunan en yüksek sıcaklığa "*son kaynama noktası*" denir.

5 mL'lik kalıntı 5 dk'da destillenir. Destilasyon sonunda balonun dibindeki son damlanın buharlaştığı sıcaklığa "*kuru nokta*", akaryakıtın bozunduğu sıcaklığa (duman çıkışı ile belli olur) "*bozunma noktası*" denir. Toplam destilat hacmi "*% destilasyon verimi*" dir. Balonda kalan artık bir ölçü kabına alınarak hacmi ölçülür ve "*% artık*" bulunur.

$$\% \text{ Kayıp} = 100 - (\% \text{ destilasyon verimi} + \% \text{ artık})$$

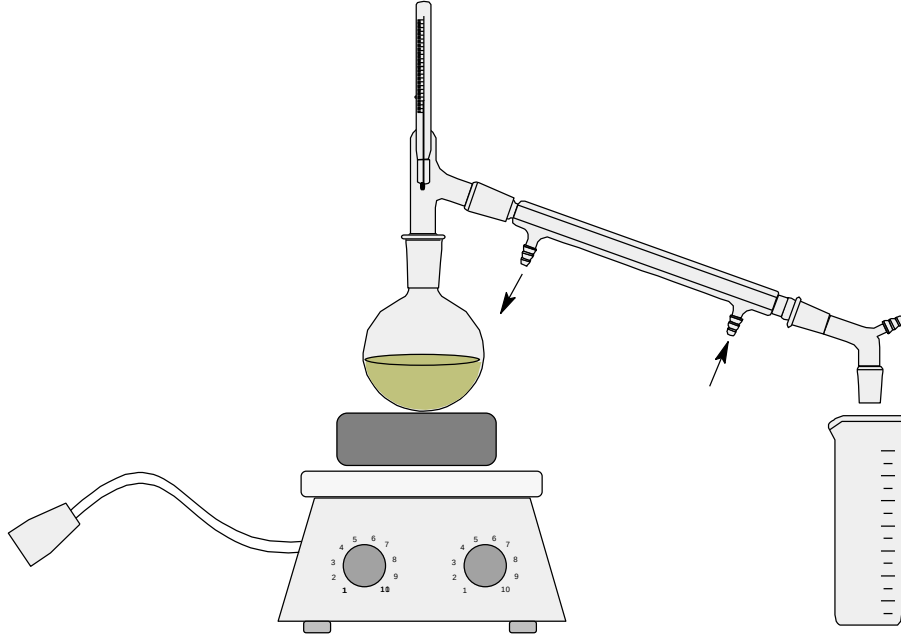
Deneyin yapıldığı andaki hava basıncı 760 mmHg'dan daha az ise, okunan sıcaklıklara aşağıda verilen Sydney-Young formülü ile hesaplanan düzeltme değeri ilave edilmelidir:

$$T = 0,00012 (760 - P) (273 + t)$$

$$T = \text{İlave edilen sıcaklık (K)}$$

$$t = \text{Okunan sıcaklık (°C)}$$

$$P = \text{Deneyin yapıldığı andaki basınç (mmHg)}$$



Şekil 1.3. Destilasyon Düzeneği

1.5.4. Alevlenme Noktası Tayini

Bir akaryakıt buharının alev aldığı en düşük sıcaklığa alevlenme sıcaklığı denir.

Özellikle yakıtın depolanması ve kullanılmasında yangın tehlikesine karşı alınacak tedbirler bakımından büyük önem taşır. Alevlenme noktası tayininde şu metotlar kullanılmaktadır:

- 1- Tag kapalı kap metodu,
- 2- Pensky-Martens metodu,
- 3- Abel-Pensky metodu.
- 4- Cleveland açık kap metodu.

Aşağıda laboratuvarda kullanılan Cleveland Açık Kap Metodu açıklanmıştır:

1.5.4.1 Cleveland Açık Kap Metodu ile Alevlenme Noktası Tayini

Genel olarak az uçucu örneklerin alevlenme noktası tayininde kullanılan Cleveland açık kap alevlenme noktası tayin cihazı yarı otomatik olarak çalışır. Şekil 1.4'de görüldüğü gibi cihaz numune kabı (A), ısıtıcı (B), gaz bağlantılı bir brülör (C) ve termometreden (D) ibarettir. Cihazla 400 °C'ye kadar tayin yapmak mümkündür.

Parlama (alevlenme) noktası tayin edilecek örnek, işaret çizgisine kadar numune

kabına doldurulur ve cihaza yerleştirilir. Isıtıcı açılarak 5 °C/dk hızla ısıtma yapılır. Parlama noktasından 15-20 °C önce gaz açılarak brülör yakılır. Alevin boyu yaklaşık 4 mm olmalıdır. Bu sırada ısıtma hızı 3-4 °C/dk'ya düşürülür. Test düğmesi yardımıyla otomatik olarak alev, numune üzerinde bir saniye süre ile gezdirilir. İşlem, sıcaklık her 1 °C yükseldiğinde tekrarlanır. 104 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda 3 °C'de bir tekrarlanmalıdır. Numunenin alev aldığı en düşük sıcaklık alevlenme noktası olarak kaydedilir.



Şekil 1.4. Cleveland Açık Kap Alevlenme Noktası Tayin Cihazı

Tablo 1.2. Viskozite Çevirme Cetveli

Kinematik Viskozite (cst)	Saybolt Viskozitesi (sus)	Redwood Viskozitesi (s)	Engler Viskozitesi (Eng. Der.)
2	32	33	1,20
3		35	
5	40	40	1,30
	50	45	1,50
10	70	50	1,70
20	100	70	2
30	150	100	3
50	200	150	5
70	300	200	8
100	500	300	10
200	700	500	20
300	1000	700	30
500	2000	1000	50
700		2000	70
1000	4500	3000	100
		4000	130

1.6. Biyodizel

Biyodizel, ayçiçeği, soya, kanola, aspir, fındık, pamuk gibi yağlı tohum bitkileri ile hayvansal ve atık yağlardan elde edilen yağların, bir katalizör eşliğinde metil alkol veya etil alkol ile tepkimesi sonucu elde edilen ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil veya etil esterleridir.

Biyodizel petrol içermez, fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımları herhangi bir dizel motorunda, motor üzerinde herhangi bir değişikliğe gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir. Biyodizel, dizel ile karışım oranlarına göre aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:

B5 : % 5 Biyodizel + % 95 dizel

B20 : % 20 Biyodizel + % 80 dizel

B50 : % 50 Biyodizel + % 50 dizel

B100: % 100 Biyodizel

Tablo 1.3’de dizel ve biyodizelin özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1.3. Dizel Yakıtı ve Biyodizelin Özellikleri

Yakıtın Özellikleri	Birim	Sınır Değeri Min Maks	Biyodizel	Dizel
Kapalı formül	-	-	$C_{19}H_{35,2} O_2$	$C_{12,226} H_{23,29} S_{0,0575}$
Molekül ağırlığı	g/mol		296	120-320
Alt ısı değeri				
Kütlesel	MJ/kg	-	37,1	42,7
Hacimsel	MJ/L	-	32,6	35,5
Özgül ağırlığı 15 °C	kg/L	0,875-0,900	0,87-0,88	0,82-0,86
Kinematik vizkozite 40 °C	mm ² /s	2-4,5	4,3	2,5-3,5
Tutuşma noktası	°C	55-..	>100	>55
Kükürt içeriği	% kütlesel	..-0,05	<0,01	<0,05
Tutuşma katsayısı	Setan Sayısı	49-..	>55	49-55
Kül	% kütlesel	..-0,01	<0,01	<0,01
Su miktarı	mg/kg	..-200	<300	<200

1.6.1. Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları

Biyolojik Olarak Bozunabilirliği: Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanıp bozunurlar ve 10 g/L'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzer. 1 litre petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine yol açar. Fosil kökenli yakıtların çevre üzerindeki bu olumsuz etkilerine karşılık, biyodizel çevre ile uyumludur. Suyu bırakıldığında 28 günde biyodizelin % 95'i bozunabilirken petrol dizelinin ise % 40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin sudaki canlılara karşı toksik etkisi çok daha düşüktür. Yani **biyodizel çevre dostudur**.

Toksik Etkisi: Biyodizelin olumsuz bir toksik özelliği bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17,4 g biyodizel/ kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1,75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, **tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir**. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte % 4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir.

Motor Yakıtı Özellikleri: Biyodizel'in yanması sonucunda çevreye salınan zararlı gazlar, dizel yakıtı göre; CO % 15, hidrokarbonlar (HC) % 27, tanecikler % 22, is % 50 daha az iken NO_x'ler % 5 daha fazladır. Biyodizelin ısı değeri % 10 daha düşüktür ve ortalama yakıt tüketimi yaklaşık olarak dizelden % 3 daha fazladır.

Biyodizel, motoru güç azaltıcı birikintilerden temizleme ve motorinden çok daha iyi yağlama özelliklerine sahiptir. Eksozlardan atılan duman ve kurumu % 70'den daha fazla oranda azaltarak sera etkisini azaltacak yönde olumlu katkı yapar. Araçlarda motor ömrünü uzatır, vurunutuyu önler ve aracın sessiz çalışmasını sağlar.

Depolanması: Biyodizelin tutuşma derecesi, petrol kökenli dizele göre daha yüksek olduğundan taşınma ve depolanması daha kolaydır. Biyodizel temiz, kuru ve karanlık bir ortamda depolanmalı ve aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır.

Dışa Bağımlılığı Azaltması: Yerel tarım ürünlerinden çıkılarak gerçekleştirilen tamamen yerli biyodizel üretimi sebebiyle enerjide dışa bağımlılık azalır. Bu enerji aynı zamanda yenilenebilir ve stratejik bir enerji kaynağıdır.

Ticari Etkisi: Biyodizelin elde edilmesi esnasında ortaya çıkan yan ürün gliserin ve potasyum gübresi ticari amaçla kullanılabilir. Biyodizel tarımsal sanayinin güçlenmesini sağlar ve böylece kırsal alandan göçü azaltır.

Biyodizelin Dezavantajları: Biyodizelin karşılaşılan en önemli dezavantajı maliyet fiyatı konusunda olmaktadır. Şu anda 60 dolar olan petrole karşı biyodizelin fiyatı 80-90 dolar civarındadır.

Biyodizel ve biyodizel-motorin karışımları motorinden daha yüksek yoğunluğa, akma ve bulanma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların çok soğuk hava şartlarında kullanımında sorun çıkarır. Akma ve bulanma noktaları, uygun katkı maddeleri (antijel maddeler) kullanımı ile düşürülebilmektedir. Biyodizel-motorin karışımları 4 °C üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır.

Biyodizel üretimiyle ülke genelinde bitkisel yemeklik yağ eksikliği ve fiyat artışı gibi olumsuzluklar da yaşanabilmektedir.

1.6.2. Biyodizel Üretimi

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilmesi için viskozitelerinin azaltılarak özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir. Bunun için ısı ve kimyasal olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden uygulamada en çok kullanılan kimyasal yöntemdir. Kimyasal yöntemler içerisinde de en fazla kullanılan transesterifikasyon (ester değişimi, yeniden esterleşme) yöntemidir.

1.6.2.1 Isıl Yöntem (İnceltme Yöntemi)

Bu yöntemde bitkisel yağlar ısıtılarak akışkanlıkları artırılır (inceltir) ve belirli oranlarda dizel yakıtına karıştırılır. Dizel içerisine % 20 oranında bitkisel yağ katılarak elde edilen yakıtın dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük olduğu ve performans değerlerinin de dizel yakıtına yakın olduğu belirlenmiştir.

1.6.2.2 Transesterifikasyon (Ester Değişimi) Yöntemi

Bitkisel yağların, dizel yakıtı alternatifi olarak geliştirilmesinde izlenen en önemli yöntem kimyasal yöntemdir. Bu yönteme “*alkoliz reaksiyonu*” adı da verilmektedir. Transesterifikasyon, bitkisel yağın, küçük molekül ağırlıklı alkolle bir katalizatör eşliğinde reaksiyona girerek gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmasıdır (Şekil 1.5). Reaksiyon karışımından gliserin ve safsızlıklar ayrılarak biyodizel elde edilir.

Deneyin Yapılışı:

180 mL metanol'ün içersine 5 g NaOH (kostik) koyularak yarım saat süreyle çözününceye kadar karıştırılır. Ele geçen karışıma “*metaoksit*” denir.

1000 mL yağ 55 °C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta yağ ile metaoksit birbirine katılarak 1 saat karıştırılır, 8 saat dinlendirilir. Alt kısımda % 10 kadar gliserin dibe çöker. Bu gliserin fiziksel olarak ayrılır. Daha sonra kalan % 90'lık kısım saf su ile yıkanır. Bu işleme suyun pH'sı 7 olana kadar devam edilir. Su ile biyodizel 10 saat dinlendirilince birbirinden ayrılır. Biyodizel kurutulur ve gerekli işlemler yapılarak kullanıma hazır hale getirilir. Verim hesaplanır. Ayrılan gliserin ise mineral asitle saflaştırılır.

2. ODUN, ODUN HAMURU VE KÂĞIT ÜRETİMİ

2.1. Odun ve Yapısı

Yeryüzünün karalarla kaplı kısmının 1/3'ünü, ülkemizin' 1/4'ünü ormanlar teşkil etmektedir. Gelişmiş ülkelerde bu tabii kaynağın % 85-90'ının endüstriyel olarak değerlendirilmesine karşılık ülkemizde orman kaynaklarımızın % 70'inden fazlası yakacak olarak tüketilmektedir. Odun, günümüzde 4000'den fazla endüstriyel kaynağın ilkel maddesi olarak kullanılır.

Odunun kimyasal yapısı çok karmaşık olup, bünyesinde molekül ağırlığı yüksek değişik yapılardaki kimyasal maddeler iç içe geçmiş ve polimerleşmiş olarak bulunduğundan, kendisini oluşturan maddeleri kimyasal analiz metotlarıyla ayırmak ve yapısını aydınlatmak oldukça zordur. Kuru odunun elementel analizi; yaklaşık olarak % 49-50 C, % 5-6 H, % 43-45 O, % 0,2-0,4 N ve % 0,1-0,5 kül şeklindedir. Odun başlıca polisakkaritler ve ligninden oluşur. Polisakkaritlerden selüloz ve hemiselüloz mevcuttur (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Odunun Bileşimi, (%)

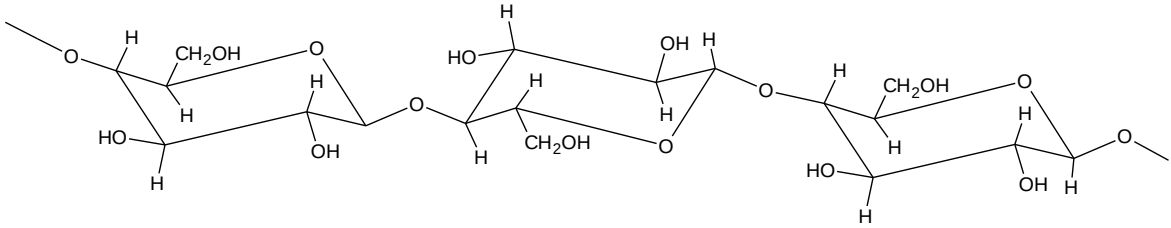
	Yumuşak Odun	Sert Odun
Holoseküloz, (%)	66	76
α -selüloz, (%)	46	49
Pentazonlar, (%)	8,5	19,5
Lignin, (%)	27	21
Kül, (%)	l'den az	l'den az

Holoseküloz, odundaki selüloz ve hemiselülozün toplamıdır. Selüloz, odunun temel yapı maddesi olup D-glukopiranoz moleküllerinin 1-4 konformasyonunda polimerizasyonu ile meydana gelen mikrokristalli yapıda bir maddedir. Hemiselüloz, odunun selüloz dışında kalan toplam polisakkaritleridir. Lignin ise, odunun asitlerle hidroliz edilemeyen aromatik yapıdaki kompleks bileşenidir. Odunun yapısında çok az oranda reçinemi vakslar ve yağlar da bulunur.

Selüloz, beyaz ipliksi bir yapıda olan bir polisakkarittir (Şekil 2.1). Saf olarak pamuk ve ketende bulunur. Selüloz suda ve bilinen organik çözücülerde çözünmez. Selülozu Schweitzer reaktifi olarak bilinen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ kompleksi çözer. Polimer

zincirini oluşturan molekül sayısı 5-10 bin arasındadır. Polimerik maddelerde molekül ağırlığı yerine polimerizasyon derecesi (PD) kullanılabilir. Selülozda PD, bir selüloz zinciri içindeki glukoz yapı taşlarının sayısını belirtir. PD pamukta 2020, köknarda 1440 olarak bulunmuştur.

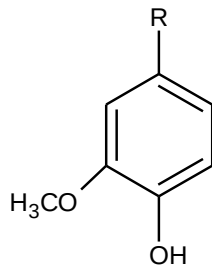
$$\text{Ortalama PD} = \frac{\text{Selülozün molekül tartısı}}{\text{Glukoz biriminin molekül tartısı}}$$



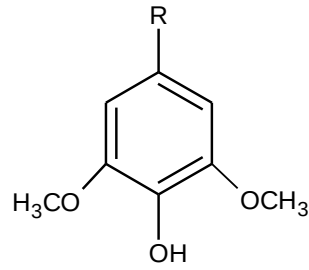
Şekil 2.1. Selüloz

Hemiselüloz, pentos ve hekzos tipi monosakkaritlerin polimerleşmesiyle oluşan pentazun ve hekzasonları ihtiva eder. Yumuşak odunda hekzason, sert odunda ise pentazon miktarı daha fazladır.

Lignin bitkiye odun karakteri veren yapı dokusudur. Esas itibarıyla koniferil alkol olmak üzere sinapil alkol ve p-kumar alkollerin birleşmesinden oluşmuş bir polimoleküldür. Ligninin parçalanma ürünleri yumuşak odunda guayasil halkaları, sert odunda ise guayasil halkaları yanında siringil halkalarıdır (Şekil 2.2).



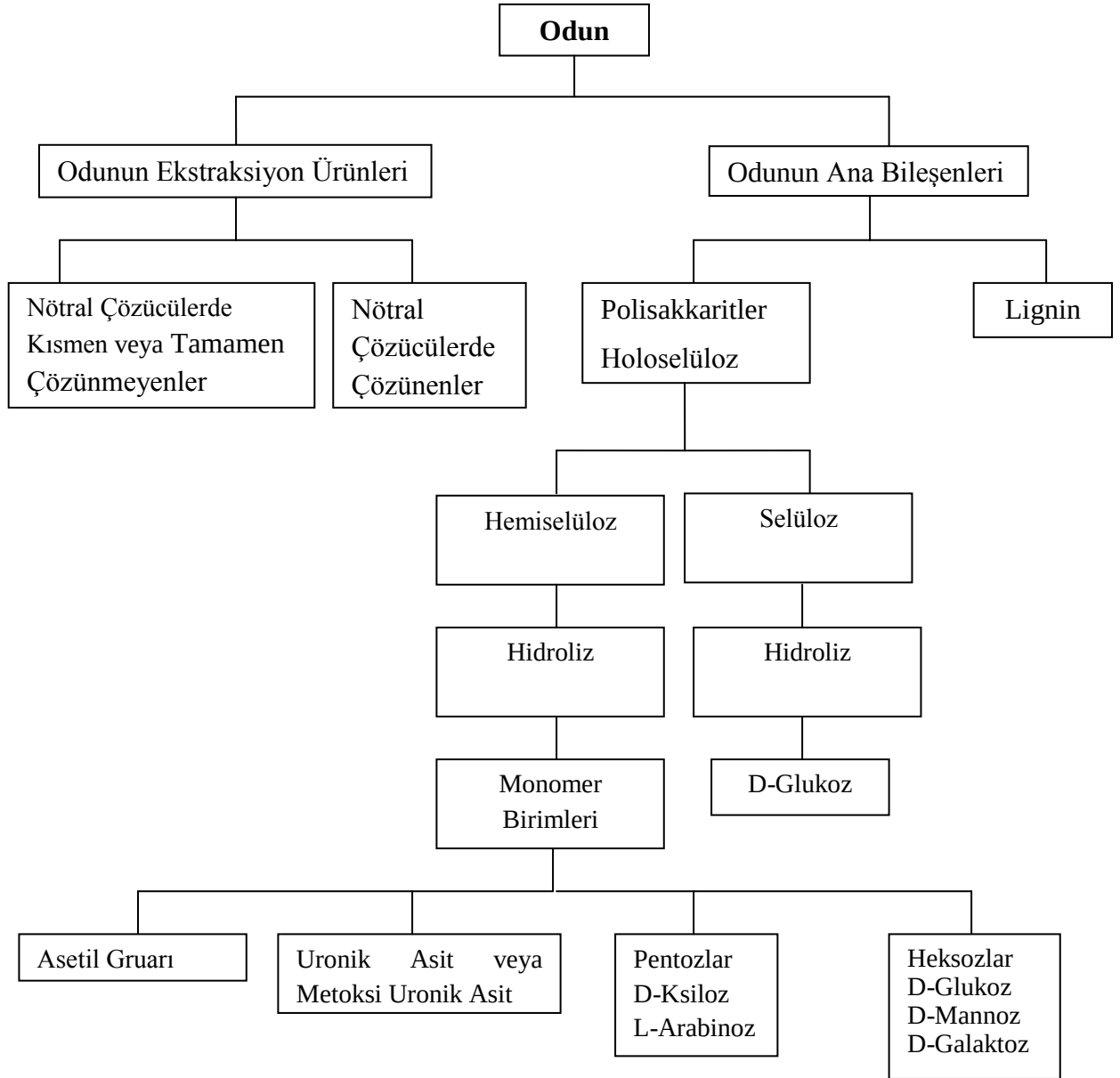
Guayasil halkası



Siringil halkası

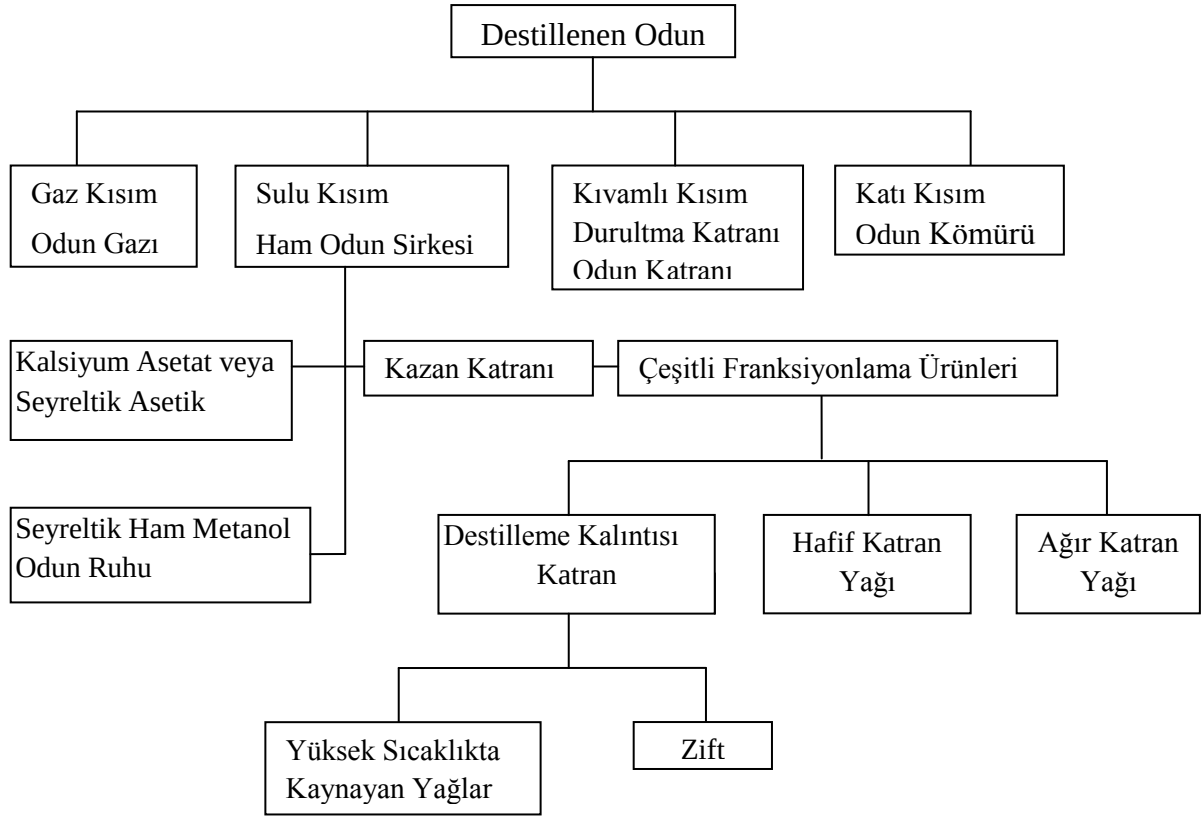
Şekil 2.2. Guayasil ve Siringil Halkaları

Odunun kimyasal bileşenleri ve ayırma metodu Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Odunun Kimyasal Bileşenlerine Ayrılması

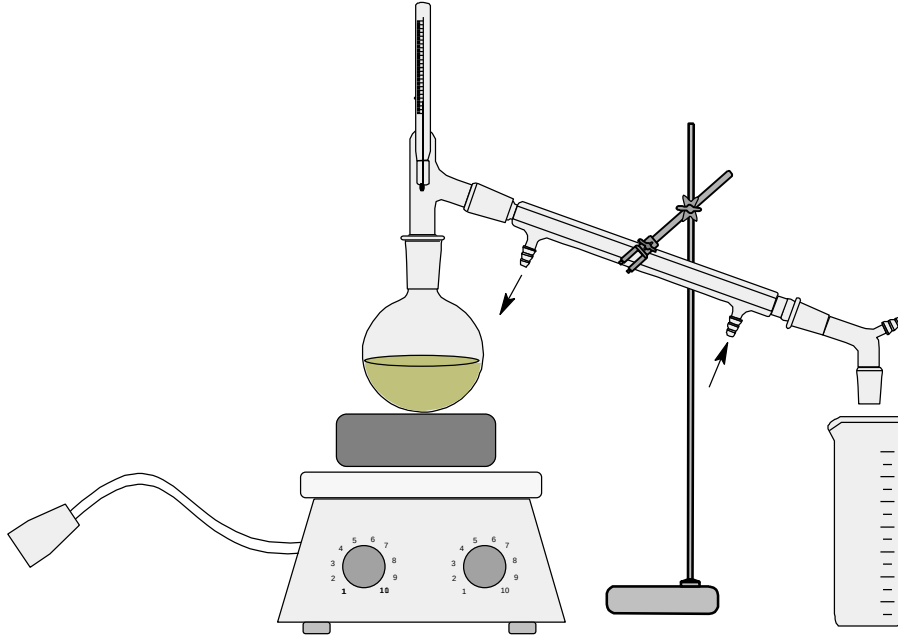
2.2. Odunun Destilasyonu

Odun destile edildiğinde 200 °C'nin üzerinde çeşitli bileşiklere ayrışır. Bu sırada gaz çıkışı ile ham odun katranı, odun sirkesi ve odun ruhundan ibaret destilasyon ürünleri oluşur ve geride de odun kömürü kalır. 100 °C'de ayrışma başlar. 180-190 °C'de artar ve 280 °C'de şiddetlenir. Son safhada ayrışma ekzotermiktir. Destilasyon kapalı demir retortlarda yapılır. Odunun destilasyon ürünleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Odunun Başlıca Destilasyon Ürünleri

2.2.1. Destilasyonun Uygulanması

Nem miktarı ve tartımı belli havada kurutulmuş odun bir balona alınır. Balona bir termometre (360 °C'lik) ve bir çıkış borusu takılır. Başlangıçta küçük bir alevle, gaz çıkışından sonra şiddetli bir alevle ısıtılır. Çıkan gazlar yıkama şişesine alınarak burada bir müddet serbest olarak salınır. Çıkan gazlar önce CO ve CO₂, sonra hafif renkli C₂H₄ ve sonunda CO, CH₄ ve H₂'den ibarettir. Bu işlem yapılırken alevin kontrollü olarak artırılmasına ve sarı renkli bir sis oluşmasına dikkat edilir. Sıcaklık 250 °C' yi gösterdiğinde gaz çıkışı ve gerçek kuru destilasyon başlamıştır. Destilasyona 350 °C'ye kadar devam edilir. İlgili düzenek Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Destilasyon Düzeneği

2.2.2. Odunun Destilasyon Ürünleri

1. Odun Kömürü: Balon soğuduktan sonra kalıntı bir kâğıt üzerine alınarak tartılır ve % olarak kömür randımanı bulunur.

2. Ham Katran ve Sulu Kısımın Ayrılması: Toplama kabındaki karışım küçük bir ayırma hunisine alınarak üzerine bir kaç damla etanol ilave edilir. Toplama kabı da eterle yıkanarak her iki çözelti bir ayırma hunisine alınır. Karıştırıldıktan ve faz teşekkülünden sonra alt faz tartımı belli bir balona alınır, eter ve alkol, su banyosunda çeker ocakta destile edilerek uzaklaştırılır. Balon tartılarak ele geçen ham katran bulunur.

3. Ham Katranda Bulunan Guayakol ve Fenol Tayinleri: Ham katrandaki fenol derişik NaOH ilave edilerek bağlanır. Çözelti süzülüp H_2SO_4 ile asitlendirilerek guayakol çöktürülür. Çökelti süzülür ve süzüntüye NaOH ilave edilerek nötrleştirilir. Bromlu su ilave edilerek tribromfenol çöktürülür. Her iki çökelek kurutulup hassas olarak tartıldıktan sonra odundaki guayakol ve fenol miktarları hesaplanır.

4. Asetik Asit Tayini: Destilasyon ürünü sulu faz, bir balon jode su ile 250 mL'ye tamamlanır. Üzerine bir kaç damla H_3PO_4 ilave edilerek asitlendirildikten sonra 100 mL'lik kısım su buharı destilasyonuna tabi tutularak yaklaşık 200 mL'lik bir destilat elde edilinceye kadar destillenir. Renksiz veya hafif sarı renkli çözelti fenolftalein yanında 0,1 M NaOH ile titre edilir. Sarfiyattan asetik asit miktarına geçilir.

2.3. Kâğıt ve Kâğıt Ürünleri

Kâğıt, selüloz liflerinin birbiri içerisine girerek keçeleşmesiyle oluşur. İnce tabakalara kâğıt, kalınlarına karton, daha da kalınlarına mukavva adı verilir.

Kâğıda benzeyen ilk sayfaları, M.Ö. 4000 yıllarında, Mısırlılar, bir saz türü olan Papirus'u kullanarak yapmışlardır. Daha sonra Romalı'lar tarafından kalıcı kayıtların yazılması için temizlenmiş hayvan derilerinden parşömen yapımı gerçekleştirilmiştir. Bugünkü anlamda ilk kâğıt M.S. 105 yıllarında Çinliler tarafından elde edilmiştir. O günden beri teknik ilerlemesine rağmen kâğıt üretim ilkesi değişmemiş, ancak kâğıdın kalitesi her geçen gün biraz daha mükemmelleşmiştir.

2.3.1. Kâğıt Hammaddeleri

Kâğıt üretiminde ana hammadde ağaçtır. Genellikle köknar, çam, kayın, kavak, okaliptus ağaçları kullanılmakla beraber saman, kendir, jüt ve kamış gibi senelik bitkiler de kullanılabilir. Bunların yanında eski kâğıtlar, pamuklu paçavralar, keten de hammadde olarak kullanılmaktadır. En iyi cins hamur olan paçavra hamuru yüksek nitelikli kâğıt üretiminde (özellikle sigara kâğıdı) kullanılır.

2.3.2. Kâğıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler

a. Dolgu maddeleri: Bu maddeler öğütülerek kâğıt hamuruna ilave edilirler. Bir dolgu maddesinde yüksek beyazlık, yüksek kırılma indisi, küçük tane çapı, kâğıt tarafından tutulma, suda az çözünme, düşük yoğunluk, kimyasal olarak inertlik, düşük aşındırıcılık ve ucuz olma özellikleri bulunmalıdır. Dolgu maddesi en çok % 30-40 kadar katılabilir. En çok kullanılan dolgu maddeleri; kaolin, talk, alümin, BaSO₄, BaCO₃, CaSO₄, CaCO₃, MgCO₃, litopon, ZnS, TiO₂, kil ve kizelgur gibi maddelerdir.

b. Yapıştırıcı Maddeler: Kâğıda sağlamlık vermek ve mürekkep, su vb maddelerin yayılmasına engel olmak için katılan maddelerdir. Bunlar ya kâğıdın yüzeyine sürülürler, ya da kâğıt hamuruna ilave edilirler. Uygulamada mumlar, stearatlar ve asfalt emülsiyonları yapıştırıcı olarak kullanılırlar.

c. Boya maddeleri: Kâğıdın boyanması genellikle kâğıt hamuruna organik ve anorganik boyaların ilavesiyle yapılır. Çeşitli özellikte boyar maddeler vardır.

2.3.3. Kâğıt Üretimi

Kâğıtın ana üretim basamakları aşağıda verildiği gibidir:

1. Fabrikaya gelen kütükler mekanik veya kimyasal yolla liflerine ayrılarak kâğıt

hamuru haline getirilir.

2. Bu karışım karıştırıcılarda mekanik olarak su ile istenilen lif boyutlarına gelinceye kadar karıştırılır.
3. Gerekli dolgu maddeleri ve istenirse boya maddeleri katıldıktan sonra kâğıt hamuru vakumlu ızgaralar üzerine alınır.
4. Tabaka haline gelen hamur, sıkma ve kurutma merdanelerinden geçirilip perdahlandıktan sonra bobinlere sarılır.

2.4. Odun Hamuru Eldesi

Şlayfer taşında liflerine ayrılmış oduna odun hamuru denilir. Odun hamuru üç şekilde elde edilir:

a. Beyaz odun hamuru: Odun soğuk su ile muamele edilerek öğütülür. Hafif sarı renkte olup ışıktaki giderek sararır. Kopma mukavemeti çok az olduğu için selülozla karıştırılarak kullanılır.

b. Esmer Odun Hamuru: Odunlar liflerine ayrılmadan önce 160 °C'de yüksek basınç altında su buharıyla muameleye tabi tutulur. Elde edilen lifler uzun ve yumuşak olup elastikidir. Mahsuru koyu renkli olmasıdır. Mukavva, karton ve ambalaj kâğıdı imal edilebilir.

c. Kimyasal Odun Hamuru: Esmer olan odun hamurunun koyu renginin giderilmesi için odun liflerine ayrılmazdan önce kimyasal maddelerle muameleye tabi tutulur. NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ ve Na₂SO₃ kullanılarak açık renkte yumuşak bir odun hamuru elde edilir. İyi kalite gazete kâğıtları üretiminde kullanılır.

Tablo 2.4.'de bazı kâğıtların kâğıt hamuru bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.4. Bazı Kâğıtların Kâğıt Hamuru Bileşimi, (%)

Kâğıt Türü	Beyaz Odun Hamuru, (%)	Selüloz, (%)	Döküntü, (%)
Gazete kâğıdı	70	25	5
II. hamur yazı kâğıdı	40	60	-
Ambalaj kâğıdı	40	40	20

2.4.1. Odundan Selüloz Elde Edilmesi

1 m³ odun yaklaşık olarak 150 kg selüloz ihtiva eder. Odun hamurunda selülozun yanı sıra hemiselüloz ve lignin de bulunmaktadır. İyi cins kâğıt elde etmek için bunların

uzaklaştırılması gerekir.

Endüstride selüloz üretiminde çeşitli metotlar vardır. En fazla kullanılanı kalevi çözündürme ve asitli çözündürmedir. Her iki yolla da lignin suda çözünür hale gelir. Aşağıda bu iki metot özetlenmiştir.

a. Sud (Sülfat) Selülozu Üretimi (Kraft Metodu): Bu metotla elde edilen selülozun verim ve kalitesi oldukça yüksektir. Genellikle köknar, gürgen veya reçineli çamlara uygulanırsa da kamış, saman gibi silisli bitkilere özellikle uygulanır. Odun yongalarına 8-10 atm basınç altında 170 °C'de su buharı gönderilerek, % 10'luk NaOH çözeltisi veya 1 litresinde 100 g NaOH, 30 g Na₂S, 25 g Na₂CO₃ ve 10 g Na₂SO₃ bulunan kalevi çözelti ile muamele edilir. Lignin sodyum tuzu ya da tiyolignin olarak çözeltiye geçer. Oluşan selüloz süzülerek ayrılır. Burada elde edilen selüloz esmer renktedir. % 80-85 kuru maddeye kadar kurutulabilir.

b. Sülfite Selülozu Üretimi: Sülfite usulü, selüloz içindeki yabancı maddeleri çözerek ayırmak için daha uygun bir metottur. Genellikle Ca(HSO₃)₂ çözeltisi kullanılmakla birlikte Na⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ ve Al³⁺ bisülfite tuzları da kullanılabilir. Kıyılmış odun önce basınç altında su buharıyla bir kaç kez yıkanarak yumuşatılır. Sonra bisülfite çözeltisiyle pişirme kazanlarında 125-150 °C'de kaynatılır. 50-70 °C'den itibaren lignin sülfone olarak katı fazda lignin sülfon asitleri oluşur ve sıcaklığın artmasıyla çözeltiye geçer. Filtreden geçirilerek selüloz ayrılır.

2.5. Odun, Kâğıt ve Selülozla İlgili Deneyler

2.5.1. Odunda Lignin Tayini

1 g kuru odun talaşı 50 mL % 72'lik H₂SO₄ ve 5 mL % 40'luk HBr ile 500 mL'lik bir balon içinde 1,5-2 saat süreyle iyice karıştırılır. Sonra 200 mL saf su ilave edilir ve 5 dk geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım bir cam krozedden süzülerek lignin çökeltisi nötralleşinceye kadar su ile iyice yıkanır. 105 °C'de kurutularak lignin miktarı hesaplanır.

$$\% \text{ Lignin} = \frac{\text{Lignin miktarı (g)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$

Kâğıtta da lignin aynı yolla tayin edilebilir.

2.5.2. Parşömen Kâğıdı Yapımı

Bunun için önce 4 kısım derişik H₂SO₄ ile 1 kısım su karıştırılarak

parşömenleştirici H_2SO_4 çözeltisi hazırlanır (yaklaşık % 72'lik). Süzgeç kâğıdından kesilmiş parçalar 10 saniye kadar % 72'lik H_2SO_4 ile temas ettirilir. Sonra su ile yıkanır. NH_3 ile nötralleştirilerek yıkama işlemine devam edilir. Bu kâğıtlar ıslak haldeyken süzgeç kâğıtları arasına alınarak bir karton üzerine yerleştirilir. Sonra çok sıcak olmayan bir ütüyle ütülenir. Böylece yarı saydam parşömen kâğıdı elde edilir.

Kâğıdın parşömen haline gelişindeki kimyasal olay, selülozun hidroselüloza dönüşmesidir. Parşömenleştirmede kullanılan H_2SO_4 kâğıt yüzeyindeki selüloz elyafını kavrar. Bu esnada lifler buruşur ve yapışkanlaşır. Parşömen kâğıdı, adi kâğıda nazaran daha dayanıklı olup su geçirmez özelliktedir.

2.5.3. Vulkan Fiber Yapılması

Selüloz veya içinde dolgu maddesi bulunmayan kâğıt şeritler haline getirilerek % 70'lik sıcak $ZnCl_2$ çözeltisiyle muamele edilir. Selüloz yapısı bozulur ve hidroselüloz oluşur. Sonra şeritler üst üste konarak silindirik preslerden geçirildiğinde sert, dayanıklı bir madde oluşur. Az su emer ve organik çözücülere karşı dayanıklıdır. Levha, boru ve çubuk şekillerinde (çanta, bavul gibi eşyalarda olduğu gibi) yapılabilir.

2.5.4. Kâğıtta Nem Tayini

Kâğıt tartılarak satıldığından nem miktarı çok önemlidir. Ticarete ortalama nem oranı % 7 olup, % 6-9 arasında değişir. Makasla ince olarak kesilen kâğıt, tartımı belli bir vezin kabı içerisine 0,5-1,0 g arasında hassas bir şekilde tartılarak konur ve etüvde $105^{\circ}C$ 'de sabit tartıma kadar kurutulur. Desikatörde soğutulup tartılır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{İlk tartım} - \text{Son tartım}}{\text{İlk tartım}} \times 100$$

$$\% \text{ Kuruluk} = \frac{\text{Son tartım}}{\text{İlk tartım}} \times 100$$

2.5.5. Kâğıtta Kül Tayini

5-10 g kâğıt numunesi tartımı belli porselen krozede kısık alevle yakılır. Yanma sonucu kömür oluşmuşsa bir miktar % 3'lük H_2O_2 katılır. Yakma işlemine çözelti buharlaştırıldıktan sonra $575^{\circ}C$ 'de kül fırınında devam edilir. Kül tartılarak hesaba geçilir.

$$\% \text{ Kl} = \frac{\text{Kl miktarı}}{\text{Numune miktarı}} \times 100$$

Odunda kül tayini de benzer Şekilde yapılır. Ancak kızdırma 800 °C'ye kadar sürdürülür.

3. DERİ FABRİKASYONU VE DERİ ANALİZLERİ

3.1. Genel Bilgiler

Dericilik, ham derinin fiziksel ve kimyasal işlemlere tabi tutulup kullanılacak hale getirilmesidir.

Dericilik çok eski bir sanat dalıdır. Tarihin en eski çağlarından beri insanlar dericilikle uğraşmış, üstünde durup geliştirerek ayakkabı, terlik, elbise, yelken vb gibi türlü eşyalar yapmışlardır. Deri üretiminde büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinden istifade edilir. Bunlar sığır, keçi, oğlak, koyun ve kuzu derileridir.

Hayvan derisi proteinlerden oluşur. Proteinler 300-500 veya daha fazla aminoasit molekülünün peptitleşmesiyle meydana gelirler. Yaş deri havada olduğu gibi bırakılırsa kurur ve sertleşir. Su ile kaynatıldığı zaman çözünen tutkallara dönüşür. Yaş deri nemli havada bırakılırsa çürür. Bu yüzden deri, hiçbir zaman olduğu gibi kullanılmaz. Derideki bu kötü özellikleri gidermek için dibağlama (tabaklama) işlemi yapılır. Dibağlanmış deri suda çözünmez, nemli havada çürümez ve yumuşak elastiki yapısını her zaman korur.

Deri başlıca, deri üstü tabakası, asıl deri tabakası ve deri altı tabakası olmak üzere üç tabakadan oluşur;

Deri dendiği zaman iki çeşit deri akla gelir. Bunlar, hayvandan olduğu gibi alınan çiğ (yeşil) deri ve dibağlanması yapılmış yarı mamul (pişmiş) deridir.

3.2. Deri Fabrikasyonu

3.2.1. Ham Deri Fabrikasyonu

Çiğ deriyi pişmiş deri haline getirmek için aşağıdaki işlemler uygulanır;

a. Temizleme: Baş, kulak, boynuz vb. kısımlar deriden kesilerek ayrılırlar.

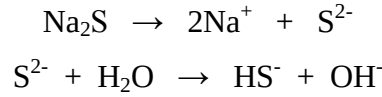
b. Yumuşatma (Islatma): Deri, kan, kir gibi maddelerden temizlenir. Kaybettiği su 10-15 °C'deki havuzlarda geri kazandırılır. Taze, yalnız tuzlanma ile saklanmış deriler 1-2 günde yumuşarlar. Fakat uzun zaman bekletilmiş deriler ancak 3-6 günde bekleme havuzlarında kaybettikleri suyu geri kazanırlar. Derinin suyunu daha çabuk kazanabilmesi için suya % 1 -2 oranında Na₂S, NaOH veya yüzey aktif maddeler katılır.

c. Kireçleme: Bu işlemle deri üst tabakası, kıllarla birlikte ayrılır. Sonra deri altı tabakası kesilir. Kireçleme değişik metotlarla yapılır:

Terleme: Deriler 20-25 °C'deki odalarda hafifçe çürütülür. 1-2 gün sonra kıllar kolayca ayrılırlar. Metotda parazitler kolaylıkla ürediğinden deri delinmektedir. Bu sebeple bugün uygulanmamaktadır.

Kireçle Kireçleme (Hidroksil Kireçliği): Deriler $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu (*kireç sütü*) ile muamele edilir. Deri üstü tabakasının alt kısmını teşkil eden ve kimyasal maddelerden kolayca etkilenen bazal tabakanın tahribinde sadece OH^- iyonlarının değil katyonların da etkili olduğu bilinmektedir. Kıl dökme kabiliyeti $\text{KOH} - \text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{NH}_4\text{OH}$ 'a doğru artar. İşlem 25°C 'nin altındaki depolarda $\text{pH}=12,4-12,6$ civarında 8-14 günde yapılır. Çözelti uzun süre kullanılırsa mikroorganizmalar bağışıklık kazanarak ürerler ve deriyi bozarlar.

Keskinleştirilmiş Kireçlik (Sülfid Kireçliği): Hidroksil kireçliğinde kullanılan çözeltiye Na_2S (zırnık), As_2S_3 (kırmızı veya sarı zırnık) gibi maddeler katılırsa ortamdaki OH^- iyonu derişimi artar.



OH^- iyonları derinin şişmesini, HS^- iyonları ise kılların dökülmesini sağlar. Sonuçta bazal tabaka çözündüğünden asıl deri tabakası deri üstü tabakasından ayrılmış olur. Na_2S ve NaOH karışımı kullanarak kıllar 2-6 saat içinde dökülürler.

Enzimler: Pankreastan elde edilen pankreatin enzimi NaCl ile birlikte $\text{pH}=7,52$ 'de 24 saatte deri kıllarını döker. Daha çok deri üstü ve asıl deri tabakanın hücre protoplazmasına etki ederek derinin sıırca tabakasının daha güzel olmasını sağlar.

Yukarıdaki işlemlerden birine tabi tutulan deri serilir ve kör bir bıçakla deri üstü tabakası, asıl deri tabakasından sıyrılarak ayrılır. Deri altı tabakası tutkal yapımında, deri üstü tabakasından elde edilen kıllar da keçe yapımında kullanılır.

d. Yağın Giderilmesi: Normal deride % 1'den daha az yağ bulunur. Kireçleme işlemi sırasında yağın bir kısmı giderilir. Ancak kalan yağ dilağlama işlemini bozar. Bu maksatla deri $35-40^\circ\text{C}$ 'de trikloroetilen, karbontetrakorür gibi çözücülerle ekstrakte edilerek yağı giderilir.

e. Kireci Giderme: Eğer deri kireçli kalırsa çatlar ve üzerinde lekeler oluşur. Bağılı kireci gidermek için H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , süt asiti, formik asit, borik asit, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve NH_4Cl gibi maddeler kullanılır.

f. Sama İşlemi: Asıl deri tabakasının, yumuşak ve elastiki bir hal alması için yapılır. Köseleye sama yapılmaz. Sama işlemi için sığır pankreasından elde edilen maddeler ile NH_4Cl karışımı kullanılır.

g. Piklaj (Salamura): Deri üstü ve deri altı tabakalarından ayrılan asıl deri tabakasının (blöse, yonma deri) uzun zaman dayanıklı olması için piklaj yapılır. Bu maksatla blöse; asit ve tuz ile muamele edilir.

3.2.2. Mamul Deri Fabrikasyonu

Blöseyi yarı mamül deri haline getirmek için dibağlama yapılır. Derinin yapısındaki serbest aminoasitler dibağ maddeleriyle kondenzasyon reaksiyonu verirler. Fakat bunlar genellikle yan reaksiyonlardır. Asıl dibağlama reaksiyonları peptit bağlarıyla meydana gelir.

Dibağlama maddeleri organik, anorganik ve kombine olmak üzere üç grupta toplanırlar.

a. Organik Dibağ Maddeleri: Sentetik ve bitkisel dibağ maddeleri ile yağlar olmak üzere üçe ayrılırlar. HCOH , HCOCHO (glioksal), $\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ (suksinaldehit) gibi maddeler ve kinon sentetik dibağ maddeleridir. Fenolik grup ihtiva eden tabii bileşikler bitkisel dibağ maddeleridir. Hidroliz olanlar ve olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Hidroliz olanlar pirogallol sınıfıdır. Gallotinler ve ellagenler bu sınıfa girerler. Mazı, palamut, sumak, kestane ve meşe çeşitli oranlarda pirogallol sınıfı maddeleri ihtiva ederler. Hidroliz olmayan bitkisel dibağ maddeleri (pirokateşin sınıfı) bazı ağaçlarda bulunan boyar maddelerdir. Değişik oranlarda kateşu, kabnaks, mimoza ve köknarda pirokateşin sınıfı dibağ maddeleri bulunur.

b. Anorganik Dibağ Maddeleri: Klor ve bromun sulu çözeltileri NaCl ile derilere etki ettirilirse açık renkli dibağlanmış deriler, iyot'un KI 'deki çözeltisi ile de sıcak suya dayanıklı deriler elde edilir. Kükürtün de dibağlama etkisi vardır.

Asıl anorganik dibağ maddeleri, hidroliz olan ve kompleks oluşturan (III) ve (IV) yükseltgenme basamaklı metal tuzlarıdır. Bunlardan ençok kullanılanları sırasıyla Cr (III), Fe (III), Al (III) tuzlarıdır. Az da olsa Zr (IV), Ti (III), Ce (III) tuzları da kullanılmaktadır. Sn (IV) ve Zn (II) tuzlarının da dibağlama etkisi vardır.

3.2.3. Mamul Deri (Bitirme işlemi)

Bitirme işlemi ile piyasaya sürülecek derilere istenen özellikler kazandırılır ve bazı kusurları giderilir. Bitirme işlemi, kimyasal ve mekanik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır:

Kimyasal metotlar, yıkama, ağartma, yağı giderme, derilerin yağlanması, boyama, apreleme ve rugan yapılması basamaklarından oluşur.

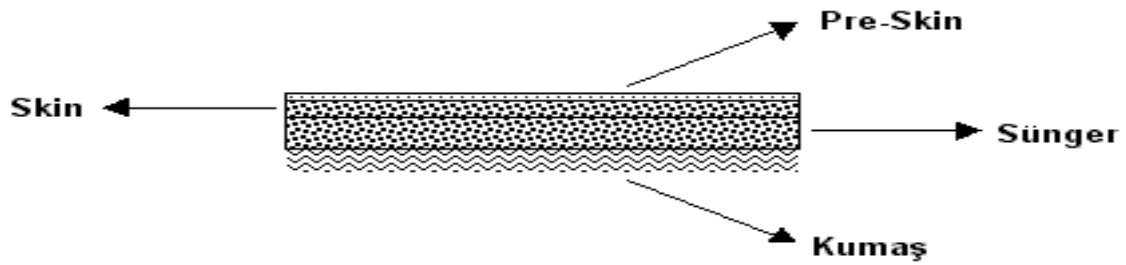
Mekanik metotlar ise, düzleştirme, germe, perdahlama, traş etme, iskefeleme, deriyi yumuşatma, deriyi sıkıştırma, ütüleme-satinaj ve suni sırça basma kademelerine ayrılır.

3.3. Suni Deri

Doğal derinin hayvanlardan elde edilmesi, giderek talebin ve değerinin artması gibi gelişmeler karşısında endüstriyel suni deri üretimi gündeme gelmiştir. Suni deri üretiminde polivinilklorür (PVC) ve poliüretan (PU) gibi termoplastik sınıfına giren polimerler kullanılır. Termoplastik polimerler camsıgeçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklara ısıtıldıklarında yumuşayabilme ve işlenebilme özelliğine sahiptirler. Soğutuldukları zaman ise istenilen şekilde sertleşirler.

Bis(2-etilheksil)ftalat (DEHP) [dioktilftalat (DOP)] ve dimetilformamit (DMF) gibi uygun çözücüler kullanılarak hazırlanan PVC ve PU hamurları istenen desenin bulunduğu kâğıt üzerine bir bıçak vasıtasıyla sıyrılır. Kâğıt fırına girerek üzerindeki hamurun uçucu maddelerinden kurtulur. Kalan katı madde kararlı bir tabaka haline gelir. İstenen kalınlığa göre bu işlem tekrarlanır. En son kademedeki yapıştırma hamuru tüm katmanların üzerine sıyrılır ve baskıyla kumaş yapıştırılır. Son kademe fırında, kumaşın hamura bulandığı bölgeler katlaşıp kumaşı tutar. Fırından çıkan kâğıttan film tabakası alınır.

DOP gibi plastikleştiricilerce plastisol hale getirilen PVC'nin veya plastisol olarak satılan poliüretanın (PU) ısıtılıp kurutulmasıyla ele geçen kararlı film tabakasına “*skin*” adı verilir. Plastisol içerisinde süngerleşmeyi sağlayan katkı varsa ısıtma esnasında süngerleşerek kalınlık sağlayan bir tabaka sağlar. Bu tabakaya “*sünger*” adı verilir. Özellikle giyimlik ürünlerde tuşeyi (ürüne dokunulduğunda alınan his) ve dış etkenlere karşı dayanımı sağlayan, yapışmayı önleyen üst PU katmanına ise “*pre-skin*” adı verilir.



Şekil 3.1. Suni Derideki Katmanlar

3.4. Deri Analizleri

3.4.1. Nem Miktarı Tayini

Analiz edilecek deri makasla ince ince kesilir. Sabit tartıma getirilmiş bir tartı kabına 5-10 g deri konularak duyarlı olarak tartılır. Etüvde 100-105 °C'de sabit sıcaklığa kadar kurutulur. Desikatörde soğutulup tartılır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{Alınan deri (g)} - \text{Kuru deri (g)}}{\text{Alınan deri (g)}} \times 100$$

3.4.2. Kül Miktarı Tayini

3-5 g numune duyarlı olarak tartılır. Sabit tartıma getirilmiş platin ya da porselen krozedde küçük bir alevle kömürleştirildikten sonra fırında 600 °C'de kül edilir. Fırından çıkarılan krozedde yanmamış karbon kalıntısı varsa bir kaç damla H₂O₂ ile ısıtılarak yakma işlemi tekrarlanır. Desikatörde soğutulur ve tartılır.

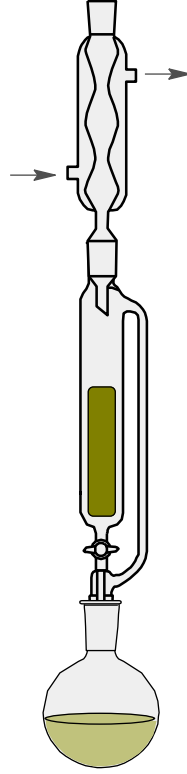
$$\% \text{ Kül} = \frac{\text{Kül miktarı (g)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$

Kül atılmayıp krom miktarı tayininde kullanılır.

3.4.3. Yağ Miktarı Tayini

10 g kadar numune kartuş içinde tartılıp soksilet cihazına yerleştirilir. Kaynama noktası 60 °C'nin altında olan petrol eteriyle 10 dakikada bir sifon yapacak şekilde 4-6 saat süreyle ekstrakte edilir. Ekstraksiyondan sonra kartuştan alınan deri parçaları bir saat camına alınır ve kurutularak tartılır. Petrol eteri destillenerek geri kazanılır. Yağı az derilerde 20 g numuneyle çalışılır. Şekil 3.2'de kullanılan ekstraksiyon düzeneği verilmiştir.

$$\% \text{ Yağ miktarı} = \frac{\text{Numune miktarı (g)} - \text{Yağı alınmış deri miktarı (g)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$



Şekil 3.2. Soksilet Cihazı

3.4.4. Suda Çözünen Madde Miktarı Tayini

Yağı alınmış deriden 5 g kadar duyarlı bir şekilde tartılır. 100 mL saf su ilavesiyle bir erlende 1 saat kadar çalkalanır. Süzülerek süzüntüden 25 mL alınıp sabit tartımı belli bir cam kaptaki kuruluğa yakın buharlaştırılır. Daha sonra 100 °C'de etüvde sabit tartıma kadar kurutulup tartılır.

$$\% \text{ Suda çözünen madde miktarı} = \frac{\text{Kalıntı miktarı (g)} \times 4}{\text{Yağsız numune miktarı (g)}} \times 100$$

Formüldeki 4 sayısı; 100 mL çözeltinin 25 mL' sinin tayin için kullanılması nedeniyle konulmuştur.

3.4.5. Azot ve Deri Maddesi Tayini

Deneyin amacı: Derideki azot ve deri maddesi miktarını hesaplamaktır.

Reaktifler: Derişik H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$), (1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 g K_2SO_4) karışımı, % 95'lik etil alkolle hazırlanan % 1'lik fenolftalein çözeltisi, % 40'luk NaOH

çözeltisi, 0,1 N HCl çözeltisi (ayarlı), 0,1 N NaOH çözeltisi (ayarlı), İndikatör çözeltisi: Bir kısım metil kırmızısı ve 5 kısım bromkresol yeşili indikatörleri karışımının % 95'lik etil alkoldeki % 0,1'lik çözeltisi.

1 g kadar deri duyarlı olarak tartılıp kjeldahl balonuna konur. Üzerine 20 mL der. H₂SO₄ ilave edilir. Balon, asidin kaynama noktasının altında deri parçalanıncaya kadar ısıtılır. Balona 8 g (CuSO₄ + K₂SO₄) karışımı ilave edilir. Sıcaklık artırılarak balonun içindeki karışım renksiz oluncaya kadar kaynatılır. Balon kendi haline soğutulup yavaş yavaş 250 mL saf su ilave edilir. Balona bir ayırma hunisi ve bir çıkış borusu, çıkış borusuna da bir soğutucu takılır. Soğutucunun ucuna bir erlen yerleştirilir. Erlene büretle ayarlı 0,1 N HCl çözeltisinden 100 mL ilave edilir. Balona kaynama taşı atılır ve bazık oluncaya kadar ayırma hunisindeki % 40'lık NaOH çözeltisi ilave edilir. Balon alttan ısıtılarak çözelti kaynatılır. Sıcak çözeltinin kalevi olması gerekir, aksi halde NaOH ilave edilir. Damıtmaya, soğutucudan gelen sıvı alkali reaksiyon vermeyinceye kadar devam edilir. Amonyak geçişi tamamlanınca soğutucunun içi saf su ile yıkanır. Toplama kabına indikatör ilave edilerek 0,1 N NaOH ile titre edilir.

Yağ miktan % 5'den fazla ise deri tartılıp petrol eteriyle çalkalandıktan sonra havada kurutularak azot tayinine geçilir.

$$\% \text{ Azot miktarı} = \frac{(S_a \times N_a - S_b \times N_b) \times 1,4}{\text{Numune miktarı}(g)}$$

S_a: Asit çözeltisinin hacmi (mL), S_b: Baz çözeltisinin hacmi (mL),

N_a: Asit çözeltisinin derişimi, N_b: Baz çözeltisinin derişimi,

$$1,4 = \frac{14 \times 100}{1000}$$

% Deri maddesi = % Azot miktarı x 5,62,

5,62: Azot'un deri içindeki gravimetrik faktörüdür.

3.4.6. Krom Miktarı Tayini

Krom tayini kromla dibağlanmış deri ve köselede yapılır. Tayin (sodyum karbonat-potasyum karbonat-boraks) metodu ve sodyum peroksit metodu olmak üzere iki metotla gerçekleştirilir.

Na₂CO₃-K₂CO₃-Na₂B₄O₇ Metodu

Deride kül miktarı tayini yapıldıktan sonra kül üzerine 5 g (Na₂CO₃-K₂CO₃-susuz Na₂B₄O₇'ın 1:1:1 karışımı) ilave edilerek kuvvetli bir alevle eritilir. Bu sırada Cr³⁺, Cr⁶⁺ 'ya yükseltgenerek turuncu bir renk oluşur. Bu işlem için toplam süre 10 dk olmalıdır. Soğutulan kroze, içindeki maddeyle birlikte içinde 150 mL sıcak saf su bulunan bir behere alınır. Bir kaç damla fenolftalein katılır ve HCl ile asitlendirilip asidin 5 mL fazlası ilave edilir. Kroze saf suyla yıkanarak beherden çıkarılır. 2 g KI'ün 15 mL sudaki çözeltisi ilave edilerek ağzı kapatılır. Nişasta indikatöründen 2-3 mL ilave edilerek 0,1 N Na₂S₂O₃ çözeltisiyle titre edilir. Mavi rengin kaybolması titrasyon sonunu gösterir.

$$\% Cr_2O_3 = \frac{0,00253 \times S \times F}{Numune\ miktarı(g)} \times 100$$

S: Na₂S₂O₃ sarfıyatı

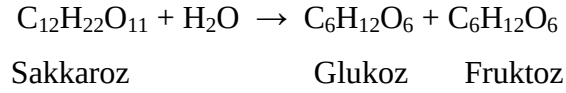
F: Faktör

0,00253: 1 mL 0,1 N Na₂S₂O₃'ün eşdeğer olduğu Cr₂O₃ miktarıdır.

Nişasta indikatörü: 5 g nişastaya az miktar soğuk su ilave edilerek hamur haline getirilir. Kaynatılmış 1 litre saf suya boşaltılıp karıştırılarak bir gece bekletilir. Duru kısımdan alınarak kullanılır.

4. ŞEKER VE ŞEKER ANALİZLERİ

Şeker (sakkaroz) sanayide şeker pancarı veya şeker kamışından elde edilir. Türkiye’de şeker, şeker pancarından elde edilmektedir. Şeker pancarının üretme ve işleme şartları daha iyi olduğu için üretimde tercih edilir. Şeker fabrikalarında madde akımında sakkarozun kristallenmesini geciktireceği için sakkarozun invert şekere dönüşmesi istenmez. Bu nedenle, şeker fabrikalarında işlenen çözeltiler hafif bazik tutulur ve sık sık numune alınarak polarimetre ile durumu izlenir. Sakkarozun molekül yapısı, periyodik asit oksidasyonu, metilleme ve hidroliz deneyleriyle bulunmuştur. Sakkarozun asidik ortamda parçalanarak glukoz ve fruktoza ayrılması olayına **“inversiyon”** adı verilir. Reaksiyon sunucu meydana gelen 1 molar glukoz ve fruktoz karışımına ise **“invert şeker”** denir. İnversiyon tepkimesi ise aşağıdaki gibidir:



Sakkarozun yukarıdaki tepkimeye göre oluşturduğu karışıma halk arasında bal (bal şekeri) denir. İnvert şekerin istenildiği yerler bal, reçel ve marmelatlardır. Arı, çiçeklerden aldığı sakkarozu enzimatik olarak invert şekere dönüştürerek bal yapar. Balda az miktarda sakkaroz da vardır. İyi bal kolay kolay kristallenmez. Niteliği düşük olan balda sakkaroz oranı yüksektir ve kolay kristallenir. Reçel ve marmelat yaparken, şeker çözeltisine limon suyu veya sitrik asit katıp ısıtılarak invert şekere dönüştürülür. İyi reçel ve marmelat kolayca kristallenmemelidir.

Tablo 4.1’de çeşitli şekerlerin bağıl tatlılık dereceleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Çeşitli Şekerlerin Tatlılık Dereceleri

Şeker	Tatlılık Derecesi
Neohesperdindihidrokalikon	10 ⁶
Sakkarin	3 x 10 ⁴ - 5 x 10 ⁴
Sodyum siklamat	10 ⁴
Fruktoz	173,3
İnvert şekeri	130
Sakkaroz	100
Maltoz ve mannoz	32,5
Galaktoz	32
Rafinoz	22,6
Laktoz	16

4.1. Şeker Hammaddeleri

Şeker çoğu bitkinin bünyesinde bulunur. Fakat bünyesinde ekonomik olarak şeker elde edilebilecek kadar şeker bulunduran iki bitki vardır: Şeker kamışı ve şeker pancarı. Ana vatanı Hindistan ve Arap ülkeleri olan şeker kamışı dünyada tropikal ve yarı tropikal bölgelerde yetiştirilmektedir. Ülkemizde şeker kamışı tarımı yapılmamaktadır. Şeker kamışının bünyesinde yaklaşık olarak % 12-16 şeker bulunur ve dünyada üretilen şekerin % 60 kadarı şeker kamışından elde edilir. Şeker pancarı ise ülkemizi de kaplayan ılıman iklime sahip kuşakta yetiştirilmektedir.

Şekerpancarı, ıspanakgiller familyasından 2 yıllık tarım bitkisidir. Dünyada şeker üretiminin % 30'u şeker pancarından elde edilir.

Şeker pancarının yapısı şu şekildedir:

- % 4-5 hücre dokusu,
- % 4-5 kimyasal bağlı su,
- % 90-95 öz suyu.

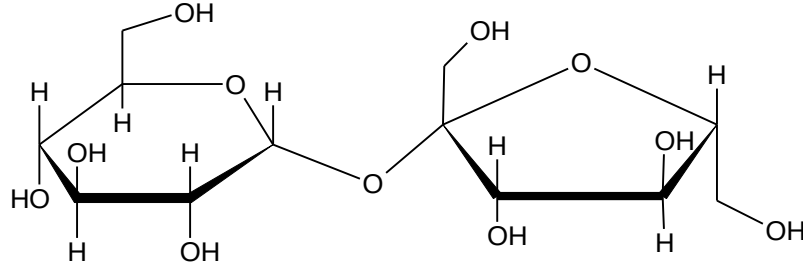
Pancar öz suyunun bileşimi ise şu şekildedir:

- % 15-18 şeker (sakkaroz),
- % 1,0-1,6 diğer şeker dışı organik maddeler,
- % 0,8 anorganik tuzlar.

Şeker en önemli besin maddelerinden biridir ve günümüzde birçok sanayi kolunda sakkaroz türevleri olarak da kullanılmaktadır. Önceleri tatlı ihtiyacı yalnız meyve özünü veya balla karşılanırken, kristalize sakkarozun elde edilmesiyle şeker fabrikasyonu önemli bir sanayi kolu haline gelmiştir.

4.2. Sakkaroz

Sakkaroz (sükroz), $C_{12}H_{22}O_{11}$ kapalı formülüne sahip olan ve adi şeker olarak da bilinen, indirgen olmayan bir disakkarittir. Bitkilerde teşekkül etmiş halde bulunur ve çoklukla şeker kamışı ya da şeker pancarından elde edilir. Su ve alkolde çözünür, erime noktası $160^{\circ}C$ 'dir ve soğutulunca kristal şekli kaybolup amorf hale gelir.

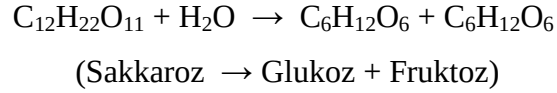


α -D-Glukopiranosil- β -D-fruktofuranosit (β -D- fruktofuranosil- α -D- Glukopiranosit)

Şekil 4.1. Sakkaroz'un Yapısı

(+)-Sakkarozun sulu çözeltisi polarize ışık düzlemini $+66,5^\circ$ 'lik bir spesifik çevirme ile sağa çevirir. Spesifik çevirme optikçe aktif bir bileşik için karakteristik bir fiziksel özellik olup polarimetre denilen aletle ölçülür. *Bir bileşiğin spesifik çevirmesi, $[\alpha]_D^{20}$; bileşiğin 1 gcm^{-3} derişimdeki çözeltisinin 1 dm kalınlığındaki tabakasından geçen polarlanmış ışığın titreşim düzleminde, derece olarak meydana gelen dönme miktarıdır.*

(+)-Sakkaroz sulu asitler veya invertas enzimi tarafından hidroliz edilirse, eşit miktarda D- (+)-glukos ve D- (-)-fruktos oluşur, bu karışıma invert şeker (balın temel maddesi), hidroliz olayına da inversiyon adı verilir.



D- (+)-glukozun spesifik çevirmesi $+52,7^\circ$ ve fruktozun $-92,4^\circ$ olduğundan invert şeker için $[\alpha]_D^{20} = -9,7^\circ$ 'dir ve polarize ışığı sola çevirir. Ortamın pH'sı ne kadar düşük ve sıcaklık ne kadar fazla ise inversiyon o kadar hızlı olur. Kalevi çözeltilerde ise inversiyon yüksek sıcaklıklarda ve yüksek pH'da olur. Bu yüzden şeker fabrikasyonunda bütün işlemler pH = 8-9 arasında gerçekleştirilir.

4.3. Şeker Üretim Süreci (Prosesi)

Şeker pancarından şeker üretim süreci, meydan işleri ve pancarın işletmeye hazırlanması, ham fabrika işlemleri, rafineri-pişirim olmak üzere başlıca üç bölümden meydana gelir:

4.3.1. Meydan İşleri ve Pancarın İşletmeye Hazırlanması

Şeker pancarı ekimi yapıldıktan sonra yılın belli aylarında sökülür. Söküm genellikle Eylül-Kasım ayları arasında yapılır. Sökümü yapılan pancarlar işlenmek üzere fabrikaya taşınır ve su yardımıyla pancar yıkama istasyonuna sevk edilir. Bu istasyonda pancar, taşından, toprağından ve otundan temizlenir, işletmeye hazır hale getirilir. Pancar yıkama tesisinde pancar, kendi ağırlığının yedi katı kadar su kullanılarak yıkanır. Kullanılan su havuzlarda çöktürölüp durultma işlemine tabi tutulduktan sonra tekrar kullanılır. Bu yolla su ekonomisi sağlanmış olur. Şeker fabrikalarında kullanılan su çoğunlukla derin kuyu pompaları yardımıyla yeraltından temin edilir.

4.3.2. Ham Fabrika İşlemleri

Ham fabrika kısmında süreç; **a.** pancarın kıyılması, **b.** difüzyon işlemi (difüzörle % 12-15 şeker içeren bulanık şerbet üretimi), **c.** şerbetin arıtılması (kireçleme ve CO₂ ile karbonatlama sonucu % 13-15 şeker içerikli sulu şerbet üretimi), **d.** filtrasyon ve **e.** berrak şerbetin koyulaştırılması (buharlaştırma kazanlarında buharlaştırma (tephir) ile sulu şerbetten yoğunluğu % 60-65 olan koyu şerbetin üretimi) bölümlerinden oluşur.

4.3.3. Rafineri - Pişirim

Kristal Şeker Pişirimi: Rafineri ünitesinde kristal şeker pişirimi işlemi, koyu şerbet, kristal beyaz şurubu, orta şeker ve afine şekerle hazırlanan ve kuru maddesi % 66-70 olan “*standart şurubun*”, kuru madde içeriği % 92-93 oluncaya kadar koyulaştırılması işlemidir. Bu amaçla vakum kazanı diye isimlendirilen buharlaştırıcılar kullanılır. Pişirme işlemi sırasında şeker kristallenir. Şeker lapası santrifüjlerde işlenerek kristal şeker ele geçer, kurutulur, elenir ve piyasaya sunulur.

Orta Şeker Pişirimi: Kristal şeker santrifüjlerinden elde edilen şurup, ikinci defa orta şeker vakumlarına gönderilerek kristal şeker vakumlarında olduğu gibi tekrar pişirim işlemine tabi tutulur. Orta şeker pişiriminde elde edilen lapa, orta şeker sürekli santrifüjlerinde işlenerek rengi biraz esmer olan orta şeker elde edilir. Orta şeker, piyasaya verilecek saflıkta olmadığından yukarıda bahsedilen standart şurubun hazırlanmasında kullanılır. Orta şeker şurubu ise, üçüncü bir pişirim işlemi için son şeker vakumlarına gönderilir.

Son Şeker Pişirimi: Orta şeker şurubunun safiyeti hala şeker üretmeye yetecek kadar yüksek olduğu için bu şurup son şeker vakum cihazlarına gönderilerek son defa pişirime tabi tutulur. İşlem, orta ve son şeker pişirim işlemlerine benzer. Elde edilen son

şeker lapası, son şeker sürekli santrifüjlerinde işlenerek son şeker ve “*melas*” elde edilir. Melas, artık içerisinde ekonomik olarak daha fazla şeker alınamayan şeker fabrikası son yan ürünüdür. Yem ve maya fabrikaları melasın başlıca kullanıcı sanayii kollarıdır.

Afinasyon: Son şeker santrifüjlerinden elde edilen saflığı düşük esmer renkli şeker, tekrar değerlendirilmek üzere afinasyon teknesine alınır. Burada üzerine su veya orta şeker şurubu katılarak lapa haline getirilir. Hazırlanan bu afinasyon lapası afine şeker sürekli santrifüjlerinde işlenerek afine şeker elde edilir. Elde edilen bu afine şeker, standart şurup hazırlamada kullanılır. Santrifüjlerden ayrılan afine şurup ise orta şurupla beraber son şeker vakum kazanlarına gönderilerek son şeker pişirime dahil edilir.

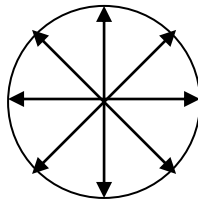
4.4. Şeker Tayin Metotları ve Şeker Üretimi

Şeker tayinleri polarimetrik, refraktometrik, gravimetrik ve volumetrik metotlarla yapılabilir.

4.4.1. Polarimetrik Metotla Şeker Tayini

Polarimetreler, optikçe aktif bir maddenin, polarize ışığın polarizasyon düzleminin çevirme yönünü tayin eden ve standart şartlarda (20 °C sıcaklık, sıvının 1 dm veya katının 1 mm kalınlığı, sodyumunun D çizgisi olarak bilinen çift çizgisi "5890 – 5896 Å" veya yeşil civa çizgisi 5461 Å) bu çevirme açısının değerini ölçen cihazlardır.

Polarize düzlemli ışık demeti, Nicol prizması denen Rombohedral CaCO_3 kristalinden yapılmış bir prizma kullanılarak elde edilir. Gün ışığı böyle bir prizmadan geçirilirse, polarize düzlemli bir gün ışığı demeti elde edilir. Gün ışığı demetinde bulunan ışınlar çeşitli düzlemlerde titreşim yaptıkları halde, polarize düzlemli ışık demetindeki ışınlar sadece bir düzlemde titreşim yaparlar. Polarize ışık monokromatik (tek renkli) ışık değildir. Gün ışığı gibi çeşitli dalga boylarında ışınlar içerir.



Şekil 4.2. Gün Işığında Titreşim Düzlemleri

Polarize ışık düzleminin çevrilme açısını ölçen alete “*polarimetre*” denir. Polarimetrelerde ışık kaynağı olarak genellikle sodyum lambası kullanılır ve çevrilme açısı

589,0 nm ve 589,6 nm dalga boylarındaki sodyum D çizgileri ile ölçülür. Bir kalsit kristalinden geçirilerek polarize hale dönüştürülen ışık demeti, uzunluğu bilinen bir tüpte bulunan numune ile etkileştirilir. Bu etkileşmeden sonra polarize ışığın yeni düzlemi ve bunun ilk düzlemle yaptığı açı dönebilen ikinci bir Nicol prizması yardımı ile ve gözle izlenerek belirlenir.

Mutarotasyon

D-(+)-Glukozun α - ve β - olmak üzere iki izomeri bulunur. α -D- (+)-Glukoz kristalleri suda çözündükleri zaman $+112^\circ$ 'lik bir spesifik çevirme gösterdikleri halde bir süre sonra bu çevirme yavaşça $+52,7^\circ$ 'ye kadar düşer. Buna karşın β -D- (+)-Glukoz kristalleri suda çözündükleri zaman $+19^\circ$ lik bir spesifik çevirme göstermelerine rağmen bir süre sonra bu çevirme de yavaşça $+52,7^\circ$ 'ye kadar yükselir. Çevirme açısında zamanla gelen bu değişmeye mutarotasyon denir. Mutarotasyonun nedeni zamanla her iki izomerin birbirine dönüşerek bir denge oluşturmalarıdır. Tablo 4.2'de çeşitli şekerlerin spesifik çevirme açıları verilmiştir.

Tablo 4.2. Çeşitli Şekerlerin Spesifik Çevirme Açıları

Şeker	Çevirme Açısı ($^\circ$)
Maltoz	+138,48
Rafinoz	+105,20
Arabinoz	+194,40
Fruktoz	- 92,40
Galaktoz	+83,90
Sakkaroz	+ 66,50
Laktoz	+ 55,40
D-Gluktoz	+ 52,70
Laktos hidrat	+ 52,60
L-Glukoz	- 51,40
Invert şekeri	- 19,70
Mannoz	+ 14,10

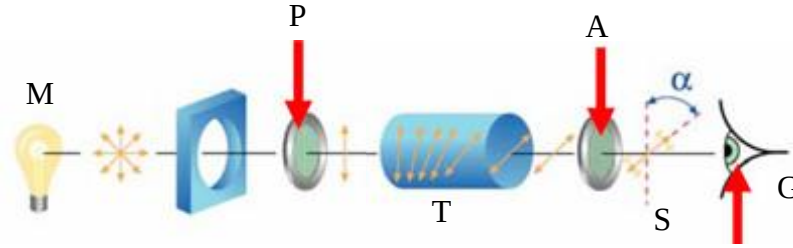
Rasemizasyon

Bir maddenin iki enantiyomeri (birbirinin ayna görüntüsü izomeri) eşit miktarda karıştırıldığında, enantiyomerlerden birisi tarafından meydana gelen optikçe çevirme etkisi diğerinin eşit miktardaki ters yöndeki döndürmesiyle yok olur. Bu olaya “*rasemizasyon*” adı verilir. Eşit miktarda enantiyomerler karışımı “*rasemik karışım*” olarak tanımlanır. Rasemik karışım optikçe aktif değildir. Örnek olarak rasemik tartarik asit bu özelliktedir.

Mutarotasyon ve rasemizasyon zaman, pH, sıcaklık ve diğer bazı faktörlere bağlı olduğundan polarimetrik ölçümler için bütün deneme şartlarının tespiti önemlidir.

Şekerler optikçe aktif olduklarından, miktarları polarimetreye tayin edilebilir. Sadece Şeker analizi gayesiyle yapılan polarimetrelere “*sakkarimetre*” denir ve taksimatları derece yerine doğrudan % şeker miktarını verir.

Her numuneye ait deneyler 5-6 kez yapılmalı, tüp önce çeşme suyu ile yıkanıp süzgeç kâğıdı ile kurulanmalıdır. Tüp ısıtılmamalı, alkol vb çözücülerle silinip yıkanmalıdır. Basit bir polarimetrenin çalışma prensibi Şekil 4.3’ deki gibidir.



M: monokromatik (tek renkli) ışık kaynağı, **S:** Skala,
A: Analizör, **G:** Göz, **P:** Polarizör, **T:** Çözelti tüpü

Şekil 4. 3. Polarimetre Şeması

Polarizörle analizör çapraz olduğu zaman ışığın kaybolma noktası skala üzerinde (0) ile gösterilmiştir. T tüpüne optikçe aktif çözelti konarak P ile A arasına yerleştirildiğinde P’den çıkan polarize ışık ilk durumundan saparak A’dan tamamen sönmeden geçer. Analizör, eksen düzlemi T’den çıkan ışığın titreşim düzlemine dik oluncaya kadar çevrilirse sönme noktasına yeniden varılır. Sonuçta T’deki çözeltinin çevirme açısı skala üzerinden okunur. Optikçe aktif maddenin çevirme açısı (α), bu maddenin cinsine, kullanılan ışığın dalga boyuna, ışığın geçtiği çözeltinin uzunluğuna, çözeltinin derişimine, çözücüye ve sıcaklığa bağlıdır.

$$C = \frac{100 \times [\alpha]}{[\alpha]_D^{20} \times l}$$

$[\alpha]_D^{20}$: Sakkarozun spesifik çevirme açısı = 66,5°

$[\alpha]$: Çözeltinin çevirme açısı (20 °C de aletten okunan değer)

l : dm olarak tüpün boyu

C : Şeker yüzdesi (g şeker / 100 g çözelti)

Pancardan Şerbet Üretimi ve Polarimetreye Şeker Miktarı Tayini

a. Hassas bir şekilde tartılmış 26 g pancar rendesi 400 mL'lik bir behere konur ve üzerine % 3'lük bazik kurşun asetat çözeltisinden 177 mL katılır. 75-85 °C'deki su banyosunda ısıtılır ve bir bagetle hızla karıştırılarak 20 °C'ye soğutulur. Bu işlem iki-üç kez tekrarlandıktan sonra beher soğuk sudan çıkarılarak son kez karıştırılır ve süzülür. Süzüntünün berrak olması için 1-2 damla CH₃COOH katılır. Tayin yapılacak çözelti hazırlanmış olur.

b. 26 g pancar rendesine 170 mL su katılır. Su banyosunda 70 °C'de iki saat ısıtılıp 7 mL bazik kurşun asetat çözeltisi ilave edilerek tekrar ısıtılır ve süzülür.

a veya b'de tarif edildiği gibi hazırlanan numune çözeltisi polarimetreye ölçülerek okunan açı kaydedilir. Aşağıda verilen formülle şeker miktarı hesaplanır.

$$C = 1,504 \frac{\alpha}{l}$$

C = 100 mL çözeltideki g olarak şeker miktarı

α = Okunan çevirme açısı

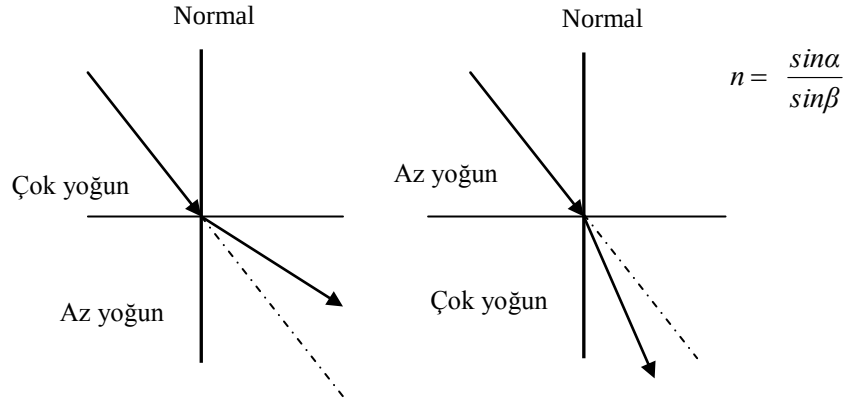
l = dm olarak tüpün uzunluğu

1,504=100 / 66,5

4.4.2. Refraktometrik Metotla Şeker Tayini

Refraktometre ışığın iki farklı yoğunluktaki ortamda ilerlemesini inceleyen bir cihaz olup nitel ve nicel analizlerde kullanılmaktadır. Bir ışık, yoğunluğu çok olan bir ortamdan yoğunluğu daha az olan bir ortama geçerken normal ile yaptığı açıdan uzaklaşarak yoluna devam eder. Eğer ışık az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama

geçiyorsa tam tersi olarak normale yaklaşarak yol alır (Şekil 4.4). Işığın bu farklı kırınımına uğraması refraktometre ile ölçülür. Bu farklı kırınımlar sayesinde bu maddenin niteliği ve niceliği tayin edilebilir. Yoğunluğu farklı ortamlarda her maddenin kırınımının birbirinden farklı olması nitel analiz yapılmasına imkan sağlar.



Şekil 4. 4. Işığın Farklı Yoğunluklu Ortamlarda Kırılması

Refraktometreyi kullanırken öncelikle sıvının damlatıldığı alanı temizlemek gerekmektedir. Aksi takdirde ışının sapması safsızlıklar nedeniyle aşırı şekilde artacaktır. Daha sonra analiz edilecek sıvıyı bu bölgeye bir iki damla damlattıktan sonra kapatılıp, göz ile bakılan kısımdan bakılarak ve sağ taraftaki düğme çevrilerek gözlenen daire şeklindeki bölgenin yarısının karanlık yarısının aydınlık olması sağlanır. Çevirme neticesinde ışının ne kadar saptığı belirlenmiş olur.

Refraktometreyi kullanarak derişimi bilinmeyen bir çözeltinin derişimini belirleyebiliriz. Bunu yapabilmek için derişimi bilinen bir seri çözeltinin kırılma indisleri belirlenir. Bunlardan elde edilen veriler ile bir kırılma indisi-derişim doğrusu çizilir. Derişimi bilinmeyen çözeltinin kırılma indisi belirlenerek kalibrasyon doğrusu yardımıyla derişimi tayin edilir.

Bu metodun uygulanabilmesi, eşit yoğunluktaki bütün şeker çözeltilerinin refraksiyon (kırılma) indislerinin yaklaşık olarak eşit olması olayına dayanır. Refraksiyon indisi "*Abbe Refraktometresi*" ile ölçülür. Okunan değer ilgili cetvellerden karşılık geldiği % şeker miktarı bulunur.

Laboratuvarda kullanılan refraktometreler, şeker çözeltisinin kırılma indisini ve % şeker miktarlarını (% kuru madde miktarı) birlikte verir. Aletin temiz kullanılması

ve prizmaların yüzeyine dokunulmaması gerekir. Tablo 4.3'de şeker çözeltilerinin kırılma indisleri ve 20 °C'den farklı sıcaklıklar için düzeltme faktörleri verilmiştir.

Pancardan Şerbet Üretimi ve Refraktometreyle Şeker Miktarı Tayini

100 g pancar rendesi, 500 mL'lik bir beherde 70 °C'de 200 mL su ile karıştırılır. Sonra 70 °C'lik su banyosunda karıştırmaya devam edilerek 30 dk ısıtılır. Karışımdan 30 mL sıvı alınıp geride kalan posaya 200 mL su katılarak aynı işlem 4 kez tekrarlanır. Her denemede çözeltiye geçen şeker miktarı refraktometreyle okunur. Aşağıda verilen formülle posada kalan şeker miktarına geçilir.

$$Q = K \times \frac{1}{(1 + \alpha)^n}$$

Q = Posada kalan şeker miktarı

K = Refraktometreyle tayin edilen şeker miktarı

n = Numune sayısı (burada 4' tür)

α = Alınan hacim ile geriye kalan hacim arasındaki oran

Tablo 4.3. % 0-85’lik Sakkaroz Çözeltilerine Ait Kırılma İndisleri ve Düzeltme Faktörleri

%	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,33 "										

Tablo 4.3. (Devam)

%	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	1,3	920	922	924	926	929	929	931	933	935	937
37	"	939	941	943	945	949	949	950	952	954	956
38	"	958	960	962	964	968	968	979	972	974	976
39	"	978	980	982	984	987	987	989	991	993	995
40	1,3/	997	999	001	003	005	007	008	010	012	014
41	1,4	016	018	020	052	024	026	028	030	032	034
42	"	036	038	040	042	044	046	048	050	052	054
43	"	056	058	060	062	064	066	068	070	072	074
44	"	076	078	080	082	084	086	088	090	092	094
45	"	096	098	100	102	104	107	109	111	113	115
46	"	117	119	121	123	125	127	129	131	133	135
47	"	137	139	141	143	145	147	150	152	154	156
48	"	158	180	162	164	166	169	171	173	175	177
49	"	179	181	183	185	187	189	192	194	196	198
50	"	200	202	205	206	208	211	213	215	217	219
51	"	221	223	225	227	229	231	234	236	238	240
52	"	242	244	246	249	251	253	255	257	260	262
53	"	264	266	268	270	272	275	277	279	281	283
54	"	285	287	289	292	294	296	298	300	303	304
55	"	307	309	311	313	316	318	320	322	325	327
56	"	329	331	333	336	338	340	342	344	347	349
57	"	351	353	355	358	360	362	364	366	369	371
58	"	.373	375	378	380	382	385	387	389	391	394
59	"	396	398	400	403	405	407	409	411	414	416
60	"	418	420	423	425	427	429	482	434	436	439
61	"	441	443	446	448	450	453	455	457	459	462
62	"	464	466	468	471	478	455	477	479	482	484
63	"	486	488	491	493	495	497	500	502	504	506
64	"	509	511	514	516	518	521	523	525	527	529
65	"	532	534	537	539	541	544	546	548	550	553
66	"	558	561	463	565	567	570	572	574	577	579
67	"	581	584	586	588	591	593	595	598	600	602
6S	"	605	607	609	612	614	616	619	621	623	625
69	"	628	630	632	635	637	639	642	644	646	650
70	"	651	653	656	658	661	663	666	668	671	673
71	"	676	678	681	683	685	688	690	693	695	697

Tablo 4.3. (Devam)

	T(°C)	%0	%5	%10	%15	%20	%25	%30	%35	%40	%45	%50	%55	%60	%65	%70
ÇIKARILACAK	10	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,73	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	11	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,66	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
	12	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,59	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	13	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,52	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	14	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,45	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	15	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,37	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
	16	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,30	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	17	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,23	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	18	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	19	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,80	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
EKLENECEK	21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,08	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	22	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	23	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,24	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	24	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,31	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	25	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,40	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	26	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,48	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	27	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,56	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	28	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,64	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	29	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,73	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	30	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,81	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

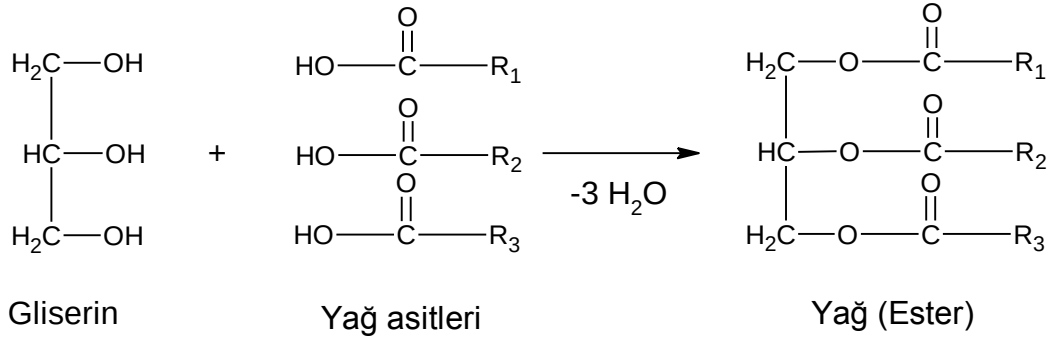
5. YAĞLI HAMMADDELERDEN YAĞ ÜRETİMİ VE YAĞ ANALİZLERİ

5.1. Yağın Tanımı ve Sınıflandırılması

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Yağlar suda çözünmediği halde pek çok organik çözücünde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.

Tabii yağlar, kaynaklara göre bitkisel ve hayvansal olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Süt yağı, vücut yağı (iç yağı, balık yağı) hayvansal kökenli, tohum yağı (zeytin, hindistan cevizi, mısır, susam, fıstık) bitkisel kökenli yağdır. Yağların, yoğun bir kalori kaynağı olarak enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamalarının yanı sıra, yağda çözünen vitaminleri taşıma görevleri de vardır.

Yağlar gliserin ve serbest yağ asitlerine kolayca parçalanabilirler. Bütün yemeklik yağlar aynı iskelete sahiptirler. Farklı yağlardaki R₁, R₂, R₃ köklerindeki karbon sayısı, çift bağ miktarı farklı olabilir.



Şekil 5. 1. Yağ Oluşumu

Yağlar, çok geniş ve karmaşık bir grup olan lipidlerin büyük bir kısmını oluştururlar. Yağın % 95-99'unu trigliseridler, % 1-5'ini de mono- ve digliseritler, fosfatitler, serbest yağ asitleri, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluşturur.

5.2. Yağın Özellikleri

Yağı oluşturan yağ asitleri yağların özelliğini belirler. Yağ asitlerinin çoğu doymuş

ise yağ katı halde, doymamış ise sıvı halde bulunur (Tablo 5.1). Yağların yoğunlukları 0,9-0,95 g/cm³ arasındadır. Suda çözünmezler, alkolde çok az, eter, kloroform, benzen, karbon sülfür, hekzan, petrol eteri ve karbontetraklorür gibi organik çözücülerde ve sıcak alkolde çözünürler.

Yağların sabunlaştırılmasıyla serbest yağ asitleri ve gliserin, yükseltgenmesiyle aldehit ve ketonlar oluşur. Bu reaksiyonlar sonucu yağların lezzeti bozulur ve acılaştır. Saf yağ renksiz ve kokusuz bir maddedir.

Tablo 5.1. Bazı Yağlar ve İhtiva Ettikleri Yağ Asitleri Miktarları, (%)

Yağ Asidi	Formülü	Pamuk yağı	Soya Yağı	Mısır Yağı	Keten Tohumu Yağı	Don Yağı
Kaprilik	C ₇ H ₁₅ COOH	-	-	-	-	-
Kaprik	C ₉ H ₁₉ COOH	-	-	-	-	-
Laurik	C ₁₁ H ₂₃ COOH	-	-	-	-	-
Miristik	C ₁₃ H ₂₇ COOH	0,6	-	-	-	1,0
Palmitik	C ₁₅ H ₃₁ COOH	22,9	8,3	7,5	6,5	21,0
Stearik	C ₁₇ H ₃₅ COOH	2,2	5,4	3,5	4,5	30,0
Oleik	C ₁₇ H ₃₃ COOH	24,7	24,0	46,3	20,9	43,0
Linolik	C ₁₇ H ₃₁ COOH	49,7	52,7	42,0	17,4	5,0
Linolenik	C ₁₇ H ₂₉ COOH	-	7,9	-	50,6	-

Yağlar çok değişik şekilde sınıflandırılmaktadır.

I. Kaynaklarına Göre:

a. Bitkisel Yağlar: Zeytin yağı, ayçiçeği yağı, pamuk yağı, mısırözü yağı, soya yağı, kanola yağı gibi bitkilerden elde edilen yağlardır.

b. Hayvansal Yağlar: Hayvanlardan elde edilen iç yağı, tereyağı, balık yağı ve benzeri yağlardır.

II. Kullanım Yerlerine Göre:

a. Yemeklik Yağlar: Katı ve sıvı bitkisel ve hayvansal yağlar.

b. Teknik Yağlar: Katı ve sıvı teknik yağlar olmak üzere ikiye ayrılırlar:

i. Katı Teknik Yağlar: İçyağı, koko yağı v.b. gibi yağlardır.

ii. Sıvı Teknik Yağlar: Doymamışlık özelliğinin bir ölçüsü olan iyot indisi'ne göre

yağlar kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar:

1. Kuruyan Yağlar: Havada bekledikçe katı görünüm alan sıvı yağlardır. Kuruma özelliğinin sebebi, trigliseridi oluşturan yağ asitlerinin iki veya daha fazla çifte bağa sahip olması ve havanın oksijeni vasıtasıyla polimerleşmeleridir. Kuruma, yağın oksijen tutma kabiliyetidir. İyot indisleri 130'un üzerindedir. Ayçiçeği, haşhaş ve ceviz yağları bunlara örnektir.

2. Yarı Kuruyan Yağlar: Havada bekletildiklerinde daha uzun sürede katı hale gelirler. Doymamışlık dereceleri kuruyan yağlardan biraz daha düşüktür. İyot indisleri 90-130 arasındadır. Pamuk, mısır, hardal yağları yarı kuruyan yağlardır.

3. Kurumayan Yağlar: Bunlar, havada film tabakası oluşturmazlar. Yani kurumazlar. Trigliseridi oluşturan yağ asitlerinin çoğu tek çifte bağa sahiptir. İyot indisleri 90'ın altındadır. Zeytinyağı örnek olarak verilebilir.

5.3. Yemeklik Yağ Teknolojisi

Yağlar, yağlı tohumlardan; kabuk ayırma, presleme, çözücü ekstraksiyonu ve ayırma metotlarıyla ayrılır. Bu yağların içinde çeşitli yabancı maddeler bulunduğundan. "*ham yağ*" adını alırlar. Ham yağ içinde bulunan yabancı maddelerin miktarı ve cinsi, bitkilerin yetiştirilme koşullarına, toprak yapısına, iklim şartlarına, depolama şartlarına, tohuma uygulanan işlemlere ve yağ alma esnasındaki şartlara bağlıdır. Bu yabancı maddeler; bitkilerden gelen yabancı maddeler, depolama esnasında oluşan yabancı maddeler ve işlemler esnasında oluşan yabancı maddeler olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir.

Yağlarda bulunan istenmeyen maddelerin çoğu, yağ özütlenmesinden önce, yağlı maddelerde bulunan lipid, protein ve karbonhidrat üzerine enzimlerin ve suyun etkisiyle meydana gelir. Onun için tohum, yağlı meyveler ve yağlı hayvan dokusunun, bozucu etkileri en aza düşürecek biçimde saklanması ve taşınması gerekir. Bununla birlikte, en iyi depolama ve taşıma şartlarında bile zamanla bozunmalar meydana geldiğinden özellikle zeytin ve yağ hurması meyvelerinden yağın en kısa zamanda özütlenmesi çok önemlidir. Gecikmenin neden olduğu istenmeyen değişiklikler özellikle yağ asitlerinin artması ve renk değişmesidir. Bunlardan birincisi arıtma sırasında fazla kayba ve korozyondan ileri gelen metal karışmasına neden olur. Renk bozulması, pigment karışmasından, yükseltgenmeden ve pamuk yağındaki gossipol gibi bazı bileşenler arasındaki reaksiyondan ileri gelebilir. Mantarların yaptıkları bozukluklar da önemli olabilirler.

Yağların bulundukları hayvansal veya bitkisel dokulardan ayrılmasında uygulanan başlıca üç yöntem; ısı ile ekstraksiyon, basınçla ekstraksiyon ve çözücü ile ekstraksiyondur.

5.3.1. Isı ile Ekstraksiyon

Isı ile ekstraksiyon yalnız hayvansal yağ elde edilmesinde uygulanır. Hayvansal maddeler yüksek yağlı dokuları dikkatle ayrıldıktan sonra ufak parçalara kesilir veya kıyılır. Isı yağın hücrelerden dışarıya akmasını sağlar. Yalnız fazla ısı hücrelerin büsbütün parçalanmasına ve pişmişlik tadının meydana gelmesine neden olur. Isı ile ekstraksiyon, su ile birlikte “yaş ekstraksiyon” veya susuz olarak “kuru ekstraksiyon” şekillerinde yapılabilir.

Yaş ekstraksiyonda yağ açık kazanda veya otoklavda buharla ayrılır. Açık kazan yönteminde, iyice kıyılmış yağlı dokular bir miktar su ile kazana konup yavaş yavaş karıştırılarak yaklaşık 50 °C’ye ısıtılır. Yağ üste çıkar ve oradan dikkatle alınır. Bunun ılımlı bir tadı vardır, koku giderme sürecine pek gerek olmaz, fakat bu yöntemde dokudan tüm yağ çıkartılamaz. Şimdi daha çok otoklavda, nispeten yüksek sıcaklık ve 2-4 atm basıncında buharla ekstraksiyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu şekilde doku daha çok dağılmakta ve yağ ayrılması daha etkili olmaktadır.

Kuru ekstraksiyonda, doku buhar gömlekli ve karıştırıcı yatay kazanlarda, vakumda ısıtılır. Yağın bir kısmı erimiş olarak dışarıya akıtılır, kalan yağ, ya basınçla ya da çözücü ile özütlenir. Bu yöntem yenmeyen yağlar için tercih edilmektedir. Maliyet yağ ekstraksiyondakinden daha düşük ise de kalite de düşüktür. Kuru özütlemde kalan protein kalitesi de yağ özütlemde elde edileninkinden genellikle daha azdır.

5.3.2. Basınçla Ekstraksiyon

Bu yöntemde yağlı dokudan yüksek basınç altında yağ çıkarılır. Bazı durumlarda, örneğin zeytinyağında, birden fazla kademedeki basınç uygulanır. İlk basınçta az verimle fakat en iyi kalitede yağ elde edilir. Sıcak basınçla daha iyi verim alınır da, bu sırada istenmeyen müsilaj, renk, koku ve tat veren yabancı maddeler ve serbest yağ asitleri de yağa karışırlar. Basınçla tüm yağı yabancı maddelerden ayırmak zordur ve yabancı madde kütlesi ne kadar büyüksün basınç o kadar az etkili olur. Basınç yöntemi genellikle bitkisel yağlarda uygulanır. Basınç yönteminin biri kesintili, diğeri sürekli olmak üzere iki şekli uygulanmaktadır. Birincisinde *hidrolik basınçlı pres*, ikincisinde *ekspeller presi* kullanılır.

Yağlı maddenin doğasına bağlı olan pres öncesi işlemler aşağıda sıralanmıştır:

Yabancı Maddeleri Ayıklama: Pislik, kum, yaprak ve sap gibi yabancı maddeler, elek ve hava ayırıcılarında ayrılır.

Kabuklardan Ayırma: Kabuklu meyve ve tohumlardan kabuğun ayrılması, kabuk ayırma makinalarında yapılır. Önce kesilen veya kırılan kabuklardan çekirdek içleri elek ve hava ayırıcılarında ayrılır.

Embriyonun Ayrılması: Özel makinalarda yapılır.

Çekirdek İçlerinin Ezilmesi: Ezmek, öğütmek veya silindirler arasından geçirmek suretiyle çekirdek içleri basınçla en uygun lapa haline getirilirler.

Kurutma veya Tavlama: Yağın yüksek verimle özütlenmesi için yağlı maddelerin nemini ayarlamak gerekir. Bunun derecesi maddeye ve ekstraksiyon yöntemine bağlıdır. Kurutma işlemi, genellikle % 3-5 nem derecesine kadar özel kurutucularda buharla ısıtarak gerçekleştirilir.

Hidrolik basınçlı presle, ısı işlemi uygulanıp uygulanmadığına göre sıcak veya soğuk basınç metodu tercih edilir. Soğuk basınç yönteminde ezilmiş madde doğrudan doğruya basılır ki bu şekilde en iyi kalitede zeytinyağı ve hint yağı elde edilir. Fakat genellikle uygulanan sıcak basınç yöntemidir. Bunun için ısıtılmış madde basınca gönderilir. Basınç makinaları, düşey makinalar olup bir dizi yatay delikli levhaları içerirler. Isı işlemine tabi tutulmuş ezilmiş madde kıl torbalar içerisinde önce ılımlı basınçla kalıp haline getirildikten sonra makinaya yerleştirilir. 150-300 atm basınç altında yağ torbadan dışarıya sızdırılır. Ham yağ, makinanın yanlarından dipteki tekneye akar ve buradan, süzmeden önce durulma tankında toplanır. Burada yağ uzun zaman bırakılmakla çökme sonucu berraklaştırılır veya basınçlı süzgeçten geçirilir.

Önceden ısıtılmadan bastırılan yağlı madde küspesinde daha % 7 kadar yağ vardır. Önceden ısıtılmışsa küspedeki yağ % 4-6'dır. Bir çözücü ile özütleyerek küspedeki yağ oranı yaklaşık % 1'e kadar düşer. Kalıntı, protein ve karbonhidratça zengindir, hayvan yemi olarak kullanılır.

Ekspeller presi temel olarak bir silindirik gövde içinde, dönen sonsuz bir vidadan ibarettir, kıyma makinasına benzer. Isıtılmış ve kurutulmuş yağlı madde baş taraftan gövdeye sokularak gittikçe artan basınca bağlı tutulur, gövdenin yanından yağ akar, sonundan küspe çıkar. Pres buhar kılıfı ile ısıtılabilir. Küspe ikinci kez öğütülüp yeniden pres edilebilir veya hidrolik preste sıkılabilir. Sürekli presler masrafsızdır da daha bulanık yağ çıkarırlar, bununla birlikte tohumlardan yağ çıkarmak için genellikle tercih

edilirler. Ancak son yıllarda yerlerini çözücü ile ekstraksiyona bırakmaktadırlar.

5.3.3. Çözücü ile Ekstraksiyon

Çözücü ile ekstraksiyonda, yağlı doku pul haline getirilir ve kısım kısım uygulanan yöntemde çözücü içerisinde ılımlı bir şekilde karıştırılır, çözelti aktarılır, yerine yeni çözücü konur. Ters akım yönteminde ise yağlı pullar ve çözücü sürekli olarak birbirlerine ters yönde hareket ettirilir. Genellikle kullanılan çözücüler; petrol eteri, benzen, trikloretilen gibi klorlu hidrokarbonlar, etilmetil keton, sikloheksan, karbon sülfür ve alkoldür. Klorlu hidrokarbonların hidrojen klorür vererek makineyi harap etmesi ve benzenin ise zehirli olmasının yanı sıra istenmeyen maddeleri de çözmesi gibi sakıncaları vardır. Yağdan ve küspeden çözücünün uzaklaştırılması gerekir. Küspe proteince zengindir, sığırlara yem olarak verilir. Çözücü ile ekstraksiyon yöntemi etkili olmakla birlikte, buharlaşma ile fazla çözücü kaybolduğundan pahalıya mal olabilir. Bununla birlikte düşük yağ yüzdeli dokulardan yağın çıkarılmasında uygulanan tek yöntemdir. % 30'dan daha fazla yağlı dokulardan yağ çıkarılmasında, madde önce ekspeller presinde sıkıştırılarak yağ miktarı % 8-10'a düşürülür sonra çözücü ile ekstraksiyona tabi tutulur.

Her hangi bir yöntemle yağlı maddeden yağın tümü çıkarılamaz. Yağlı madde küspesinde ekstraksiyondan sonra kalan yağ, çözücü yönteminde % 0,5-2, hidrolik pres yönteminde % 6-12 ve ekspeller presi yönteminde % 4-8'dir.

5.4. Yağların Arıtılması (Rafinasyonu)

Yağlı maddelerden elde edilen yağlar, temel madde olan trigliseridler yanında başka maddeleri de içerebilirler ki bunların cinsi ve miktarı yağın cinsine ve elde edilişine göre değişir ve bunlardan bazıları yemeklik yağlarda istenmez.

İnsan beslemesine yarayan içyağları ve tereyağı gibi kara hayvanları yağları, uygun yöntemlerle elde edilerek, ayrıca bir arıtmaya gerek olmadan tüketilirler ve saklanabilirler. Tereyağı daha dayanıklı kılınmak için eritilerek “*sadeyağ*” şekline dönüştürülür.

Genellikle bitkisel ham yağlar, yağlı meyve veya tohumun hasatından hemen sonra üretilmişlerse, presle elde edilmiş taze zeytinyağı ve ayçiçeği yağı gibi, çok saftır, doğrudan doğruya beslenmede kullanılabilirler. Uzun taşıma ve depolama sırasında, hava, sıcaklık, nem ve enzimlerin etkisi ile ham yağ içindeki istenmeyen maddelerin miktarı artar, yağların saklanabilmeleri, yemek yağı olarak doğrudan tüketilmeleri ve margarin, mayonez gibi yağlı maddelerin üretilmesinde kullanılmaları oldukça zorlaşır. Ham

yağlarda bulunabilen bu istenmeyen maddeler çoğu karbonhidrat olan zamlı maddeler, pigmentler, su, serbest yağ asitleri, fosfatidler, aldehydler, ketonlar, hidrokarbonlar ve uçucu yağlar gibi koku ve tat veren maddeler, zehirleyici etkisi olan gossipol, yüksek erime noktalı gliseritler ve bazen mikropların meydana getirdiği mikrotoksinlerdir. Yağda bunların bir kısmı süspansiyon halinde bir kısmı da çözünmüş olarak bulunurlar. Onun için bitkisel ham yağlar, yemek yağı ve yağlı ürünler gibi besin maddesi olarak kullanılmadan veya hidrojenlenmeden önce bir temizleme işlemine tabi tutulurlar. Yağları istenmeyen maddelerden kurtarma ve kalitesini yükseltme işlemlerine “*rafinasyon*” denir. Yağlardaki süspansiyon maddeleri, mekanik olarak durultma, süzme veya santrüfjle; çözünmüş maddeler ise değişik kimyasal ve fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılır. Ayrıca yağlarda bu istenmeyen maddelerden başka, gliserit dışı bileşiklerden karotenoidler, vitaminler, lesitin, tokoferol ve sesamol türü doğal antioksidanlar gibi bazı faydalı maddeler de bulunmaktadır. Rafinasyonla bu faydalı maddeler de kısmen veya tamamen yağdan uzaklaştırılmış olur.

Yağlarda uygulanan rafinasyon işlemleri şunlardır:

1. Süzme ve müsilaj giderme (hidratasyon)
2. Asit giderme (nötralleştirme), yıkama, kurutma
3. Renk açma (ağartma)
4. Koku giderme (deodorizasyon)
5. Yüksek erime noktalı gliseritlerin giderilmesi (vinterizasyon, kışa dayanıklı kılma)

Bu işlemlerin her birinin özel bir amacı vardır.

İlk pres zeytinyağı ve ayçiçeği yağında olduğu gibi, bazı yağlarda hiç arıtma gerekmebildiği gibi, tüm arıtma işlemlerinin her yağa uygulanması da gerekmez, çoğunlukla bunlardan bir veya bir kaçına ihtiyaç duyulur.

5.5. Yağların Besin Değeri

Yağlar, insan sağlığı için gerekli besin maddesi olarak ve endüstride kullanımları bakımından önemlidirler. İnsanların en önemli gıda maddelerinden olan yağlar, karbonhidrat ve proteinlere göre daha az kullanılırlar. Ancak kalori bakımından çok daha zengindirler. Karbonhidrat ve proteinlerin ortalama kalori değeri 4 kcal/g iken, yağların 9 kcal/g'dır. Bu bakımdan insanlar, enerji ihtiyaçlarının büyük kısmını yağlardan

temin ederler.

Yağlar ağız ve midede hiçbir değişikliğe uğramadan ince bağırsağa geçerler. Pankreastan gelen lipaz enzimi tarafından hidroliz edilerek vücut için kullanılırlar. Besinlerle alınan yağların 1/3'ü kana karışır, 2/3'ü yağ dokusu ve kaslar tarafından alınır. Kasların almış olduğu bu yağlar insan enerjisinin büyük bir kısmını sağlamak için harcanır. Vücutta metabolik yolla yağ hidrolizlenerek yağ asidi ve gliserin oluşur.

5.6. Yağların Endüstride Kullanımı

Yağlar endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bir çok önemli endüstriyel maddenin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmalarının yanı sıra, teknik yağlar doğrudan doğruya da kullanılabilir.

Yağların endüstrideki kullanımları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- a. Yağlar, su ve alkalilerle sabunlaşır; gliserin, yağ asidi veya sabun oluşur. Sabun fabrikasyonunda bundan yararlanılır.
- b. Doymamış yağlar hidrojenasyonla doyurulur; böylece sıvı yağlardan katı yağlar elde edilir. Margarin fabrikasyonunda uygulanır.
- c. Çifte bağ ihtiva eden yağlar uygun metotlarla sülfone veya sülfate edilebilirler. Bunlar tekstil sanayiinde kullanılırlar.
- d. İki veya daha fazla çifte bağ içeren yağlar, hava oksijeni ile okside ve polimerize olup bir film tabakası oluştururlar. Yağlı boya ve lak sanayiinde yağların bu özelliğinden yararlanılır.

5.7. Önemli Bitkisel Yağlar

5.7.1. Ayçiçeği Yağı

Orta Amerika kökenlidir. İçinde yüksek oranda linolik asit bulunduğu için önemi gitgide artmaktadır. Türkiye'de en çok üretilen ve tüketilen yağlardan biridir. Ayçiçeği bitkisinde % 20-50 oranında yağ vardır. Margarin yapımında hammadde olarak ve yemeklik sıvı yağ olarak kullanılır.

5.7.2. Pamuk Yağı

Pamuk bitkisi, özellikle sulı bölgelerde yetişen bir bitkidir. Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan bu bitkinin tohumundan (çiğit) yemeklik yağ elde edilmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağlarda pamuk yağının bulunup bulunmadığı aşağıdaki deney ile

anlaşılır.

Reaktif; CS₂'de % 1 oranında kükürt çözülür. Buna eşit hacimde amil alkol katılır. 10 mL yağ deney tüpüne konur ve eşit hacimde reaktif ile karıştırılır. 70-80 °C'de su banyosunda yavaş yavaş ısıtılır ve arada sırada çalkalanır. CS₂ buharlaşınca ve köpürme duruncaya kadar ısıtılır. Pamuk yağı varsa kırmızı renk oluşur.

5.7.3. Zeytinyağı

Yemeklik zeytinyağları elde edilişlerine ve üretimde uygulanan metodlara göre; doğal, rafine ve yemeklik tip (rafine + doğal) olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

I. Doğal Zeytinyağı

Yemeklik doğal zeytinyağı, zeytin ağacı meyvesinden (zeytin), fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeyen, berrak, yeşilden sarıya değişebilen renk, özgün tat ve kokuda, doğal halinde gıda olarak tüketilen yağdır.

Yemeklik doğal zeytinyağı, içerdiği serbest yağ asitleri miktarına ve tadına göre 4 türe ayrılır:

- a. Doğal Sızma:** Zeytinyağının kendine özgü tat ve kokusunda, oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 1,0 olan zeytinyağıdır.
- b. Doğal Ekstra:** Zeytinyağının, kendine özgü tat ve kokusunda, oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 1,5 olan zeytinyağıdır.
- c. Doğal İkinci:** Normal yemeklik zeytinyağı tadında ve oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 3,0 olan zeytinyağıdır.
- d. Doğal Üçüncü:** Normal yemeklik özelliklerini yitirmemiş ve oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 4,5 zeytinyağıdır.

II. Rafine Zeytinyağı

Serbest yağ asitleri miktarı veya duyu özellikleri nedeni ile doğal halinde gıda olarak tüketilemeyen doğal zeytinyağlarının, doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan metodlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen, berrak, tortusuz, sarı renkte, kendisine özgü tat ve kokuda, rafinasyon artığı madde içermeyen ve gıda olarak tüketilebilen yağdır.

III. Yemeklik Tip (Rafine + Doğal) Zeytinyağı

Standartta belirtilen özelliklere uygun yemeklik doğal zeytinyağı ve yemeklik rafine zeytinyağının karışımından oluşan ve özellikleri yemeklik doğal zeytinyağı ile yemeklik rafine zeytinyağı arasında değişen, gıda olarak tüketilebilen yağdır.

Yemeklik tip (rafine + doğal) zeytinyağı İçerdiği serbest yağ asitleri miktarına göre üçe ayrılır:

- a. **Riviera Tip Zeytinyağı:** Oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 1,0'dır.
- b. **Tip A Zeytinyağı:** Oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 1,5'dur.
- c. **Tip B Zeytinyağı:** Oleik asit cinsinden içerdiği serbest yağ asitleri miktarı en çok % 2,0 olmalıdır.

Zeytin Yağının Tanınması: Bir damla zeytinyağı elde oğuşturulursa kendine has ester kokusu verir.

5.7.4. Soya Yağı

Soya fasulyesinin tohumundan elde edilir. Tohum % 19 yağ ihtiva eder. Sıvı yemeklik yağ üretiminde kullanılır.

5.8. Yağ Üretimi ve Yağ Analizleri

5.8.1. Zeytin Yağı Üretimi (Presleme Metodu)

Belirli miktar zeytin su ile yıkanır, çekirdekleri çıkartılır ve mikserde bulamaç haline getirilir. Bu bulamaç küçük bir bez torbaya doldurulur ve üzerine ağırlık uygulanarak preslenir. Ele geçen su ve yağ karışımı ayırma hunisinde ayrılır. Yağ 20 dakika 105 °C'de kurutulup desikatörde soğutulur ve tartılır.

$$\% Yağ = \frac{Yağ (g)}{Numune (g)} \times 100$$

5.8.2. Hayvansal Yağ Üretimi

Yağlı kemikler, kıkırdaklar veya çeşitli balıklar tartılır, bir miktar su ile kapalı ocakta karıştırarak yeteri kadar kaynatılır. Süzülerek alınan sıvı kısım ayırma hunisinde ayrılır. Yağ 20 dakika 105 °C'de kurutulur desikatörde soğutulur ve tartılır.

$$\% Yağ = \frac{Yağ (g)}{Numune (g)} \times 100$$

5.8.3. Yağlı Tohumlardan Yağ Üretimi (Ekstraksiyon Metodu)

100 g öğütülmüş numune süzgeç kâğıdında 30-35 dakika 100 °C'deki etüvde bekletilir. Daha sonra Soksilet cihazına (Şekil 3.2) yerleştirilir. KN = 40-60 °C olan petrol eteriyle 7-8 defa sifon yapacak şekikle ekstrakte edilir. Balondaki yağ petrol eterinden destillenerek ayrılır. Yağ 20 dakika 105 °C'de etüvde kurutulur, desikatörde soğutulup tartılır.

$$\% Yağ = \frac{Yağ (g)}{Numune (g)} \times 100$$

5.8.4. Uçucu Madde Tayini

Yağlarda uçucu madde, rutubeti de içine alan ve 105 °C'de uçan maddelerin toplamıdır.

Deneyin Yapılışı: 10 g kadar numune darası alınmış bir buharlaştırma kabına konur. Sıcaklığın 105 °C olduğu bir etüvde yaklaşık 2 saat bekletilir. Desikatörde soğutulur (yaklaşık 45 dk.) ve tartılır.

$$\% Uçucu madde = \frac{İlk tartım (g) - Son tartım (g)}{İlk tartım (g)} \times 100$$

5.8.5. Yağlarda Asit İndisi Tayini

Yağlarda bulunan serbest yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi, 1 g yağın nötralleşmesi için gerekli olan KOH'in mg ağırlığı olarak da belirtilir.

Reaktifler: 0,1 N alkollü KOH çözeltisi, % 1'lik fenolftalein çözeltisi

0,1 N alkollü KOH'in hazırlanması için 5,6 g (0,1 mol) KOH alınarak 25 mL destile suda çözülür ve % 95'lik etilalkol ile litreye tamamlanır. Bir gece bekletilerek kullanılır.

Deneyin Yapılışı: 2-5 g numune 0,01 g duyarlılıkla 250 mL'lik erlen de tartılır, 50 mL etanol-eter (1:1) karışımında çözülür. Fenolftalein yanında KOH çözeltisi ile titre edilir.

$$\% \text{ Serbest yağ asidi (oleik asit cinsinden)} = \frac{S \times N \times F}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 28,2$$

S: Titrasyonda harcanan KOH'in hacmi (mL),

N: KOH'in derişimi,

28,2: 0,1 N 1000 mL KOH ile reaksiyona giren oleik asit miktarıdır.

5.8.6. Sabunlaşma Sayısı

1 g yağın sabunlaşması için gerekli mg KOH miktarıdır.

Reaktifler: 0,5 N alkollü KOH çözeltisi, 0,5 N HCl çözeltisi, % 1'lik fenolftalein çözeltisi

Deneyin Yapılışı: 2 g yağ balon içinde tartılarak üzerine 25 mL KOH çözeltisi ilave edilir. 1 saat su banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. 4-6 damla fenolftalein damlatılır ve sıcak çözelti HCl ile titre edilir (S_1). Aynı şartlarda 25 mL KOH çözeltisi de HCl ile titre edilir (S_2).

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{N \times F (S_2 - S_1)}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 56,1$$

N: HCl çözeltisinin Normalitesi

F: HCl çözeltisinin faktörü.

56,1: HCl ile titre olan KOH'in bir eşdeğer gramının ağırlığıdır.

5.8.7. Sabun Miktarı Tayini

Yağlarda çözünmüş olarak bulunabilecek sodyum oleat miktarıdır.

Reaktifler: Aseton, 0,01 N ayarlı HCl, bromfenol mavisi indikatörü.

Bromfenol Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması: 1 g bromfenol mavisi alınarak 100 mL alkolde çözülür ve kahverengi bir şişede saklanır.

Deneyin Yapılışı: Bir mezüre 50 mL aseton konulup üzerine 1mL saf su ve 0,2 mL bromfenol mavisi çözeltisi konur. Renk sarı olmalıdır. Renk sarı olmazsa 0,01 N HCl ile nötrleştirilerek renk sarartılır. Bu çözelti yağın üzerine ilave edilir, iyice çalkalanır. 2 faz oluşur, renk sarı ise sabun yoktur. Renk mavi veya yeşil ise sabun var demektir. Renk sarı olana kadar 0,01 N HCl ile titre edilir.

$$\% \text{ Sabun miktarı} = \frac{S \times 0,304}{T}$$

S: 0,01 N HCl'in sarf edilen miktarı (mL)

0,304: Sodyumoleat'ın miliekivalent gram ağırlığı

T: Alınan yağ miktarı (g)

5.8.8. İyot Sayısı

İyot sayısı, yağların doymamışlık ölçüsü olup, 100 g yağın bağladığı iyot'un ağırlığı olarak verilir. Burada Hanus metoduna göre yapılan tayin anlatılacaktır.

Reaktifler: % 10'luk KI çözeltisi, 0,1 N Na₂S₂O₃ çözeltisi, % 1'lik taze hazırlanmış nişasta çözeltisi, hanus çözeltisi.

Hanus Çözeltisinin Hazırlanması: 6,5 g iyot, buzlu asetik asitle tamamen örtülüp, 1,3 mL brom katılır, asetik asitle 500 mL'ye tamamlanır ve iyot karıştırılarak çözülür.

Deneyin Yapılışı: 0,25-0,30 g yağ cam kapaklı bir erleninde tartılır 10 mL kloroform veya CCl₄'de çözülür. Üzerine 25 mL hanus çözeltisi ilave edilip çalkalanır ve ağzı kapatılarak karanlıkta 1 saat bekletilir. 20 mL KI konur ve çalkalanıp 100 mL su ilave edilir. Nişasta yanında Na₂S₂O₃ çözeltisiyle titre edilir (S₁). Bir kez de yağ alınmadan tanık deneme yapılır (S₂).

$$\text{İyot sayısı} = \frac{N \times F (S_2 - S_1)}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 12,69$$

N: Na₂S₂O₃ çözeltisinin normalitesi

F: Na₂S₂O₃ çözeltisinin faktörü

12,69: 0,1 N 1000 mL Na₂S₂O₃ ile reaksiyona girebilen I₂'nin miktarıdır.

5.8.9. Peroksit İndisi

Yağların oksidasyona uğrayarak bozunup bozunmadıklarını anlamak için yapılır. Yağ oksidasyonunun ilk ürünleri peroksitler, ikinciler aldehit ve ketonlardır.

Peroksitler, aldehit ve ketonlar yağın renk, koku ve lezzetini olumsuz etkiler. Analiz sonucunda peroksit değerinin fazla çıkması yağın raf ömrünü azaltır (Peroksit

değerinin II. rafineden sonra sıfır çıkması gerekir).

Peroksit sayısı, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1000 g yağda bulunan ve deney koşullarında KI'ü oksitleyen peroksit ve benzeri tüm maddelerin peroksit oksijenin miliekivalentgram olarak miktarıdır.

Yağların depolanmaları sırasında oksijenin, metal iyonlarının, sıcaklığın, ışığın vs. katalik etkisiyle bozunmaları söz konusudur. Peroksit sayısı, deodorizasyon işleminin etkin bir şekilde yapılıp yapılmadığını gösterir.

Reaktifler: Saf CHCl_3 , buzlu CH_3COOH , doymuş KI çözeltisi, 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi.

Deneyin Yapılışı: 1-2 g numune cam kapaklı erleninde tartılıp üzerine 10 mL kloroform ilave edilir ve çalkalanarak çözülür. 15 mL asetik asit ve 1 mL KI çözeltisi katılır ve bir dakika çalkalanıp 5 dakika karanlıkta bekletilir. 75 mL su ilave edilerek nişasta indikatörü yanında tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir (S_1). Bir kez de tanık deney yapılır (S_2).

İlgili kimyasal reaksiyon kısaca: $-\text{O}-\text{O}- + 2\text{HI} \rightarrow -\text{O}- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılabilir.

$$\text{Peroksit sayısı} = \frac{N \times F (S_2 - S_1)}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 1000$$

N: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin derisimi

F: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin faktörü

5.8.10. Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini

Sabunlaşmayan madde, yağda çözünmüş halde olup sabunlaşmadan sonra suda çözünmeyen, fakat tayinde kullanılan çözücüde çözünen maddeler toplamıdır. Bunlar arasında stereoller gibi lipitler, alkoller, hidrokarbonlar ile yağda bulunabilen ve uçuculuğu düşük mineral yağlar ve yabancı organik maddeler sayılabilir.

Reaktifler: Alkollü KOH çözeltisi: 200 g KOH 70 derecelik alkolde çözülerek litreye tamamlanır.

Deneyin Yapılışı: 10 g yağ 20 mL alkollü KOH ile geri soğutucu altında su banyosunda 1 saat sabunlaştırılır. Sabun çözeltisi 40 mL su ile ayırma hunisine alınır. Bir

kez 100 ve iki kez 50'şer mL eterle çekilir. Eterli çözelti her biri 10 mL su ile 3 kez yıkanır ve 2 g susuz Na_2SO_4 ile çalkalanır. Darası belli bir balona süzülerek eter destile edilir ve kalıntı 103-105 °C'de kurutulup, soğutularak tartılır. Bulunanın 10 katı % sabunlaşmayan madde miktarını verir.

6. SABUN VE DETERJANLAR

6.1. Yıkama

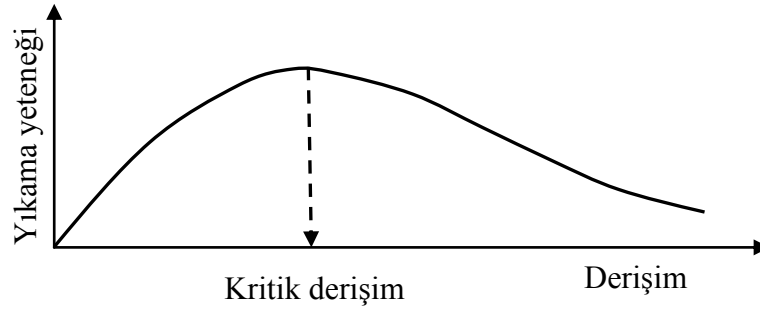
Yıkama, genellikle fiziksel bir olay olup kirlerin dokudan ayrılmasını sağlama işlemidir. Yıkama işleminde su, temizlenecek doku, temizleyici maddeler (**yüzey aktif madde**: sabun, deterjan) ve kirler rol oynar. Yıkama işleminin ilk safhası ıslanmadır. Burada yüzey gerilimini düşürmenin önemi vardır. Bu da suyun yüzeyinin monomoleküler yüzey aktif madde tabakası tarafından örtülmesiyle olur.

Kir, doku tarafından mekanik olarak tutulmuş ve doku boşluklarına yerleşmiş çok küçük taneciklerdir. Kirler yağlı ve yağsız olabilirler. Yağlı ise yıkama vasıtaları bunu sabunlaştırır. Yağsız ise temizleyici maddelerin etkisiyle kirlerin ve dokunun aynı elektrikle yüklenmesiyle kirler dokudan ayrılır. Bu olayda, doku ve kirler su ile temas ettiğinde OH^- iyonlarını absorbe ederler ve her ikisinin yükü kısmen negatif olur. Suyu sabun, deterjan gibi anyon aktif bir madde ilave edildiğinde bu yük belirgin olarak ortaya çıkar. Yani kir ve doku daha fazla negatif yükü yüklenmiş olurlar. Aynı yüklü olan kir ve doku birbirlerini iterek kirin dokudan ayrılması sağlanır.

Temizleme olayı, sabun veya deterjan çözeltisi ile maddenin yüzeyini ve kirini ıslatarak kiri yüzeyden uzaklaştırmak ve kararlı bir çözelti veya süspansiyon içerisinde tutmak anlamına gelir. Yıkama suyuna katılan sabun ve deterjanlar, suyun ıslatma özelliğini artırarak kumaş ve kirlere daha kolay girmesini sağlar. Bundan sonra kirin uzaklaştırılması başlar.

Dokudan ayrılan kirler çok ince tanecikler halinde yıkama çözeltisi içine gelişigüzel dağılır ve her birinin etrafı monomoleküler bir tabaka halinde yıkayıcı madde ile sarılır. Yıkayıcı maddenin kirleri dokudan uzaklaştırması olayına yıkayıcı maddenin “*kir taşıma yeteneği*” denir. Sentetik yıkama maddelerinin kir taşıma yeteneği hemen hemen yok gibidir. Bu sebeple koruyucu kolloit ilavesi yapılır. Koruyucu kolloitlerden biri karboksimetil sellülozdur. Yıkamanın verimi yüzey aktif madde derişimi arttıkça artar ve bir maksimuma ulaşır. Bu derişime “*kritik derişim*” denir. Şekil 6.1'de yıkama yeteneği ile derişim ilişkisi görülmektedir.

Yüzey aktif maddelerin cinsine bağlı olarak kritik derişim değerleri farklılık gösterir. Yıkancak maddelerin temizlenmesinde yüzey aktif maddelerin etkisinden başka sıcaklık, yıkama süresi, karıştırma gibi mekanik işlemlerin de etkisi büyüktür.



Şekil 6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yıkama Yeteneği-Derişim İlişkisi

6.2. Yüzey Aktif Maddeler (Sürfaktanlar)

Bu maddeler, suda veya sulu bir çözeltide çözündükleri zaman, suyun yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) bileşiklerdir. Aynı şekilde, iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkilerler. Sabun böyle bir maddedir, fakat bu terim daha çok büyük molekülü alkil sülfat veya alkil sülfonatların sodyum tuzları gibi organik türevler için kullanılır.

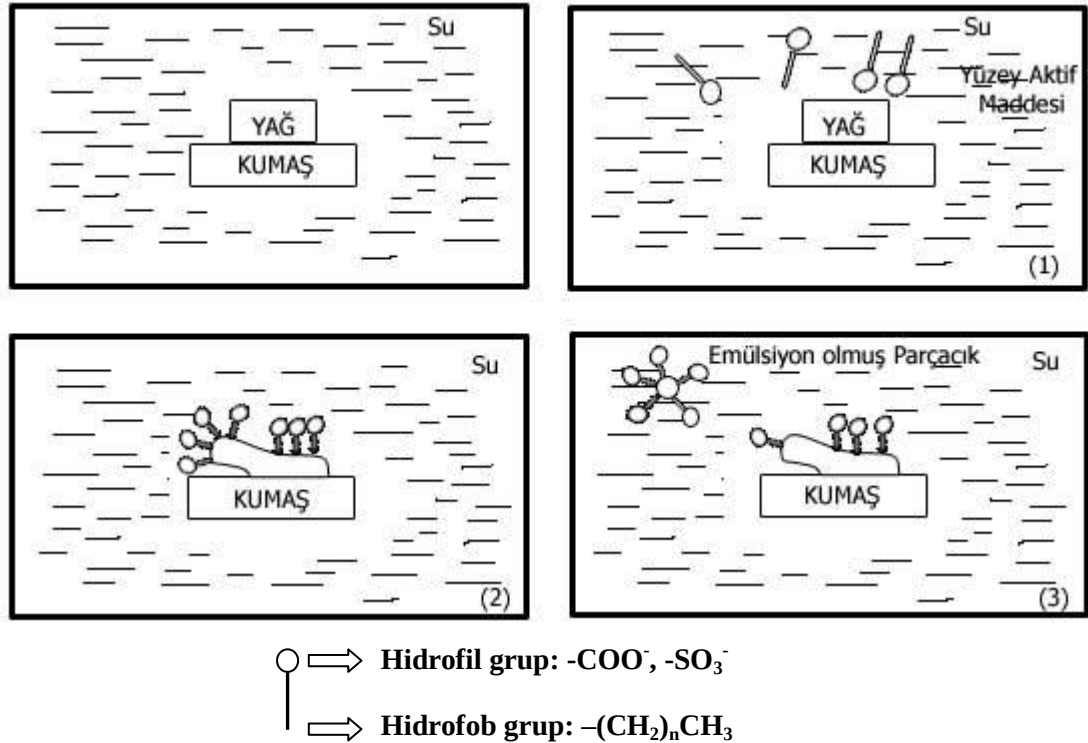
Yüzey aktif maddelerinin pek çoğu, molekülün bir ucunda suyu çeken (hidrofilik) ve diğer ucunda suyu iten (hidrofobik) bir grup bulundurlar. **Hidrofobik kısım**, 8-12 karbondan oluşan, düz veya çok az dallanmış bir hidrokarbondur. $C_{12}H_{25}\cdot C_6H_4^-$, $C_9H_{19}\cdot C_6H_4^-$ örneğinde görüldüğü gibi belirli bazı bileşiklerde karbon atomlarının bir kısmının yerini, bir benzen halkası alabilir. **Hidrofilik fonksiyonel grup, (a) anyonik:** $-OSO_3^-$ veya SO_3^- ; **(b) katyonik:** $-N(CH_3)_3^+$ veya $C_5H_5N^+$; **(c) anyonik ve katyonik:** $-N^+(CH_3)_2(CH_2)_2CO^-$; **(d) yarıpolar:** $-N(CH_3)_2O$ ve **(e) iyonik olmayan:** $(OCH_2CH_2)_nOH$ yapıda olabilirler. Petrolden elde edilen lineer alkilbenzensülfonatlar ile hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen sülfatların oluşturduğu anyonik sınıf, en yaygın kullanılan ve en önemli olan bileşiklerdir. Anyonik sınıfın hidrofil kısmını karboksil, sülfon, sülfat grubu, hidrofop kısmını ise hidrokarbon grubu oluşturur. Tablo 6.1'de yüzey aktif maddeler özetlenmiştir.

Tablo 6.1. Yüzey Aktif Maddeler

Tip	Yüzey aktif grup	Karşı iyon	Cinsi
Sabun	$-\text{COO}^-$	Na^+	Anyon aktif
Alkiltrimetil amonyum klorür	$[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+$	Cl^-	Katyon aktif
Alkilpoliglikol eteri	$\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x\text{H}$	-	İyonlaşmayan
Betain (<i>N,N,N</i> -trimetilamonyum asetat)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$	-	Amfoter

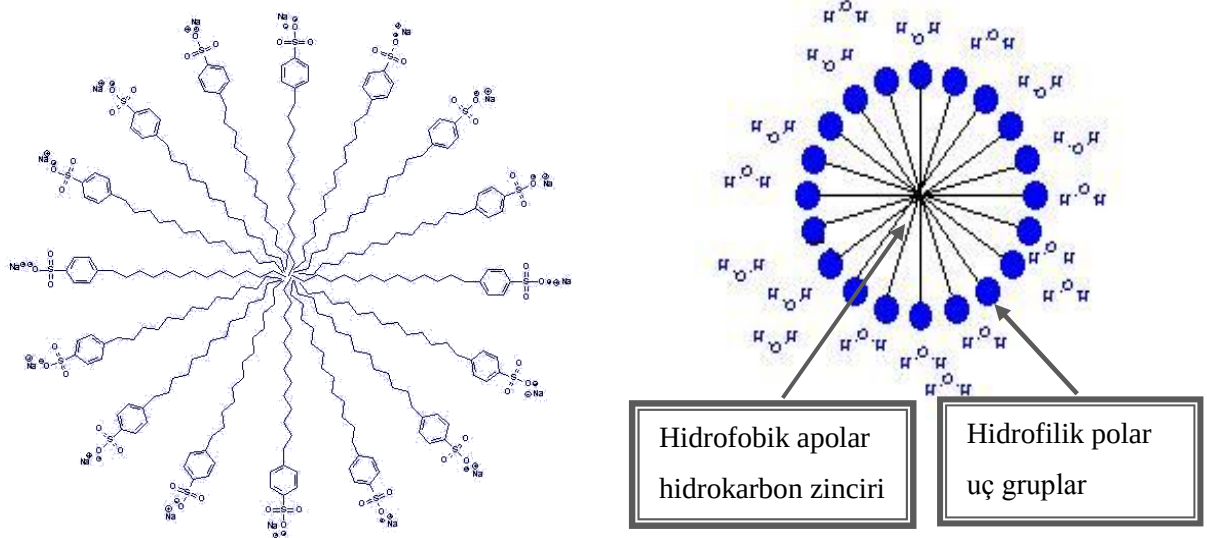
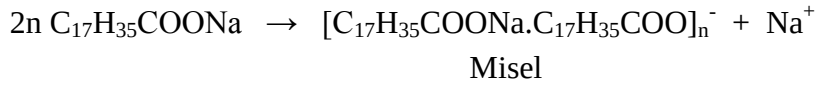
Sabun ve deterjanlarda bulunan surfaktanlar, yüzey gerilimini azaltarak, yıkama işleminde temizleme ve köpük oluşturma görevini yerine getirirler. Temizleme işlemi, (1) sabun veya deterjan çözeltisi ile yıkanacak maddenin yüzeyini ve kirleri ıslatmak, (2) kirleri yüzeyden uzaklaştırmak ve (3) kiri kararlı bir çözelti veya süspansiyon içerisinde tutmak gibi safhalardan oluşur.

Yüzey aktif maddelerin kiri seven uçları, bir kir parçacığına yönelir ve onu çepeçevre sarar. Aynı zamanda suyu seven uçlar, molekülleri ve kir parçacığını kumaşdan uzaklaştırıp, su içerisine taşır. Çamaşır makinesinin mekanik karıştırması ile bu işlemler birleştiği zaman, bir sabun veya deterjanın kiri uzaklaştırma, onu süspansiyon içerisine alma ve kumaşa tekrar yapışmasını önleme görevleri tamamlanmış olur (Şekil 6. 2).

**Şekil 6. 2.** Yüzey Aktif Madde ve Kirle Etkileşimi

Sabunların ve genellikle bütün deterjanların sulu çözeltileri seyreltik olursa, çözeltide tek molekül halinde bulunurlar. Derişik çözeltide ise moleküller bir araya gelerek kolloit tanecikleri (misel) büyüklüğünde (10^{-7} - 10^{-5} cm) molekül kümeleri oluştururlar.

Sulu çözeltide sabun molekülleri kısmen ayrılmışlardır. Anyon aktif olan yüzey aktif maddelerin anyonları, katyon aktif olanların katyonları, ayrışmamış molekülleri absorplayarak 20000 - 30000 moleküllü, misel olarak adlandırılan büyük küresel kümeler oluştururlar. Miseller, hidrofor kısımları merkeze yönelerek küresel hale geçmiş taneciklerdir.



Şekil 6. 3. Misel Oluşumu

Yıkama olayında yüzey aktif maddelerin emülgatörler (emülsiyon oluşturucular) ve girici (penetrasyon) maddeleri de rol oynar. Bütün bunlar, birbirleriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirerek aktifliklerini sürdürürler.

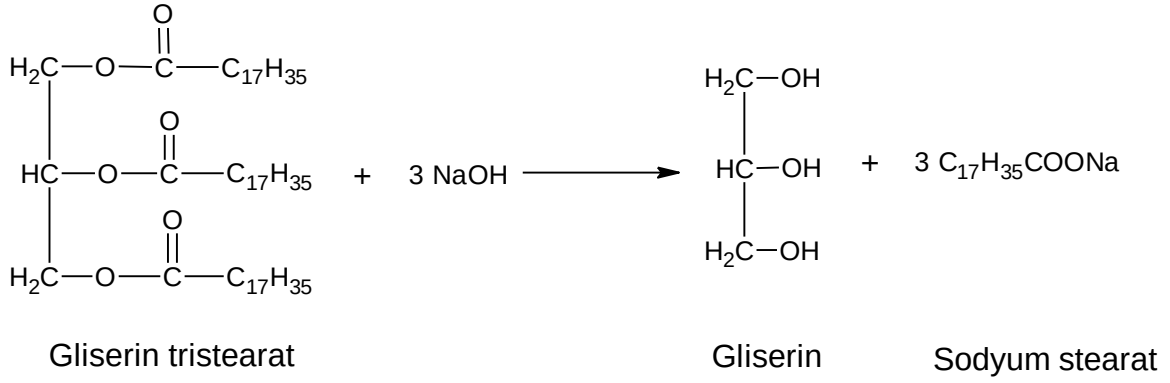
6.3. Sabun

Sabun, bitkisel veya hayvansal yağların ya da yağ asitlerinin alkali hidroksitlerle reaksiyonu sonunda elde edilen yağ asitlerinin alkali metal (sodyum veya potasyum) tuzudur ve çoğunlukla temizleyici olarak kullanılan bir maddedir. Alkali metal sabunları suda çözünürken, toprak alkali metal (magnezyum, kalsiyum) sabunları suda çözünmezler.

Sabun bilinen en eski yıkama ve temizleme aracıdır. I. yüzyıldan itibaren sert ve yumuşak sabunun her ikisinin de üretildiği bilinmektedir. Ancak sabun XIII. yüzyıla kadar endüstriyel çapta üretilmemiştir. Önceleri sabunun, yağ ve alkalinin mekanik bir karışımı olduğu sanılmaktaydı. Ancak daha sonraları, sabun oluşumunun gerçek bir kimyasal reaksiyon olduğu anlaşılmıştır.

Sabun yapımında uygulanan temel yöntem 2000 yıldan bu yana değişmemiştir. Bu yöntemde, katı veya sıvı yağlar devamlı olarak bir alkali ile sabunlaştırılmakta ve sonra karışıma tuz katılarak sabun karışımından ayrılmaktadır. Daha sonraları fabrikasyonda, katı ve sıvı yağların ön işlemlere sokulmaları ve hazırlanmış sabunun kurutulması (örneğin püskürtme ile) gibi bazı değişiklikler olmuştur. Hidroliz, hidrojenasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve çeşitli katı ve sıvı yağların çözücünden kristallendirilmesi işlemleriyle daha yeni ve daha kaliteli ham maddeler sağlanmıştır.

Yağlar, buhar, asit veya enzimlerle hidroliz edilirse, gliserin ve yağ asitleri elde edilir. Şayet hidrolizde suya, NaOH eklenirse yağ asitleri yerine sabun oluşur (Şekil 6.4). Yağ asitlerinin sodyum ve potasyum tuzlarına sabun denir. Sabun, daha çok oleik, stearik, palmitik, laurik ve miristik asitler olmak üzere, çeşitli yağ asitlerinin sodyum ve potasyum tuzlarını kapsar. Genel olarak sabun kullanımı ve endüstriyel kapasitede üretimi, uygar insanın konfor ve sağlık amacıyla sabun tüketimine yönelmesi gibi nedenlerle giderek artmaktadır. Modern uygarlığın ilerleyişini, kişi başına tüketilen sabun ve deterjan miktarıyla ölçebiliriz.



Şekil 6.4. Sabun Elde Edilmesi

Sabunların Sınıflandırılması:

Sabunlar kıvamlarına göre sert sabunlar ve yumuşak sabunlar olarak iki gruba ayrılır. Sert sabunlar ise; külçe sabunları, külçe-tutkal sabunları ve tutkal sabunları olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Sabunlar kullanım alanlarına göre de tuvalet sabunları, banyo sabunları, çamaşır sabunları ve genel temizlik sabunları olmak üzere dört sınıfa ayrılır.

6.3.1. Sert Sabun (Sodyum Sabunu)

Sert (katı) sabunlar, doymuş ve tek çifte bağlı yağ asitlerinin sodyum tuzlarıdır. 18 karbonlu doymuş ve 18 karbonlu tek çifte bağlı yağ asitlerinden oluşan külçe sabunları ve 12-18 karbonlu doymamış yağ asitlerinden elde edilen tutkal sabunları katı sabunlar sınıfına girmektedir. Buharla ısıtılan kazanlarda veya teknelerde, alkali çözeltisiyle düşük nitelikli sıvı yağların (zeytin, kolza, yerfıstığı yağı) sodyum klorürlü ortamda reaksiyonuyla hazırlanır.

6.3.2. Külçe Sabunları

Ham madde olarak zeytinyağı, pirina (yağı alınmış zeytin ezmesi) yağı, içyağ, yer fıstığı yağı, kemik yağı gibi doymuşluk oranı ve molekül ağırlığı nispeten yüksek yağlar kullanılabilir. Bu sabunlar, sıcak suda iyi köpürür. Sud kostik (NaOH) miktarı, tristearin veya tripalmitin üzerinden hesaplanır. Tristearine göre NaOH % 13,5; tripalmitine göre %14,9 alınır. 100 kg yağdan (tristearin) 103,1 kg (sodyuma göre) sabun, tripalmitinden ise 103,4 kg sabun elde edilir. Sabunda %30-40 su vardır.

6.3.2.1 Külçe Tutkal Sabunları

Ham maddesine külçe sabunundakilere ek olarak palmist ve koko yağları da girer. Katılan bu küçük moleküllü yağ asitlerinden ötürü, sabun, soğuk suda kolay çözünür, iyi köpürür ve iyi temizler. Genellikle 1/3 içyağı, 1/3 zeytinyağı ve 1/3 koko veya palmist yağı kullanılır. Üretimi külçe sabunundaki gibidir. Ancak sabunun ayrılması tam olmaz.

6.3.2.2 Tutkal Sabunları

Ham maddesinin %50 si koko ve palmist yağlarıdır. Geri kalan ise iç yağ ve pirina yağı olabilir.

Tablo 6.2. Koko ve Palmist Yağlarının Bileşimleri, (%)

Bileşenler	Koko Yağı	Palmist Yağı
Oleik asit	5-6	17
Palmitik asit	5-8	8
Laurik asit	45-50	47-52
Miristik asit	17-20	14-15
Kaprilik asit	7-8	6-9

Tutkal sabunu üretiminde kostik 38 Bé (% 50'lik) olmalıdır. Başlangıçta sıcaklık 30-35 °C'dir. Yağa kostik, birden katılır. Emülsiyon olur. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle ortam ısınır ve sıcaklık 70-80 °C'ye yükselir. Tuz ile ayırma yapılmaz. Sabun kalıplara doldurulur ve soğuyunca donar. 100 kg yağdan 200-300 kg sabun elde edilir.

6.3.3. Yumuşak Sabun (Potasyum Sabunu)

Yumuşak sabunlar, iki veya daha fazla çifte bağlı yağ asitlerinin potasyum tuzlarıdır. Arap sabunu da denen bu sabun ev işlerinde ya da sanayide kullanılır. Arap sabunu üretiminde kullanılan sıvı yağlar, keten, kenevir, karanfil ve balıktan çıkarılan doymamışlık oranı yüksek ve nispeten düşük molekül ağırlıklı yağlardır. Alkali çözelti, bir potas (genellikle KOH) çözeltisidir. Reaksiyon kazanına konan sabunlaşacak sıvı yağ kaynama noktasına yakın ısıtılır ve kostik çözelti eklenir. Yüzeyde köpük kalmayınca ve kaynama düzenli bir hale gelince pişme tamamlanır.

Genel olarak herhangi bir sabun türü elde edilince kalıplara alınıp kesilir ve

kuruması 2-3 hafta sürer. Soğutma işlemini çabuklaştırmak için soğutma presleri de kullanılabilir. Kurutma işlemi dolaplarda sıcak havayla da gerçekleştirilmektedir.

Sabunlar, yağların alkalilerle sabunlaştırılarak yağ asitlerinin nötralize edilmesiyle elde edildiklerinden, sabun üretiminde yağ asitleri oldukça önemlidir. Sabun üretiminde elverişli olan yağ asitleri doymuş laurik, miristik, stearik asitler ile tek çifte bağlı oleik asit, iki çifte bağlı linoleik asit ve üç çifte bağlı linolenik asitlerdir. Linoleik ve linolenik asit daha çok arap sabunu üretiminde kullanılmaktadır.

Sabunlarda dolgu maddesi olarak patates unu, nişasta, sodyum silikat (su camı), fosfatlar, soda, kaolin, tebeşir ve reçine gibi maddeler kullanılır.

Bir sabunun ideal yıkama ortamının pH'sı 10,5'dir. Oysa bir sodyum sabunu tek başına pH'yı ancak 10'a kadar çıkarabilir. Bu ideal pH'yı sağlamak üzere yıkama ortamına bazikleştirilmiş su camı ya da metasilikat katılabilir. Bundan başka % 4-10 oranında metafosfatlar ilave edilerek sert suların sertliği giderilir.

6.4. Laboratuvarında Sabun Üretimi

6.4.1. Arap Sabunu Üretimi

100 g pamuk veya ayçiçek yağı bir behere konur ve su banyosunda 70-80 °C 'ye kadar ısıtılır. Daha sonra azar azar % 15'lik KOH çözeltisinden 135 g ilave edilir. Bir süre sonra 15 mL alkol katılarak su banyosunda karıştırmaya devam edilir. Sabun yumuşak merhemi bir duruma geldiğinde su banyosundan indirilir. Verim hesaplanır.

6.4.2. Çekirdek Sabunu Üretimi

Bitkisel sıvı yağlar su banyosunda, kullanılan yağa eşdeğer miktarda % 20'lik NaOH çözeltisi ile pişirilir. Sonra tuzlu su ile muamele edilerek su fazından ayrılır. Üstteki sabun sergiye dökülerek kurutulur. Kalıplar halinde kesilerek kullanılmaya hazır duruma getirilir. Sergiye dökülmeden önce dolgu maddesi, renk ve koku verici maddeler ilave edilebilir.

6.5. Sabun Analizleri

6.5.1. Fiziksel Testler

Görünüş, koku, dil ucunda bıraktığı tat, terleyip terlemediği gibi özelliklere bakılır.

6.5.2. Uçucu Madde Tayini

Bu metotla nem ve diğer uçucu maddeler birlikte tayin edilir. Bir petri kabına 3-4 g sabun hassas olarak tartılır. Daha sonra 105 °C'deki etüvde, kütle kaybı saatte 3 mg'a düşüncüye kadar kurutmaya devam edilir.

$$Uçucu\ madde\ miktarı = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 = Alınan sabun miktarı

m_2 = Kuruduktan sonraki sabun miktarı

6.5.3. Serbest Alkali Tayini

Bu metotla yağlar ve yağ asitleri ile birleşmemiş alkali hidroksit miktarı tayin edilir.

a. Kalitatif Tayin: Nohut büyüklüğündeki bir sabun numunesi, 10–15 katı alkol ile ısıtılarak çözülür. Soğutulduktan sonra çözeltiye bir kaç damla fenolftalein damlatılır. Renk pembe olursa alkali olduğu, değişmezse nötral veya serbest asit bulunduğu anlaşılır.

b. Kantitatif Tayin: 5–10 g sabun numunesi bir erlende tartılarak üzerine, fenolftalein kullanılarak nötrleştirilmiş 100 mL % 95'lik alkol konur ve su banyosunda bir geri soğutucu altında 1,5 dk kaynatılır. Erlen su banyosundan alınır ve üzerine % 10'luk BaCl₂ çözeltisinden yaklaşık 5 mL ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 0,1 N HCl ile fenolftalein yanında titre edilir (iyi kaliteli sabunlarda 0,1 N HCl sarfiyatı 5 mL'dir).

$$\% Serbets\ alkali\ (NaOH) = \frac{M_{NaOH} \cdot V}{1000 \cdot m} \times 100 = \frac{0,4 V}{m}$$

$$\% Serbets\ alkali\ (KOH) = \frac{0,56 V}{m}$$

6.5.4. Serbest Yağ Asitleri Tayini

Serbest yağ asitleri tayini ancak sabunda serbest alkali bulunmadığı zaman yapılır. 10 g numune yeteri kadar % 60'lık alkolde çözülür. Soğuduktan sonra alkollü 0,1 N KOH ile fenolftalein yanında titre edilir. Aynı şartlarda bir de tanık deneme yapılır.

$$\% \text{ Serbets yağ asidi} = \frac{(S_2 - S_1) \times 2,82}{m}$$

S_2 = KOH sarfiyatı (mL)

S_1 = Tanık deneme için KOH sarfiyatı (mL)

m = Numune miktarı (g)

Şayet sabunlarda fazla miktarda dolgu maddesi varsa, bunlar, % 95'lik alkolde kaynatıldığında çözünmeden kalacak ve soğuyunca çökecektir. Böyle hallerde 10 g numune 200 mL % 95'lik alkolde sıcakta çözülür, soğutulur ve süzülür. Çökelti alkolle yıkanıp miktarı bulunur. Daha sonra 0,1 N KOH ile titre edilir.

6.5.5. Aktif Oksijen Tayini

Bu metotla sabuna katılan sodyum perborat, persülfat gibi aktif oksijen veren maddeler tayin edilir.

Bir beherde yaklaşık 2 g numune 100 mL soğuk suda çözülür. Buna % 20'lik H_2SO_4 'den karıştırılarak 100 mL ilave edilir ve ısıtılır. Böylece yağ asitleri ayrılır. Karışım bir erlene aktarılarak üzerine 20 mL kloroform katılır. Sulu fazda en az 30 s devam eden bir pembelik görülünceye kadar 0,1 N $KMnO_4$ ile titre edilir.

$$\% \text{ Aktif oksijen} = \frac{0,08 V}{m}$$

$$\% \text{ Sodyum perborat} = \frac{0,77 V}{m}$$

V = Numune için harcanan $KMnO_4$ 'ün Hacmi (mL)

M = Numune miktarı (g)

6.6. Deterjanlar

Sabun gibi temizleme özelliği olan, fakat sabun gibi yağ asitlerinden değil, petrol ürünlerinden sentetik olarak elde edilen yüzey aktif maddelere “**deterjan**” denir. Deterjanlar, her biri temizlemede ayrı bir görev yapan pek çok maddenin kompleks bir karışımıdır.

Deterjan terimi bilimsel olarak hem sabunları ve hem de sentetik deterjanları

kapsar, fakat yaygın kullanımında yalnızca sentetik temizleme maddeleri amaçlanır.

Sentetik deterjanlar; genel temizlik, çamaşır, bulaşık yıkama gibi temizleme işlerinde kullanılan ve içerisinde esas temizleyici olarak değişik tipteki yüzey aktif maddelerle temizleme işlemine yardımcı diğer maddeleri bulunduran toz, granül, yumuşak kıvamlı veya sıvı karışımlardır.

Deterjanlar, birçok üstün özelliklerinden dolayı sabunun yerini almıştır. Örneğin, sabunlar, sert veya asidik sularda çökeltiler meydana getirirlerken deterjanlarda böyle bir durumu söz konusu değildir. Sabuna oranla daha fazla eşyayı ıslatma ve etkileme kabiliyetine sahiptir. Daha az miktarıyla temizleme işini sağladıklarından sabuna göre ekonomiktir. Sabunlar tabii yağlardan hazırlandığından insan için gerekli besin kaynağının tüketilmesine de sebep olurlar. Sentetik deterjanlar ise petrolden hazırlanırlar.

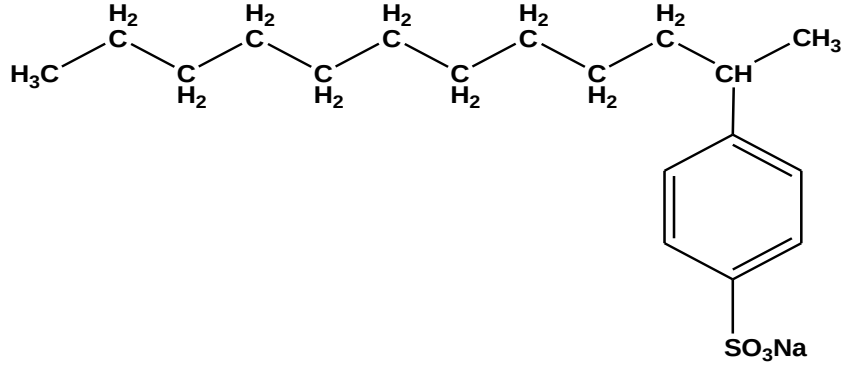
6.6.1. Deterjan Bileşenleri

Büyük moleküllü yüzey aktif bileşikler veya surfaktanlar, sabun gibi deterjan üretiminde de kullanılırlar. Örnek olarak deterjan üretiminde kullanılan lineer alkilbenzen sulfonat (LAS) ve yağ alkolü sülfatı yüz milyonlarca kilo üretilmektedirler.

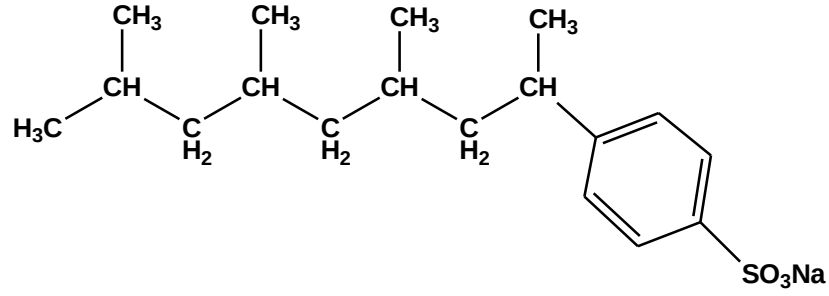
6.6.1.1 Yüzey Aktif Maddeler

Deterjanlarda esas temizleyici madde olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, dallanmış ve düz zincirli bileşiklerdir. Dallanmış yüzey aktif maddeye sodyum dodesilbensülfonat (DDB veya DBS), düz zincirli yüzey aktif maddeye de sodyum lineer dodesilbensülfonat (LAB) örnek verilebilir. Her ikisinin de kapalı formülü $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$ 'dır .

Dallanmış dodesil grubu taşıyan yüzey aktif maddelerin biyolojik olarak parçalanmaları çok yavaştır. Bu nedenle yıkama artığı olarak sularda birikirler ve köpük teşkil ederler. Köpükleşme ile de suların oksijen alması önlenir ve sudaki canlı hayat için problemler doğurur. Düz zincirli alkilbensülfonatlar biyolojik olarak daha hızlı parçalanırlar. Su kirlenmesini önlemek ve kontrol etmek için 1960 yıllarında ticari olarak kullanıma başlanmıştır. Ucuz, etkin ve bu güne kadar elde edilen en başarılı sentetik yüzey aktif maddelerden biridir (Şekil 6. 5). Ancak insan sağlığı açısından DDB veya LAB arasında bir fark bulunmamaktadır.



Düz zincirli sodyumdodesilbenzensülfonat (LAB)



Dallanmış sodyumdodesilbenzensülfonat (DDB)

Şekil 6. 5. LAB ve DDB'nin Yapısı

6.6.1.2 Deterjan Katkı Maddeleri

Mükemmel bir yıkama için, modern teknoloji, deterjanlara bazı kimyasal maddelerin katılması gereğini ortaya koymuştur. Katkı maddeleri, sentetik deterjanın temizleme gücünü artıran ve yıkama suyunun sertliğini gideren anorganik ve organik maddelerdir. Bunlar çeşitli fosfat, zeolit, bentonit, karbonat, silikat bileşikler ve perborat tuzu gibi maddelerdir. Deterjan katkı maddelerinin başlıcaları aşağıda verilmiştir:

Kompleksleştiriciler

Güçlendiriciler (yardımcılar)

Stabilizörler

Korozyon önleyiciler

Ağartıcılar, floresan beyazlatıcılar, grileşme önleyiciler

Kolloidal taşıyıcılar

Köpük ayarlayıcılar

Dolgu maddeleri (nem çekiciler ve topaklamayı önleyiciler)

Dezenfektanlar, enzimler, parfümler

Deterjan katkı maddelerinin bazıları hakkında aşağıda ek bilgiler verilmiştir.

Güçlendiriciler (yardımcılar): Güçlendiriciler, deterjan gücünü artıran maddelerdir. Sodyum hekzametafosfat ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), sodyumtripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ve tetrasodyumpirofosfat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) gibi kompleks fosfatlar deterjanlara katılarak gücü artırılır. Bu güçlendiriciler, suyun sertliğine neden olan kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştıran su yumuşatıcılardan farklıdır. Yıkama suyundaki kirlerin kumaş yüzeyine çökmelerini önlerler. Kompleks fosfatlarla hazırlanmış uygun bir bileşim, iyi bir temizlemenin anahtarıdır. Ancak kullanılan bu fosfatlar sulardaki yosunların aşırı büyüyerek, suların oksijen alamamalarına (ötröfikasyona) sebep olmakta ve doğal dengeyi bozmaktadır. Bu yüzden birçok ülkede fosfatların kullanımı sınırlanmış veya yasaklanmıştır.

Enzimler: Enzimler özellikle protein esaslı kirlerin parçalanıp temizlenmesini sağlayan çok önemli bileşenlerdir. Temizlenemeyen bir protein lekesinin milyonlarca bakteri için mükemmel bir besin ortamı oluşturduğunu unutmamamız gerekir. Süt, kakao, kan, yumurta sarısı, çimen lekeleri gibi. Enzimlerin gerek üretim, gerekse deterjanlara katılmaları sırasında insan ve çevre sağlığına hiçbir olumsuz etkilerinin olmaması için gerekli bütün tedbirler alınır.

Stabilizatörler: Yıkama maddeleri içinde safsızlık şeklinde bulunan ağır metal tuzları, perboratın kontrolsüz şekilde parçalanmasına ve bu parçalanma da perboratın ağartma etkisini azaltarak çamaşırların zarar görmesine neden olur. Bu sebeple deterjanlara, ortamda bulunan demir, mangan, bakır, gibi ağır metal iyonlarını bağlamak için seçici etkisi bulunan etilendiamintetraasetat (EDTA) veya nitrilotriasetat (NTA) gibi kompleksleştirici ligantlar ilave edilir.

Köpük Ayarlayıcılar: Yıkama esnasında köpük taşmaları olabileceği gibi fazla köpük makinenin mekanik özelliğini de azaltarak yıkama sonucunu olumsuz yönde etkiler. Yıkama maddelerinin köpüğü ayarlamak için (8-22) karbon atomu içeren uzun zincirli sabunlar kullanılır.

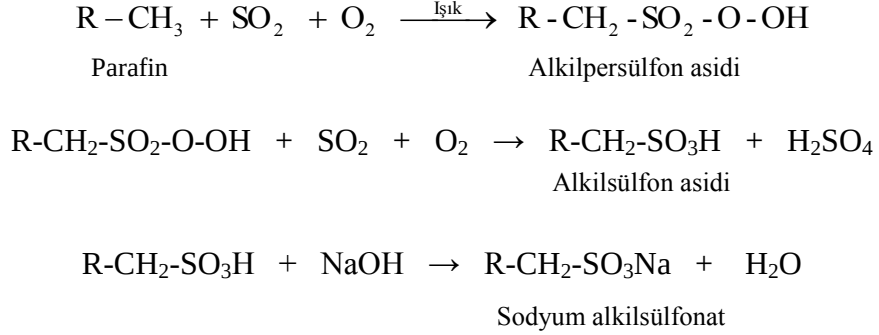
Grileşme Önleyiciler: Yıkama suyunda emülsiyon ve süspansiyon halinde bulunan kirin tekrar kumaşa çökmemesi için kullanılan sodyum karboksimetilselüloz gibi maddelerdir.

Floresan Beyazlatıcılar: Kullanım sonucu birçok beyaz dokumanın rengi sararır. Bunu önlemek için temizleyici maddelere çoğu zaman floresan beyazlığı veren maddeler

Şekil 6.7. Yağ Alkollerinin Sülfatlandırılmasından Deterjan Ana Maddesi Eldesi

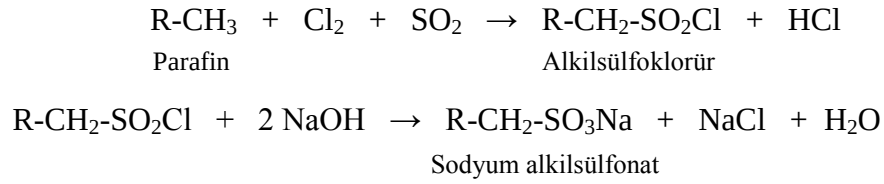
c. Parafinlerin Sülfonasyonu

Ham petrolün 200-300 °C arası fraksiyonu (12-18 C'lu fraksiyon), "sülfooksidasyon" metodu ile sülfonlanır:



Şekil 6. 8. Parafinlerden Sülfooksidasyonla Sodyumalkilsülfonat Sentezi

Veya 12-18 karbonlu petrol fraksiyonu "sülfoklorlama" ile de sülfonlanabilir:



Şekil 6. 9. Parafinlerden Sülfoklorlamayla Sodyumalkilsülfonat Sentezi

6.6.3. Sıvı El Deterjanı Üretimi ve Deterjan Analizleri

6.6.3.1 Sıvı Deterjan Üretimi

Günlük hayatta ve ticarete bu ürüne, hatalı da olsa, sıvı sabun denilmektedir. 1 kg sıvı sabun üretmek için 20 g LABSA (lineer alkil benzen sülfonik asit) oda sıcaklığında suyun içersinde çözülür. Çözeltiyi nötralleştirmek için 2 g NaOH suda çözülerek, çözeltiye eklenir. Köpük ve kavamaştırıcı olarak 80 g SLES (sodyum lauril eter sülfat) suda çözülerek karışıma ilave edilir. % 1,5 oranında tuz ve 4 g yumuşatıcı eklenir. Formaldehit (koruyucu) ve sitrik asit ilave edilerek pH 5,5-6'ya ayarlanır. İstenildiği renkte boya ve esans eklenerek suyla 1 litreye tamamlanır.

6.6.3.2 Ksilol Metodu ile Nem Tayini

10-20 g numune hassas bir şekilde tartılarak ksilol cihazının balonuna konur. Buna

köpürmeleri önlemek için 10 g susuz sodyum asetat veya BaCl_2 ile 100 mL ksilol katılır. Ayrıca balona, suyla doyurulmuş 300 mL ksilol ilave edildikten sonra alete su tuzağı ve soğutucu takılarak ısıtıcı açılır ve damıtma işlemine başlanır. Damıtmaya tuzaktaki su düzeyi 30 dakika değişmeden kalıncaya kadar devam edilir. Tuzakta toplanan su hacmi okunur.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{Tuzakta toplanan suyun hacmi (mL)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$

6.6.3.3 Suda Çözünmeyen Anorganik Maddelerin Tayini

2,5 g numune hassas olarak tartılır ve bir erlen içinde oda sıcaklığında 250 mL saf suda çözülür. Çözünmeyen kısım tartımı belli bir cam krozede süzülür. Saf su ve alkolle yıkanır. Kroze 105 °C'de etüvde sabit tartıma getirilir. Desikatörde soğutulup tartılır.

$$\% \text{ Suda çözünmeyen madde} = \frac{\text{Suda çözünmeyen madde (g)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$

6.6.3.4 pH Tayini

Numuneden ağırlıkça % 1'lik bir sulu çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin pH'sı pH metrede oda sıcaklığında elektrometrik olarak ölçülür. pH (% 1 m/v 'lik çözeltide) çamaşır deterjanlarında 7-11, bulaşık deterjanlarında 6-11 olmalıdır.

6.6.3.5 Klorür Miktarı Tayini

5 g numune 100 mL saf suda ısıtılarak çözülür ve daha sonra süzülür. Süzüntüye 15-25 mL % 20'lik $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi katılır. Oluşan çökelek süzülür ve yaklaşık olarak her 100 mL çözelti için 1 mL K_2CrO_4 çözeltisi katılır. 0,1 N ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile renk dönümüne kadar titre edilir. K_2CrO_4 indikatörü hazırlamak için, 5g K_2CrO_4 az suda çözülür ve buna 0,1 N AgNO_3 çözeltisinden 1-2 damla ilave edilerek süzülür. Süzüntü 100 mL 'ye tamamlanır.

$$\% \text{ NaCl} = \frac{V \times N \times F \times 0,0585}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100$$

V = Harcanan AgNO_3

F = Faktör

N = Normalite

6.6.3.6 Metilen Mavisi Yöntemiyle Anyonik Deterjan Analizi

Bu yöntem metilen mavisi ile aktif maddelerin tayini için kullanılır. Lineer alkil sülfonat (LAS) ve alkil benzen sülfonat (ABS) veya bu tür bileşiklerin izomerleri bu yöntemle ayrılamaz. ABS son zamanlarda yerini LAS'a bıraktığı için, ölçülen yüzey aktif maddelerinin tümü LAS olarak kabul edilir.

100 mg metilen mavisi 100 mL damıtık suda çözülür. Hazırlanan bu çözeltinin 30 mL'si 1 L'lik balon jojeye alınır. Üzerine 50 g sodyum dihidrojenfosfat monohidrat, 6,8 mL sülfürik asit ve 300-400 mL saf su eklenerek çözelti çalkalanır. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlanır.

Yıkama Çözeltisi: 1 L'lik bir balonjojeye 400 mL saf su eklenir. Üzerine 6,8 mL derişik sülfürik asit çözeltisi ve 50 g sodyum dihidrojenfosfat eklenerek çözelti çalkalanır. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlanır.

100 mL veya bu hacme tamamlanmış örnek bir ayırma hunisine alınır. Çözeltiye 2 damla fenolftalein indikatörü damlatılarak ortam bazik olana kadar (pembe renk görünene kadar) 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi eklenir. Daha sonra ortam nötr olana kadar (pembe renk kaybolana kadar) 0,1 N sülfürik asit çözeltisi ilave edilir. Üzerine 10 mL kloroform ve 25 mL metilen mavisi eklenerek ayırma hunisinin kapağı kapatılır ve 30 saniye kuvvetlice çalkalanır. Eğer emülsiyon olursa 10 mL'den az izopropil alkol eklenir. Bir süre beklenerek fazların ayrılması beklenir. Alttaki kloroform fazı başka bir ayırma hunisine alınır. Ayırma hunisinde kalan sulu fazı üzerine tekrar 10 mL kloroform koyularak ekstraksiyon işlemi tekrarlanır. Oluşan kloroform fazı diğer ayırma hunisindeki kloroformun üzerine eklenir. Bu işlem 2 kere daha yapılır. Bu arada sulu fazdaki renkte bir kaybolma gözlenirse daha küçük hacimde örnek alınarak deney tekrarlanmalıdır. Toplanan kloroform üzerine 50 mL yıkama çözeltisi eklenerek 30 saniye çalkalanır ve fazların ayrılması için beklenir. Alttaki faz huniye yerleştirilen cam pamuğundan süzülerek 100 mL'lik balonjojeye toplanır. Ayırma hunisinde kalan yıkama çözeltisine 10 mL kloroform koyularak aynı işlem tekrarlanır. 10 mL kloroform eklenerek çalkalama işlemine alttaki mavi çözeltinin rengi kaybolana kadar devam edilir. En son cam pamuğu bir miktar kloroform ile yıkanarak tüm süzüntülerin toplandığı 100 mL'lik balonjoje hacim çizgisine kadar kloroform ile tamamlanır.

Stok LAS Çözeltisi: 1 g LAS'a eşdeğer referans maddesi bir miktar saf suda çözülerek 1 L'lik balonjojeye aktarılır. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL'sinde 1 mg LAS bulunur.

LAS Standart Çözeltilerinin Hazırlanması: 10 mL stok LAS çözeltisi alınır ve saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL'sinde 10 µg LAS bulunmaktadır. Hazırlanan bu çözeltiden sırasıyla; 0 mL, 3 mL, 5 mL, 7 mL, 9 mL, 11 mL, 15 mL ve 20 mL alınarak ayırma hunisine koyulur. Örnek hazırlama için uygulanan yöntemin aynısı LAS standartlarına uygulanarak 100 mL'lik balonjojelere toplanır.

Spektrofotometre cihazının dalga boyu 630 nm'ye ayarlanarak hazırlanan 0 ppm'lik standart çözeltisi ile cihazın sıfır ayarı yapılır (sabit olarak bu çözelti kullanılır). Hazırlanan LAS standartlarının 630 nm'de absorbanları okunarak standart eğrisi oluşturulur. Daha sonra bilinmeyen örneğin absorbanı okunarak bu grafik yardımı ile derişim bulunur.

$$\text{LAS (mg/L)} = C / m$$

C = Standart eğrisine göre bulunan LAS'ın miktarı (µg)

m = Alınan örnek miktarı (g veya mL)

6.6.3.7 Toplam Aktif Madde Tayini

I. Yaklaşık 10 g numune 35 mL suda çözülerek üzerine 15 mL alkol ilave edilir. Bir ayırma hunisinde önce 50 mL sonra iki kez 25 mL petrol eteri (40-60 °C) ile ekstrakte edilir. Birleştirilen petrol eteri çözeltileri bir ayırma hunisinde 3 kez 20'şer mL % 30'luk alkolle yıkanır. Petrol eteri fazı tartımı belli bir cam kapta su banyosunda buharlaştırılır. Etüvde kurutulup desikatörde soğutulularak tartılır. Bulunan ağırlık, deterjandaki sülfatlanmamış veya sülfonlanmamış organik madde miktarını verir.

II. Yaklaşık 5 g numune porselen bir kapsüle konur. Buna 50 mL % 95'lik etanol katılarak su banyosunda kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Bu işlem bir kez daha tekrarlanır ve üzerine 50 mL % 95'lik etanol konularak 3 dakika kaynatılır, süzülür. Tekrar 50 mL % 95'lik sıcak etanolle yıkanır. Birleştirilen etanollü çözeltiler, tartımı belli uygun bir cam kapta su banyosunda buharlaştırıldıktan sonra etüvde sabit tartıma kadar kurutulur. Desikatörde soğutulup tartılır ve bir sonraki test için saklanır. Bulunan % değerden I. aşamada bulunan maddelerin %'si çıkarılarak (toplam aktif madde + klorür yüzdesi) bulunmuş olur.

III. Yukarıda ele geçen kuru maddede klorür tayini yapılarak % NaCl cinsinden hesaplanır.

IV. II. aşamada bulunan değerlerden III. aşamada bulunan klorür %'si çıkartılarak toplam aktif madde %'si hesaplanır.

Not: Çamaşır ve bulaşık deterjanlarında toplam aktif madde en az % 9 (m/m) olmalıdır.

7. POLİMERLER

Monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllere polimer denir. Bir polimerin monomerden itibaren elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları adı verilir. Bu reaksiyonlarla yüzlerce, binlerce, bazen daha fazla molekül birbirlerine bağlanır.

Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürüldü ve deneysel olarak ispatlandı. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920’li yıllardan sonraki fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen büyük etkenlerden biridir.

Ancak daha polimer kavramı henüz ortaya çıkmadan önce yapay polimerler elde edilmiştir. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1909’da Alman kimyacı Fritz Hoffman izoprenden ilk suni kauçuğu elde etti. Birinci dünya savaşı sırasında abluka altındaki Almanya, dimetilbutadien’den yeni bir yöntemle metil kauçuğu denilen sentetik kauçuk elde etmiş (1916) ve savaş sonuna kadar 2500 ton üretilmiştir. 1910 yılında Belçikalı Baekeland, Bakalit diye bilinen maddeyi keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı.

1920-1930’lara kadar polimer endüstrisi, doğal polimerler ve doğal polimerlerin modifikasyonları ile gelişti. Bu gelişmeleri genel amaçlara yönelik yapay polimerlerin sentezi izledi. 1978 yılında dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı.

Polimer kimyası anlaşılır hale gelince polimerlerin kullanım alanları zamanla genişledi. Artan nüfus karşısında insanların giyim ihtiyaçlarının karşılanması için kimyacılar suni elyaf konusuna el attılar. Naylon, perlon, orlon, terilen ve daha birçok adlarla piyasaya suni elyaf sürüldü. Bir diğer büyük alan da plastik sanayi oldu. Polietilen, polistiren, polivinilklorür gibi polimerler ve fenolformaldehit gibi reçineler günlük hayatımızın her alanına girdi. Silikon sanayi gelişti. Bileşimlerinde silisyum, karbon ve oksijen bulunduran yüksek moleküllü yapılara (R_2SiO) genel olarak silikon adı verilir. Modern hayatta makromoleküller çok önemli bir yer tutmaktadır Yeni polimerlerin sentezi ve bilinen polimerlerin geliştirilmesi ise sonu olmayan bir çalışma alanıdır.

7.1. Sentetik Polimerler

Başlıca sentetik polimerik maddeler; plastikler, elyaf (lifler = fiberler), elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar vb'dir. Polimerik maddeler katı, sıvı ve çözelti hallerinde kullanılırlar.

Polimer Terimleri

Homopolimer: Polimer zincirinde yer alan monomerler aynı cins ise oluşan polimere homopolimer denir.

Kopolimer: Üç boyutlu yapının oluşabilmesi için monomerin ikiden fazla fonksiyonel grubunun bulunması gerekir. Polimer zincirinde tekrarlanan iki değişik cins monomer var ise oluşan polimere kopolimer denir.

Çeşitli kopolimerler vardır;

1. Ardarda kopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

2. Rastgele kopolimer

-A-A-A-B-A-A-B-B-B-B-A-B-

3. Blok kopolimer

-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-

Terpolimer: Polimer zincirinde tekrarlanan monomer sayısı ikiden fazla ise oluşan polimere terpolimer denir.

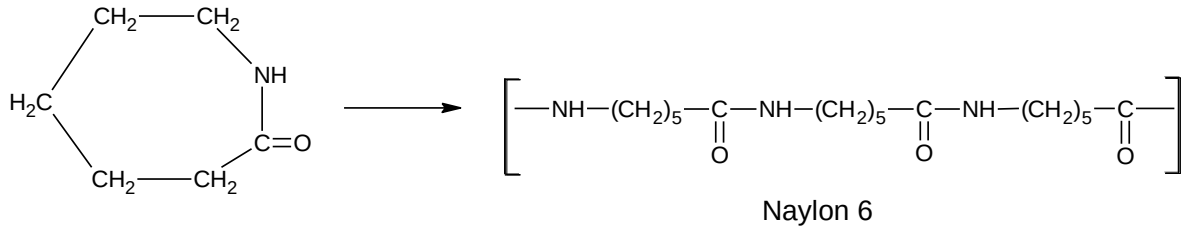
7.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış polimerler, çapraz bağlı polimerler, merdiven türü polimerler, yıldız polimerler şeklinde sınıflandırılabilirdiği gibi, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen kondenzasyon polimerleri ve zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer zincirine girmesi ile oluşan katılma polimerleri şeklinde de sınıflandırılmaktadırlar.

7.3. Endüstride Kullanılan Önemli Polimerler

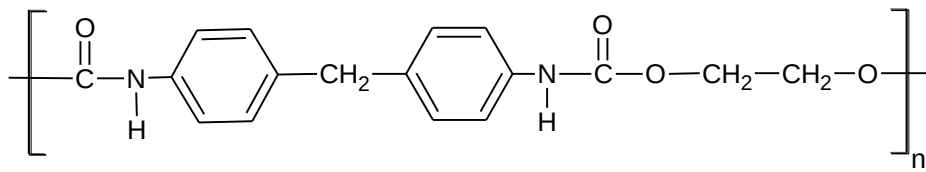
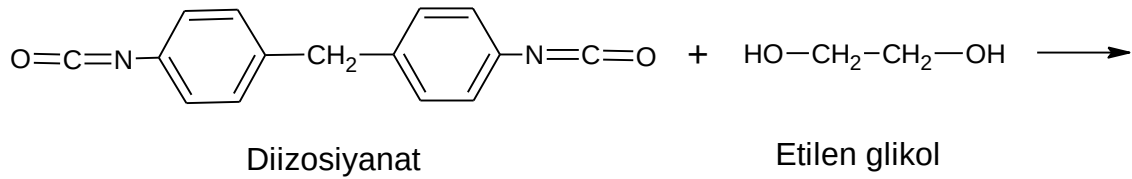
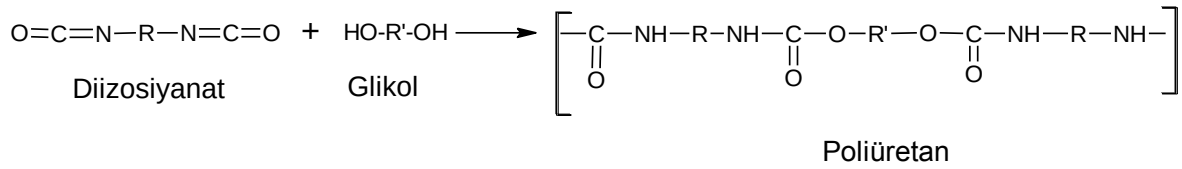
7.3.1. Naylon 6

ϵ -koproaktam'ın polimerleşmesiyle elde edilir: Erime noktası 200 °C'dir. Perlon ve karpolan adıyla endüstride kullanılmaktadır.



7.3.2. Poliüretanlar

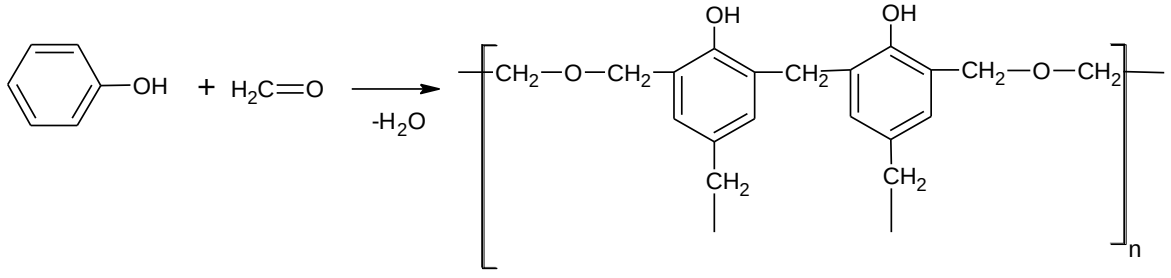
Diizosiyanat ve glikollerin kondenzasyonu ile elde edilir. Kristal yapıdadır. Erime noktası 200 °C'dir. Elyaf, yumuşak ve sert köpükler, elastomer ve kaplayıcı üretiminde kullanılır.



Poliüretan

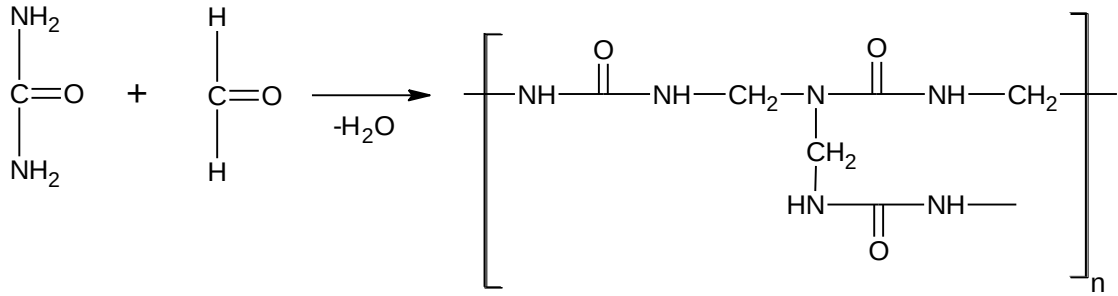
7.3.3. Fenol Formaldehit Reçineleri

Fenol ve formaldehitin kondenzasyonu ile elde edilir. Reçine amorfudur. Cila yapımında, lak ve yapıştırıcı olarak kullanılır.



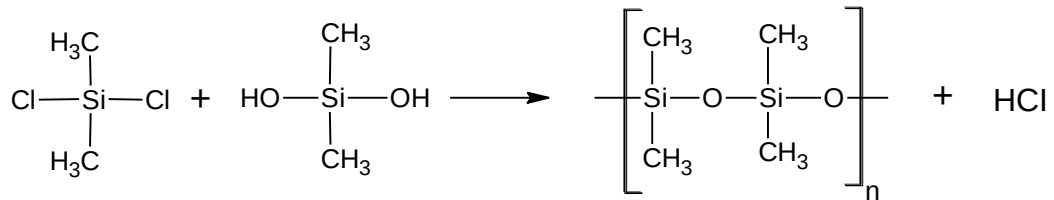
7.3.4. Üre Formaldehit Reçineleri

Üre ve formaldehitten elde edilir. Sert ve dayanıklı bir polimerdir. Su absorpsiyonu yüksektir. Yapıştırıcı olarak, eşya kaplamada, tekstil sanayiinde ve elektrikli cihazların yapımında kullanılır.



7.3.5. Silikonlar

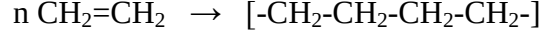
Kondenzasyon polimerleridir. Yapılarında karbon yoktur. Monomer olarak dimetildiklorsilan ve dimetilsilandirol kullanılır. Anorganik polimerler sınıfına girerler. Erime noktası $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Isıya dayanıklıdır. Kaydırıcı yağların, su geçirmez örtülerin yapımında kullanılır.



7.3.6. Polietilen

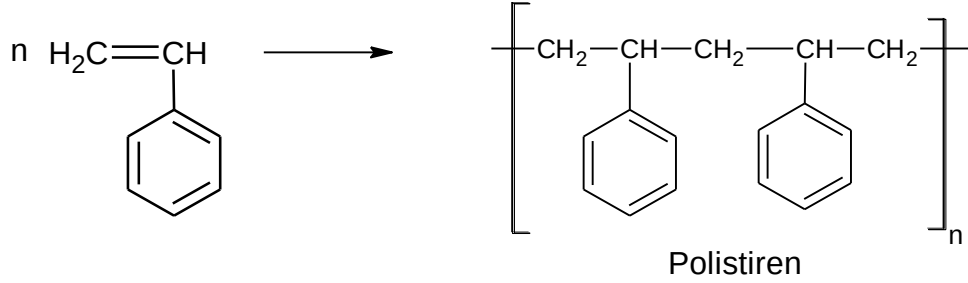
Etilen'in katılma polimerizasyonundan elde edilir. 1000-2000 atm gibi yüksek basınçta ve organometalik katalizörlerle düşük basınçta olmak üzere iki metotla

hazırlanırlar. El geçen polimerler birbirinden farklıdır. Yüksek basınç polimeri kristal yapılı, erime noktası 110-120 °C, düşük basınç polimeri ise erime noktası 137 °C ve daha sağlam yapılıdır. Film, plastik borular, aside ve alkalilere dayanıklı kaplar yapımında, elektriksel yalıtkan üretiminde kullanılırlar.



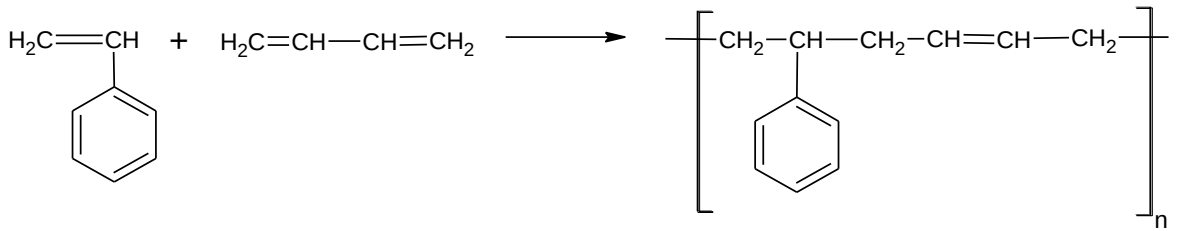
7.3.7. Polistiren

Stirenin katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Amorf yapılıdır, 75 °C'ye kadar kullanışlıdır. Sinema filmleri hazırlanmasında, sentetik kauçuk yapımında kullanılır.



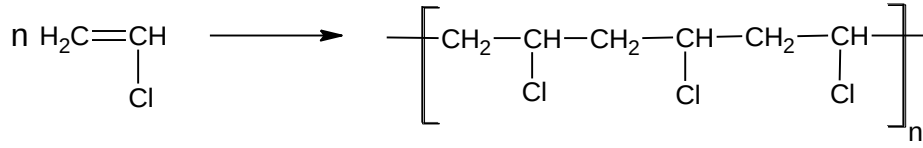
7.3.8. Sentetik Kauçuk

Stiren ve bütadien'den elde edilen bir polimerdir. Amorf, kauçuksu ve viskos yapıdadır. 50 °C'ye kadar dayanıklıdır. Dayanıklılığını artırmak için vulkanize edilir. Otomobil lastiği ve ayakkabı yapımında, kaplama sanayiinde kullanılır. Özellikleri tabii kauçuğa çok benzer.



7.3.9. Polivinilklorür (PVC)

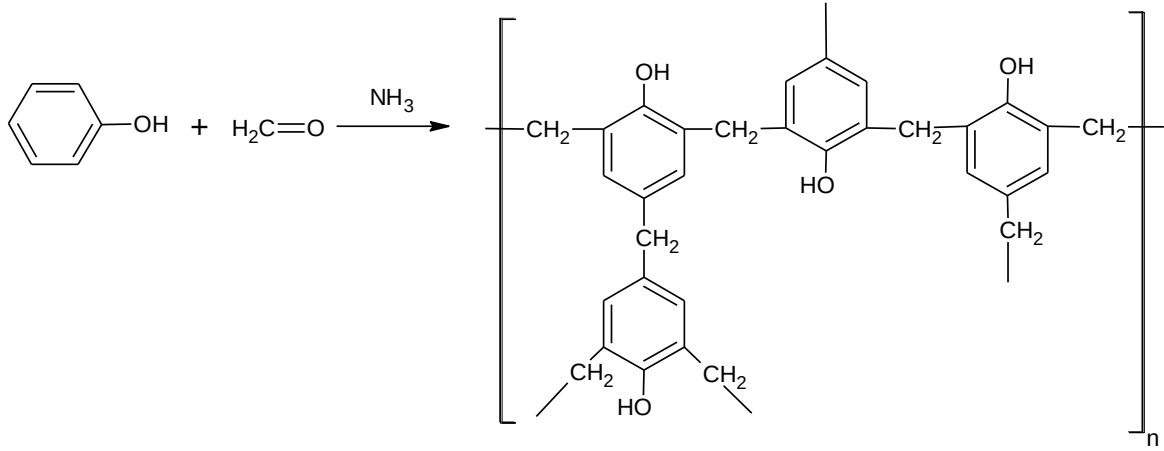
Katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Kristal oranı düşüktür. Film, levha, yağmurluk, çanta, döşeme, plak ve elektrik kablosu üretilir. (-5,5) - (80) °C arasında kullanılır.



7.4. Fenolik Reçine Yapımı

Karıştırıcı, termometre ve geri soğutucu takılmış bir reaktöre 188 g (2 mol) fenol ve 165 g % 40'lık (2,2 mol) formaldehit konur. Katalizör olarak 15 g derişik NH_3 ilave edilir. Sıcaklık 120-125 °C'de tutulur. 15-20 dk sonra bulanık iki tabaka ayrılır, 40 dk sonra reaktör havada 50-60 °C'ye, daha sonra suda oda sıcaklığına kadar soğutulur. Karışım bir destilasyon balonuna alınarak vakumda 45 dk sürede 80 °C'de destillenir ve reçinenin suyu uzaklaştırılır. Sonra 1,2 g stearik asit katılır. Bundan sonra reçine sıcakken içine 125 ml alkol-toluen (9:1) katılır ve oda sıcaklığında soğutulur.

NH_3 katalizörü eşliğinde metilen köprüleri oluşumuyla yürüyen reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda aşağıdaki şekilde ağ örgülü yapıyla sonuçlanır.



Fenol formaldehit reçinesi

7.5. Reçine Çözeltisindeki Reçine Miktarı Tayini

10 g reçine çözeltisi dibi düz bir kaba alınır ve 150 °C'de uçucu maddeler buharlaştırılır. Köpürme ve sıçrama olmamasına dikkat edilir. Sabit tartıma kadar (1-2 saat) ısıtılır ve desikatörde soğutularak tartılır.

$$\% \text{ Reçine} = \frac{\text{Reçine ağırlığı (g)}}{\text{Reçine çözeltisinin ağırlığı (g)}} \times 10$$

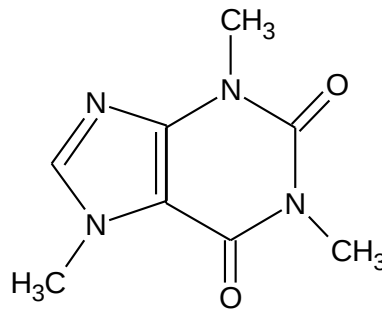
8. ÇAYDAN KAFEİN ELDESİ

8.1. Kafein ve Tarihçesi

Kafein, alkoloitler (nikotin, morfin, stikinin, kodein ve kokain gibi) olarak adlandırılan, azot içeren ve bitkilerde doğal olarak bulunan bir organik amin bazıdır. Kafeinin temel bileşeni, nükleik asitlerin yapı taşı olan purin dir. Ancak, intektisit etkisi dışında bitki fizyolojisindeki görevi ve önemi tam olarak bilinmemektedir. Kafein, önemli fizyolojik etkileri olan bir alkoloittir. Kafein, çay bitkisinde, kahve ağaçları ve kakao ağaçlarının tohumlarında ve kola bitkisinin meyvesinde bulunur. İçeceklerde ve biyolojik sıvılarda bulunan kafein ve metabolitleri, UV-Vis. spektroskopisi, ince tabaka kromatografisi, sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli tekniklerle ile belirlenebilmektedir.

Kahvedeki kafeinin çay ve kolalı içeceklerdeki kafeine göre daha kolay emildiği saptanmıştır. Kola gibi bazı alkolsüz içeceklerde, pH'nın düşük olması ve yüksek şeker miktarı nedeniyle kafein emiliminin yavaş olduğu düşünülmektedir. Kafein yaklaşık %35 oranında plazma proteinlerinden albümine zayıf şekilde bağlı olarak taşınmaktadır. Kafeinin, karaciğerde değişime uğraması ve birbirini izleyen ve tamamlayan kompleks reaksiyonlar sonucu çeşitli metabolitler oluşur. Bu metabolitlerin büyük bir kısmı kafeinden daha çok oranda olmak üzere idrarla atılırlar. Kafeinin idrarla atımı, idrarın pH'ı ve plazma kafein derişiminden etkilenmez.

Tarihte bilinen ilk kafein tüketicileri, Etiyopya'da 1000 yıl önce kahve tüketen Galla kabilesinin üyeleridir. 1819 yılında kafein, ilk kez kahve çekirdeklerinden elde edilmiş ve bu saf kafein, Runge kafeini olarak adlandırılmıştır. Kafeinin günlük hayatımızdaki geleneksel kaynakları kahve, siyah çay, kolalı içecekler ve kakao'dur. Reçetesiz olarak satılan ağrı kesicilerin çoğu da kafein içermektedir.



Şekil 8.1. Kafeinin Yapısı

Bilinen kuru çay, %10 luk Na_2CO_3 ya da CaCO_3 ile birlikte kaynatılıp, kloroform ile ekstrakte edildikten sonra, NaOH ve su ile yıkanıp kurutulursa kafein kristalleri iğneli yapılar halinde kristallenebilir. Kafein, merkezi sinir sistemine etki ederek, beyne giden ve beyinden gelen mesajları hızlandıran ve böylece kişinin daha uyanık ve aktif olmasını sağlayan bir uyarıcıdır.

Kafein, merkezi sinir sistemi ve solunum sistemi uyarıcı, kalp hızı artırıcı ve hafif diüretik etki gibi farmakolojik özelliklere sahiptir.

Sürekli kafein kullanımı, farmakolojik toleransa ve yoksunluk sendromuna neden olur. Ayrıca, kafeinin yapısı pürin bazlarına benzediği için DNA tamirini engeller. Beyindeki adenosin alıcılarını blokladığı sanılan kafeinin 1 L kandaki miktarının 500 mikromolü aşması tehlikelidir.

8.2. Çayda Kafein

Çayın aranan bir içecek olmasının önemli bir nedeni de içerdiği alkaloitlerdir. Alkaloit olan kafein, teobromin ve teofilin pürin türevidir. Pürin ise nükleoproteinlerin en önemli yapı taşıdır. Çay yapraklarından izole edilen saf kafein ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), tadı acı ve kristal halde bir maddedir. Aşağıdaki çizelgeden görüldüğü gibi yaprak yaşına bağlı olarak kafein miktarı azalmaktadır. Kafein miktarının Hindistan çaylarında % 2,8-4,0; Çin çaylarında % 2,9 -4,0; Türk çaylarında % 3,1-3,8 olarak değiştiği belirlenmiştir.

Yapraklar	1.Yaprak	2.Yaprak	3.Yaprak	4.Yaprak	5.Yaprak	Yaşlı yaprak	Sap
% Kafein	3,39	4,20	3,40	2,10	1,70	0,79	0,36

Siyah çayın işleme aşamalarından biri olan soldurma anında kafein miktarı artar. Bu nedenle siyah çayın kafein miktarı, yeşil çay yaprağının kafein miktarından daha yüksektir. Çay bitkisinde kafein nükleik asitlerin parçalanmaları sonucu oluşmakta ve bu parçalanma soldurma aşamasında da devam ettiği için siyah çayın kafein miktarı artmaktadır. Çayın, yorgunluk giderici etkisi içerdiği kafein ile yakından ilgilidir. Bir bardak çaydaki kafein miktarı, aynı miktar kahvedeki kafein miktarından yaklaşık %50 daha azdır. Kuru çay %1-5 oranında kafein içerir. Normal şekilde yapılan demleme ile çayda bulunan kafeinin yaklaşık %80'i deme geçer. Buna göre 5-6 bardak çay içen kimse ortalama 300 mg kafein alıyor demektir. Bu miktar İngiliz Eczacılık Kodeksi'nce kabul

edilen (650 mg saf kafein) günlük dozun yarısından azdır. Ancak kafeinin özel fizikokimyasal durumu nedeniyle çay içildiği zaman vücudun kafeine karşı direnci daha fazla olmakta, tolerans sınırı yükselmektedir. Kafein ve kafeinden oluşan metabolik maddeler de vücutta birikmeyip ifrazat yoluyla metil ürik asit şeklinde atılırlar. Kafein beyindeki kılcal damarların önemli derecede genişlemesine neden olur. Bu da, kan hareketinin hızlanmasını ve yorgunluğun azalmasını sağlar. Mide salgılarını çoğaltır. Kafeinin olumsuz etkilerinin çayda olumlu etkilere dönüşmesi konusu gerçekten ilginçtir. Çay içersinde bulunan ve thearubigin adı verilen bileşikler kafein ile tepkimeye girerek mide üzerindeki olumsuz etkilerini önlemektedir.

8.3. Çaydan Kafein Eldesi

5 g kuru çay 250 mL lik erlene konularak üzerine 125 mL saf su eklenir. 15 dk kaynatılır. Sonra üzerine 20 mL %10 luk kurşun asetat çözeltisi eklenerek tanen-kurşun tuzlarının çökmesi için yavaşça karıştırılır. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra, çözelti önce dekantasyonla sonra da süzülerek ayrılır. Süzüntü bir behere alınarak 25 mL kalana kadar buharlaştırılır. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, ayırma hunisine alınarak 3 kez kloroform ile çalkalanır. Kloroform alt fazı oluşturulur. Oluşabilecek emülsiyonu engellemek için huni çalkalanır. Üç ekstraksiyon sonucunda elde edilen kloroform fazları bir ayırma hunisinde birleştirilerek tekrar kloroform fazı ayrılır. Sonra kafein içeren kloroform çözeltisi destile edilerek kloroformun çoğu uzaklaştırılır. Destilasyon balonu soğutulrak kalan kısım behere boşaltılır. Balon az miktar CHCl_3 ile çalkalanarak behere ilave edilir. Beherdeki çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ham kafein renksiz kristal bir katıdır. Kafein kristallendirme veya sublimasyon (veya her ikisi) yöntemi ile saflaştırılır ve verim hesabı yapılır.

9. KAYNAKLAR

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition, 1981-1982.
2. **Alibaş A, Ulusoy Y., 1995.** Bitkisel Yağların Diesel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanım Olanakları. T. Mek. 16. Ulusal Kongresi 5-7 Eylül 1995, Bursa s.147-157.
3. **Alpar, S. R., Hakdiyen, M. L., ve Bigat, T., 1982.** "Sınai Kimya Analiz Metodları", Birsen Kitabevi Yayınları, 6, Baskı, İstanbul.
4. **Alpar, S. R., ve Civelekoğlu, H., 1962.** "Kimyasal Teknoloji Cilt 1, Yakıtlar ve Tali Ürünleri", İÜ. Fen Fak. Yayını, No:50.
5. **Alpar, S. R., 1982.**"Organik Sınai Kimya", Ar Basın Yayın ve Dağıtım A. Ş., 3. Baskı, İstanbul.
6. **Höck R., 1994.** Erprobung von Biodiesel und Ölen aus Rapsöl in der Praxis. Raps, 12Jg. (4). 175-177.
7. **Keskin, H., 1982.**"Besin Kimyası", 2 Cilt, Fatih Yayınevi, İstanbul.
8. **Kirk-Othmer, 1963.**"Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Edition, Vol.
9. **Rick M, Reisewitz A, 1995.** Der Einsatz von Biodiesel. Raps, 13.Jg. (3). 124-125.
10. **Scharmer K, 1991.** Kraftstoffe aus Pflanzenöl für Dieselmotoren. Raps, **9.Jg. (4).**
11. **Schrottmair J. 1993.** Biodiesel-Ein neues Produkt der Österreichischen Landwirtschaft. Raps, 11.Jg. (3).
12. **Shreve, R. N., Brink, J. A., 1983.**"Kimyasal Proses Endüstrileri", 2 Cilt, İnkilap ve Aka Kitabevi, Çev. A. İhsan Çataltaş.
13. **Torul, O., Serin, S., Asian, R., 1984.** "Endüstriyel Kimya II Laboratuvarı", Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Ders ve laboratuvar Teksirleri Serisi, No:7.
14. **Ulusoy Y., Alibaş K., 1999.** Using Various Vegetable Oil as Alternative Fuel in Diesel Engine. 7th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy 26-27 May, 99-ee-069, Adana.
15. **Ulusoy Y. 2000.** Kullanılmış Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Alternatif Yakıt Olarak Kullanımı. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu. 15-17 Kasım 2000 ISBN 975-8547-00-3 İstanbul.

16. **Welcher VFJ., 1963.**"Standart Methods of Chemical Analysis", 6th Edition, Vol. 2, Part B, D.Van Nostrand Company Inc., London.
17. **Woodman, A. G., 1941.** "Food Analysis", 4th edition, McGraw-Hill Book Company, Inc'- Newyork and London.
18. Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitü Müdürlüğü / SAMSUN
19. <http://www.biyomotorin-biodiesel.com>.
20. <http://www.tarim.gov.tr>.
21. <http://www.cevreorman.gov.tr>.
22. <http://www.turklider.org>.
23. <http://www.ezici.com.tr>.
24. http://www.obitet.gazi.edu.tr/Makaleler/T9_Biyodizel.hymgurleyuk@cumhuriyet.edu.tr
25. <http://www.biodiesel.org/>