

Yüksek FFA İçerikli Yağlar: Doğrudan Transesterifikasyon ve Ardışık Esterifikasyon- Transesterifikasyon Prosesleri ile Biyodizel Üretimine Karşılaştırmalı Analizi

Halis Deviren*¹, Erdal Çilgin²

*^{1,2} Dicle Üniversitesi Diyarbakır Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Motorlu Araçlar ve Ulaştırma
Teknolojileri Bölümü, DİYARBAKIR

(Alınış / Received: 07.10.2024, Kabul / Accepted: 13.12.2024, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2024)

Anahtar Kelimeler

Serbest Yağ Asidi (FFA),
Menengiç Yağı,
Biyodizel Üretimi,
Esterifikasyon +
Transesterifikasyon,
GC-MS,
FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR

Öz: Bu çalışmada, yüksek serbest yağ asidi (FFA) içeriğine sahip menengiç yağı (TO) kullanılarak biyodizel üretimi, tek adımlı (transesterifikasyon) ve iki adımlı (esterifikasyon + transesterifikasyon) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. %5,8 FFA içeriğine sahip TO, tek adımlı (TOTB100) ve iki adımlı (TOETB100) yöntemleriyle biyodizel dönüşürülmüş ve bu süreçlerin FFA oranının biyodizel verimliliğine etkisi analitik karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) analiz sonuçlarına göre, TO örneğinde oleik asit içeriği %48,4 oranında tespit edilmiş ve TOETB100 biyodizelinde toplam Yağ Asidi Metil Esterleri (FAME) oranı %95,7 olarak hesaplanmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizinde, TOETB100 biyodizelinde 1438,1 cm⁻¹ dalga boyunda FAME oluşumunu gösteren karakteristik bir pik gözlemlenmiştir. Proton nükleer manyetik rezonans (¹H NMR) ve Karbon nükleer manyetik rezonans (¹³C NMR) analizleri, TOTB100 biyodizelinde düşük dönüşüm verimliliği (%60,74) gösterirken, TOETB100 biyodizelinde bu oran %78,01 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, yüksek FFA içeriğine sahip yağların biyodizel üretiminde iki adımlı yöntemin, tek adımlı yöntemle kıyasla daha yüksek verimlilik ve FAME oranı sağladığı belirlenmiştir. Bu bulgular, yüksek FFA içerikli yağların biyodizel üretiminde iki adımlı kimyasal sürecin daha uygun bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

High FFA Oils: A Comparative Analysis of Biodiesel Production via Direct Transesterification and Sequential Esterification-Transesterification Processes

Keywords

Free Fatty Acid (FFA),
Terebinth Oil,
Biodiesel Production,
Esterification +
Transesterification,
GC-MS,
FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR

Abstract: In this study, biodiesel production was carried out using a single-step (transesterification) and a two-step (esterification + transesterification) process with Pistacia terebinthus oil (TO), which has a high free fatty acid (FFA) content. TO, containing 5.8% FFA, was converted into biodiesel using single-step (TOTB100) and two-step (TOETB100) methods, and the effects of FFA content on biodiesel yield were analyzed using analytical characterization techniques. According to the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) results, the oleic acid content in the TO sample was determined to be 48.4%, while the total Fatty Acid Methyl Ester (FAME) content in TOETB100 biodiesel was calculated as 95.7%. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis revealed a characteristic peak at 1438.1 cm⁻¹, indicating FAME formation in the TOETB100 biodiesel. Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) and Carbon Nuclear Magnetic Resonance (¹³C NMR) analyses showed that the conversion efficiency of TOTB100 biodiesel was lower (60.74%) compared to that of TOETB100 biodiesel (78.01%). As a result, it was determined that the two-step method provides higher conversion efficiency and FAME content compared to the single-step method in biodiesel production from oils with high FFA content. These findings suggest that the two-step chemical process is a more suitable method for biodiesel production from oils with high FFA content.

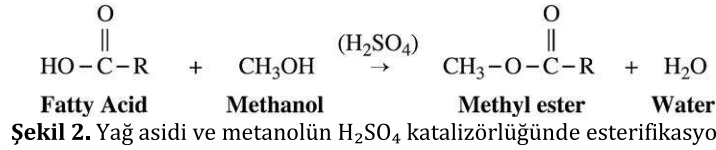
1. Giriş

Terebinth (*Pistacia terebinthus* L.) bitkisi, halk arasında genellikle menengiç veya terebentin ağacı olarak bilinen, Anacardiaceae (Sakız ağacıgiller) familyasına ait çok yıllık ve yabancı bir bitkidir. Akdeniz coğrafyasının yaygın bir türü olan menengiç, İtalya, Yunanistan, Suriye, Türkiye ve Tunus gibi ülkelerde doğal olarak yetişmektedir [1,2]. Şekil 1'de görüldüğü üzere, bitkinin meyveleri küçük, yuvarlak ve olgunlaştıkça kırmızıdan siyaha dönen tohumlar olup, tüm parçaları reçinemsi bir kokuya sahiptir [3].



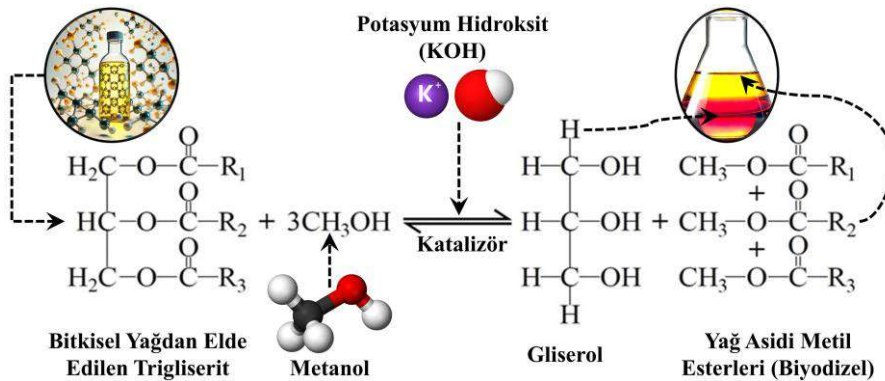
Şekil 1. Menengiç (*Pistacia terebinthus*) meyvesinin olgunlaşma ve kurutulmuş hallerinin görünümü

Olgunlaşma sonrası, menengiç meyvesi yağ açısından zengindir ve doymamış yağ asitleri içerir. Bu tip yağların biyodizel dönüştürülmesi sırasında en önemli parametreler FFA içeriği ve nem oranıdır. Biyodizel sentezi amacıyla kullanılacak yağların %FFA oranının %5'in üzerinde olması durumunda, sabun oluşumu metil ester ve gliserol fazlarının ayrılmasını engelleyerek saf su ile yıkama işlemi sırasında emülsiyon oluşumuna yol açar [4]. FFA oranının %5'in üzerinde olması durumunda, FFA'ların metil esterlere dönüştürülmesi için sülfirik asit (H_2SO_4) gibi asidik bir katalizör kullanılarak esterifikasyon işlemi gerçekleştirilebilir (Şekil 2) [5]. Esterifikasyon, 1 mol FFA ile 1 mol alkolün reaksiyona girmesi sonucu 1 mol ester ve 1 mol H_2O 'nun oluştuğu bir kimyasal reaksiyondur [6]. H_2SO_4 katalizörü ile gerçekleştirilen esterifikasyon sonucunda, trigliseritlerin FFA oranı düşer ve biyodizel üretimi için uygun hale gelir.



Şekil 2. Yağ asidi ve metanolün H_2SO_4 katalizörlüğünde esterifikasyonu

Baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanabilmesi için yağın FFA oranının %3'ün altında olması gereklidir (Şekil 3) [4,7]. Aksi takdirde, ester dönüşüm verimi düşük olur ve biyodizel üretimi verimsiz hale gelir. Örneğin, Chouhan ve ark. [8], *Jatropha curcas* L. yağının yoğunluğunu 919 kg/m^3 ve asit değerini $7,46 \text{ mg KOH/g}$ (yaklaşık %3,7 FFA) olarak raporlamıştır. Yüksek FFA içeriğini düşürmek amacıyla yağı %1 potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile yıkamış ve 5-6 kez sıcak su ile durularak serbest yağ asitlerini uzaklaştırmışlardır. Kurutma işleminden sonra, *Lemna perpusilla* Torrey külünü heterojen bir katalizör olarak kullanarak biyodizel sentezi gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 3. Trigliseritlerin metanol ile transesterifikasyonu yoluyla metil ester (biyodizel) sentezi

Deeba ve ark. [9] ise *Jatropha curcas* bitkisinin yüksek ekonomik değere sahip ve geniş çapta yetiştirilen, ancak yenilemez yağ içeren bir tür olduğunu belirtmiştir. Bitkinin asidik hidrolizinin zorluğu nedeniyle, tek aşamalı bir proses ile FFA'ların alkali katalizör kullanılarak FAME'ye dönüştürülemeyeceğini ve bunun sabunlaşma (saponifikasyon) reaksiyonlarına yol açacağını ifade etmişlerdir. Yüksek FFA oranının (yaklaşık %11,27) biyodizel oluşumunu ve gliserolden ayrılmasını zorlaştırdığı durumlarda, iki aşamalı bir işlem tercih etmişlerdir. İlk aşamada, FFA oranını %11,27'den %1,43'e düşürebilmek için asidik katalizörlü esterifikasyon işlemi

uygulamışlardır. Esterifikasyon sırasında kullanılan metanol konsantrasyonunun FFA miktarını düşürdüğünü vurgulamışlar ve kalan metanolün yağdan ayrılmasının ardından alkali katalizör (KOH) ile transesterifikasyon işlemi gerçekleştirerek %94'e varan yüksek FAME verimleri elde etmişlerdir. Bu işlemi, 65°C'de ve 2 saatlik bir reaksiyon süresi ile KOH (yağın %1'i oranında) kullanarak tamamlamışlardır.

Bu bağlamda, biyodizel, içten yanmalı motorlarda fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir çevre dostu bir yakıt türüdür [10]. Yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, sera gazı emisyonlarını azaltması ve biyolojik olarak doğada çözünebilir bir yapıya sahip olması, biyodizeli özellikle önemli kılmaktadır. Türkiye'de, biyodizel üretimi son yıllarda artış göstermiş olsa da kullanım oranları hâlâ sınırlıdır. Bu araştırma, ülkemizde biyodizel üretim süreçlerinin optimize edilmesine ve biyoyakıt kullanımının yaygınlaştırılmasına yönelik bilimsel temeller sunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, yüksek FFA içeriğine sahip bitkisel yağlardan tek aşamalı transesterifikasyon ve iki aşamalı esterifikasyon + transesterifikasyon yöntemleri ile elde edilen biyodizel ürünlerinin FT-IR, GC-MS, ¹H NMR ve ¹³C NMR analizleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karşılaştırmalı analizini yapmaktır. Literatürde bu tür bir karşılaştırmalı çalışma bulunmadığından, araştırmamızın bu alandaki bilgi eksikliğini gidermesi beklenmektedir.

2. Materyal ve Metot

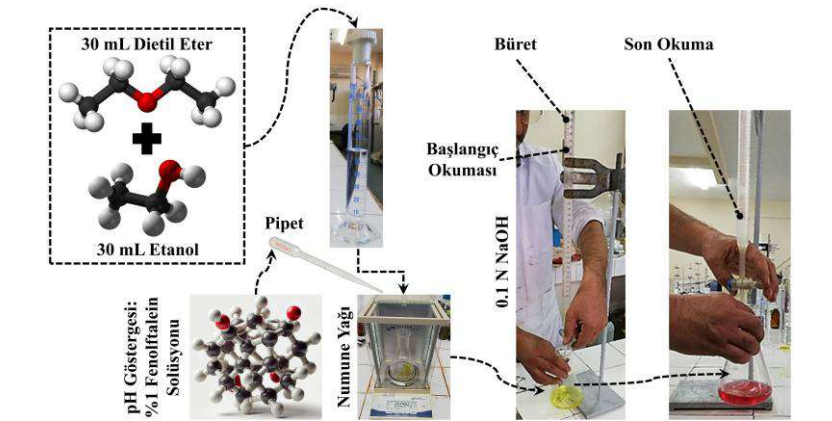
Çalışmamızda biyodizel üretiminde kullanılan TO, Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan Siirt ilinde faaliyet gösteren bir firmadan temin edilmiştir (41° 57' doğu boylamı, 37° 55' kuzey enlemi). Söz konusu yağ, firmanın ticari amaçla satışını yaptığı ve soğuk pres yöntemiyle elde edilen doğal bir yağdır. Biyodizel sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ise Merck markası altında temin edilmiştir. Bu maddeler arasında; %1'lik Fenolftalein Solüsyonu, Diethyl Eter [(C₂H₅)₂O], Etanol (C₂H₅OH), Metil Alkol (CH₃OH), Sodyum Hidroksit (NaOH) ve H₂SO₄ bulunmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasal maddeler, yüksek saflık derecesinde olup, biyodizel üretim sürecinin verimliliğini ve doğruluğunu sağlamak amacıyla dikkatle seçilmiştir. Elde edilen biyodizelin özellikleri, kimyasal safiyeti ve yağın işleme süreci, biyodizel sentezinin etkinliğini doğrudan etkilemiştir.

2.1. TO'nun %FFA oranının belirlenmesi

Biyodizel sentezi için kullanılacak olan TO'nun FFA oranı, oleik asit cinsinden yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Bu işlem için öncelikle yaklaşık 2,5 gram TO'ya %1'lik Fenolftalein Solüsyonundan 2-3 damla eklenmiş ve daha sonra bu karışım 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi, Şekil 4'te gösterildiği üzere renksiz çözeltinin pembe renk aldığı ana kadar devam etmiştir [11,12]. %FFA ise aşağıda verilen Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%FFAs = \frac{V \times 0.028 \times 100}{m} \quad (1)$$

Burada; %FFAs, serbest yağ asidi yüzdesini (%), V, 0,1 N NaOH çözeltisinin hacmini (ml), ve m, TO örneğinin kütlesini (g) ifade etmektedir. Bu yöntem, biyodizel üretimi öncesinde yağın %FFA miktarını belirlemek ve transesterifikasyon verimliliğini artırmak amacıyla titrasyon esaslı bir analiz olarak tercih edilmiştir. Çalışma boyunca FFA değerleri, biyodizel üretim sürecine uygun olarak belirli bir aralıkta tutulmuş ve üretim parametreleri bu değerlere göre optimize edilmiştir.



Şekil 4. Serbest yağ asidi oranının belirlenmesinde titrasyon sürecinin gösterimi

TO örneklerinin titrasyon işlemine tabi tutulması için kullanılacak test numunesinin kütlesi, beklenen asit değerine ve yağın renginde oluşan değişimlere göre belirlenmiştir. Test numunesine ait kütle değerleri ve ölçüm hassasiyetleri, Tablo 1'de verilen %FFA aralıklarına göre hesaplanmıştır. Tabloya göre, FFA yüzdesi beklenen değerden düşük olduğunda, test numunesinin kütlesi daha yüksek tutulmuş; buna karşın, %FFA değeri arttıkça titrasyonun doğruluğunu artırmak amacıyla daha düşük kütlelerde yağ örneği kullanılmıştır. Örneğin, FFA yüzdesi %1'in altında olan yağlar için 20 gramlık bir numune tercih edilirken, %75'in üzerinde bir FFA değerine sahip yağlar için yalnızca 0,1 gramlık numune yeterli görülmüştür. Numune kütlesi ile FFA yüzdesi arasındaki bu ilişki, titre edilen yağ örneklerinin transesterifikasyon verimliliğini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir.

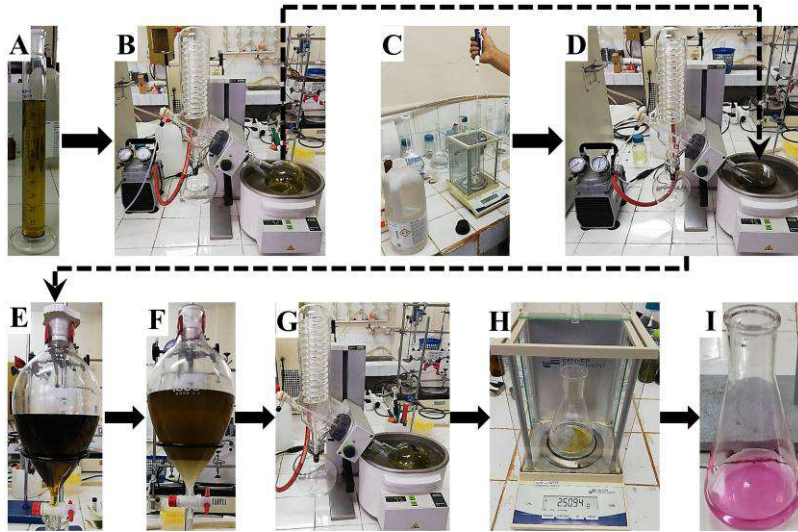
Tablo 1. Beklenen FFA yüzdesine göre tartılacak bitkisel veya hayvansal yağ numunesi miktarları [13].

Beklenen Asit Değeri	Test Numunesi Kütlesi (g)	Test Numunesi Tartım Hassasiyeti (g)
<1	20	0,05
1-4	10	0,02
4-15	2,5	0,01
15-75	0,5	0,001
>75	0,1	0,0002

Tablo 1'de de görüldüğü üzere, numune kütesinin yanı sıra, tartım hassasiyeti de FFA miktarının doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Titrat edilen yağ örnekleri için belirlenen bu standartlar, çalışmanın doğruluğunu artırmak ve elde edilen sonuçların güvenilirliğini sağlamak amacıyla titizlikle uygulanmıştır.

2.2. TO'nun biyodizel dönüşürme mekanizması: tek ve iki aşamalı süreçler

Biyodizel üretiminde kullanılacak olan Terebentin (*Pistacia terebinthus*) yağının esterifikasyon işlemi öncesindeki FFA yüzdesi, titrasyon yöntemi kullanılarak oleik asit cinsinden hesaplanmış ve Eşitlik (1) ile %5,8 olarak tespit edilmiştir. Transesterifikasyon işlemi öncesinde yağın FFA oranını %3'ün altına düşürmek amacıyla, H_2SO_4 katalizörü kullanılarak esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, Deviren ve ark. [11] çalışmalarında açıklandığı üzere, Şekil 5'te gösterilen yöntem doğrultusunda uygulanmıştır.



Şekil 5. Esterifikasyon sürecinin görselleştirilmesi Ham Yağ ve Esterifikasyon Sonrası Yağın Transesterifikasyon Prosesine Tabi Tutulma Aşamaları

Şekil 5'te yer alan esterifikasyon işlemine ilişkin ayrıntılar aşağıda detaylandırılmıştır [11,12].

A: Yoğunluğu $0,92 \text{ g/cm}^3$ olan, titrasyon yöntemi ile FFA yüzdesi %5,8 olarak hesaplanan 100 ml yağ hacmi ölçülmüştür.

B: Esterifikasyon işlemine tabi tutulacak olan TO'daki potansiyel nem, reaksiyona olumsuz etki yaparak FFA oluşumuna sebep olacağından, yağın nemden arındırılması gerekmektedir. Nem giderme işlemi, BUCHI Rotavapor R-3 marka döner buharlaştırıcıda, $90-95^\circ\text{C}$ 'de ve $-15 \times 100 \text{ kPa}$ vakum koşulları altında, Gast DOA-P504-BN marka diyaframlı yağsız vakum pompası ile gerçekleştirilmiştir.

C: Yağ nemden arındırıldıktan sonra, Eşitlik (2), (3), (4) ve (5) kullanılarak hesaplanan H_2SO_4 miktarı, 20 ml (yağ hacminin %20'si) CH_3OH içerisine eklenmiştir.

$$m_{oil} = \rho_{oil} * V_{oil} \quad (2)$$

Burada, m_{oil} yağın kütleini (g), ρ_{oil} yağın yoğunluğunu (g/cm^3) ve V_{oil} yağın hacmini (ml) ifade eder.

$$m_{FFAs} = m_{oil} * \frac{\%FFAs}{100} \quad (3)$$

Burada, m_{FFAs} 100 ml yağdaki serbest yağ asitlerinin kütleini (g), m_{oil} yağın kütleini (g) ve $\%FFAs$ serbest yağ asidi yüzdesini (%) belirtir.

Esterifikasyon reaksiyonu için gerekli olan H_2SO_4 miktarı, Eşitlik (4) ve Eşitlik (5) ile belirlenmiştir:

$$m_{H_2SO_4} = m_{FFAs} * 0,01 \quad (4)$$

Burada, $m_{H_2SO_4}$ yağın esterifikasyonu için gerekli H_2SO_4 miktarını (g) ve m_{FFAs} 100 ml yağdaki serbest yağ asitlerinin kütleini (g) ifade eder.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} \quad (5)$$

Burada, $V_{H_2SO_4}$ esterifikasyon işlemi için gerekli H_2SO_4 miktarını (ml), $m_{H_2SO_4}$ H_2SO_4 'ün kütleini (g) ve $\rho_{H_2SO_4}$ H_2SO_4 'ün yoğunluğunu (g/cm^3) ifade eder.

D: H_2SO_4 ve CH_3OH çözeltileri eklenen 100 ml yağ, $95^\circ C$ 'de 3 saat boyunca esterifikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

E: 3 saatlik esterifikasyon işleminin ardından buharlaştırma şişesindeki örnek, 24 saat boyunca bekletilmek üzere ayrıştırma hunisine aktarılmıştır. Bekleme süresinin sonunda alt fazda yoğun konsantrasyonda gliserin oluşumu gözlemlenmiştir. Ancak, esterifikasyon işlemi sadece FFA'lar bazında gerçekleştirildiğinden, alt fazda çok az miktarda gliserin oluşmuş ve üst fazda ise tepkimeye girmemiş TO kalmıştır. Ayrıştırma hunisinin valfi açılarak alt fazdaki gliserin, yağ örneğinden uzaklaştırılmıştır.

F: Alt fazdaki küçük miktarda gliserin uzaklaştırıldıktan sonra, üst fazdaki yağ örneğinin hala gliserin, H_2O içerisinde çözünebilen H_2SO_4 ve istenmeyen CH_3OH içerme olasılığı olduğundan numune, yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

G: Ayrıştırma hunisinin valfi açılarak H_2O uzaklaştırılmış, örnek buharlaştırma şişesine aktarılmış ve kalan nem, $95^\circ C$ 'de ve -15×100 kPa vakum koşulları altında 1 saat boyunca uzaklaştırılmıştır.

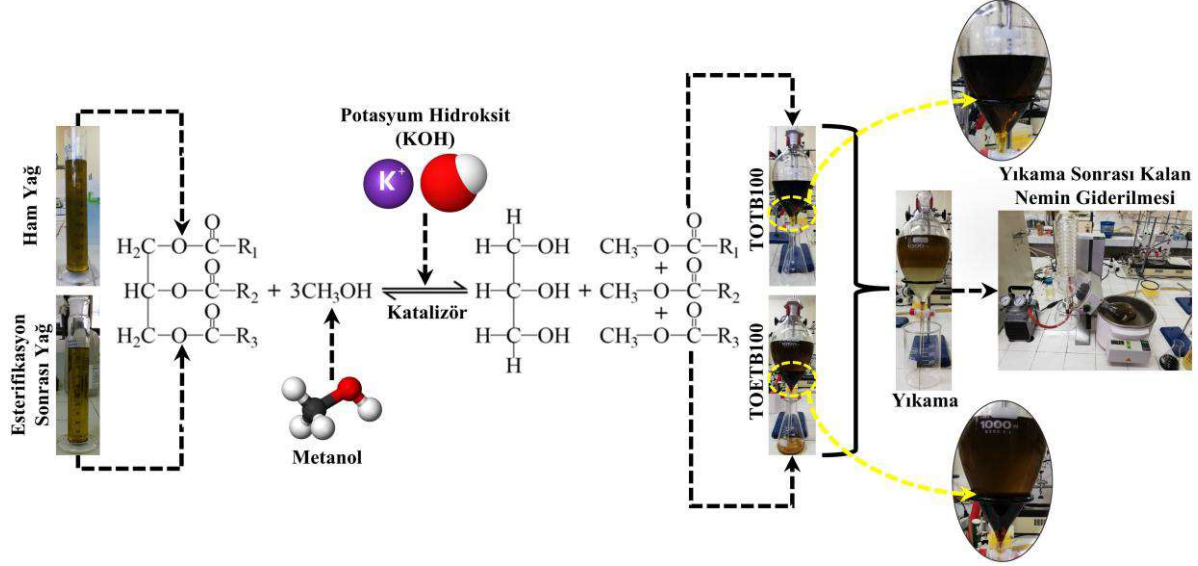
H: Esterifikasyon işlemi sonrası, yağ örneği tekrar titrasyon edilerek transesterifikasyon işlemi için uygun bir FFA seviyesinde (%3'ten düşük) olup olmadığı kontrol edilmiştir.

I: Titrasyon sonrası yağdaki FFA yüzdesi Eşitlik (1) kullanılarak %2,24 olarak hesaplanmıştır. Bu değer %3'ün altında olduğundan, yağın transesterifikasyon reaksiyonu için uygun olduğu belirlenmiştir.

Esterifikasyon sonrası elde edilen yağ numunesi ve ham yağın biyodizele dönüştürülme süreci, Şekil 6'da gösterildiği gibi belirli bir metodoloji çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, ham yağ esterifikasyon işlemine tabi tutularak asit içeriği azaltılmış ve ardından elde edilen yağ, alkali katalizör kullanılarak transesterifikasyon aşamasına dahil edilmiştir. Bu işlem sırasında, yağın metil ester (ME) formuna dönüşümü, 6:1 metanol-yağ hacim oranında CH_3OH ve yağın kütleinin %1'i oranında KOH katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, Deviren ve Aydın [14] ile Deviren [15] tarafından önerilen literatür koşullarına uygun olarak $60^\circ C$ sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı ve 50-60 dakika reaksiyon süresi ile tamamlanmıştır. Reaksiyon süreci boyunca esterifikasyon işlemine tabi tutulmuş yağın metil ester formuna dönüşümü sağlanırken, ham yağdan elde edilen ürünlerde beklenen iki fazlı sistem oluşmamıştır.

Şekil 6'da reaksiyon aşamalarında elde edilen ürünler görsel olarak sunulmuş ve sürecin detayları şematik olarak ifade edilmiştir. Esterifikasyona tabi tutulan yağın transesterifikasyon işlemi sonrasında üst fazda biyodizel, alt fazda ise gliserol birikimi gözlemlenmiştir. Elde edilen iki fazlı sistemde gliserol fazının ayrıştırılmasının ardından,

biyodizelin saflaştırılması amacıyla yıkama işlemi uygulanmıştır. Şekilde de görüldüğü üzere, yıkama sonrasında biyodizel fazında kalan su ve diğer safsızlıkların giderilmesi amacıyla vakumlu kurutma düzeneği kullanılmıştır. Bu saflaştırma adımları, biyodizelin saflığını artırmak ve yan ürünlerin etkin bir şekilde giderilmesini sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ayırma ve kurutma yöntemleri, elde edilen biyoyakıtın kalite standartlarına uygun hale getirilmesine ve yakıt özelliklerinin iyileştirilmesine olanak sağlamaktadır [11,12]. Bu bağlamda, ilgili yöntemler, biyodizel üretim sürecinde verimliliğin ve ürün kalitesinin artırılması açısından büyük önem arz etmektedir.



Şekil 6. Ham yağ ve esterifikasyon işlemi sonrasında elde edilen yağın transesterifikasyon sürecine tabi tutulma aşamaları

2.3. FT-IR, GC-MS ve NMR analizleri

TO ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FT-IR, GC-MS ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları, Dicle Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde bulunan Agilent Cary 630 FTIR spektrometresi kullanılarak ATR hücresine (elmas kristalli) 15-25 µl numune damlatıldıktan sonra 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve 8 cm⁻¹ çözünürlükte toplam 128 tarama ile elde edilmiştir. Yeni örnekler için ATR kristali, n-hekzan ile ıslatılmış özel selüloz optik kağıt kullanılarak temizlendikten sonra her örnek ayrı bir Pasteur pipeti ile kristal üzerine damlatılmıştır.

Gaz kromatografisi yöntemi ile ham TO, doğrudan transesterifikasyon işlemi ile elde edilen ürün ve esterifikasyon sonrası transesterifikasyon ile elde edilen biyodizelin bileşimi belirlenmiştir. Örneklerin yağ asitlerinin metil esterlerine dönüştürülmesi için transmetilasyon yöntemi uygulanmış ve %10 (v/v) hekzan içeren 1 µL'lik örnekler 40:1 oranında bölme (split ratio) kullanılarak enjeksiyon yapılmıştır. GC-MS analizleri için Agilent 7890B GC ve 5977B Kütle Seçici Dedektör Sistemi kullanılarak metil ester ve yağ asidi bileşenlerinin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. GC-MS cihazlarının koşulları Tablo 2'deki gibidir:

Tablo 2. Gaz Kromatografisi (GC) ve Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS) Analiz Koşulları

Parametre	Değer
Sistem (GC)	Agilent 7890B GC Sistemi
Kolon (GC ve GC-MS)	Agilent HP-Innowax (60,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Dedektör (GC ve GC-MS)	Alev iyonizasyon dedektörü (FID)
Enjeksiyon Sıcaklığı (GC ve GC-MS)	250 °C
Dedektör Sıcaklığı (GC ve GC-MS)	250 °C
Sıcaklık Programı (GC)	60°C'de 10 dakika bekleme, 4°C/dak hızla 220°C'ye ısıtma (10 dakika bekleme), 1°C/dak hızla 240°C'ye ısıtma (20 dakika bekleme), Toplam süre: 100 dakika
Taşıyıcı Gaz (GC ve GC-MS)	Helyum (0,7 mL/dk)
Sistem (GC-MS)	Agilent 7890B GC 5977B Kütle Seçici Dedektör Sistemi
İyon Kaynağı Sıcaklığı (GC-MS)	230 °C
İyonizasyon Modu (GC-MS)	EI
Elektron Bombardıman İyonizasyonu (GC-MS)	70 ev
Tarama Aralığı (GC-MS)	35 – 450 m/z
Kütle Spektral Kütüphaneleri (GC-MS)	Wiley 9-Nist 11 Kütle Spektral Veri Tabanı

NMR analizleri için Bruker AVANCE III 400 MHz spektrometresi kullanılarak, sentezlenen ürünlerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri gerçekleştirilmiş ve deuterated chloroform (CDCl_3) çözücü olarak kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlar, FAME'lerin proton ve karbon atomlarının doğrulanmasında kullanılmıştır. Yağ asitlerinin metil esterlerine dönüşüm yüzdesini hesaplamak amacıyla, α -metilen protonları ($\sim 2,3$ ppm) ve metoksi protonları ($\sim 3,6$ ppm) arasındaki kimyasal kayma değerleri aşağıdaki Denklem (6) yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Biyodizel verimi (\%)} = 100 \times \frac{2I_{Me}}{3I_{Mt}} \quad (6)$$

Burada, I_{Me} metil esterlerin metoksi protonlarının ($\sim 3,67$ ppm'de) integral değeri ve I_{Mt} trigliseritlerdeki α -metilen protonlarının ($\sim 2,29-2,34$ ppm aralığında) integral değeridir. Bu denklem, FAME'lerin dönüşüm oranını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

3. Bulgular

Bu çalışmada, yüksek FFA içeriğine sahip TO kullanılarak gerçekleştirilen tek ve iki aşamalı kimyasal reaksiyon süreçleri ile elde edilen ürünlerin sentezinin analitik yöntemler kullanılarak ilk kez incelendiği rapor edilmiştir.

3.1. TO'daki %FFA miktarı

Bu çalışmada, biyodizel sentezinde kullanılan terebentin meyvesi yağının FFA yüzdesi, titrasyon yöntemi kullanılarak Denklem (1) ile %5,8 olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki önceki çalışmalara göre, FFA yüzdesi %3'ün altında olmadığından, bu yağın tek aşamalı alkali katalizli transesterifikasyon süreci için uygun olmadığı belirlenmiştir. FFA yüzdesini düşürmek amacıyla asit katalizli bir esterifikasyon işlemi uygulanmış ve işlem sonrası FFA yüzdesi Denklem (1) kullanılarak tekrar hesaplanmış ve %2,24 olarak tespit edilmiştir.

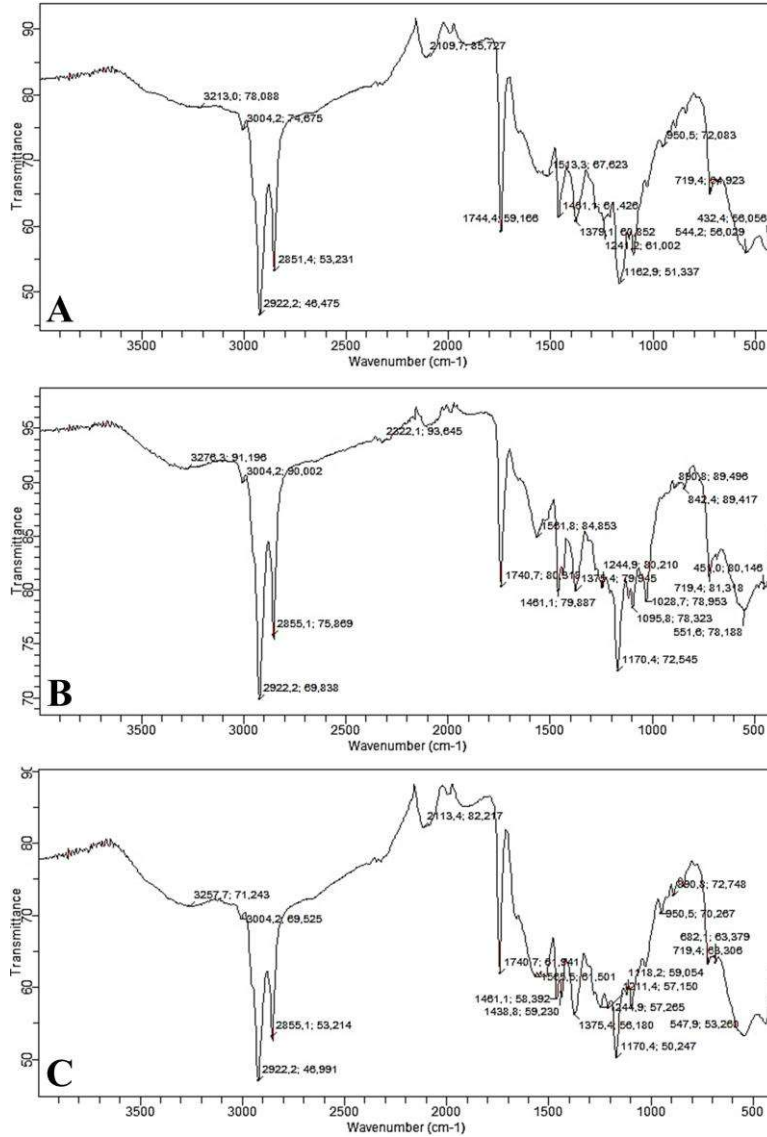
3.2. FT-IR analizi

Şekil 7 (A), (B) ve (C), sırasıyla ham TO, TO'nun alkali katalizli transesterifikasyon süreci ile elde edilen ürünü ve asit katalizli esterifikasyon işlemi sonrası gerçekleştirilen alkali katalizli transesterifikasyon süreci ile elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Üç örneğin FT-IR spektrumlarında, cis-alken $-\text{HC}=\text{CH}-$ gruplarına ait doymamış yağ asitlerinin karakteristik tepe titreşimleri $3004,2 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda tespit edilmiştir. Lipitlerdeki metilen ($-\text{CH}_2$) gruplarına ait asimetric vas($\text{C}-\text{H}$) gerilme titreşimleri, TO için $2922,2 \text{ cm}^{-1}$ 'de; simetric vs($\text{C}-\text{H}$) gerilme titreşimleri ise TO için $2851,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve diğer örneklerde $2855,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Lipitler ve yağ asitlerinin ester fonksiyonel gruplarındaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimleri ise TO için $1744,4 \text{ cm}^{-1}$ 'de, diğer örneklerde ise $1740,7 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda meydana gelmiştir.

Şekil 7 (A) ve Şekil 7 (B)'de görüldüğü üzere, ham TO ve herhangi bir işlem uygulanmamış yağın tek aşamalı alkali katalizli transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarında yalnızca bir tepe noktası, $1461,1 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gözlemlenmiştir. Buna karşın, Şekil 7 (C)'de gösterildiği gibi, asit katalizli esterifikasyon işlemi ile FFA oranı %2,24'e düşürüldükten sonra gerçekleştirilen transesterifikasyon süreci sonucunda elde edilen biyodizellerin FT-IR spektrumlarında, CH_2 ve CH_3 gruplarının bükülme titreşimlerine ait çift tepe noktası sırasıyla $1438,8 \text{ cm}^{-1}$ ve $1461,1 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında tespit edilmiştir. Bu karakteristik titreşimler, literatürde biyodizel dönüşüm süreçlerinin kantitatif olarak izlenmesi için en hassas tepe noktaları olarak kabul edilmektedir. Özellikle, trigliseritlerin FAME'lere dönüşümü sırasında $1438,8 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki (metil CH asimetric bükülme) emilimde meydana gelen artış, metil ester oranının yükselmesi ile ilişkilendirilmektedir. Literatürde Deviren ve Aydın (1.435 cm^{-1}) [14], Satis ve arkadaşları (1.445 cm^{-1}) [16] ve Reyman ve arkadaşları (1.437 cm^{-1}) [17] tarafından rapor edilen bu tepe noktası, FAME karışımlarında CH_3 gruplarının varlığını gösteren önemli bir gösterge olarak kabul edilmektedir. Bu bulgular, biyodizel üretim süreçlerinde metil ester oluşumunun izlenmesi ve reaksiyon verimliliğinin değerlendirilmesi açısından önemli bir referans noktası sunmaktadır.

Bu bağlamda, çalışmamızda elde edilen FT-IR sonuçları, literatürde belirtilen değerler ile büyük oranda örtüşmekte olup, uygulanan yöntemlerin etkinliğini doğrulamaktadır. Serbest yağ asitlerinin esterleşme oranının düşürülmesi ile transesterifikasyon verimliliğinde artış sağlandığı ve biyodizel dönüşüm sürecinin başarıyla tamamlandığı, spektrum analizleri ile açıkça ortaya konulmuştur. Bu bulgular, yağların biyodizele dönüştürülme sürecinde optimum koşulların, özellikle uygun %FFA değerlerinin sağlanmasının, kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca, daha yüksek verimlilikte biyodizel üretimi için reaksiyon parametrelerinin dikkatlice kontrol edilmesi gerektiği de vurgulanmaktadır. Uygun %FFA değerine sahip yağ örnekleri ile gerçekleştirilen transesterifikasyon sürecinde gözlemlenen yüksek verim, biyodizel üretiminde maliyet ve zaman açısından da avantaj sağlamaktadır. Bu durum, sadece laboratuvar ortamında değil, endüstriyel üretim süreçlerinde de

transesterifikasyonun etkin bir şekilde uygulanabilmesi için yol gösterici niteliktedir. Dolayısıyla, bu çalışma, biyodizel üretim verimliliğinin artırılması ve biyoyakıt üretim süreçlerinin optimizasyonu açısından önemli bir referans sunmaktadır.



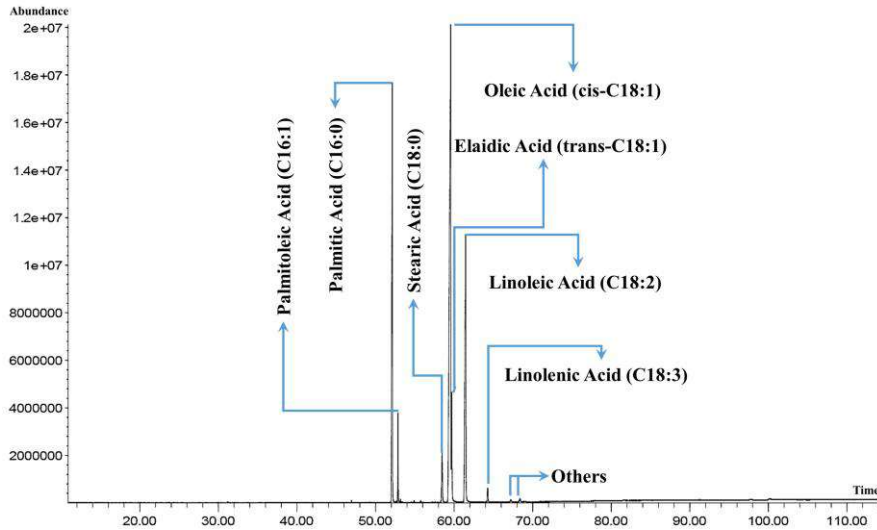
Şekil 7. (A) TO'nun, (B) TOTB100'ün ve (C) TOETB100'ün FT-IR spektrumu

3.3. GC-MS analizi

Ham TO numunesine uygulanan GC-MS analizi sonuçlarına göre, elde edilen yağ asidi kompozisyonu Şekil 8'de sunulmuştur. Ham yağ ve esterifikasyon işlemi sonrasındaki numunenin alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon süreciyle elde edilen biyodizelin FAME dönüşüm oranları ise Şekil 9 ve Şekil 10'da detaylandırılmıştır.

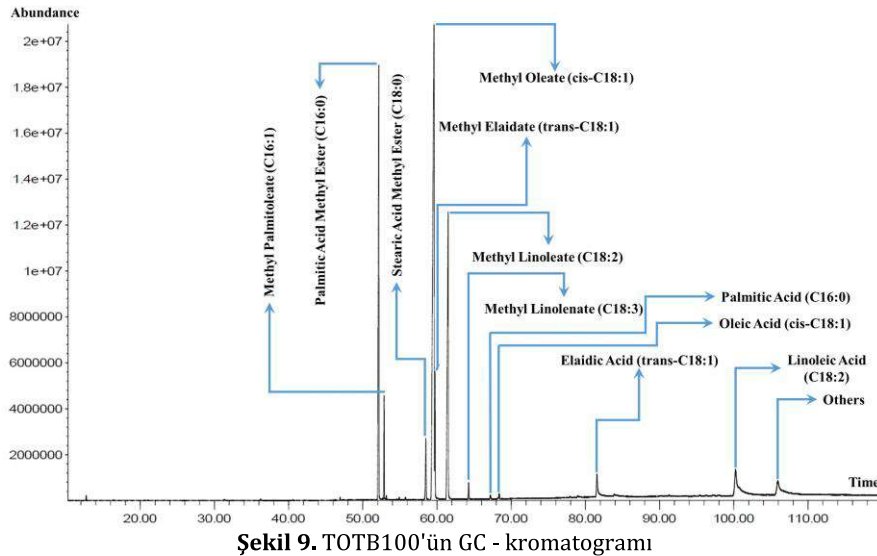
Analiz sonuçları, TO numunesinde en yüksek oranda bulunan doymamış yağ asidinin %48,4 ile oleik asit olduğunu ortaya koymuştur. Bu yağ asidini sırasıyla linoleik asit (%20,6), elaidik asit (%3,8), palmitoleik asit (%2,8) ve linolenik asit (%0,8) takip etmektedir. Doymuş yağ asitleri arasında ise en baskın bileşik %20,2 ile palmitik asit, ardından %2,5 oranında stearik asittir. Bu veriler, TO'nun kompozisyonunda doymamış yağ asitlerinin baskın olduğunu ve bu durumun yağın trigliserid yapısının büyük ölçüde oleik asit ailesine ait olduğunu göstermektedir. Oleik asidin yüksek oranı, TO'yu biyodizel üretiminde avantajlı kılmakta ve bu yağın biyodizel sentezi için uygun bir hammadde olduğunu işaret etmektedir.

Doymamış yağ asitleri içeriği, biyodizel yakıtların kalite kriterlerini etkileyen viskozite, setan sayısı ve oksidasyon kararlılığı gibi özellikleri pozitif yönde etkilemektedir. Bu da TO'nun biyodizel üretimi için hem ekonomik hem de çevresel açıdan sürdürülebilir bir seçenek olduğunu kanıtlamaktadır [18-20].



Şekil 8. TO'nun GC - kromatogramı

Daha önce belirtildiği gibi, TO'daki FFA oranı %5,8 olarak tespit edilmiştir. Bu oranın biyodizel sentezi üzerindeki etkisini değerlendirebilmek amacıyla, ham yağ üzerinde nem giderme ve filtrasyon işlemleri dışında herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın, doğrudan tek aşamalı alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi uygulanmıştır (Şekil 6). Genellikle düşük FFA oranına sahip yağlar için tercih edilen alkali katalizli transesterifikasyon prosesi, TO'nun yüksek FFA içeriğine rağmen uygulanmış ve Şekil 9'da görüldüğü üzere, dönüşüm veriminde bir miktar düşüş gözlemlense de belirli bir dönüşüm sağlanabilmiştir. Bu durum, alkali katalizli transesterifikasyon yönteminin yüksek FFA içeriğine sahip yağlar için de kısmen kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

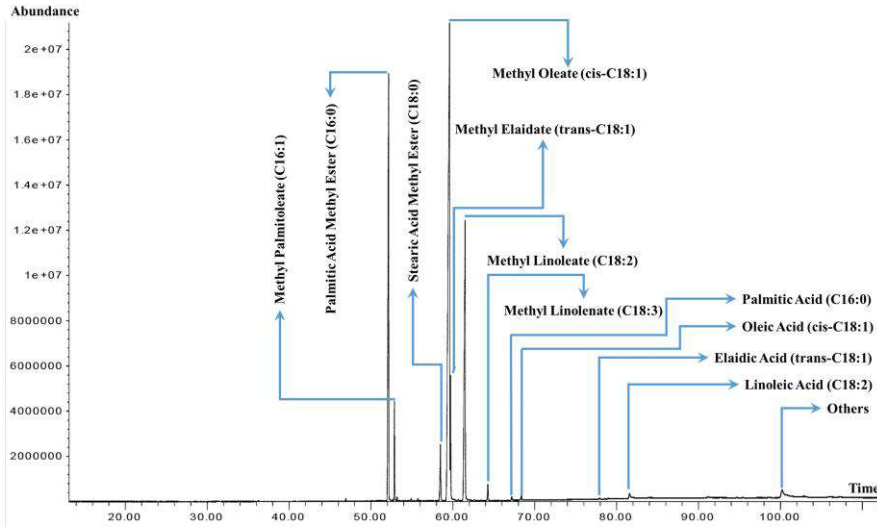


Şekil 9. TOTB100'ün GC - kromatogramı

Şekil 9'da gösterildiği gibi, bu işlem sonucunda elde edilen TOTB100 örneğinin GC-MS analizi, FAME ve FFA olarak farklı bileşenlere dönüştüğünü ortaya koymuştur. Elde edilen yeni metil ester bileşenlerinin oranları sırasıyla: palmitik asit metil esteri (%18,7), metil palmitoleat (%2,6), stearik asit metil esteri (%2,3), metil oleat (%44,1), metil elaidat (%3,6), metil linoleat (%19,2) ve metil linolenat (%0,7) olarak belirlenmiştir. Bu oranlar, biyodizel ürününün temel bileşenlerini oluşturan metil esterlerin, ham yağdaki yağ asitlerinin büyük çoğunluğunu dönüştürdüğünü ve FAME'lerin biyodizel sentezindeki istenilen özellikleri sağladığını göstermektedir. Tek aşamalı transesterifikasyon işlemi sonucunda, elde edilen toplam FAME oranı %91,2, toplam esterleşmemiş yağ asitlerinin oranı ise %8,8 olarak hesaplanmıştır.

İki aşamalı işlem (esterifikasyon + transesterifikasyon) sonrasında, biyodizel sentezi için kullanılan TO'nun yağ asidi bileşenleri, Şekil 10'da görüldüğü üzere biyodizel bileşenlerine dönüşmüştür. Bu işlem sonucunda elde edilen metil ester bileşenlerinin oranları; palmitik asit metil esteri (%19,3), metil palmitoleat (%2,7), stearik asit metil esteri (%2,4), metil oleat (%46,6), metil elaidat (%3,7), metil linoleat (%20,2) ve metil linolenat (%0,8) olarak tespit edilmiştir. Bu oranlar, elde edilen biyodizel örneğinin temel metil ester bileşenlerini başarıyla içerdiğini ve yüksek verimlilikte bir dönüşüm sağlandığını göstermektedir. İki aşamalı reaksiyon sonucunda elde edilen biyodizelin toplam metil ester içeriği %95,7 olarak belirlenmiştir. Bu yüksek metil ester oranı, TO'nun biyoyakıt

üretiminde büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve biyodizel sentezi için uygun bir hammadde olduğunu ortaya koymaktadır.

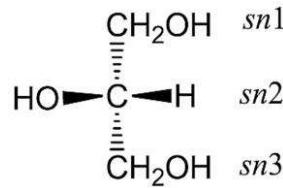


Şekil 10. TOETB100'ün GC - kromatogramı

Elde edilen biyodizelin yüksek oleik asit metil esteri (%46,6) ve linoleik asit metil esteri (%20,2) içeriği, biyodizel kalitesini artıran önemli unsurlar olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, düşük stearik asit metil esteri (%2,4) ve diğer doymuş yağ asitlerinin düşük seviyelerde bulunması, yakıtın akışkanlık özelliklerini iyileştirecek ve soğuk hava performansını artıracaktır. Dolayısıyla, iki aşamalı esterifikasyon ve transesterifikasyon işleminin, yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip TO'nun biyodizel dönüşürülmesinde başarılı bir yöntem olduğu ve biyoyakıt üretimi için avantajlı bir süreç sunduğu söylenebilir.

3.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizi

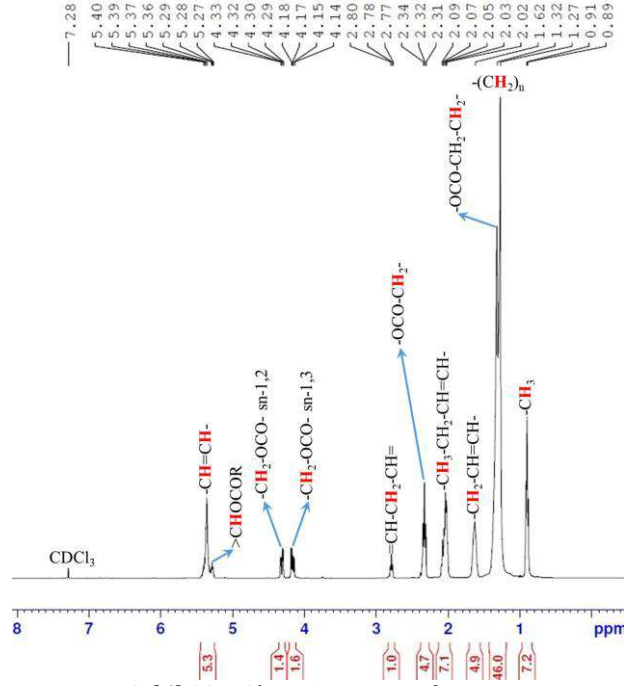
Sıvı bitkisel yağlar veya katı hayvansal yağların yağ asidi profillerini elde etmenin bir yaklaşımı, sentezlenen biyodizel içerisindeki yağ bileşiklerinin seviyelerini belirlemek ve biyodizel-dizel karışımlarını analiz etmek için NMR analizinden yararlanmaktır [21–23]. Şekil 16'da görüldüğü üzere, gliserol molekülündeki karbon atomları "stereospesifik numaralandırma (sn) sistemi" kullanılarak numaralandırılmış ve yağ asitlerinin (FA) asil grubu sn-1 pozisyonuna, ikinci asil grubu (orta karbon) sn-2 pozisyonuna ve üçüncü asil grubu sn-3 pozisyonuna bağlanmıştır [24].



Şekil 11. Triasilgliserollerin stereospesifik 'sn' numaralandırması

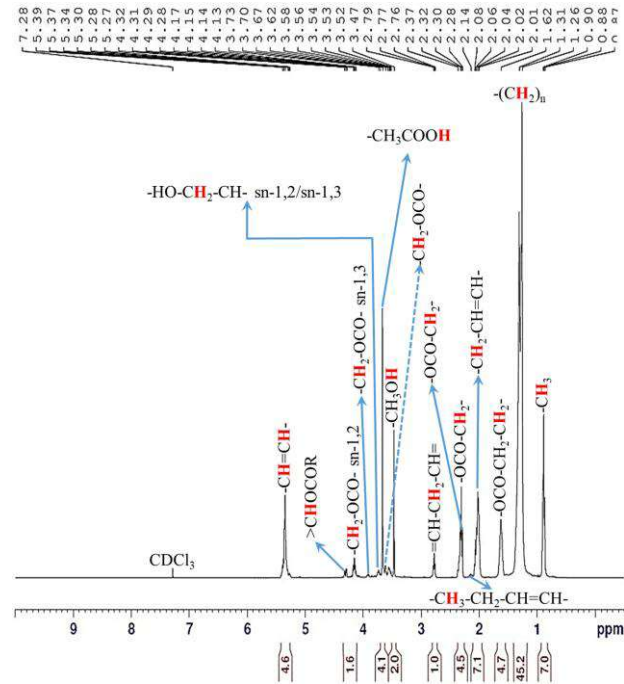
Genel olarak, bitkisel veya hayvansal yağların ^1H NMR kimyasal kaymaları, belirli rezonans aralıklarında sınıflandırılabilir: izole çift bağların olefinik protonları için 5,3–6,2 ppm; konjuge çift bağların olefinik protonları için 5,2–6,4 ppm; gliserol grubu protonları için 3,7–5,1 ppm; allilik protonlar için 2,6–3,05 ppm; $\alpha\text{-CH}_2$ protonları için 2,3–2,5 ppm; $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ protonları için ~2,0 ppm; ve sırasıyla $(\text{CH}_2)_n$ ve CH_3 protonları için 1,2–1,6 ppm ve 0,86–0,98 ppm aralıkları [25]. Çalışmamızda, TO, TOTB100 ve TOETB100 numunelerinin ^1H NMR spektrumları Şekil 12, Şekil 13 ve Şekil 14'te sunulmuştur. TO, TOTB100 ve TOETB100 numunelerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, 0,89–0,91 ppm aralığında linolenil grubu dışında, hem doymuş (C16–C18) hem de doymamış (C16=1; C18=1–3) yağ asidi zincirlerinden oluşan trigliseritlerin terminal ($-\text{CH}_3$) protonlarının spektrumlarının bulunduğu görülmüştür. Tüm asil zinciri protonları 1,26–1,32 ppm ($(\text{CH}_2)_n$), 1,61–1,64 ppm ($-\text{OCO-CH}_2\text{-CH}_2-$) ve 2,28–2,34 ppm ($-\text{OCO-CH}_2-$) aralığında gözlemlenmiştir ve doymamış yağ asidi protonları ise 2,01–2,09 ppm ($-\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$) aralığında tespit edilmiştir. Son olarak, üç numunenin tümünde doymamış yağ asidi protonları ($-\text{CH=CH-}$; sn-2) 5,34–5,40 ppm aralığında gözlemlenmiş olup, bu aralık çözücü olarak kullanılan deuterokloroform (CDCl_3) sinyalinden kaynaklanmaktadır (7,28 ppm).

TO (Şekil 12) ve TOTB100 (Şekil 13) örneklerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, gliserol molekülünün fonksiyonel grubu nedeniyle 4,13–4,18 ppm ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{sn-1,3}$) ve 4,28–4,33 ppm ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{sn-1,2}$) aralığında pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu iki örnekte 5,27–5,30 ppm aralığında gözlemlenen piklerin gliserolden (triasilgliseroller $>\text{CHOCOR}$) kaynaklandığı tespit edilmiştir.



Şekil 12. TO'nun ^1H -NMR spektrumu

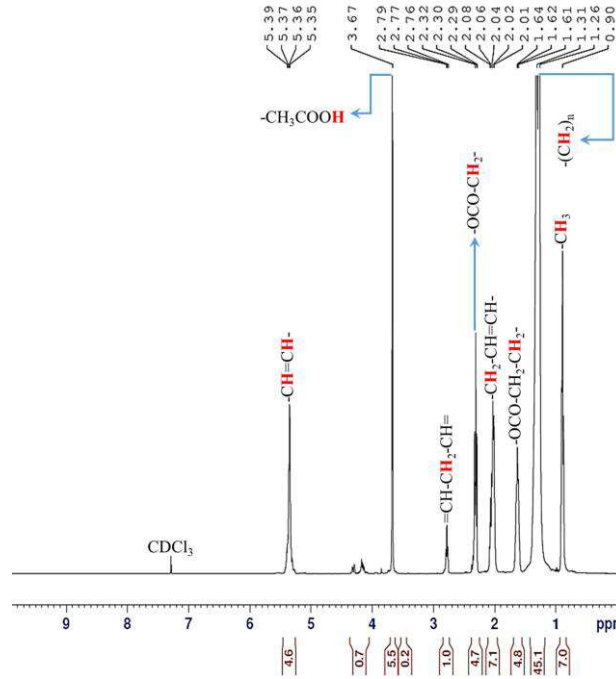
Şekil 13'teki TOTB100 örneğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, metil esterlerin metoksi protonları ($-\text{CH}_3\text{COOH}$) 3,67 ppm'de tespit edilmiş olup, 4,13–4,18 ppm ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{sn-1,3}$) ve 5,27–5,30 ppm ($>\text{CHOCOR}$) aralığındaki sinyaller ise minimum seviyeye inmemiş veya kaybolmamıştır. Bu numunede, biyodizel içindeki istenmeyen metil grubu ($-\text{CH}_3\text{OH}$) protonları için 3,47 ppm'de bir pik gözlemlenmiştir.



Şekil 13. TOTB100'ün ^1H -NMR spektrumu

İki aşamalı (esterifikasyon + transesterifikasyon) işlem sonrası elde edilen TOETB100 örneğinin Şekil 14'teki ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 4,13–4,18 ppm ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{sn-1,3}$) ve 5,27–5,30 ppm ($>\text{CHOCOR}$) aralığındaki sinyallerin minimum seviyeye düştüğü veya tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu, biyodizel dönüşümü gösteren metil esterlerin metoksi protonlarının ($-\text{CH}_3\text{COOH}$) 3,67 ppm'de görüldüğünü doğrulamaktadır. Chutia

ve ark. [26], 3,66 ppm'de gözlemlenen yüksek yoğunluktaki sinyalin (-CO-OCH₃) Xanthium strumarium metil esterlerinin oluşumunu doğruladığını bildirmiştir.



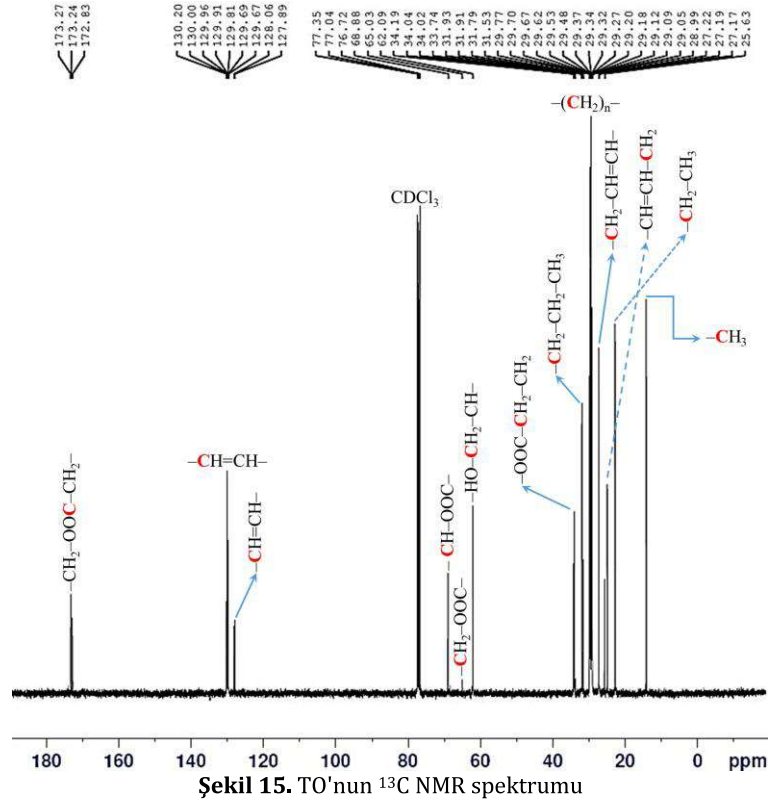
Şekil 14. TOETB100'ün ¹H-NMR spektrumu

TOTB100 ve TOETB100 numunelerinin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, her iki numunede de 3,67 ppm'de pik yapan metoksi (-CH₃COOH) protonlarının integral değerleri, TOTB100 ve TOETB100 için sırasıyla 4,1 ve 5,5 olarak hesaplanmıştır. Trigliseritlerde 2,29–2,34 ppm aralığında pik yapan α-metilen (-OCO-CH₂-) protonlarının integral değerleri ise, TOTB100 ve TOETB100 numuneleri için sırasıyla 4,5 ve 4,7 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, Eşitlik (6) kullanılarak hesaplandığında biyodizel dönüşüm oranı TOTB100 için %60,74 ve TOETB100 için %78,01 olarak hesaplanmıştır.

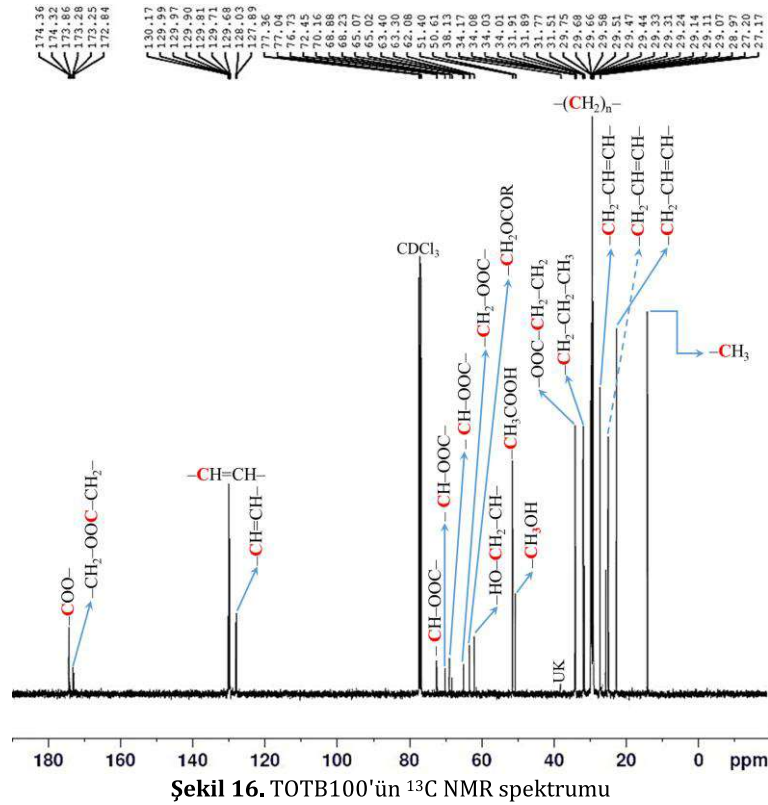
Bu çalışmada elde edilen tüm numunelere ait ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, TOTB100 numunesinde 3,67 ppm'de metoksi protonlarının (-CH₃COOH) varlığı muhtemel olsa da, TO numunesi ile benzer fonksiyonel gruplara sahip olduğu görülmektedir.

Bitkisel ve hayvansal yağlar ile metil esterlerin ¹³C NMR spektrumları, geniş kimyasal kayma aralığına ve yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle, yağ profillerinin ve yağ asitleri bileşimlerinin daha hassas bir şekilde belirlenmesine olanak tanımaktadır [27–29]. Bu sebeple, çalışmamızda biyodizelin kimyasal yapısını doğrulamak amacıyla ¹³C NMR analizi kullanılmıştır. Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17'de TO, TOTB100 ve TOETB100 numunelerinin ¹³C NMR spektrumları sunulmuştur. Farklı kimyasal kayma bölgelerinin genişletilmiş görüntüleri, trigliseritlere ve yağ asidi zincirlerine özgü keskin sinyalleri yüksek çözünürlükte ortaya koymaktadır.

Üç numunenin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde, doymuş ve doymamış yağ asitlerine ait karbonil grupları 172,79–173,28 ppm (-OCH₂- sn-1,2/1,3) aralığında gözlemlenmiştir. Doymamış yağ asidi karbonları için 129,67–130,17 ppm aralığında pikler meydana gelirken, konjüge olmayan (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) yapıdaki dış karbonlar için de bu aralıkta sinyaller tespit edilmiştir. Konjüge olmayan yapıdaki iç karbonlar ise 127,89–128,06 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Çözücü olarak kullanılan CDCl₃'ten kaynaklanan triplet sinyaller 876,72–877,36 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. 62,07–68,88 ppm aralığındaki sinyaller ise trigliseritlerin doymuş ve doymamış yağ asitlerinin karbonil gruplarından (OCH₂ sn-1,3/2) kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 27,17–29,75 ppm aralığında gözlemlenen sinyaller etilen karbonuna (-CH₂-) ait iken, 31,51–34,17 ppm aralığında gözlemlenen pikler alifatik metilen (CH₂-S) karbon atomlarından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, 22,5–22,7 ppm aralığındaki sinyaller (β-CH₂) ve 14,00–14,12 ppm aralığındaki pikler ise (α-CH₃) karbon atomlarının varlığını göstermektedir. Biyodizelin tanımlanmasında kullanılan karakteristik ester sinyalleri, doymuş esterler için 174,22 ppm (C=O) ve 174,18 ppm (C=O), doymamış esterler için ise 51,37 ppm (OCH₃) aralığında gözlemlenmiştir [30].



Şekil 16 ve Şekil 17'de görüldüğü üzere, TOTB100 numunesinde ester karbonil grubuna (-COO-) ait sinyaller 174,32–174,36 ppm aralığında gözlemlenirken, TOETB100 numunesinde ise bu sinyaller 174,25–174,28 ppm aralığında tespit edilmiştir. Her iki örnekte de 51,37–51,40 ppm aralığında karakteristik ester sinyalleri gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Chutia ve ark. [26], ¹³C NMR spektrumunda biyodizel ait metoksi karbonlarının (-CO-OCH₃) 51,03 ppm'de gözlemlenen pik ile doğrulandığını ve Xanthium strumarium tohum yağı (trigliserit) dönüşümünün 173,6 ppm'de gözlemlenen ester karbonil grubu (-COOR) sinyalleri ile teyit edildiğini belirtmiştir.



örneğinde toplam FAME oranı %91,2, toplam esterleşmemiş yağ asitleri oranı ise %7,3 olarak hesaplanırken; iki aşamalı işlemle elde edilen TOETB100 örneğinde bu oranlar sırasıyla %95,7 ve %3,1 olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, iki aşamalı sürecin daha yüksek metil ester dönüşüm oranı sağladığını ve biyodizel verimliliğini artırdığını göstermektedir.

¹H NMR spektrumları incelendiğinde, TO, TOTB100 ve TOETB100 örneklerinin uzun alkil yağ asidi zinciri sinyalleri 0,89–2,80 ppm aralığında benzer özellikler sergilemiştir. Bununla birlikte, TOETB100 örneğinde spektral özelliklere ait herhangi bir pik gözlemlenmezken, TOTB100 örneğinde gliserol fonksiyonel gruplarına ait δ 4,13– δ 4,17, δ 4,28– δ 4,32 ve δ 5,27– δ 5,30 ppm aralıklarında pikler gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, ¹³C NMR spektrumlarında da TOETB100 örneğinde δ 63,30– δ 63,40 ppm aralığında gliseril grubuna (–CH₂OCOR) ait fonksiyonel grupların olmadığı tespit edilmiştir. Ester karbonil grupları (–COO–) TOTB100 ve TOETB100 örneklerinde sırasıyla δ 174,32– δ 174,36 ppm ve δ 174,25– δ 174,28 ppm aralıklarında gözlemlenmiştir. Ancak, TOTB100 örneğinde trigliserit yağ asidi profili ile benzer özellikler tespit edilmiştir. Ayrıca, TOTB100 örneğinde biyodizel içerisindeki istenmeyen –CH₃OH (metil grubu) fonksiyonel grupları ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarında sırasıyla δ 3,47 ppm ve δ 50,61 ppm aralıklarında gözlemlenmiştir.

Biyodizel yakıtlarının dizel motorlarda kullanımı çeşitli avantajlar ve dezavantajlar sunmaktadır. Biyodizelin önemli avantajlarından biri, sera gazı emisyonlarını azaltmasıdır. Biyodizel kullanımı, fosil yakıtların yanmasıyla ortaya çıkan karbondioksit (CO₂) emisyonlarını önemli ölçüde düşürmektedir [31]. Ayrıca, biyodizelin yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilir yapıya sahip olması, çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır [32]. Bununla birlikte, biyodizelin yağlama özelliklerinin motor bileşenlerinin aşınmasını azalttığı bilinmektedir [33]. Ancak biyodizelin viskozite ve yoğunluk özelliklerinin, püskürtme kalitesini ve yanma sürecini etkileyebileceği belirtilmektedir [34].

Bu çalışmada, biyodizel üretiminde kullanılan tek aşamalı transesterifikasyon yöntemi ile iki aşamalı esterifikasyon + transesterifikasyon yöntemi arasındaki maliyet faktörleri, literatürde sunulan veriler ve mevcut teorik bilgiler çerçevesinde değerlendirilmiştir. Literatür verilerine göre, iki aşamalı yöntemin tek aşamalı yöntemle kıyasla daha fazla reaktif ve enerji gerektirdiği yaygın olarak rapor edilmektedir. Özellikle, esterifikasyon aşamasında kullanılan H₂SO₄ ve metanol gibi kimyasalların maliyet üzerindeki etkisinin belirgin olduğu vurgulanmaktadır. Bunun yanı sıra, iki aşamalı yöntemde toplam reaksiyon süresinin daha uzun olması nedeniyle enerji tüketiminin arttığı ve bu durumun yöntemin maliyetine katkı sağladığı bildirilmektedir. Bununla birlikte, iki aşamalı yöntemin, biyodizel dönüşüm verimliliğini artırması sebebiyle üretim sürecinde verimlilik-maliyet dengesinin dikkate alınması gerektiği ifade edilmektedir. Bu bağlamda, yüksek FFA içeriğine sahip bitkisel yağların, öncelikle bir asit katalizör (örneğin H₂SO₄) ile esterifikasyon işlemine tabi tutulması ve %FFA oranı %3'ün altına düşürüldükten sonra baz katalizli transesterifikasyon işlemine geçilmesi gerektiği belirtilmektedir. Bu işlem sırası, biyodizel dönüşümünde yüksek verimlilik elde edilmesini sağlamaktadır. Çalışmadan elde edilen bulgular, TO gibi yüksek FFA içeriğine sahip yağların biyodizel üretimi için uygun bir hammadde olabileceğini ve uygun kimyasal işlemlerle dönüşüm verimliliğinin artırılabilirliğini göstermektedir. Bu hususlar, literatürdeki bulgular ve teorik beklentiler ışığında çalışmada dikkate alınmıştır.

Simgeler ve Kısaltmalar

FFA	: Serbest Yağ Asidi	H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
TO	: Menengiç Yağı	KOH	: Potasyum Hidroksit
TOTB100	: Menengiç Yağı Transesterifiye Biyodizel (%100)	(C ₂ H ₅) ₂ O	: Dietyl Eter
TOETB100	: Menengiç Yağı Esterifiye ve Transesterifiye Biyodizel (%100)	C ₂ H ₅ OH	: Etanol
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi	CH ₃ OH	: Metil Alkol
FAME	: Yağ Asidi Metil Esterleri	NaOH	: Sodyum Hidroksit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	ME	: Metil Ester
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans	CDCl ₃	: Deuterated Chloroform
¹³ C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans	CO ₂	: Karbondioksit

Kaynakça

- [1] Townsend CC, Davis PH. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Kew Bulletin 1973;28:328. <https://doi.org/10.2307/4119794>.
- [2] Gercheva P, Zhivondov A, Nacheva L, Avanzato D. Transsexual forms of pistachio (*pistacia terebinthus* l.) from bulgaria - Biotechnological approaches for preservation, multiplication and inclusion in selection programs. Bulgarian Journal of Agricultural Science 2008;14:449-53.
- [3] Özgür T, Özcanlı M, Aydın K. Investigation of nanoparticle additives to biodiesel for improvement of the performance and exhaust emissions in a compression ignition engine. International Journal of Green Energy 2015;12:51-6. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.889011>.
- [4] Dorado MP, Ballesteros E, De Almeida JA, Schellert C, Löhrlein HP, Krause R. An alkalai-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 2002;45:525-9. <https://doi.org/10.13031/2013.8849>.
- [5] Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology 2005;86:1097-107. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>.
- [6] Gebremariam SN, Marchetti JM. Biodiesel production through sulfuric acid catalyzed transesterification of acidic oil: Techno economic feasibility of different process alternatives. Energy Conversion and Management 2018;174:639-48. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.078>.
- [7] Ali MH, Mashud M, Rubel MR, Ahmad RH. Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for diesel engine. Procedia Engineering 2013;56:625-30. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.169>.
- [8] Chouhan APS, Sarma AK. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil using Lemna perpusilla Torrey ash as heterogeneous catalyst. Biomass and Bioenergy 2013;55:386-9. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.009>.
- [9] Deeba F, Kumar V, Gautam K, Saxena RK, Sharma DK. Bioprocessing of *Jatropha curcas* seed oil and deoiled seed hulls for the production of biodiesel and biogas. Biomass and Bioenergy 2012;40:13-8. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.009>.
- [10] İlkiliç C, Aydın S, Behcet R, Aydın H. Biodiesel from safflower oil and its application in a diesel engine. Fuel Processing Technology 2011;92:356-62. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.028>.
- [11] Deviren H, Çılğın E, Aydın S. Study on using nano magnesium oxide (MNMgO) nanoparticles as fuel additives in terebinth oil biodiesel blends in a research diesel engine. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects 2023;45:12181-200. <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2270559>.
- [12] Deviren H, Çılğın E, Bayındır H. Role of analytical methods in verifying biodiesel upgrades: Emphasis on nanoparticle and acetone integration for enhanced performance, combustion, and emissions. Heat Transfer 2024;n/a. <https://doi.org/10.1002/htj.23110>.
- [13] Fuse T, Kusu F, Takamura K. Determination of acid values of fats and oils by flow injection analysis with electrochemical detection. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 1997;15:1515-9. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(97\)00039-3](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(97)00039-3).
- [14] Deviren H, Aydın H. Production and physicochemical properties of safflower seed oil extracted using different methods and its conversion to biodiesel. Fuel 2023;343:128001. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128001>.
- [15] Deviren H. Enhancing diesel engine efficiency and emission performance through oxygenated and non-oxygenated additives: A comparative study of alcohol and cycloalkane impacts on diesel-biodiesel blends. Energy 2024;307:132569. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132569>.
- [16] Siatis NG, Kimbaris AC, Pappas CS, Tarantilis PA, Polissiou MG. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society 2006;83:53-7. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1175-1>.
- [17] Reyman D, Saiz Bermejo A, Ramirez Uceda I, Rodriguez Gamero M. A new FTIR method to monitor transesterification in biodiesel production by ultrasonication. Environmental Chemistry Letters 2014;12:235-40. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0440-4>.
- [18] Sokoto M, Hassan L, Dangoggo S, Ahmad H, Uba A. Influence of Fatty Acid Methyl Esters on Fuel properties of Biodiesel Produced from the Seeds Oil of *Curcubita pepo*. Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences 2011;19. <https://doi.org/10.4314/njbas.v19i1.69348>.

- [19] Peng X, Chen H. Single cell oil production in solid-state fermentation by *Microsphaeropsis* sp. from steam-exploded wheat straw mixed with wheat bran. *Bioresource Technology* 2008;99:3885–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.015>.
- [20] Vicente G, Bautista LF, Rodríguez R, Gutiérrez FJ, Sádaba I, Ruiz-Vázquez RM, et al. Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus. *Biochemical Engineering Journal* 2009;48:22–7. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.07.014>.
- [21] Hämäläinen T, Kamal-Eldin A. Analysis of Lipid Oxidation Products by NMR Spectroscopy. *Analysis of Lipid Oxidation* 2005:70–126. <https://doi.org/10.1201/9781439822395.ch5>.
- [22] Knothe G, Kenar JA. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2004;106:88–96. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300880>.
- [23] Knothe G. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2006;108:493–500. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500345>.
- [24] Noh S, Yoon SH. Stereospecific Positional Distribution of Fatty Acids of *Camellia* (*Camellia japonica* L.) Seed Oil. *Journal of Food Science* 2012;77:C1055–7. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02854.x>.
- [25] Alexandri E, Ahmed R, Siddiqui H, Choudhary MI, Tsiafoulis CG, Gerothanassis IP. High resolution NMR spectroscopy as a structural and analytical tool for unsaturated lipids in solution. *Molecules* 2017;22:1663. <https://doi.org/10.3390/molecules22101663>.
- [26] Chutia GP, Chutia S, Kalita P, Phukan K. *Xanthium strumarium* seed as a potential source of heterogeneous catalyst and non-edible oil for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* 2023;172:106773. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106773>.
- [27] AS S, CR Costa I. Investigation of Biodiesel Potential of Biomasses of Microalgae *Chlorella*, *Spirulina* and *Tetraselmis* by NMR and GC-MS Techniques. *Journal of Biotechnology & Biomaterials* 2016;06:2. <https://doi.org/10.4172/2155-952x.1000220>.
- [28] Sarpal AS, Teixeira CMLL, Silva PRM, Lima GM, Silva SR, Monteiro T V., et al. Determination of lipid content of oleaginous microalgal biomass by NMR spectroscopic and GC-MS techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2015;407:3799–816. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8613-6>.
- [29] Sarpal AS, Silva SR, Silva PRM, Monteiro T V., Itacolomy J, Cunha VS, et al. Direct Method for the Determination of the Iodine Value of Biodiesel by Quantitative Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) Spectroscopy. *Energy and Fuels* 2015;29:7956–68. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01462>.
- [30] S Sarpal A, R M. Silva P. Monitoring of Development of Certified Reference Material of Biodiesel by High Field NMR Spectroscopic Techniques. *Journal of Scientific and Industrial Metrology* 2016;01. <https://doi.org/10.21767/2472-1948.100013>.
- [31] Sharma YC, Singh B, Upadhyay SN. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 2008;87:2355–73. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>.
- [32] Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010;36:364–73. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.004>.
- [33] Moser BR. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular and Developmental Biology - Plant* 2009;45:229–66. <https://doi.org/10.1007/s11627-009-9204-z>.
- [34] Atabani AE, Silitonga AS, Badruddin IA, Mahlia TMI, Masjuki HH, Mekhilef S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:2070–93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.