T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK GLİSERİNLERDEN ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN SENTEZİ

Şefika Talibe DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA,2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK GLİSERİNLERDEN ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN SENTEZİ

Şefika Talibe DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Konya, 2008

Bu tez 08 /01/ 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet SEZGİN (Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar Vural (Danışman – Üye)

Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL (Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK GLİSERİNLERDEN ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN SENTEZİ

Şefika Talibe DEVECİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL
Aralık-2008, 37 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar Vural
Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL

Bu çalışmada biyodizel üretiminin yan ürünü olan gliserin kullanılarak yeni polimerik materyaller sentezlendi.

Katalizör olarak HCl kullanılarak, maleik anhidrid, gliserin ve nişastadan polimer sentezi gerçekleştirildi. Polimerin moleküler ağırlığı ve diğer fizikokimyasal özellikleri analiz edilmiştir.

Ayrıca gliserinin silikajele bağlanmasıyla absorbant materyali sentezlendi ve sebacic asit ile gliserinin esterleşme reaksiyonundan poliester sentezlendi.

Sentezlenen polimerler sayesinde atık gliserin, yeniden değerlendirilerek, kullanılabilir hale getirildi.

Anahtar Kelimeler: Gliserin, polimer sentezi, biyodizel

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE SYNTHESIS OF VARIOUS POLYMERS FROM WASTE GLYCERINE

Şefika Talibe DEVECİ

Selcuk University
Institue Of Science and Technology

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ufuk Sancar VURAL

Dec.-2008, 37 Page

Jury: Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Assoc. Prof. Dr. Ufuk Sancar VURAL
Assoc. Prof. Dr. Şeref ERTUL

In that study, polymeric materials were synthesised by the use of glycerin which is product of biodiesel.

The synthesis of polymer from starch, glycerin and maleic anhydride using HCl as catalyst was carried out. Molar mass and other physicochemical properties of this polymer was analyzed.

Also, the absorbent was synthesised by silica gel modification with glycerin. And, polyester was synthesised by esterification reaction of glycerin with sebacic acid .

Thanks to the synthesis of polymers waste glycerin was appraised.

Keywords: Glycerine, polymer synthesis, biodiesel

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında, bilgi birikimleriyle beni yönlendiren, çalışmalarımın düzenli bir şekilde yürümesini sağlayan, çalışmam boyunca her konuda yardımlarını benden esirgemeyen değerli Hocam; Sn. Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL 'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yine yüksek lisans çalışmamda; yardımcı olan değerli Hocalarım, Sn. Prof. Dr. Şefik BİLİR'e, Sn. Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e saygıyla teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan Babam Doç. Dr. Ali DEVECİ'ye çok değerli annem ve kardeşlerim ile değerli arkadaşım, Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Araş. Gör. Esra ARSLAN AYDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Şefika Talibe DEVECİ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZET…….	ii
ABSTRACT……..	iii
ÖNSÖZ……...	iv
İÇİNDEKİLER……...	v
1.GİRİŞ……..	1
2.BİYODİZEL……	**3**
2.1.Biyodizel…….....	3
3.GLİSERİN……..	**7**
3.1.Gliserin…….....	7
3.1.1.Biyodizel yan ürünü gliserin…….....	8
4.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI…….....	11
5.MATERYAL VE METOD ……..	20
5.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler …….	20
5.2.Kullanılan Aletler……..	20
6.DENEY ÇALIŞMALARI ……	21
6.1.Atık Gliserinin Saflaştırılması ……..	21
6.2.Gliserin, Nişasta ve Maleik Anhidridden Asi Katalizörlüğünde Polimer Sentezi ……..	21
6.3.Sebacic Asit, Glikol ve Gliserinden Poliester Sentezi ……..	22
6.3.1.Pre-polimerin sentezi …….	22
6.3.2.Poliesterin sentezi……	22
6.4.Slikajelin Gliserin ile Modifikasyonu ……...	23
7.SONUÇ VE TARTIŞMA ……	24
7.1. Gliserin, Nişasta ve Maleik Anhidridden Asi Katalizörlüğünde Polimer Sentezi …….	24
7.2.Sebacic Asit, Glikol ve Gliserinden Poliester Sentezi ……..	25
7.3. Slikajelin Gliserin ile Modifikasyonu …….	25
8.ÖNERİLER …….	26
9.KAYNAKLAR …….	27

1.GİRİŞ

Biyodizel, son yıllarda yoğun olarak üzerinde çalışılan alternatif enerji kaynaklarındandır. Önümüzdeki yıllarda biyodizel üretiminin daha yaygın hale getirilebilmesi için gerekli çalışmalar devam etmektedir.

Biyodizel genel olarak kolza (Kanola), ayçiçek, soya, aspir, gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağların metil alkol ile baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bilindiği gibi, biyodizel üretimi sırasında kullanılan yağın %10 kadarı gliserin yan ürünü şeklinde elde edilmektedir. Halen, biyodizel tesislerinden elde edilen gliserinden yeterince yararlanılmadığı gibi, çevresel açıdan da üreticilerin en büyük sorunu olarak dikkat çekmektedir.

Biyodizel üretimi sırasında elde edilen gliserin fazında bitkisel yağ, yağ asitleri, sabun, alkol, su, katalizör gibi maddeler yer almaktadır. Gliserinin saflaştırılması konusunda yasal engeller ticari olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Üreticiler, gliserinin saflaştırılması yüksek enerji giderleri ve gelişmiş sistemlere gereksinim duyulmasından dolayı, gliserin saflaştırma konusunda da ek yatırımlar yapamamaktadır. Böylece, biyodizel üretimi sırasında elde edilen gliserin yasal olmayan yöntemlerle kalyak tarzı karışımlara dönüştürülmekte ya da yine yasa dışı bir uygulama ile hayvan yemlerine karıştırılmaktadır. (Altın, Çetinkaya ve Yücesu 2001)

Bu proje ile gliserin fazından yeni polimerik materyaller sentezlenmesi ve bunun ticari olarak kullanımının araştırılması, biyodizel üretimini daha rantabl yapacağı gibi, atık maddelerin daha verimli olarak kullanılması sonucu endüstriyel alanda geri dönüşüm maddelerinin daha ekonomik olarak kullanılması mümkün olacaktır. (Oğuz 2004)

Halen bu tür materyaller yurt dışından ithal edilmekte ve ülkemiz açısından önemli sayılabilecek bir ekonomik kayıp yaratmaktadır. Atık gliserinin ticari açıdan daha yararlı bir şekilde kullanılması son derece önem arz etmektedir. (Oğuz 2004)

Gliserinden çeşitli polimerik materyaller, yakıt katkı maddeleri ve endüstriyel kullanıma uygun materyallerin sentezi ile ilgili çalışmalar, gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Bu çalışmada; gliserinin birçok materyalle polimerizasyonu sonucu polimerler sentezlenmesi planlanmıştır.

Elde edilecek olan polimerlerin;

1-İnşaat sektöründe, dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır.

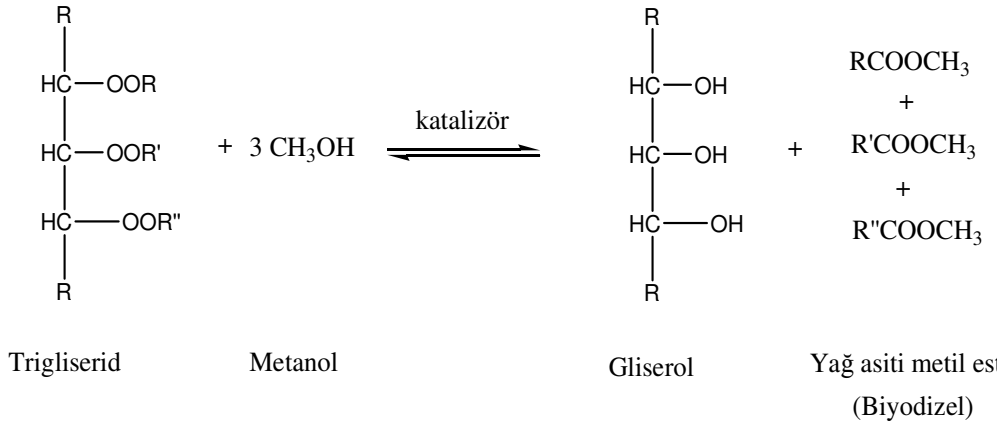
2- Endüstriyel alanlarda nerelerde kullanılabileceğine araştırılacaktır.

3-Sertlik, viskozite, ortalama molekül ağırlıkları gibi fizikokimyasal özellikleri incelenecektir.

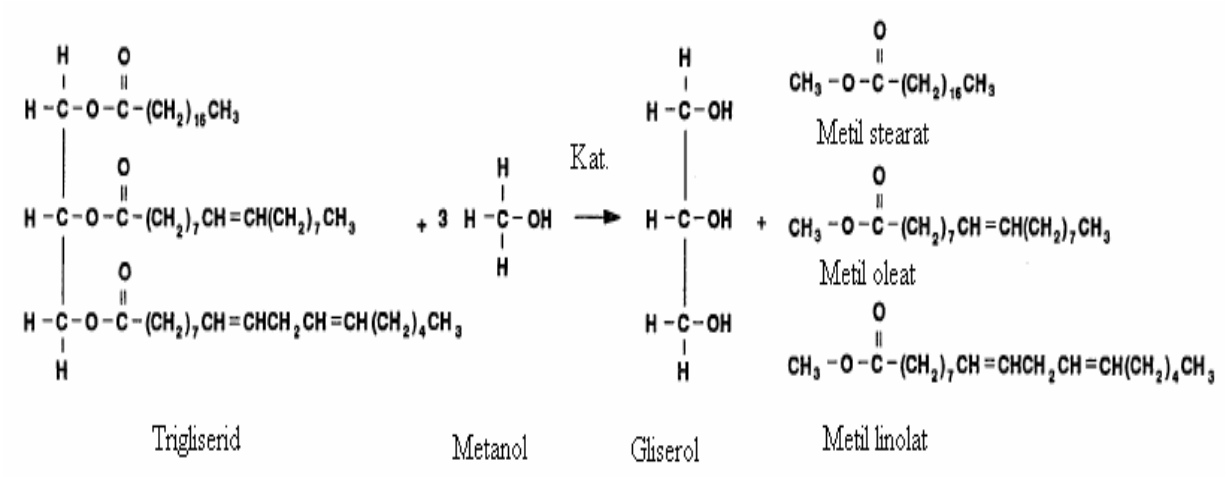
2.BİYODİZEL

2. 1. Biyodizel

Biyodizel, kolza (Kanola), ayçiçek, soya, aspir, gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde metanol, etanol ve bütanol gibi alkoller ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Elde edilen ürün sırasıyla metil ester, etil ester ve bütil ester adını alır. Bununla birlikte reaksiyonlarda metanol tercih edilmektedir. Bunun temel sebebi ise metanolün daha kolay reaksiyona girmesi ve ucuz olmasıdır.Reaksiyonu hızlandırmak için baz (NaOH, KOH), asit ($H2SO_4$, HCl) veya enzim (biyolojik) katalizör kullanılabilir.Asit ve enzim katalizörler, baz katalizörlere oranla çok daha yavaştırlar. Örneğin; reaksiyon, aynı miktarda asit ve baz katalizör kullanıldığında, baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleşir. Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli iken asit katalizör durumunda reaksiyon sıcaklığını arttırmak gerekir. Baz katalizör için kütlesel olarak reaksiyona sokulan yağın %0,1-1'i yeterli iken, bu oran asit katalizör için %3-5'e çıkar. Ayrıca, asit katalizör kullanıldığında kullanılması gereken alkol miktarı da artar. Baz katalizör ile 6:1'lik oranında elde edilen ester dönüşümünü aynı süre içinde asit katalizör ile elde etmek için 30:1'lik bir oran gerekli olabilir.Bu olumsuz özellikler nedeniyle biyodizel üretiminde büyük çoğunlukla baz katalizör kullanılır. Evsel kızartma yağları da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir.(Ma ve Hana 1999)



Şekil 2.1. Trigliserid (yağ)'in metanol ile katalizör esterleşme reaksiyonu



Şekil 2.2.Trigliserid (yağ) yapısında bulunan stearik, oleik ve linoleik yağ asitlerinin metil esterine dönüşümü

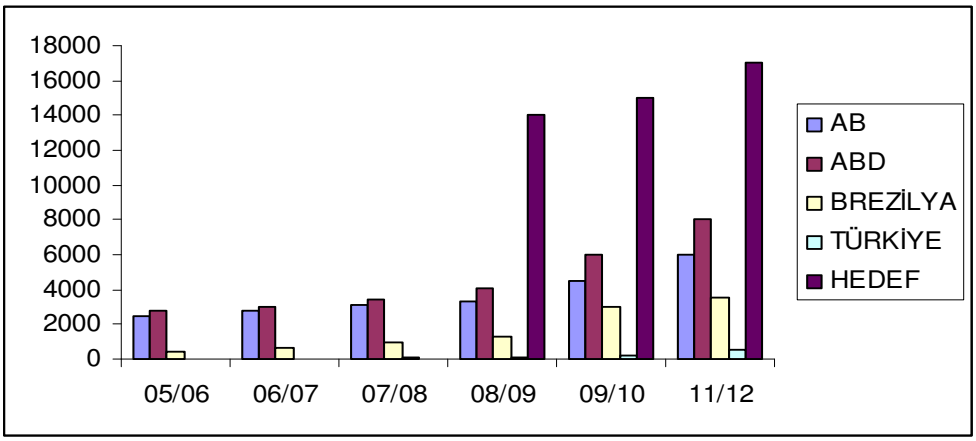
Biyodizel petrol içermez; fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Dünyada 28 ülkede biyodizel üretimi ve bu yakıtların dizel motorlarında kullanımı ile ilgili çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Fransa ve Almanya, bu ülkeler arasında Avrupa'daki en büyük üreticilerdir. 2000 yılında Fransa'da $2,5x10^5$ ton, Almanya'da $2,3x10^5$ tondan fazla

biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. 2002 yılında ise Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece atık hayvansal yağlardan $2,4x10^4$ ton ile $3,2x10^4$ ton arasında biyodizel üretimi gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. Türkiye'nin petrolde dışa bağımlılığı dikkate alınırsa, biyodizel üretiminin önemi büyüktür. Ülkemizde biyodizelden vergi alınmamakta olup, biyodizel üretimi teşvik edilmektedir.(Resmi Gazete 2003)

Bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak ilk kez kullanımı bu motorun mucidi Rudolph Dizel tarafından 1900'lerde gerçekleştirilmiştir. Ancak petrol kökenli dizel yakıtının uzun yıllar boyunca ucuz ve bol miktarda bulunur olması motorun bu yakıt ile uyum sağlayacak biçimde geliştirilmesine neden olmuştur. Biyodizel olarak ise ilk önce Güney Afrika'da II. Dünya savaşından önce büyük ve güçlü motorlarda kullanılmış ve daha sonra çevresel, stratejik ve ekonomik sebeplerden dolayı tüm dünyaya yayılmıştır. 2002 yılı verilerine göre Avrupa Birliğinin biyodizel üretim kapasitesi yılık 2.000.000 tona ulaşmıştır.(Öğüt ve ark. 2003)

1982'de Avusturya'da Tarım ve Orman Bakanlığı'nın desteği ile yürütülen araştırmalarda kolza yağı metil esterinin iyi bir dizel yakıt alternatifi olabileceği ortaya konulunca ülkenin tarımsal fazlasını kolza ve ayçiçeği ekimi yönüne çevirerek 2000 yılına kadar hem dizel yakıt alternatifi üretimine hem de kendi talebine yetecek ölçüde bitkisel yağ elde etmesi öngörülmüştür. (Oğuz 2004)

2005 yılı dünya biyomotorin üretimi 3.8 Milyar ton/yıl değerine (AB:2.9 Milyar ton/yıl) ulaşmıştır. Lider üretici Almanya olup, Brezilya ve ABD üretimde atağa geçmiştir. Biyomotorin olası üretim ve hedef değerleri şekil 2.3'te görülmektedir. (Karaosmanoğlu 2007)



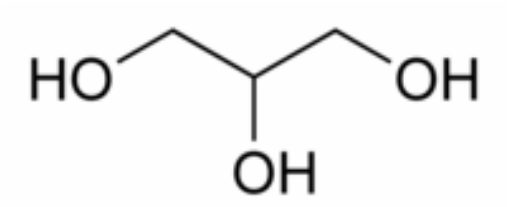
Şekil 2.3: Dünya Biyomotorin Olası Üretimi ve Hedefi (Bunge).

Buna bağlı olarak biyodizel üretimi, alternatif ve çevreci yakıt olarak başta Almanya, Fransa, İtalya ve Belçika olmak üzere birçok ülke hükümetleri tarafından teşvik edilmektedir.

3.GLİSERİN

3.1.Gliserin

Gliserin, kimyasal adı "Gliserol" olan sıvının eczacılıkta kullanılan, tıbbi biçimine verilen addır. Propantriol -1, 2, 3'ün yaygın adıdır. Şurup kıvamındaki bu renksiz sıvı suda çözülebilmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağ maddelerinin içinde bulunur. Tıpta yumuşatıcı olarak, endüstride sabun ve özel dokumaların yapımında kullanılır. Yağlı maddelerin sabunlaştırılmasıyla elde edilen gliserin, bir trihidrik alkoldür; yani her biri farklı bir karbon atomuna bağlı üç hidroksil grubu (OH) içerir. Gliserinin öbür kullanımları arasında patlayıcı madde yapımı, sanayi çözücüleri üretimi sayılabilir. (Küçük Yavuz 1996)



Şekil:3.1 Gliserinin yapısal formülü

Tablo:3.1 Gliserinin özellikleri

Kimyasal ismi	1,2,3-propanetriol
Kimyasal formül	$C_3H_8O_3$
Moleküler kütle	92.09 g/mol
Yoğunluk	1.261 g/cm3
Akışkanlık	Pa.s
Ergime noktası	18 °C
Kaynama noktası	290 °C
Besin Enerjisi	4.32 kcal/g

3.1.1.Biyodizel yan ürünü gliserin

Biyodizel üretiminin dünya genelinde çoğalması sonucu 1 ton yağdan yaklaşık 110 litre açığa çıkması beklenir. Biyodizel üretiminde dinlenme sonucu elde edilen ham gliserin adı verilen gliserin yaklaşık % 20 dir. Bunun % 11 i saf gliserin olup diğer % 9 monogliserid, digliserid gibi 1 ve 2 moleküllü yağ asitleri ve çok az trigliseridden oluşur. Yani değişik sebeplerden kaynaklanan reaksiyona girmemiş yağlar veya yağ asitleri yoğunluğunun gliserinden ağır ama biyodizelden hafif olmasının sebebi, gliserinin içerisinde kalmasındandır. .(Türkoğlu 2008)

Tüm dünyada ve Türkiye de biyodizel sektörünün gelişmesi ile büyük miktarda gliserin açığa çıkmaktadır. Biyodizel üretiminin yaygınlaşmasından önce saf gliserin 1000 dolar ton iken, bugün 700 dolar mertebesindedir. Bu düşüş büyük miktarda biyodizel üretiminden kaynaklanmaktadır. Buna karşın Ülkemizde biyodizel üretim kapasitesinin düşük olması sebebi ile gliserin fiyatları 1000 dolar civarındadır.(Türkoğlu 2008)

Gelişmiş ülkelerde, gliserinin fiyatlarının düşmesi gliserini başka kullanım alanlarını araştırmaya yönelmeye neden olmuştur. Buna en iyi örnek, gliserinin yem sanayinde kullanılma çalışmalarıdır. Bu sektörde kullanım yoğunlaşırsa büyük tüketim olacaktır. (Türkoğlu 2008)

Öncelikle; kanola, aspir, soya ve benzeri yağlardan laboratuar şartlarında farklı katalizörlerle (sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metilat, potasyum metilat gibi) biyodizel sentezlenmesi neticesinde farklı gliserin fazı bileşimleri elde edilir.

Bitkisel yağ + katalizör + metanol	⟶	Biyodizel + Gliserin			
100 birim	%1,5–2	%20		%98	%10

Gliserin fazı, %60 civarı gliserin ve %40 civarı reaksiyona girmemiş bitkisel yağ, biyodizel, yağ asitleri, sabun, su ve katalizör gibi maddelerden oluşmaktadır. Gerek gliserin ve gerekse yağ asitlerinde, çeşitli polimer başlatıcılarla reaksiyona girebilecek fonksiyonel gruplar mevcuttur. Gliserin fazı bu amaçla doğrudan kullanılabileceği gibi, kimyasal ön işlemle %80–98 saflığa kadar getirilerek, gliserince zengin faz şeklinde de kullanılabilecektir. Buna göre, gliserin fazı, kimyasal ön işlemle ayrıştırılmış gliserince zengin faz ve suda çözünmeyen bileşenlerce zengin faz olmak üzere üç ayrı materyalden yeni polimerik bileşiklerin elde edilmesi mümkün olacaktır. (Işığıgür 1992)

Gliserin fazı + Fonksiyonel bileşik ⟶ Polimerik materyal

Gliserince zengin faz + Fonksiyonel bileşik ⟶ Polimerik materyal

Organik faz + Fonksiyonel bileşik ⟶ Polimerik materyal

4.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI:

Axel Kraft, 2003'de yapmış olduğu çalışmasında; gliserin türevlerinin, en az uygun bir sentetik magnezyum kili ile birlikte kondenzasyon polimerizasyonlarını farklı sıcaklıklarda incelemiştir.

Magnezyum kilinin sentetik ya da saf kil olarak kullanılabilirliği, kullanım ömrü, poligliserinler elde edilecek şekilde dallanmış yapılar ya da lineer forma uygun olduğunu gözlemiştir.

A.J.F. Carvalho, 2003'de biyolojik olarak parçalanabilen plastikler üzerindeki yapmış olduğu uygulamalarda; termoplastik nişastanın, gliserin gibi hidroksil grubu zengin olan plastikleştiricilerin varlığında doğal nişastanın plastikleştirilmesi ile elde edildiğini göstermiştir.

E.M. Teixeira, 2005'de yapmış olduğu çalışmasında; termoplastik nişasta performansında plastikleştiricinin kimyasal doğası ve kullanılan miktarının oldukça önemli olduğunu gözlemiştir.

Manyok nişastasında (Brezilya Corn ürünlerinden elde edilmiştir) bulunan doğal şekerlerin (ağırlığın yaklaşık olarak % 2' si) direkt olarak kökten elde edilen termoplastik nişastanın mekaniksel özellikleri üzerinde etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu maddelerde (bu çalışmada kullanılan gliserin gibi)

plastikleştiricinin miktarının azaltılması kırılmadaki uzamayı azaltırken genellikle plastikleştirici miktarının artırılması kırılmadaki uzamayı artırdığını göstermiştir.

Jansson, Bergman ve Swenson, 2005'de Termoplastik nişastasının plastizasyonu üzerine gliserin-şeker-su ve şeker-su karışımlarının etkilerini gözlemledikleri çalışmalarında; şeker-su ile muamele gören örnekler ile gliserin-şeker-su ile muamele gören örnekler arasında farklılıklar olduğunu belirlemişlerdir. Gliserin içeren termoplastik nişasta ve gliserin-şeker-su içeren termoplastik nişastada yapısal bir değişiklik gözlenmemesine rağmen sadece şeker-su içeren termoplastik nişastada kristaller gözlemlemişlerdir.

Plastikleştirici olarak gliserin değil de sukroz kullandıklarında suyun alınımı % 60 oranında azaldığı, gliserin ilave edildiğinde ise suyun alınımının arttığını gözlemişlerdir.Gliserin içermeyen termoplastik nişastanın daha az su alması ve daha az kristallenebilmesi şekerlerin plastikleştirici olarak kullanım veriminin azalmasını sağladığı ve bu durumda gliserinin rolünün oldukça net olduğu ve yokluğunda nişasta zincirlerinin hareketinin önemli şekilde azaldığını gözlemişlerdir.

Quanyong Liu ve arkadaşları, 2006'da farklı molekül ağırlıklarına sahip , üç pre-polimerlerden oluşan Termoplastik poli (gliserin sebacate) elastomerler hazırlamışlardır. Bunların yapı ve özellikleriyle ilgili çalışmalar yapmışlardır. Özellikle bu yapıların şişme testleri, jel nüfuz kromotografisi, X-ray kırınımı ve ayrımsal tarama kalorimetrisi, çapraz bağ yoğunluğu, sol (dispers fazdaki katı madde) içeriği ve bileşimi, kristalizasyonu ve ısıl performansı incelemişlerdir. Son

olarak 37^{o}C deki fosfat tampon çözeltisindeki çözünürlüğünü gözlemişlerdir. Bu üç Termoplastik poli (gliserin sebacate) elastomerlerinin aynı kimyasal yapılara sahip olduğu fakat pre-polimerlerinin farklı molekül ağırlıklarının, son bileşimlerini etkilediğini gözlemişlerdir. Ayrıca Termoplastik poli (gliserin sebacate) elastomerlerindeki çift hidrojen bağı ve plastikleşme etkisi elastomerlerin başlıca özelliklerinden olduğunu gözlemişlerdir.

Eugene G. Haris, 1999' da yapmış olduğu çalışmasında; hammadde olarak gliserid kullanarak alkil eter gliserinler sentezlemiştir.150 – 260^{o}C sıcaklıklar arasında ağır metal katalist (bakır / çinko, bakır / kromid v.b.) varlığında monogliserid kullanarak bu çalışmayı gerçekleştirmiştir.

Wyatt V. T. ve arkadaşları, 2006' da yapmış oldukları çalışmada; gliserin ile asit katalizi kondenzasyonu ile yeni tip oligomerik pre-polimerler sentezlemişlerdir. Bu pre-polimerlerin %62 verim ile elde edildiğini gözlemişlerdir ve spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Ortalama molekül ağırlıklarını 1543, ortalama poli dispersitisini 1,34 ve ortalama polimerizasyon derecesini 5,5 olarak gözlemişlerdir.

Gliserine co-monomer olarak süksinik asit kullanılarak üretilen oligomerlerdeki yüksek dallanma olayı, siklik üretan yapıları içeren lineer ürünler ile sonuçlanmıştır.

Bu tip gliserin tabanlı polimerlerin ortopedik uygulamalarda, plastik cerrahide ve ilaç dağıtım ajanları olarak bazı uygulamalarda kullanılabilecek cerrahi materyaller olabilecekleri düşünülmüştür.

Bruno Delfort, 2005'deki çalışmasında; gliserin asetal karbonatlarından oluşmuş oksijenli bileşikler içeren dizel yakıt kompozisyonları elde etmiştir. Gliserin asetaller, gliserin üzerindeki aldehit ya da ketonların asit ortamında trans asetilasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Partiküllerin emisyonlarında önemli ölçüde azalmaya yol açacak olan gaz yağları için, temel veya katkı olarak gliserin asetal karbonatları kullanılması önerilmiştir.

Katarina Klepacova ve arkadaşları, 2007'de isobutilen ile etilen glikol ve gliserinin esterifikasyonu üzerine bu çalışmayı yapmışlardır. Bu çalışmada; katalistin etkisini ve esterifikasyondaki çözücü ve sıcaklık farkından dolayı olan değişiklikleri gözlemişlerdir. Reaksiyonlar, çözücü (dioksan, dimetil sülfoksid ve sülfolan) içinde, kendiliğinden oluşan basınç altında 50 ile 90^{o}C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Son üründeki etilen glikol ve gliserinin konsantrasyonunda, sıcaklığın artmasıyla azalma görüldüğünü, iso-butilen dimerizasyon reaksiyonunun sıcaklığa çok duyarlı olduğunu gözlemişlerdir.

Yong K C, 2001'de yapmış olduğu çalışmasında; basit vakum distilasyonu ile gliserin atıklarından, arıtılmış gliserini yeniden elde etmiştir. 120^{o}C -126^{o}C sıcaklıkta ve 0.4-0.04mbar basınç altında ortalama 1 kg gliserin atığından 141.8g distile edilmiş gliserin elde edilmiştir. Distile edilmiş gliserinin özelliklerini şu

şekilde gözlemişlerdir; % 96,6 gliserin , % 0,03 kül , %1 su , %2,4 gliserinsiz organik madde ve pH 3,5.

Wanyunus , W M Z ve arkadaşları, 2001'de palmiye çekirdeği yağı metil esterinden atık gliserin çökeltisi kullanarak yeniden ham gliserin elde etmişlerdir. Yeniden elde edilen kompanentlerin ortalama ağırlık yüzdeleri; ham gliserin % 33,9, ham yağ asitleri % 10,5 ve tuz % 65,2 şeklinde belirtilmiştir. Yeniden elde edilen ham gliserinin bileşimlerinin ortalama yüzdeleri; gliserin % 51,4, kül % 13,8, su % 8,9 ve gliserinsiz organik madde % 25,9 şeklinde belirtilmiştir. Ham gliserin, pH 1–2 ve 5–7 değerlerinde üretilmiş.

Götz Milkereit, 2005'de yapmış olduğu çalışmasında; disakkarid ve trisakkarid karbohidrat grubu başta olan ve doymuş, doymamış veya yapının son bölümünde şiral metil bağ zincirleri taşıyan glikosil dialkil ve diasil gliserinler sentezlemiştir. Elementlerin ve gliko lipidlerin hazırlanması için standart yöntemler kullanılmıştır. Uzun zincirli bileşiklerin hazırlanmasında triklorasetimidat yöntemi, bir orta uzunlukta alkil zinciri ile yağların hazırlanmasında beta-perasetat ve boron triflorid eterat kullanılarak, glikozilasyon işleminin oldukça başarılı olduğunu gözlemiştir. Yayınlanmış yöntemlere göre esterin hazırlanması çok adımlı sentezlerle meydana geldiği, nitekim çeşitli yağların, iyi bir verimle birkaç sentetik basamakla sentezlendiğini gözlemiştir. Doymamış veya metil bağlı zincirlerin girişi ortam sıcaklığında; likit kristallenmeye neden olduğu çünkü bu bileşiklerin biyolojik sistemler için örnek bileşikler olarak kullanılabileceğini söylemiştir.

Guy Vanlerberghe, 1976'da yapmış olduğu çalışmasında; yeni bi-sübstitüentli gliserin türevlerinin bir alkil radikaline (5 ile 8 karbonlu) ve bir lineer alkil radikaline (11 ile 18 karbonlu) sahip olduğunu ve bu türevlerin $30^{o}C$' nin altında sıvı olarak değişmeden kaldığını gözlemiştir. Partikül halinde de kozmetikte kullanıldığını belirtmiştir.

Valter L.C. Gonçalves ve arkadaşları, 2008' de yapmış oldukları çalışmada; gliserinin asetilasyonunda farklı solid asitlerini katalist olarak kullanmışlardır. Gliserin transformasyonunun kinetiği ve ürünlere göre seçiciliği, reaksiyonun 30 dakika içerisinde gözlemlenen ilk ürünleriyle belirlemişlerdir. Sonuçlar, Amberlyst-15 asit reçinesinin en iyi aktive eden katalist olduğunu, onu takip eden K-10 montmorilonat, niobik asit, HZSM-5 ve HUSY olduğunu göstermiştir. Seçiciliğin, her bir katalist ve dönüşüm derecesi için değişiklik gösterdiğini, fakat dönüşüm ve reaksiyon zamanı arttıkça, di ve triasetilat ürünlerinin veriminin arttığını gözlemişlerdir. Dolayısıyla alfa-hidroksi asetolün formasyonunu gözlemişlerdir ve gliserin dehidrasyonu ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Zeolitlerin zayıf performansları, boşlukların içine asetilat esterlerinin difüzyon problemleriyle bağlantılı olduğunu gözlemişlerdir.

J.Deutsch ve arkadaşları, 2007'de siklik asetal ile gliserinin katalist kondensazyonuyla ilgili bu çalışmayı yapmışlar. Benzaldehit, formaldehit, aseton ve bunların dimetil asetalleri kullanılarak gliserinin asit-katalist kondensazyonunu araştırmışlar. İstenen gliserin dönüşümü için heterojen katalizler gibi çeşitli solid asitler değerlendirilmiş.

Zhang H. ve arkadaşları, 2005'de yapmış oldukları çalışmada; dallanmış alifatik poliesteramidleri (PEAs), adipik asit, heksametilen di amin, 1,4-butandiol ve kaprolaktamdan, dallanma ajanı olarak gliserin kullanarak polikondensazyonla sentezlemişler. Elde edilen kopolimerleri, FTIR, H NMR, DSC ve viskometri ile karakterize etmişler. FTIR ve H NMR spektralarının ester ve amid bağlarının formasyonunu gösterdiği, DSC verilerinin, artan gliserin içeriği ile azalan erime ve kristalizasyon sıcaklıklarını belirttiğini gözlemişlerdir. PEAs filmlerinin alkali hidrolizinin, pH ' ı 11.0 olan sodyum hidroksit çözeltisinde sırasıyla 37.5^{o}C ve80^{o}C' de yapıldığını ve testlerin sonucunda PEAs nin alkalide çabukca bozulduğunu ve bozunma değerinin ortam sıcaklığıyla arttığını gözlemişlerdir. PEAs filmlerinin 37^{o}C'de fosfat tampon tuzunun (PBS) kullanıldığı pH ın 7,0 olduğu ortamda bozunmanın yavaşça gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Bozunmadaki ağırlık kaybını viskometri, DSC, FTIR ve H NMR analizleri ile gözlemişler. Sonuçlar dallanmanın, bozunmayı oldukça geliştirdiğini göstermiş. Yapısal analizlerin, inkubasyon zamanı boyunca ester/amid oranının azaldığını gösterdiğini, en çok ester bağlarının bozulduğunu gözlemişlerdir.

Dontulwar J. R. ,Borikar D. K. ve Gogte B. B. , 2006'da yapmış oldukları çalışmada; maleik anhidrit ve nişastanın, asidik ortamda gliserin ile polimerlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bu polimerin ortalama molekül ağırlığı 1875g/mol civarında hesaplanmış ve diğer fizikokimyasal özellikleri sunulmuştur. Polimerdeki ester grupları IR ve NMR spektral çalışmaları ile analiz edilmiş ve polimerin COD ve BOD özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca, 10 gün süre ile BOD değerlerinde yükselme ve azalma olduğunu gözlemişlerdir.

Ryo Nakamura ve arkadaşları, 2007‘ de yapmış oldukları çalışmada; çok değerlikli metal tuzlarıyla laurik asit katalizörlüğünde gliserinin esterifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çözücüsüz ortamda zirkonyum, demir ve aluminyum tuz hidratları gibi çok değerlikli metal tuzlarının, laurik asit ile gliserinin esterifikasyonu için yüksek katalitik aktivite verdiklerini gözlemişlerdir. Onlardan bir kaçı $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, yüksek seçicilikte laurik asit monogliserid (Monolaurin; ML) verdiğini gözlemişlerdir. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, aşırı gliserinde laurik asit digliserid (Dilaurin; DL) verdiğini gözlemişlerdir.

Luiz Claudio de Santa Maria ve arkadaşları, 2006‘ da yapmış oldukları çalışmada; temelinde sitren ve divinilbenzenden oluşan gözenekli kopolimer ağlarını, bir dispersan gibi kullanılan gliserin süspansiyon polimerizasyonu tarafından hazırlamışlardır. Bu kopolimerleri, hacim yoğunluğu, infrared spektrometrisi (FTIR) ve elemental analiz (CHN) ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerin morfolojik özellikleri mikroskopik analiz ve bulunan reaksiyonun parametreleri ve gözenekli yapıları arasındaki bağlantı ile değerlendirilmiş, bu kopolimerlerin, polar monomerlerinin yüksek birleşme özellikleri ile tanındığını gözlemişlerdir. İnci gibi gözenekleri ve görülebilir yapısının, monomer türü ile sıkı bir ilişkiye sahip olduğu ve onların sentezi için seyreltme derecesi kullanıldığı belirtilmiştir.

Katarina Klepacova ve arkadaşları, 2005’ de gliserinin iso-butilen veya t-butil alkol ile polimerizasyonu çözücüsüz ortamda kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineyi katalizör olarak kullanarak incelemişlerdir. Gliserin ile iso-butilen arasında

yüksek verimli (%92-%100) polimerizasyon ürünlerinin sentezlendiğini tespit etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları, 2005'de dallanmış yapıda poliesteramidleri çeşitli polimer başlatıcılar ile gliserin katalizörlüğünde sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin bozunmasını, gliserin nedeniyle su absorpsiyon kapasitelerini analitik yöntemlerle incelemişlerdir. Polimerlerde %0–09 oranında gliserin bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

5.MATERYAL VE METOD

5.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler:

Sentezlerde kullanılan materyaller, **Merck** firmasından temin edilmiş olup, %98 saflıktadır. Tekrar saflaştırılmaya gerek duyulmamıştır. Kullanılan su laboratuarımızda iki kez destile edilmiştir.

Gliserin, nişasta, maleik anhidrid, hidro klorik asit, sodyum hidroksit, sebacic asit, glikol,silisyum klorür, asetonitril, ksilen, alkol, etanol, su, fosforik asit.

5.2.Kullanılan Aletler:

Üç boyunlu düz tabanlı balon, balon joje, çeşitli cam malzemeler, vakum filitresi, vakum pompası, santrifüj, IR- Spektroskopisi .

6.DENEY ÇALIŞMALARI

6.1. Atık Gliserinin Saflaştırılması

Biyodizelin yan ürünü olan atık gliserinlerden 1 litre alınarak üzerine % 10 fosforik asit ilave edildi.8 saat dinlendirildi. Üç faz gözlendi. Üstteki yağ fazı ve alttaki sulu faz uzaklaştırıldı. Geriye %80 saflıkta gliserin fazı elde edildi. Adi damıtma düzeneği ile vakum altında damıtılarak %98 saflıkta 400ml gliserin elde edildi.

6.2. Gliserin, Nişasta ve Maleik Anhidridden Asit Katalizörlüğünde Polimer Sentezi

Polimerin sentezinde geri soğutucuya bağlı balon, mantolu ısıtıcı ve mekanik karıştırıcı kullanıldı. Önce balon içine maleik anhidrid, gliserin ve nişasta (sitokiyometrik oranları Tablo-6.2.1 ‘ de) koyuldu. HCl asit katalizör olarak kullanıldı. Daha sonra 200 ml su ilave edildi. Yarım saat içinde sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 120 ^{o}C’ ye ısıtıldı. Reaksiyon istenilen molekül ağırlığına ulaşana kadar yaklaşık 3,5 saat devam etti. Polimer, ağzı kapalı cam bir şişeye aktarılarak reaksiyona son verildi. Ürün miktarı ölçüldü. Molekül ağırlığı viskozimetrik yöntemle tayin edildi. Fiziksel değerleri standart metodlarla belirlendi.

Tablo-6.2.1 Polimer sentezinde materyallerin bileşimi

Materyal	Miktarı	Konsantrasyon %
Nişasta	400 g	30,76
Gliserin	700 g	53,84
Maleik anhidrid	200 g	15,38
Su	1000 ml toplam	

6.3.Sebacic Asit, Glikol ve Gliserinden Poliester Sentezi

İki aşamada sentez gerçekleştirilmiştir.

6.3.1.Pre-polimerin sentezi

40 g sebacic asit, yağ banyosunda üç boyunlu balon içinde 160 ^{o}C' ye kadar ısıtıldı. Üzerine 4,83 ml glikol damlatılarak ilave edildi.120 ^{o}C' de 24 saat boyunca vakum destilasyon ile pre-polimer elde edildi.

6.3.2. Poliesterin sentezi

Elde edilen pre-polimere, 150 ^{o}C' de 5,51 ml gliserin damlatılarak ilave edildi.12 saat sonra sıcaklık 125 ^{o}C' ye düşürüldü.24 saat vakum altında destile edilerek poliester elde edildi. Elde edilen poliester, destile su ile iki kez yıkandı.Etanol ile 12 saat bekletilerek, 100 ^{o}C'de vakum altında kurutuldu.

Benzer deneyler Tablo 6.3.2.1 de verilen sebacic asit (S) / glikol (Go) / gliserin (Ge) oranlarıyla tekrar edildi.

Tablo:6.3.2.1. polyesterdeki monomerlerin oranları

Go/S/Ge(mol/mol/mol)	Go (ml)	S (g)	Ge (ml)
0 / 1 / 0,67	0	40	9,66
1 / 2 / 0,67	5,51	40	4,93
2 / 3 / 0,67	7,35	40	3,22
3 / 4 / 0,67	8,27	40	2,42
4 / 5 / 0,67	8,82	40	1,21

6.4.Silikajelin Gliserin ile Modifikasyonu

15 g silisyum klorür, 100 ml asetonitrilde süspansiyon haline getirildi.Üzerine 8,3 ml (112,5 mmol) gliserin eklendi.2 saat reflux edildi.Elde edilen ürün iki kez asetonitril ile yıkanarak süzüldü.Ürün vakum altında kurutuldu. Silisyum klorürün, su ile süspansiyonu, NaOH ile titre edildiğinde her gram silisyum klorürün 2,5 mmol Si-Cl bağı içerdiği görüldü.Silika bağının kapasite değerinden, her bir gram silikajelin 2,5 mmol gliserin bağladığı görüldü.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1. Gliserin, Nişasta ve Maleik Anhidridden Asit Katalizörlüğünde Polimer Sentezi

120 ^{o}C'de katalizör olarak HCl ' ün varlığında maleik anhidrid, gliserol ve nişastadan polimer sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen polimerin fizikokimyasal özellikleri, Tablo 7.1.1 'de görüldüğü gibi bulunmuştur.

Tablo 7.1.1 polimerin fizikokimyasal özellikleri

Polimerin pH değeri	2,00
Sabunlaşma değeri	146
Katı miktarı (%)	64
Çözünürlük	
Nişasta	Sıcak suda çözünür
Gliserin	Suda çözünür
Maleik anhidrid	Sıcak suda çözünür
Polimerin Çözünürlüğü	
Suda	Çözünür
Ksilen	Çözünmez
Alkol	Çözünmez
Alkol ve su karışımı (1:1)	Kısmen çözünür
NaOH	Çözünür

Sentezlenen polimerin IR spektrumunda 1700cm^{-1} 'de yan yana bir doublet (1719.1 ve 1652.25 cm^{-1}) görülür.Bu C═O bağını gösterir.1220.3 cm^{-1} deki pik C—O bağını gösterir. IR spektrumunda 1300 ve 1050 cm^{-1} arasındaki çeşitli pikler maleik anhidridden kaynaklanan C—O bağlarıdır. Buradan maleik anhidrid moleküllerinin tamamının reaksiyona girmediği anlaşılır. Sentezlenen polimerdeki ester grupları, 1719.1 , 1652.25 ve 1220 cm^{-1} deki pikler gösterir. Reaksiyona girmeyen alkol grupları 3412.1 cm^{-1} deki pik ile görülür.

Bu polimer, su ve NaOH ‘da çözünür, ksilen ve alkolde çözünmez. 1:1 oranında alkol-su karışımında kısmen çözünür.

7.2. Sebacic Asit, Glikol ve Gliserinden Poliester Sentezi

Sebacic asit, pre-polimer ve poliester moleküllerinin IR spektrumları alınmıştır.Sebacic asit için 1738 cm^{-1} de absorbsiyon piki görülmektedir.Pre-polimer ve poliestere ait 1170 ve 1738 cm^{-1} de görülen pikler, C═O ve C—O gruplarına aittir. 1700, 1900 ve 930 cm^{-1} de pik görülmemesi, poliester ve pre-polimerin karboksil gruplarının tamamının esterleştiğini göstermektedir.

7.3. Silikajelin Gliserin ile Modifikasyonu

IR spektrumunda 1050 ve 1180 cm^{-1} de C—O bağına ait pikler görülmektedir. C—O pikleri, 1100 cm^{-1} de görülmesi gereken Si—O pikini örtmektedir.3240 cm^{-1} de silikajele ait —OH pikleri görülmektedir.Alifatik C—H pikleri 2930 cm^{-1} de, —CH_2— pikleri 1390 cm^{-1} de görülmektedir. Bu pikler, gliserinin silikajele bağlandığını göstermektedir.

8.ÖNERİLER

Biyodizel sektörünün önemli bir yan ürünü olan gliserin, endüstriyel açıdan değerlendirilmesi gereken önemli girdi maddelerinden biridir.

Halen birçok ülkede ve ülkemizde yan ürün olan atık gliserin ya logara dökülmekte ya da talaş v.b. ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım tarzı ekonomik olmadığı gibi, çevresel açıdan da büyük riskler taşımaktadır.

Yapılan bu çalışma ile gliserinin türevleri, deterjan formülasyonlarında, inşaat ve boya sektöründe, polimer endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabilir.Bu polimerler, biyomedikal ve çevresel uygulamalarda elastomerler gibi kullanılabilirler ve oldukça umut veriyorlar.Ayrıca gliserinin silikajele bağlanmasıyla oluşan polimer, basit, hızlı ve ucuz bir absorbans olarak kullanılabilir.Ekonomik olarak kimya endüstrisini rahatlatabilir.

Elde edilen ürünler doğaya karşı oldukça duyarlıdır. Birçoğu doğada biyolojik olarak parçalanabilen ürünlerdir. Dünyada tam da geri dönüşüme ihtiyaç duyulan şu sıralarda bu ürünlerin sektörel olarak kullanımı gerekmektedir.

9.KAYNAKLAR

Acaroğlu, M.2003. Alternatif Enerji Kaynakları, Yayın No: 26 Nobel Yayın Dağıtım ISBN: 975-6574-25-9

Altın, R. , Çetinkaya, S. , Yücesu H.S. 2001. The Potential of Using Vegetable Oil Fuels As Fuel for Diesel Engines. Energy Conversion and Management Volume: 42 P 529 – 538

Axel, K. 2003. Method for preparing polymers of glycerol with a saponite catalyst. U. S. patent 6649690 B2.

Bruno, D. 2005. Diesel fuel compounds containing glycerol acetals. U.S. patent 6890364 B2.

Deutsch, J. , Martin, A. , Lieske, H. 2007. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. Journal of Catalysis, 245, 428-435.

Dontulwar, J.R. , Borikar, D.K. , Gogte, B.B. 2006. An esteric polymer synthesis and its characterizastion using starch, glycerol and maleic anhydride as precursor. Carbohydrate Polymers, 65, 207-210**.**

Eugene, G.H. 1999. Process for making alkyl ether glycerols. U.S. patent 5898086.

Gonçalves, V.L.C. , Pinto, B.P. , Silva, J.C. , Mota, C.J.A. 2008. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. Catalysis Today.

Guy, V. 1976. Novel derivatives of glycerol. U.S. patent 3972914.

Hedtke, D. 1996. Glycerine processing. Bailey.sIndustrial Oil and Fat Products (Hui, Y Hed.). Fifthedition, Vol 5. John Wiley & Sons, Inc., New York.p. 275-308.

Helmold, V.P. 1993. Sodium sulfate. Ulmann.s Encyclopedia of Industrial Chemistry (Barbara, Eet al., eds.). Fifth edition, Vol. A24. VCH . p. 355-368. Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany

Işığıgür, A. 1992. Türkiye kökenli aspir tohum yağlarının transesterifikasyonu ve diesel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmesi. Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul

Işıgürtuna, A. , Karaosmanoğlu, F. , Aksoy, H.A. 1989. Bitkisel Yağların Diesel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı. Isı Bilimi ve Tekniği 7. Ulusal Kongresi. s.191-196. Ege Üniv. İzmir.

Jansson, H. , Bergman, R. , Swenson, J. 2005. Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 2858-2863

Karaosmanoğlu, F. 1999. Vegetable Oil Fuels: a Review, Energy Sources, 21(3):221-231.

Klepacova, K. , Mravec, D. , Bajus, M. 2005. Appl. Catal., 294,141.

Klepacova, K. , Mravec, D. , Kaszonyi, A. , Bajus, M. 2007. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. Applied Catalysis A: General.

Küçük Yavuz, O. 1996. Kimya Mühendisi Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü Gliserin Üretim Tesisi raporu , Ankara

Liu, Q. , Tian, M. , Shi, R. , Zhang, L. , Chen, D. , Tian, W. 2006. Structure and properties of thermoplastic poly(glycerol sebacate) elastomers originating from prepolymers with different molekular weights. Appl. Polym. Sci., 104, 1131-1137.

Lutz, J. , Bernhard, G. , Reinhard, B. , Volkmat, J. 1998. Process for the production of diglycerol. U. S. patent 5710350.

Ma, F. , Hana, M.A. 1999.Biodiesel Production: A Review.Biosource Technology, Cilt 70,1-15.

Milkereit G. , Gerber S. ,Brandenburg K. , Morr M. ,Vill V. 2005.Synthesis and mesomorphic properties of glycosyl dialkyl-and diacyl-glycerols bearing saturated, unsaturated and methyl branched fatty acid and fatty alcohol chains Part I. Synthesis.Chemistry and Physics of Lipids, 135,1-14.

Monick, J.A. 1960. Trihydric and polyhydricalcohol. Alcohol, their Chemistry, Properties and Manufacture (Monick, J A ed.). Reinhold Book Corporation, p. 365-445. New York

Nakamura, R. , Komua, K. , Sugi, Y. 2007. Catalysis Communikations , The Esterification of GL with LA PII s1566-7367(07)00123-9 , March 26.

Oğuz, H. , Öztürk, Ö. , Öğüt, H. , Erdem, F.A. 2003. Yeni ve Kullanılmış Bitkisel Yağların Gıda Harici Değerlendirilmesi ve Bunların Ekonomiye Olan Etkisinin İncelenmesi. Türkiye 1.Yağlı Tohumlar Bitkisel Yağlar ve Teknolojileri Sempozyumu, İstanbul, 22-23 Mayıs

Oğuz, H. 2004. Tarım Kesiminde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarında Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkanlarının İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Öğüt, H. ,Oğuz, C. , Oğuz, H. , Arısoy, H. 2003. Kolzadan Biyodizel Üretiminin Analizi.Tarımsal Mekanizasyon 21. Ulusal Kongresi, S,1-9, Konya, 3-5 Eylül

Özçimen, D. , Kardaşlar, D. , Çulcuoğlu, E. , Karaosmanoğlu, F. 2000. Biyomotorin Nedir? III.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 15-17 Kasım İstanbul Cilt II S.615-623

Resmi Gazete, 20 Aralık 2003, Sayı:25322.

Santa Maria, L.C. , Aguiar, A.P. , Aguiar, M.R.M.P. , Jandrey, A.C. , Guimarães, P.I.C. , Nascimento, L.G. 2006. Mater. Lett. 58 , 563.

•

Siew, W. L .1985. PORIM Test Merhods. Palm Oil Research Institute of Malaysia, Bangi.181 pp.

Sunder, A. , Hanselmann, R.H. F. , Mulhaupt, R. 1999. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization, Macromolecules 32:4240–4246 .

Teixeira, E.M. , Da Róz, A.L. , Carvalho, A.J.F. , Curvelo, A.A.S. 2005. Preparation and characterization of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. Macromolekuler Symposia, 229, 266-275.

Teixeira, E.M. , Da Róz, A.L. , Carvalho, A.J.F. , Curvelo, A.A.S. 2007.The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch . Carbohydrate Polymers.

Thomas, F.C. 1983. Sodium sulfates. Kirk-OthmerEncyclopedia of Chemical Technology (Kirk, R et al.,ed.). Third edition. Vol. 21. John Wiley & Sons, Inc.,New York. p. 245- 256.

Türkoğlu, N., 2005 Ziraat Mühendisi www.betoser.com;

Türkoğlu, N., 2008 http://tarimsalpazarlama.com/article.php?id=85

Wanyunus, W.M.Z. ,Hazimah, A.H. , Dzulkefly, K. , Ool, T.L. Yong K.C. 2001 .Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation.Journal of Oil Palm Research Vol.13(2),39-44.

Woollatt, E.1985 The recovery and refining ofglycerine. The Manufacture of Soaps OtherDetergents and Glycerine (Woollatt, E ed.). Ellis Horwood Lt.,Chichester, England p. 296–357.

Wyatt, V.T., Nuñez, A., Foglia, T.A., Marmer, W.N. 2006. Synthesis of hyperbranched poly(glycerol-diacid) oligomers. USDA, ARS, Eastern Regional Research Center, Wyndmoor, Pennsylvania 19038**.**

Yong, K.C. , Ool, T. L. , Dzulkeflyd, K. , Wanyunus, W. M. Z. and Hazimah, A. H. 2001.Characterization of glycerol residue generated froma palm kernel oil methyl ester plant. Journal of Oil Palm Research Vol. 13(2), 16-22.

Zhang, H. , He, Y. , Li, S. , Liu, X. 2005. Synthesis and hydrolytic degradation of aliphatic polyesteramides branched by glycerol. Polymer Degradation and Stability, 88, 309-316.