

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**BİBERİYE ÖZÜTÜNÜN BİYODİZEL-DİZEL YAKIT
KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Emine KOÇDEMİR DİRİL

Danışman

Doç. Dr. Gediz UĞUZ

II. Danışman

Prof. Dr. İlkay KOCA

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BAP08-2024-4726 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Emine KOÇDEMİR DİRİL tarafından, **Doç. Dr. Gediz UĞUZ** danışmanlığında hazırlanan “**BİBERİYE ÖZÜTÜNÜN BİYODİZEL – DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 24.7.2025 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Satılmış BASAN Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Gediz UĞUZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Faik Ahmet SESLİ
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

04/08/2025

Emine KOÇDEMİR DİRİL

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: BİBERİYE ÖZÜTÜNÜN BİYODİZEL-DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 03/08/2025 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 10

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

06/08/2025

Doç. Dr. Gediz UĞUZ

ÖZET

BİBERİYE ÖZÜTÜNÜN BİYODİZEL-DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Emine KOÇDEMİR DİRİL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Haziran/2025
Danışman: Doç. Dr. Gediz UĞUZ

Bu tezin amacı, biyodizel yakıtta sentetik (TBHQ ve BHT) ve doğal (biberiye özütü) antioksidanların oksidasyon kararlılığı üzerine etkinliğini incelemektir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan biyodizel yakıt karışımlarında, yaygın olarak ortaya çıkan oksidasyon sorunudur. Antioksidanlar, biyodizel yakıtların yaşlanma sürecini önleme ve oksitlenmesini geciktirmede kritik önem taşımaktadır. Bahse konu çalışma, oksitleme sorunu için iyileştirmeler önermektedir.

Buhar destilasyon yöntemi ile biberiye özütü elde edilmiş, biberiye özütünün antioksidan aktivitesi incelenmiş ve gaz kromatografi (GC) sonucu göre önemli bileşenlerin; %11,81 oranla α -Pinene, %11,02 oranla β -Pinene, %8,66 oranla Limonene, %7,87 oranla Myrcene ve %7,48 oranla Camphene olduğu tespit edilmiştir.

DeneySEL verilere göre kullanım miktarı yüksek olan B20D80 yakıt karışımı üzerinden çalışmalar yürütülmüş ve antioksidanlar 2000 ppm- 3000 ppm- 4000 ppm miktarında kullanılmıştır. Karışım karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) şeklinde enstrümental analiz yöntemleri kullanılmış, oksidasyon kararlılığı analizi ve soğuk filtre tıkanma noktası analizi ile de termal özellikleri incelenmiştir.

Gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre; biberiye özütünün antioksidan etkisi olduğu açıkça tespit edilmiştir. B20D803000B yakıt numunesinin optimum verimlilik sağladığı anlaşılmıştır. B20D803000B sonuçları; 2774-3019 cm^{-1} FT-IR dalga sayısı ile sentetik antioksidanlara göre yüksektir, 380 nm ile 440 nm UV-Vis dalga boyunda absorbanı değerlerini arttırmıştır, başlangıç bozunma sıcaklığını 9,93 °C değerinde arttırmıştır ve kristallenme sıcaklığını 1,06 °C iyileştirmiştir.

Sonuç olarak, biberiye özütü ile piyasada bulunan sentetik ve pahalı antioksidan türlerine alternatif olarak, doğal ve ekonomik antioksidan kullanılabilirliğinin gösterilmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Biberiye, Biyodizel, Dizel, Antioksidan, Oksidasyon kararlılığı

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ROSEMARY EXTRACT AS AN ANTIOXIDANT IN BIODIESEL-DIESEL FUEL BLENDS

Emine KOÇDEMİR DİRİL
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering
Master, June/2025
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gediz UĞUZ

The objective of this thesis is to investigate the effectiveness of synthetic (TBHQ and BHT) and natural (rosemary extract) antioxidants on the oxidation stability of biodiesel fuel. Oxidation is a common problem in biodiesel fuel blends, a renewable energy source. Antioxidants are critical in preventing the aging process and delaying oxidation in biodiesel fuels. This study proposes improvements to address this oxidation problem.

Rosemary extract was obtained by steam distillation method, the antioxidant activity of the rosemary extract was examined and according to the gas chromatography (GC) result, the important components were determined as α -Pinene with 11.81%, β -Pinene with 11.02%, Limonene with 8.66%, Myrcene with 7.87% and Camphene with 7.48%.

Studies were conducted on the B20D80 fuel blend, which has a high usage rate based on experimental data, and antioxidants were used at levels of 2000 ppm, 3000 ppm, and 4000 ppm. Instrumental analysis methods, including Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC), were used for blend characterization. Thermal properties were also investigated through oxidation stability analysis and cold filter plugging point analysis.

According to the analysis results, it was clearly determined that rosemary extract has an antioxidant effect. It was understood that the B20D803000B fuel sample provided optimum efficiency. B20D803000B results; with a FT-IR wavenumber of 2774-3019 cm^{-1} , it is higher than synthetic antioxidants, increased absorbance values at UV-Vis wavelengths of 380 nm and 440 nm, increased the initial decomposition temperature by 9.93 $^{\circ}\text{C}$, and improved the crystallization temperature by 1.06 $^{\circ}\text{C}$.

As a result, it was aimed to demonstrate the usability of natural and economical antioxidants with rosemary extract as an alternative to synthetic and expensive antioxidant types available on the market.

Keywords: Biodiesel, Diesel, Antioxidant, Oxidation stability, Rosemary

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca; her aşamasında engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, daima her konuda desteğini hissettiğim, değerli danışman hocam ve lisans dönem arkadaşım sayın Doç. Dr. Gediz UĞUZ' a en derin şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmamın başından sonuna kadar teknik bilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. İlkey KOCA' ya ve sayın Prof. Dr. Ergin ÖZTÜRK 'e minnettarlığımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yanımda olan İbtihal ALLAVİ arkadaşıma, Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi hizmet alımı süreçlerinde bizden desteğini esirgenemeyen sayın Öğr. Gör. Dr. Tuna DEMİRCİ 'ye, Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürü sayın Prof. Dr. Celal DURAN 'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduklarını hissetmekten keyif aldığım, mutlu olduğum canım eşim Ahmet DİRİL ve biricik kızım Aden DİRİL' e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tezimi kıymetli çekirdek aileme ithaf ediyorum.

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BAP08-2024-4726 proje numarası ile desteklenmiştir.

Emine KOÇDEMİR DİRİL

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR.....	3
2.1. Enerji Kaynakları ve Biyodizel.....	3
2.2. Biyodizelin Tarihçesi.....	5
2.3. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	6
2.3.1. Seyreltme Yöntemi	6
2.3.2. Mikroemülsiyon Yöntemi	7
2.3.3. Piroliz Yöntemi.....	7
2.3.4. Transesterleşme Yöntemi.....	8
2.4. Gelecekte Biyodizel.....	8
2.5. Biyodizel Karakterizasyon Yöntemleri.....	10
2.5.1. Oksidasyon Kararlılığı	12
2.5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	15
2.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	15
2.5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	16
2.5.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	16
2.6. Antioksidan Türleri.....	16
2.6.1. Sentetik Antioksidanlar.....	19
2.6.2. Doğal Antioksidanlar.....	21
2.6.3. Diğer Antioksidanlar.....	23
2.7. Biyodizelde Antioksidan Kullanımı.....	23
2.8. Biberiye Tarihçesi.....	24
2.8.1. Biberiye Bitkisinin Özellikleri.....	25
2.8.2. Biberiye Yağının Fizikokimyasal ve Antioksidan Özelliği	27
2.9. Literatür.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Gerekli Malzemeler.....	31
3.2. Biberiye Özütlemesi.....	32
3.2.1. Buhar Destilasyon Yöntemi	33
3.3. Özüt Karakterizasyonu	34
3.3.1. Antioksidan Aktivitesi	34
3.3.2. Gaz Kromatografisi Yöntemi (GC)	34
3.4. Biyodizel-Dizel-Antioksidan Yakıt Karışımların Hazırlanması.....	35
3.5. Örnek Karakterizasyon Yöntemleri.....	36
3.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Yöntemi (FT-IR)	36
3.5.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi Yöntemi (UV-Vis)	36

3.5.3. Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TGA).....	37
3.5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Yöntemi (DSC)	38
3.5.5. Oksidasyon Kararlılığı Yöntemi	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Özüt Karakterizasyon Sonuçları.....	39
4.1.1. Antioksidan Aktivite Sonuçları.....	39
4.1.2. Gaz Kromotografi (GC) Sonuçları.....	41
4.2. Örnek Karakterizasyon Sonuçları.....	42
4.2.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) Sonuçları.....	42
4.2.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopi (UV-Vis) Sonuçları.....	53
4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	55
4.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz (DSC) Sonuçları.....	63
4.2.5. Oksidasyon Kararlılığı Analiz Sonuçları	65
5. SONUÇ	66
KAYNAKÇA.....	73
ÖZ GEÇMİŞ.....	79



SİMGELER VE KISALTMALAR

B	: Biberiye özütü
BHA	: Butil hidroksianisol
BHT	: Butil hidroksitoluen
BTE	: Fren termal verimlilik
CN	: Setan Sayısı
CO	: Karbon Monoksit
CO ₂	: Karbon Dioksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FAC	: Yağ asitleri kompozisyonu
FFA	: Serbest Yağ Asidi
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HC	: Hidrokarbon
IP	: İndüksiyon süresi
NO _x	: Azot Oksitler
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PG	: Propil galat
PY	: Pirogallol
TBHQ	: Tert-Butilhidrokinon
TE	: Trolox Eşdeğeri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
YAME	: Yağ Asidi Metil Ester

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Transesterleşme proses akış süreci.....	8
Şekil 2.2. Rancimat cihazının şematik (a) ve tipik eğrisi (b).....	14
Şekil 2.3. Biberiye (a) bitkisi ve (b) çiçeği.....	25
Şekil 3.1. Kuru biberiye yaprağı ve elde edilen biberiye yağı.....	32
Şekil 3.2. Buhar destilasyon düzeneği.....	33
Şekil 3.3. Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri.....	36
Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihaz görünümü.....	36
Şekil 3.5. Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi cihaz görünümü.....	37
Şekil 3.6. Termograviterik analiz cihaz görünümü.....	37
Şekil 3.7. (a) DSC ölçüm cihazı, (b) DSC iç görünüşü, (c) Alüminyum tava.....	38
Şekil 3.8. Soğuk filtre tıkanma noktası tayin cihazı görünümü.....	39
Şekil 3.9. Oksidasyon kararlılığı analiz cihazı görünümü.....	39
Şekil 4.1. D100, B100 ve B20D80 FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	43
Şekil 4.2. B20D802000B örneğine ait FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.3. B20D802000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.4. B20D802000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 4.5. 2000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.6. B20D803000B örneğine ait FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 4.7. B20D803000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 4.8. B20D803000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 4.9. 3000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.10. B20D804000B örneğine ait FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 4.11. B20D804000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 4.12. B20D804000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları.....	49
Şekil 4.13. 4000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.14. B20D80 ve B20D802000B örneklerinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.15. B20D80 ve B20D803000B örneklerinin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.16. B20D80 ve B20D804000B örneklerinin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.17. B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.18. B20D80 ve Biberiye örneklerinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.19. 2000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu.....	53
Şekil 4.20. 3000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu.....	54
Şekil 4.21. 4000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu.....	54
Şekil 4.22. B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B UV spektrumu.....	55
Şekil 4.23. D100 TGA eğrileri.....	57

Şekil 4.24. B100 TGA eğrileri.....	57
Şekil 4.25. B20D80 TGA eğrileri.....	58
Şekil 4.26. B20D802000B TGA eğrileri.....	58
Şekil 4.27. B20D803000B TGA eğrileri.....	59
Şekil 4.28. B20D803000B TGA eğrileri.....	59
Şekil 4.29. B20D802000TBHQ TGA eğrileri.....	60
Şekil 4.30. B20D803000TBHQ TGA eğrileri.....	60
Şekil 4.31. B20D804000TBHQ TGA eğrileri.....	61
Şekil 4.32. B20D802000BHT TGA eğrileri.....	61
Şekil 4.33. B20D803000BHT TGA eğrileri.....	62
Şekil 4.34. B20D804000BHT TGA eğrileri.....	62



TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. ASTM D6751 Biyodizel yakıt özellikleri	11
Tablo 2.2. EN 14214 Biyodizel yakıt özellikleri.....	11
Tablo 2.3. Antioksidanların fizikokimyasal yapısı.....	18
Tablo 2.4. Biberiye yağının fiziksel özellikleri.....	27
Tablo 2.5. Biberiye yağının kimyasal özellikleri.....	27
Tablo 3.1. DB Tarımsal Enerji firmasından alınan biyodizel analiz sonuçları.....	31
Tablo 3.2. Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin içerik ve kodları.....	35
Tablo 4.1. Biberiye özütünün antioksidan aktivitesi.....	40
Tablo 4.2. Biberiye özütünün uçucu bileşen kompozisyonu	41
Tablo 4.3. Dalga boylarına karşılık gelen FT-IR pik değerleri.....	42
Tablo 4.4. Yakıt örneklerine ait FT-IR sonuçları.....	42
Tablo 4.5. Örneklerin TGA analiz verileri.....	56
Tablo 4.6. Örneklerinin kristallenme başlangıç sıcaklıkları.....	64
Tablo 4.7. Soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklıkları.....	65
Tablo 4.8. Oksidasyon kararlılığı sonuçları.....	66
Tablo 5.1. Dalga boylarına karşılık gelen FT-IR pik değerleri.....	67
Tablo 5.2. Doğal ve sentetik antioksidan içeren yakıt örneklerine ait FT-IR sonuçları.....	68
Tablo 5.3. Örneklerin FT-IR spektrumuna göre antioksidan değerlendirilmesi.....	68
Tablo 5.4. FT-IR 'a göre biberiye özütünün antioksidan değerlendirilmesi.....	68
Tablo 5.5. UV-Vis sonucuna göre antioksidan etki sıralaması.....	69
Tablo 5.6. TGA ısısal özellik sonuçları.....	70

1. GİRİŞ

Günümüzde, sürdürülebilirlik çalışmalarının hedefi doğrultusunda, biyodizel üretimini ön plana çıkaran yenilenebilir yakıt çalışmaları üzerine durulmaktadır. Biyodizel yakıt ise bitkisel ve hayvansal kökenli yağların yapılarında bulunan uzun zincirli yağ asitleri ile çeşitli katalizör ve alkol eşliğindeki meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan metil ester yapılarıdır (Atabani vd., 2019). Sürdürülebilir enerji kaynaklarından biyodizel üretimi süreçleri; çevre dostu olması, ekonomik fayda sağlamaları ve maliyetleri düşürmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Biyodizel kullanımında verimliliği etkileyen birçok etken vardır. Bu etkenlerin en önemlisi, biyodizelin depolama süresi ve bu duruma paralel motor performansını olumsuz etkileyen oksidasyon kararlılığıdır.

Biyodizel üretiminde görülen, tekrarlı zincir reaksiyonlarından sonra kimyasal reaksiyonlar sonucu ortamda oksidasyona meyilli serbest radikal bileşenleri oluşmaktadır. Bu sebeple, oksidasyon kararlılığının belirlenmesi ve bunun üst düzeyde tutulması arzu edilmektedir. Biyodizelde doğal ve sentetik antioksidan kullanımı, serbest radikal miktarının azaltılmasını ve oksidasyonun geciktirilmesi alınacak en önemli önlemlerdir (Decker vd., 2010).

Nüfus hızındaki artışa bağlı olarak enerjiye olan talep de giderek artmaktadır. Artan talebe bağlı olarak, sera gazı oluşumunu azaltmak ve enerji üretmek amacıyla fosil yakıtların yerine olarak biyodizel kullanımı ön plana çıkmaktadır (Kumar vd., 2011). Artan talebe bağlı güvenli ve olumlu mali etki olarak, biyodizel kullanımının dünyada yaygın olmasını sağlamaktadır (Zhang vd., 2015).

Biyodizel üretimi, atmosferik koşullarda ve düşük seviyelerde karbon monoksit (CO), hidrokarbonlar ve partikül madde yaydığından fosil yakıt alternatifi olarak değerlendirilmektedir (Thanh vd., 2014). Ayrıca, biyodizelin toksik olmayan yapısı kullanımında avantaj sağlamaktadır. Ancak, biyodizel üretiminin dezavantajı; hammadde kaynağı olan yağ potansiyelinin, iklim ve coğrafi yapılardan doğrudan etkilenecek ihtiyaca göre düşük kalmasıdır.

Biyodizel üretiminde; süper kritik akışkan, emülsifikasyon, piroliz ve transesterleşme gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde transesterleşme, proses anlaşılabilirliği ve yüksek çevrim değeri sağlamasından dolayı özel üstünlüğe sahiptir. Transesterleşme prosesinde; temel olarak sodyum hidroksit,

potasyum hidroksit gibi homojen bazlı katalizörler katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Jemima Romola vd., 2021). Sonrasında, transesterleşme tepkimesi sonucunda, ana ürün olan biyodizel ile yan ürün olan gliserol üretilmektedir (Sing vd., 2019).

Biyodizel yakıt, farklı avantajlara sahiptir. Ancak biyodizel, sanayileşme ve sürdürülebilirlik kaynaklı olumsuzluklar ile karşı karşıyadır. Biyodizelin olası yaygın koşullarda depolama miktarı ve korunması oksidasyon kararlılığı bakımından sağlanabilmesi gereken özel tedbirler gerektirmektedir (Sousa vd., 2021).

Biyodizelin yakıt kullanımında, genellikle bir hafta içinde oksidasyon oluşumu gözlenirken, dizel yakıt kullanımında ise bir haftadan uzun sürelerde oksidasyon başladığı araştırmalarda gözlenmiştir. Biyodizeldeki oksidasyon kaynaklı nihai ürünlerin (çözünmeyen zamlar) birikimi, yakıt filtrelerinde tıkanmalara sebebiyet vermektedir (Varatharajan ve Pushparani, 2018).

Biyodizel yakıtlar hakkında oksidasyon kaynaklı dezavantajın yanı sıra, radikal kimyasal reaksiyonlardaki bozunma eğilimi yer almaktadır. Bozunma reaksiyon hızını düşürmek ve oksidasyon kararlılığını artırmak amacıyla, biyodizel yakıtta türlü değişik yapılarda doğal veya sentetik antioksidan olarak tanımlanan, bozunma geciktirici bileşen veya bileşenler katılmaktadır (Aparecida vd., 2019).

Bu projede; bitkisel içerikten üretilmiş doğal antioksidan katkılı biyodizel yakıtın oksitlenme kararlılığı üzerine etkinliği araştırılmış olup, doğal ve sentetik antioksidanların etkinliği karşılaştırılmıştır.

Doğal antioksidan kaynağı olarak biberiye özütü, biyodizel-dizel yakıt Örneklerine katılmıştır. Biberiye özütü destilasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Bu amaçla deneysel verilere göre kullanım miktarı yüksek B20D80 biyodizel-dizel yakıt Örnekleri hazırlanmış, hazırlanan yakıt Örneklerine BHT, TBHQ ve biberiye özütü, deneysel verilere göre seçilen üç farklı derişimde (2000, 3000 ve 4000 ppm) katılmıştır. Doğal antioksidanlarla kıyaslamak amacıyla sentetik antioksidan türü bütıl hidroksitoluen (BHT) ve tert-bütılhidrokinon (TBHQ) kullanılmıştır. Daha sonra antioksidanların etkinliği çeşitli karakterizasyon yöntemleri (GC, TGA, DSC, UV-Vis, FT-IR, oksidasyon kararlılığı testi ve soğuk filtre tıkanma noktası testi) ile değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR

2.1. Enerji Kaynakları ve Biyodizel

Fosil yakıtların hızlı tüketimi ve petrol bazlı yakıtların ise sınırlı rezervlerden elde edilir olması, dünyada petrol rezervlerinin azalmasına neden olmuştur. Bu nedenle, ülkelerin mevcut malzemelerden üretilebileceği alternatif yakıtlara yönelmesi gerekmektedir. Günümüz sürdürülebilirlik çalışmaları hedefleri doğrultusunda, biyodizel üretimini öne süren yakıt stratejileri gündemdedir. Biyodizel yakıt bitkisel ve hayvansal kökenli yağların yapılarında bulunan uzun zincirli yağ asitleri ve katalizör türleri ile alkol eşliğindeki tepkimelerden elde edilen metil ester yapılarıdır (Atabani vd., 2019).

Yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı, ekonomik, çevresel ve sosyal avantajı beraberinde getirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli olarak yeniden oluşan kaynaklardan elde edilir. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biokütle gibi kaynaklar, sürdürülebilir enerji üretimini sağlamaktadır. Bu, gelecek nesillere temiz ve sürekli bir enerji kaynağı sağlamak anlamına gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, geleneksel enerji üretim yöntemlerine kıyasla daha az çevresel etkiye sahiptir. Sürdürülebilir enerji kaynaklarından biyodizel üretimi; çevre dostu, düşük maliyeti ve taşıdığı ekonomik faydalar nedeniyle tercih edilmektedir (Godri Pollitt vd., 2019).

Biyodizel yakıt, aşağıdaki temel özellikleriyle dikkat çekmektedir;

- Biyodizel yakıt, içinde %11 oranında oksijen barındırmaktadır.
- Oksijen içeren yakıtta yanma verimliliği, oksijen içermeyen yakıttaki yanma verimliliğine göre daha yüksektir.
- Biyodizel yakıt, dizel yakıtla oranla yaklaşık %8 daha düşük enerjiye sahiptir.
- Doymamışlık derecesi arttıkça ısı değeri azalır.
- Motorda zengin Örnek oluşması ile aynı motor performansı elde edilebilir.
- Parlama noktası düşüktür.
- Alevlenme noktası yakıt buharı müteakip alevin minimum 5 saniye devam etmesi için gereken sıcaklıktır (Keera vd., 2011).

Dünya genelinde mevcut ve yaygın kullanılan enerji kaynakları; fosil yakıtlar,

nükleer enerji, hidroelektrik enerji, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, biokütle, jeotermal enerji, gel-git enerjisi şeklindedir. Hidroelektrik enerji, suyun kinetik veya potansiyel enerjisinin kullanılmasıyla elde edilir ve sürdürülebilir bir kaynak olarak kabul edilir (Senegaçnik vd., 2023). Güneş enerjisi ise temiz, sınırsız ve yenilenebilir bir kaynaktır (Akova, 2003).

Biyodizel, yukarıda da belirtildiği üzere bitkilerden veya hayvansal maddelerden elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterlerini ifade eder. Biyodizel adı, trans esterifiye edilmiş bitkisel yağa, dizel yakıtı olarak kullanımını tanımlamak için verilmiştir. Biyodizel olarak adlandırılan yakıtlar, biyolojik kökenli yağ esterleridir (Demirbas, 2007). Biyodizel, dizel yakıtlarla da karıştırılarak kullanılabilir.

Nüfusun hızlı artışına bağlı olarak enerjiye olan talebin orantılı şekilde arttığı görülmektedir. Enerjiye talebin artması ile sera gazı salınımlarını azaltmak ve fosil yakıtlar yerine ikame yakıt olarak biyodizel kullanımı öne çıkmaktadır. Güvenli ve düşük maliyetli üretime sahip olması biyodizelin temel faydaları arasındadır. Atmosfere düşük miktarda karbon monoksit, hidrokarbonlar ve partikül madde yayması ise geleneksel yakıtlara göre biyodizelin öne çıkmasının temeli olarak görülmektedir. Biyodizelin toksik olmayan yapısı, yakıt özelliğinin ideal olmasını ve fosil yakıtı göre öne çıkmasını sağlamaktadır. Biyodizelin hammaddesinin yağ olmasından dolayı, ülkelerin iklim ve coğrafi konumuna göre üretimi değişkenlik göstermektedir. Biyodizel yakıtı, yapısında kükürt bulundurmeyen ve toksik yapıda olmayan, biyolojik özelliği gereği bölünebilen, oksijenli ve sürdürülebilir yakıt türüne önemli bir alternatiftir (Li vd., 2009).

Günümüzde biyodizel üretimi, Amerika Birleşik Devletleri'nde (USA) soya fasulyesi yağından ve Avrupa Birliğinde ise kanola yağından yapılmaktadır (Singh ve Singh, 2010).

Soya fasulyesi, hurma yağı, ayçiçeği, aspir, kolza tohumu, Hindistan cevizi ve yer fıstığı gibi yenilebilir yağ kaynakları birinci nesil biyodizel hammaddeleri olarak kabul edilir. Günümüzde biyodizel yakıt üretiminin %95' inden fazlası yenilebilir yani yemeklerde kullanılabilen, bitkisel yağlardan üretilmektedir. Bu bitkisel yağ örnekleri incelendiğinde, %84 kolza tohumu, %13 ayçiçek yağı ve %2 soya fasulyesi yağı ve diğerleri şeklinde sıralanabilir.

Biyodizel üretiminde kullanılan hayvansal yağlar ağırlıklı olarak sığır don yağı,

kümes hayvanı yağı ve domuz yağı gibi ikinci nesil biyodizel hammaddeleri olarak kabul edilir. Bu tür hammaddelerin kullanılması, bunları güvenli bir şekilde elden çıkarma maliyetlerini ortadan kaldırır. Biyodizel üretiminde kullanılan yaygın hammadde kaynağı olan yağ ve yağın kaynağı olan bitki üretimini geliştirmek gerekir. Bununla ilişkili olarak yeni bölgeler ve biyoteknoloji dahil olmak üzere yenilikçi teknikler araştırılmalıdır (Singh ve Singh, 2010).

Atık yağ kaynakları, üçüncü nesil biyodizel hammaddesi olarak bilinmektedir. Bu hammaddeler de biyodizel üretimi büyük ekonomik avantajlar sağlar. Dördüncü nesil biyodizel kaynağı foto biyolojik güneş yakıtlarıdır.

2.2. Biyodizelin Tarihçesi

Rudolf Diesel, dizel motoru, suda asılı kömür tozu, ağır mineral yağ ve bitkisel yağ da dahil olmak üzere birçok yakıtla çalışacak motor tasarlanmıştır. Rudolf Diesel'in ilk motor deneyleri başarısızlıklarla sonuçlanmıştır. 1900'de Paris'teki Dünya Sergisinde %100 fıstık yağıyla çalışan motorunu göstermiştir. 1911'de Rudolf Diesel, "Dizel motor bitkisel yağlarla beslenebilir ve onu kullanan ülkelerin tarımının gelişmesine önemli ölçüde yardımcı olur" demiştir. 1912'de Rudolf Diesel, "Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılması bugün önemsiz görünebilir, ancak bu tür yağlar zamanla petrol ve günümüzün kömür katranı ürünleri kadar önemli hale gelebilir." demiştir (Mishra ve Goswami, 2018). Motoru şimdilerde, dizel olarak bildiğimiz çevre dostu olmayan ve kaynağı petrol yakıtından gelen dizel ile çalışacak yapıda geliştirmiştir. 1930 'lar ve 1940 'larda ise dizel yakıtı alternatif olarak bitkisel yağlar denenmiştir. Günümüz dünyasında sürdürülebilir kaynaklar ve çevre kirliliğinin azalmasından dolayı biyodizel yakıt kullanımına yönelmektedir. Bu konudaki ilk deneme, bitkisel yağ metil ve etil esterleriyle 1940 yılında Fransa'da gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Belçika 'da hurma yağının bitkisel yağında yer alan etil esterinden elde edilen biyodizel yakıt, otobüs yakıtı olarak denenmiştir. 1970 'lerin sonları ile 1980 'lerin başları arasında petrol fiyatlarının yüksekliği ise piyasayı alternatif yakıtlara yönlendirmiş olup; biyodizele olan ilginin ve geliştirilmesine olan araştırmaların artmasını sağlamıştır. Mono alkil ester olarak bilinen biyodizel, 1990 'lı yılların başında üretilmeye başlanmış olup, günümüze kadar biyodizel üretimi düzenli olarak artarak devam etmiştir. Ancak, 1990'ların ikinci yarısında biyodizel yaygın olarak geliştirilmeye başlanmıştır (Mishra ve Goswami, 2018).

2.3. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Biyodizel üretim aşamalarında yağ çıkarma işleminde tohumların içerdiği yağ ekstrakte edilir. Biyodizel yağının üretim yöntemleri; mekanik ekstraksiyon, çözücü ekstraksiyonu, enzimatik ekstraksiyon şeklinde üç yaygın yöntem üzerinden gerçekleştirilmektedir.

Mekanik yöntem, en geleneksel ve yaygın kullanılan yöntemdir. Mekanik yöntemde; tohumlar, çekirdekler veya her ikisinin Örneği kullanılır. Ancak, yaygın uygulama tohumların kullanılmasıdır. Mekanik yöntemde yağın ekstraksiyon verimi % 68 - %80'dir (Li vd., 2009).

Yağ ekstraksiyonu için yaygın kullanılan teknik olarak enzimatik yöntem gösterilmektedir. Enzimatik tekniklerde, bitkisel kaynaklardan yağ elde amacıyla yağ kaynağına göre enzim seçilerek üretimi yapılır. Ayrıca, verimi arttırmak amacıyla ultrasonik ön işlem sonrası sulu yağ ekstraksiyonu tekniği de yaygın olarak kullanılır (Li vd., 2009).

Ham bitkisel yağlarla sıklıkla rastlanan sorunlar; viskozite yüksekliği, düşük uçuculuk ve çoklu doymamış yapılarıdır. Belirtilen bu sorunlar, ileride açıklanacağı gibi seyreltme, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterleşme yöntemleri ile aşılabılır (Mohammed vd., 2020).

2.3.1. Seyreltme Yöntemi

Bitkisel veya atık yağların belirli oranlarda bir çözücü veya dizel yakıtla karıştırılarak inceltilmesi işlemine *seyreltme* yöntemi denir.

Bu işlemde; yağlar, dizel yakıt ile karıştırılarak yağın viskozitesi düşürülür, dizel yakıt kullanım miktarı azaltılır ve motorun performansı artırılır (Balat ve Havva, 2008).

Güney Afrika'daki araştırmacılar (petrol ambargosu sırasında) ayçiçek yağı üzerinde çalışmışlardır. 1980 yılında Brezilya, Caterpillar'da motorda herhangi bir değişiklik veya ayar yapılmadan, toplam gücü korumak için %10 bitkisel yağ Örneği ile çalıştırmıştır. Dizel yakıtı ikame %100 bitkisel yağ kullanmak efektif gelmemiş. Bunun yerine yaygın kullanılan %20 bitkisel yağ ve %80 dizel yakıt Örneği yoluna gitmişlerdir. Deneysel verilere göre kullanım miktarı yüksek B20D80 şeklindedir.

2.3.2. Mikroemülsiyon Yöntemi

Karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan, boyutları 1-150 nm aralığında olan organik Örneklerin kendi arasında oluşturduğu optik izotropik sıvı mikro yapısının kolloidal denge dağılımı olan çözeltiye *mikroemülsiyon* denir. Termodinamik olarak kararlı olan mikroemülsiyonda; metil alkol, etil alkol, hekzanol, bütanol veya 1-bütanol gibi kısa zincirli çözücüler kullanılarak, daha düşük viskoziteye sahip ve püskürtme karakteristiklerinde iyileşmeler görülen alternatif dizel yakıtlar elde edilmesine rağmen, bu yakıtların bünyelerinde bulundurdıkları alkol nedeni ile, ısıl değerleri ve setan sayılarında düşüşler olduğu ve motor performanslarının negatif yönde etkilendiği görülmektedir (Singh ve Singh, 2010).

2.3.3. Piroliz Yöntemi

Piroliz, termal parçalanma olarak da bilinir. Piroliz, bir katalizör varlığında hava veya nitrojen yokluğunda termal enerjinin uygulanmasından kaynaklanan kimyasal bir değişimi ifade eder. Bu yöntem ile biyodizel üretiminde, enzimlerin etkide bulunacağı substratlara ihtiyaç vardır. Substrat; bitkisel yağ asitleri, hayvansal yağ asitleri, doğal yağ asitleri veya yağ asitlerinin metil esterleri olabilir. Biyodizel üretmek için trigliserit bağ pirolizinin, dizel özellikli motorlar için uygun olduğu görülmüştür. Bitkisel yağ asitlerinin sıcaklık etkisiyle reaksiyona uğraması, bitkisel yağdaki sıvı yapıdaki kısımlarının dizel yakıtlarla bağ kurmasını sağlamaktadır. Trigliseritlerin pirolizi yani sıvı yapıdaki kısımları ise alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitlerden oluşmaktadır. Pirolizatın, petrol dizel yakıtı ve eşdeğer kalorifik değerlerine göre daha düşük viskozite, parlama noktası ve akma noktasına sahip olduğu görülmüştür (Mishra ve Goswami, 2018).

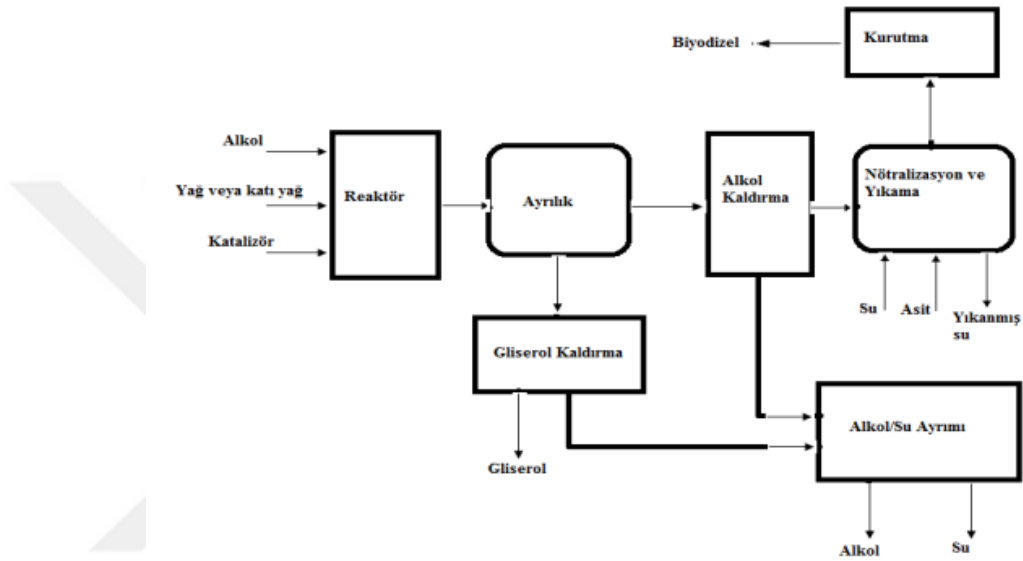
Piroliz işlemi iki şekilde yapılmaktadır:

Birinci yöntemde; bitkisel yağlar kapalı bir sistemde ısıtılarak parçalanırlar. İkinci yöntemde ise standart olarak hazırlanan maddeler, damıtma işlemiyle ısıtılarak parçalanırlar.

İkinci yöntemde elde edilen biyodizel, dizel yakıtlara daha yakın özellikler göstermesine rağmen enerji sarfiyatının yüksek olması yöntemin dezavantajıdır (Balat ve Havva, 2008).

2.3.4. Transesterleşme Yöntemi

Biyodizel üretim yöntemlerinden en sık kullanılan ve katalizör yardımıyla gerçekleştirilen transesterleşmedir. Bu yöntemin yaygın olarak tercih edilmesinde; alçak basınç ve düşük sıcaklıkta uygulama, kısa sürelerde yüksek çevrim dönüşümlü reaksiyonları sağlaması, süreç akışında ara ürün ihtiyacı olmaması ve oksidasyon kararlılığı etkili olmuştur (Keera vd., 2011). Transesterleşme proses akış süreci Şekil 2.1.'de detaylandırılmıştır.



Şekil 2.1. Transesterleşme proses akış süreci (Akgün vd., 2009)

2.4. Gelecekte Biyodizel

Sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşılması, biyodizel üretimini ön plana çıkaran alternatif yakıt stratejilerini vurgulamaktadır. Özellikle, biyodizel üretimi piyasada mevcut yakıt talebinin büyük çoğunluğunu sağlayabilir. Tamamlayıcı yapılar sayesinde, biyodizel yakıt gelişimini teşvik etmek ve biyodizel yakıt fiyatının geleneksel enerji kaynaklarına göre düşürülmesini sağlayarak öne çıkarmak önemlidir. Biyodizel üretiminden elde edilecek yan ürünlerin de piyasalarda kullanımının arttırılması ve bu yan ürünlerin kullanılabilirliği, biyodizel üretim sürecinin maliyetinin düşmesi sağlayacak, biyodizele olan talebin artmasına katkı sağlayacaktır.

Biyodizel, %11 civarı oksijen içerir. Bu değer ise biyodizeli yüksek yanmaya sahip bir yakıt haline getirir. Bu miktar dizel yakıtla kıyasla kullanım ömründe %78 daha az CO₂ üretir anlamına gelir. Biyodizel yakıt, oluşturduğu kurum yapısı kaynaklı dumanın motordan az çıkmasını sağlar. Sürdürülebilir, toksik yapıda değil, yanıcı

özellik göstermeyen, taşınabilir, temini kolay, çevre dostu, kükürt ve aromatik yapı içermez şekildedir. Bu özellik, biyodizeli kalabalık şehirler ve çevre kirliliği ile hava emisyonları açısından ideal bir yakıt haline getirir. Biyodizel ayrıca ortam havasında daha az belirli madde üretir ve hava toksitesini azaltır. Bu nedenle, daha az kirletici yanması nedeniyle kanser risklerinde ve neonalarda efektlerde %90 azalma sağlanmış olur (Sarıkoc vd., 2019).

Biyodizel üretiminin hammaddesinin bitki olması, ekolojik işlevini kaybetmiş arazilerin geri kazanımını sağlayacaktır. Bu durum, kırsal kalkınmayı; kırsal istihdam ve ekonomik kazanç için iyi bir potansiyel olacaktır. İklim açısından ise etkisizdir. Bu da enerji kullanımı ve geliştirilmesinde önemli bir etkidir. Biyodizelin setan sayısı (bitkisel yağa bağlı olarak 60-65) petrol dizelinden daha yüksektir. Bu durum, ateşleme gecikmesini azaltır. Her ülke kendi biyodizelini üretebilir özellikte olup, petrol ve motorin ithal ettikleri ülkeler için bağımsızlığını sağlayabilir ve ülke ekonomisini destekleyebilir (Lourenço vd., 2019).

Biyodizel yakıt; araç yakıt pompasında ve araç enjektör ünitelerinde yağlamayı sağlayarak, yakıtın motora etkisini iyileştiren özellik gösterir. Artan yağlama, motor aşınmasını azaltır ve motor verimini artırır. Biyodizel yakıt (60–80°C), dizel yakıtından (100–170°C) daha yüksek parlama noktası ile nakliye, ulaşım, dağıtım, uygulama ve depolama için çok daha kararlıdır. Biyodizel yakıt, atık yenilebilir yağlardan ve domuz yağından yapılabilir. %20 Biyodizel oranı ile seyreltilerek motor kullanımına uygun hale gelebilir, %20 biyodizel oranının üstündeki yakıt Örneği ise motor üzerinde bazı modifikasyonlar gerektirebilir (Sarıkoc vd., 2019).

Biyodizelin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Dezavantajların başında; motor gücü düşüklüğü, yüksek maliyetleri, yüksek motor deformasyonu ve motor anatomisine uygun yapıda olmaması sayılabilir (Atabani vd., 2019).

Biyodizel, petrol dizelinden %12 daha düşük enerji içeriğine sahiptir ve bu da yakıt tüketiminde %2-10'luk bir artışa yol açar. Dizel yakıtı göre yüksek bulutlanma noktasına, yüksek akma noktasına ve yüksek nitrojen oksit emisyonuna sahiptir. Biyodizel, yanma kriterindeki olumsuzluktan dolayı motorlarda tortuya neden olup, düşük uçuculuğa sahiptir. Motorlarda gereksiz karbon birikimine ve polimerizasyona neden olur yağ kirlenmesine ve akış sorununa neden olmaktadır (Söyler, 2023).

Biyodizel yakıt, dizel yakıtı göre yüksek viskoziteye ve düşük uçuculuğa sahip olup, yüksek enjektör basıncına ihtiyaç duyar. Biyodizel yakıtın oksidasyon kararlılığı dizel yakıtı göre araştırmalarda düşük tespit edilmiştir. Biyodizel, hava varlığında oksitlenerek yağ asitlerine dönüşebilir ve yakıt depoları, borular ve enjektörlerde korozyona neden olur. Biyodizel yüksek oksijen içeriğine sahiptir, bu nedenle yanma sırasında %10-14 aralığında dizele göre nispeten daha yüksek NOx seviyeleri üretir. Biyodizel, yakıt sistemi tıkanmaları, conta arızaları, filtre tıkanması ve enjeksiyon pompalarında birikintiler gibi araç malzemelerinde (bakır ve pirinç) korozyona neden olabilir (Uguz vd., 2022).

Biyodizelin büyük çoğunluğu, yenilebilir yağdan elde edilir. Birçok kaynak, daha fazla ekonomik soruna yol açabileceğini belirtmektedir. Atık yenilebilir yağların yağ asidi ayrımı yöntemleri maliyetlidir veya pahalı asit katalizörüne ihtiyaç duyar (Atabani vd., 2019).

2.5. Biyodizel Karakterizasyon Yöntemleri

Biyodizel yakıtı, farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olduğu ve bu özelliklerin biyodizel yakıtın kalitesini etkileyebileceği belirtilmektedir. Biyodizel yakıtın kalitesini etkileyen faktörler arasında ham madde kalitesi, ham maddenin yağ asidi bileşimi, üretim ve rafine etme işlemlerinin türü ve sonrasındaki uygulamalar yer almaktadır. Bu sebeple, biyodizel yakıtın karakterizasyona ihtiyacı vardır.

Biyodizel için standardizasyon oluşturulması birçok ülke tarafından incelenen bir konudur. Mevcut standartlar, biyodizel tüketici ve üreticilerini korumak ve biyodizel endüstrilerinin gelişimini desteklemek için kullanılır. Fosil yakıt kaynaklarına alternatif geliştirilen biyodizel yakıtları, ASTM6571, EN14214 gibi biyodizele ait uluslararası standart özelliklerini karşılamalıdır. Bu standartlar, yenilebilir ve yenilemez yağ kaynaklarından üretilen çeşitli biyodizel türlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamaktadır. Bu özellikler arasında kalori değeri, setan sayısı, yoğunluk, viskozite, akma noktaları, parlama noktası gibi özellikler yer almaktadır. ASTM6751 ve EN 14214 gibi biyodizel yakıt spesifikasyonları ve ASTM D6751'e göre biyodizel yakıtların (B100) sağlanması gereken özellikler Tablo 2.1 de gösterilmektedir (Atabani vd., 2019).

Tablo 2.1. ASTM D6751 Biyodizel yakıt özellikleri

Yakıt Özelliği	Birim	Limit Değerler
Alevlenme Noktası	°C	130
Su ve Tortu Miktarı	%	0,050
Kinematik Viskozite	mm ² /s (40°C de)	1,9-6,0
Kül Miktarı	Maks. %	0,020
Toplam Kükürt Miktarı	Maks. %	0,050
Bakır Korozyonu	Maks. No	No:3
Setan Sayısı	Min.	47
Karbon Kalıntısı	Maks. %	0,050
Asit Numarası	Maks. mg KOH/g	0,80
Serbest Gliserin	Maks. %	0,020
Toplam Gliserin	Maks %	0,240
Fosfor Miktarı	Maks %	0,0010

Ayrıca, EN14214 biyodizel standardı daha kapsamlı ve ASTM 6751'den daha dar aralıklara sahiptir. EN 14214'e göre biyodizel yakıtların (B100) olması gereken özellikler Tablo 2.2 gösterilmektedir (Atabani vd., 2019).

Tablo 2.2. EN 14214 Biyodizel yakıt özellikleri

Yakıt Özelliği	Birim	Limit Değerler
Yoğunluk	kg/m ³ (15 °C de)	0,86-0,90
Viskozite	mm ² /s (40 °C de)	3,50-5,00
Alevlenme Noktası	°C	120
Toplam Kükürt	mg/kg	10,0
Setan Sayısı	-	51
Kül Miktarı	%	0,02
Su Miktarı	mg/kg	500
Bakır Korozyonu	3 saat, 50 °C için	No:1
Oksidasyon Kararlılığı	-	6
Metanol Miktarı	%	0,20
Ester Miktarı	%	96,5
Monogliserid Miktarı	%	0,80
Digliserid Miktarı	%	0,20
Trigliserid Miktarı	%	0,20
Serbest Gliserin Miktarı	%	0,02
Toplam Gliserin Miktarı	%	0,25
İyot Sayısı	%	120
Linolenik Asit (ME) Miktarı	%	12
Çoklu Doymamış Metil Ester Miktarı	%	1

Fosfor Miktarı	mg/kg	10
Alkali (Na+K) Miktarı	mg/kg	5
Toplam Alkali Metaller (Ca+Mg) Miktarı	mg/kg	5

Biyodizel, dizel yakıt karakteristiği ile karşılaştırıldığında;

- Oksijen içeriği daha yüksektir.
- Setan sayısı çoğu kez daha yüksektir.
- Kükürt içeriği daha düşüktür.
- Yağ asidi (metil ester) içeriği daha yüksektir.
- Yapışkanlığı daha yüksektir.
- Donma noktası daha yüksektir.
- Enerji yoğunluğu daha düşüktür.
- Yanma verimi daha düşüktür.
- Özgül ağırlığı daha yüksektir.

Bu farklı özelliklerin belirlenebilmesi için biyodizelin çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmesi gerekmektedir.

Biyodizel karakterizasyon yöntemleri aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir;

2.5.1. Oksidasyon Kararlılığı

Oksidasyon kararlılığı ölçümü için biyodizel üreticileri ve laboratuvarlar genellikle ASTM D7545 ve EN 14214 standartlarını ve bunların tanımladığı yöntemleri kullanarak oksidasyon kararlılığı değerlendirir (Jemima Romola vd., 2021). Oksidasyon kararlılığı belirtmek için;

- ASTM D7545'e göre indüksiyon süresi (IP) ölçümü kullanılır.

• PetroOXY isimli otomatik analiz cihazı kullanılabilir. Bu yöntemde, biyodizel örneği yüksek sıcaklıkta ve oksijenli ortamda ısıtılır. Oksidasyon süreci sırasında oksijen tüketimi ölçülerek oksidasyon kararlılığı belirlenir. Bu ölçümler, biyodizelin kalitesini belirlemek, depolama süresince tüm oksidasyon ürünlerini hem uçucu hem de uçucu olmayan maddeleri oksidasyon numunesinin kararlılığının tam analizini sağlandığı yöntem olarak düşünülmektedir (Sousa vd., 2021).

- EN 14214 standarttı ise ASTM 'ye göre, karışık biyodizel için değil, saf

biyodizel için yapılmıştır. Biyodizeldeki YAME içeriği EN 590:2004 standarttı göre %5 ve EN 590:2009 standardına göre de %7 değerleri ile izin vermektedir. EN 16709 göre %20 biyodizel katkılı ve %30 biyodizel katkılı örneklerinin kullanımına olanak sağlar. EN 14214 spesifikasyonunda da biyodizelin kalitesi, destilasyonu ve Rancimat yöntemine göre iletkenlik şartları belirlenebilir. Bu yöntemde buharlaşmayan oksitlenmiş ürünler belirlenmediği için sınırlamaları vardır (Atapour ve Kariminia, 2011).

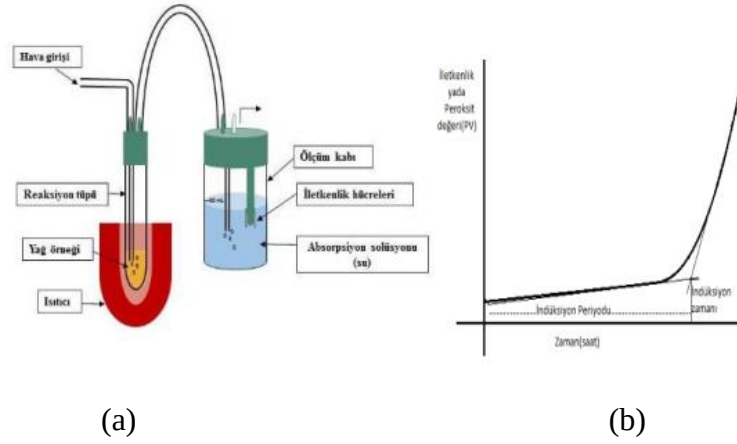
Biberiye özütünün oksidasyon kararlılığı tayini çalışmalarında ise deneysel yöntem olarak TS EN 116 dizel yakıtlar, evsel ısıtma yakıtları soğuk filtre tıkanmasının tayini ve TS EN ISO 12205 orta damıtık yakıtlar oksidasyon kararlılığı tayini metodu kullanılarak, soğuk filtre tıkanma noktasına (°C) ve oksidasyon kararlılığı (g/m³) verilerine ulaşılır.

TS EN ISO 12205 numaralı deneysel yöntem için analiz cihazı imalatçısının talimatlarına uygun olarak kalibre edilmeli, doğrulukları kontrol edilmeli ve performansları periyodik takip edilmelidir. Temel prensip olarak, toplam çözünmeyen madde, tekrarlanabilirlik ve uyarlık kalemlerinden oluşan hesaplanan kesinlik verileri üzerinden oksidasyon kararlılığına (g/m³) varılır.

TS EN 116 numaralı deneysel yöntem ile kademeli soğutma banyosu çıkarımından yola çıkılarak, soğuk filtre tıkanma noktasına (°C) ulaşılır.

Rancimat (EN14112) yöntemi, yağ ve yağların oksidasyon kararlılığını belirlemek için en güvenilir yöntemlerden biridir. Amerikan Yağ Kimyagerleri Derneği (AOCS) resmi olarak bu yöntemi yağ ve yağların oksidasyon kararlılığını saptamak için kullanır. Rancimat yöntemi, YAME 'lerin oksidasyon kararlılığını belirlemek için hızlandırılmış bir oksidasyon testidir. Test yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve numune oksidasyona uğramak üzere bir hava akımına maruz bırakılır. Oksidasyonu başlatmak amacıyla Örnek üzerinden hava geçirilir. Birincil oksidasyon sonucunda peroksitler açığa çıkar. Bu açığa çıkan peroksitler bütünü ile bölünerek düşük mol değerine veya düşük moleküler ağırlıklı organik asit ikincil oksidasyon ürünleri oluşturulur. Oksitlenme esnasında açığa çıkan uçucu gazlar (formik asit, asetik asit vb.) suyla emilir ve iletkenlikteki artışa neden olur. Bu iletkenlik değişiklikleri ölçüm kabına bağlı olan bir ölçüm cihazıyla kaydedilir. Şekil 2.2'te Rancimat cihazı ve indüksiyon periyotunun tipik eğrisi gösterilmiştir. Sürekli iletkenlik ölçümü yaparak bir oksidasyon eğrisi elde edilir. İndüksiyon süresi,

iletkenlik eğrisindeki infleksiyon noktasının zamanı olarak ölçülür (Ajala vd., 2015).



Şekil 2.2. Rancimat cihazının şematik (a) ve tipik eğrisi (b)

Şekil 2.2 (b)'de verilen iletkenlik eğrisinde, eğrinin başlangıçta değeri yavaş olarak ilerler. Çünkü oksidasyon aşamalı olarak ilerlemektedir. İletkenlik okumalarının yavaş bir şekilde artmasıyla oksidasyon hızlanır ve üstel bir büyüme eğrisini temsil eder. Rancimat ekipmanındaki elektronik ortamdaki hesaplama programları, yazılı kullanarak IP otomatik hesaplamaktadır. Bu yazılım sayesinde antioksidan türlerinin biyodizel yakıtın raf ömrünü iyileştirme etkisini değerlendirme olanağı sağlar. İndüksiyon süresi ne kadar yüksekse, antioksidanın biyodizelin oksidasyon kararlılığını sağlamaya o kadar katkı sağladığı görülmektedir (Ajala vd., 2015).

Numunelerin depolama kararlılığını doğrulamak için modifiye edilmiş bir Rancimat testi kullanılır. Rancimat, Örnekleri işlem öncesi bir ısıtma odasına yerleştirilir. Numune yüzeyine hava üflenirken numune sıcaklığı 80°C'ye ulaşır. İletkenlik hücresi, iletkenlikteki değişiklikleri kaydeder. Numunenin termal kararlılığını değerlendirmek için aynı prosedür 200 °C 'de 6 saat boyunca tekrarlanır. Geliştirilmiş Rancimat kuramı, doğruluğu ve basitliği nedeniyle çoğunlukla tercih edilir. Geliştirilmiş Rancimat kuramındaki büyük zorluk; numunenin diğer uçucu bileşenlerle kirlenmesini önlemektir (Yaakob vd., 2014).

2.5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA yöntemleri, biyodizelin oksidasyon kararlılığını anlamada yüksek hassasiyetlidir (Dunn, 2005). TGA, trigliseritlerin termo oksidasyon ve yüksek basınçlı oksidasyon özelliklerini değerlendirir. Yağın kristallenme profil eğrisini

kaydeder, termo oksidasyon bozunmaya karşı direncini izler ve genellikle doymuş yağ asitleri, doymamış yağ asitlerinden daha yüksek termal kararlılığa sahiptir (Yaakob vd., 2014).

TGA analiz sonucunun yorumlanmasında; termogramdaki tepe noktaları, numunenin termal bozunma veya reaksiyonlarının belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini gösterir. Bu veriler, numunenin oksidasyon kararlılığı gibi bilgilerin çıkarılmasına yardımcı olur (Ajala vd., 2015). DTA da ise aynı ısıtma koşullarında numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. DTA yöntemi ile emilen veya yayılan ısı ölçülür. Diferansiyel termogram, tepe noktasını ve tepe noktasına karşılık gelen tepeleri gösterir. Sıfırın üstünde çıkan tepe noktaları; yanma, adsorpsiyon gibi ekzotermik değişiklikleri gösterirken sıfırın altında görünenler ise absorpsiyon, süblimasyon, desorpsiyon, buharlaşma gibi endotermik değişiklikleri gösterir ve anlamamızı sağlar.

2.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektroskopisi, bir maddenin moleküler yapılarını, bağ yapısını ve kimyasal bileşenlerini incelemek için kullanılan analiz yöntemidir. Bu yöntem, bir maddenin infrared (kızılötesi) ışık ile etkileşimini ölçer ve bu etkileşimin sonuçlarını spektrum şeklinde gösterir. FT-IR spektroskopisi, kimyasal analizlerde, malzeme karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde yaygın olarak kullanılır. Kızılötesi spektrum, madde içindeki farklı bağları ve moleküler grupları tanımlamak için kullanılır. Bu bilgiler, bir maddenin kimyasal bileşenlerini ve yapısını belirlemede, saflık ve re-aktiviteyi kontrol etmede, ilaç analizinde, gıda endüstrisinde ve diğer birçok alanda kullanılır (Boulal vd., 2019). Bu yöntem, bir molekülde bulunan farklı kimyasal bağları tanımlamak için kızılötesi soğrulma spektrumu üreterek kullanılan güçlü bir araçtır. Organik veya inorganik yapılarda bulunan kimyasal bağları tanımlamak için yaygın ve kullanışlı araçtır. Bilinmeyen bir Örnekdaki bileşenleri detaylandırmak için kullanılır. Absorbe edilen ışığın dalga boyu, her bir kimyasal bağ için özeldir. Moleküler bağlar, bağ türüne ve içeriğindeki elementlere bağlı olarak çeşitli frekansta değer verir.

Kuantum mekaniğine göre, bir moleküler titreşimin frekansındaki artışı, emilen enerjinin uyarılması nedeniyle meydana gelir. Moleküler titreşim durumlarına bağlı enerji genellikle 1-10 kcal/mol aralığındadır, bu da elektromanyetik spektruma karşılık

gelerek, sonuç elde edilmesini sağlar.

2.5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, bir numune ve referansın aynı sıcaklık programında ısıtılması veya soğutulmasını içeren karşılaştırmalı tekniktir. Numune ve referans arasındaki ısı akışı farkları kaydedilir ve bu farklar, numunenin ısısal davranışını tanımlar.

DSC değerlendirmesi sırasında, numune ısıtılırken veya soğutulurken gereken veya yayılan ısı miktarı ölçülür. DSC cihazı bir malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı, reaksiyon entalpisi, oksitlenme davranışı, faz değişiklikleri ve termal kararlılık gibi önemli termal özelliklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Bu bilgiler, numune karakterizasyonunda ve kontrolünde gereklidir.

2.5.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

UV-Vis spektroskopisi, özellikle homojen ve moleküler heterojen katalizörlerin optik özelliklerini ve reaksiyon kinetiğini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Mesa vd., 2021). Cihaz, ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyonun emilimini veya soğurulmasını ölçmek için kullanılır.

UV-Vis, belirli dalga boylarındaki ışığın numunedengeçişini ölçer. Bu sayede numunenin emilim spektrumu veya soğurulma spektrumu elde edilir. Bu spektrumlar, numunenin kimyasal bileşenlerini, konsantrasyonlarını ve reaksiyonlarını belirlemek için kullanılır. Numunenin UV-Vis ışığa maruz bırakılması ile belirli dalga boylarındaki ışığın emilimini veya soğurulmasını ölçmek için ışık dedektör tarafından algılanır. Bu ölçümler, numunenin optik özelliklerini analiz etmek için kullanılır (Mohammed vd., 2020).

2.6. Antioksidan Türleri

Antioksidan; serbest radikal oluşumuna engel olarak oksitlenme sürecini sonlandıran, radikalleri uzaklaştırarak hücrenin zarar görmesine engel olan, böylece biyodizelin oksitlenmesini düşük derişimlerde bile kontrol eden fenolik fonksiyonel grupları barındıran moleküllerdir. Antioksidanlar, yukarıda belirtilen doymamış yapılarının çokluğundan dolayı biyodizelin bozunmasını önemli ölçüde yavaşlatırlar (Kumar vd., 2016). Antioksidanların eklenmesi, biyodizellerin oksitlenme kararlılığı mekanizmalarını artıran ve NO_x emisyonlarını azaltan etkili bir yöntem olarak ortaya

çıkmaktadır (Varatharajan vd., 2011).

Primer antioksidanlar; serbest radikalleri etkisiz hale getiren maddeler olan terminatörleri ve zincir kırıcı antioksidanlar olarak tanımlanır. Sekonder antioksidanlar ise hidroperoksit çözücüleridir (Ajala vd., 2015).

Primer antioksidanlar ile yüksek enerjili olan lipid radikalleri birlikte reaksiyona girerse, termodinamik yapıda kararlı ürünlere çevrilmiş olur. Primer antioksidanlar, peroksil serbest radikal bağları tarafından hidrojen atomu vererek saçılma reaksiyonunu yavaşlatırlar, durdururlar. Sıklıkla tespit edilen bulguya göre ise primer antioksidanlar yapısındaki aktif OH veya NH gruplarından hidrojen verebilir (Lourenço vd., 2019). Primer antioksidanlara temel örnek fenol ve tiyofenol bileşenleridir, aynı zamanda doğal antioksidanlar olan tokoferoller ve flavonoidler de bu örnekler içerisindedir.

Sekonder antioksidanlar, hidroperoksitlerin etkili bir şekilde ayrışmasına neden olarak zincir başlatma reaksiyon hızını engellemektedirler. Sekonder antioksidanlar da zincir başlatma reaksiyon hızındaki engelleme kaynaklı, biyodizel bozunma sürecini yavaşlatma eğilimindedir. Yavaşlayan eğilim ise antioksidan aktivitesi üzerinde etki oluşmasına katkıda bulunur.

Bir antioksidan muamele görmüş/güçlendirilmiş biyodizel yakıt Örneğinde, ürünler arasında ekzotermik reaksiyon görülür. Bu ekzotermik reaksiyonun, aktivasyon enerjisi arttıkça XH ve RH bağının birbirinden ayrılma enerjisi yükselir. XH bağının dayanıklılığı ise bu reaksiyon boyunca antioksidanın etkinliğinin artmasını sağlar. Bir antioksidan etkinliği, içerisindeki reaktif O–H bağının gücüne bağlıdır. 3' ve 4' konumda bulunan O–H bağları zayıftır ve ivedilikle serbest radikallerle ekzotermik reaksiyona uğrarlar. Antioksidan aktivitesi, O–H bağının ayrılma enerjisi ile öngörülebilir. Açıklandığı gibi, güçsüz bağının ayrılma enerji ne kadar yüksek ise bir antioksidanın da antioksidan aktivitesine o derecede yüksek olacaktır (Ajala vd., 2015).

Tablo 2.3'de antioksidanların fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir. Bahse konu tablodan da anlaşıldığı üzere, antioksidanın oksidasyon kararlılığını sağlama potansiyeli, moleküler ağırlığına bağlıdır. Örnek vermek gerekirse; deneysel verilere göre düşük moleküler ağırlığa sahip antioksidanlar çok daha iyi antioksidan özelliği gösterir.

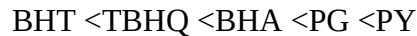
Tablo 2.3. Antioksidanların fizikokimyasal özellikleri

Moleküler Tanımı	Moleküler Formülü	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Hidrojen Bağ Verici Sayısı	Hidrojen Bağ Alıcı Sayısı	Alevlenme Noktası (°C)
1,4 Dihidroksiantrakinon	C14H8O4	240,21	2	4	222
2,5 Di-tert Butilhidrokinon	C14H22O2	222,32	2	2	118
2 Etilheksil Nitrat	C8H17NO3	175,23	0	3	76
4,4 Dioktildifenilamin	C28H43N	393,6	1	1	213
4 Oktil N-fenilanilin	C20H27N	281,4	1	1	213
Askorbil Palmitat	C22H38O7	414,5	3	7	178,1
Bütilhidroksitoluen	C15H24O	220,35	1	1	127
Bütilhidroksianizol	C22H32O4	360,5	2	4	130
Piropil Galat	C10H12O5	212,2	3	5	-
Pirogalol	C6H6O3	126,11	3	3	328
Tert-butilhidrokinon	C10H14O2	166,22	2	2	171

Düşük moleküler ağırlığa sahip antioksidanlar, oksidasyon kararlılığı sağlasa da buharlaşmaya ve uçuculuğa eğilimlidirler. Bundan dolayı, biyodizelin uzun süreli depolaması için uygun ağırlıklı antioksidanlara göre değerlendirilmesi optimum fayda zarar göz önüne alınarak karar verilmesi gerekir. Moleküler ağırlıklarına göre, en yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlar şu şekilde sıralanır:

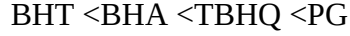


Yapı içerisinde bulunan hidrojen bağ vericilerinin ve alıcılarının sayısı, kararlılık değerini arttıran ve intra moleküler hidrojen bağlama modelleri oluşturmaktadır. Progallol, en yüksek hidrojen bağ vericisi sayılır ve en yüksek alıcısı sayısına sahiptir. BHT antioksidanı ise hidrojen bağ vericisi ve hidrojen bağ alıcısı özelliğine sahiptir. Bu durumda PY 'nin BHT 'ye göre daha etkin antioksidan olma özelliğinden birini vurgular. Topolojik polar yüzey alanı, yapısal düzenlemeye dayanarak antioksidan analiz için ideal bir veri sunar. Birçok araştırmada, polar antioksidanların oksidasyon kararlılığı için daha etkin özellik gösterdiği açıklanmıştır. Yaygın sentetik antioksidanlar, topolojik polar yüzey alanına göre şu şekilde sıralanır:



Alevlenme noktası, biyodizel kalitesini belirleyen başka bir faktördür. Alevlenme noktası tanım olarak; yanıcı buharın oluştuğu en düşük sıcaklık değeridir. Genellikle biyodizel yakıtın, dizel yakıttan daha yüksek alevlenme noktasına sahip

olduğu bilinir. Bundan kaynaklı, farklı türde antioksidan ile oluşacak yakıt örneklerinin, alevlenme noktasını dikkate alarak değerlendirmek son derece önemlidir. Alevlenme noktasına göre, yaygın sentetik antioksidanlar aşağıdaki şekilde sıralanır (Lourenço vd., 2019).



2.6.1 Sentetik Antioksidanlar

Sentetik antioksidan türleri içerisinde, bu tezde kullanılan TBHQ (tert-butilhidrokinon) ve BHT (bütilenmiş hidroksitoluen) antioksidanları, bu bölümde detaylı incelenmiştir.

TBHQ, yapısı gereği yağ içerisinde çözünebilen bir antioksidandır. Bu özelliği sebebi ile biyodizel içine güzel karışır, peroksil radikalleriyle reaksiyona girerek yarı kinon rezonansı sağlar ve bu kinon rezonansı reaksiyona girerek daha kararlı ürünler oluşturur. Yarı kinon ara ürünleri birbirleriyle de reaksiyona girerek dimerler oluşturur ve yarı kinona yeniden dönüşür. Araştırmalarda TBHQ 'nun soya bazlı biyodizelin oksidasyon kararlılığı üzerindeki etkisi incelemiş olup, TBHQ eklenme ile soya yağındaki metil esterinin indüksiyon süresi (IP) 7,80 saatten 10.50 saate yükselmiştir. TBHQ korozyon önleyici ilaveli şekilde etki gösterdiği belirtilmiştir. TBHQ 'nun soya biyodizelinde 3000 ppm konsantrasyonda en iyi oksidasyon kararlılığı sağladığı rapor edilmiştir. TBHQ diğer antioksidanlardan olan PG, BHA, BHT ve α -tokoferole kıyasla en iyi oksidasyon kararlılığı sunmaktadır. 100 ppm TBHQ ilavesi, soya yağı yağ asit metil esterindeki başlangıç IP'sini 1,36 saatten 6 saate yükseltmiş ve EN14112 kalite standardını karşılamıştır (Ajala vd., 2015). Soya içerikli biyodizel üzerinde yapılan araştırmalarda ise 1000 ppm TBHQ ilavesinin indüksiyon süresi 3,52 saatten 32,6 saate yükselttiği ve yaklaşık 9 ay boyunca da kararlı yapısını koruduğu saptanmıştır. 0,16 saat gibi düşük indüksiyon süresi olan soya yağı bazlı biyodizelin EN standartlarını sağlayabilmesi için minimum 8000 ppm TBHQ gerekmektedir. TBHQ antioksidan ilavesi ile pamuk yağından üretilmiş biyodizelin indüksiyon süresi 6,57 saatten 30.2 saate yükseltmiş olup, ilk çalışmalarda 300 ppm TBHQ ilavesi sonrası IP 6.7 saate, 600 ppm TBHQ ilavesi sonrası IP 8.4 saate ve 1000 ppm TBHQ ilavesi sonrası 10.2 saate yükseldiği tespit edilmiştir. TBHQ, antioksidan olarak farklı tür bitki kaynaklarından elde edilen ve diğer biyodizel yakıt Örneklerinde de etkinlik sağlamıştır (Hess vd., 2005).

BHT antioksidanının soya bazlı biyodizelde oksidasyon kararlılığı üzerine etkisi incelenmiştir. İncelemelerde, BHT etkisi; indüksiyon süresi (IP) 2,4 saat EN standardını sağlamak için 1300 ppm BHT 'nin gerekliliğini ortaya koymuştur. Ancak, yeniden işlenmiş soya temelli biyodizel yakıt için (IP= 0,77 saat) EN standardını karşılamak için 3000 ppm BHT gereklidir. Hayvansal yağ kaynaklarından üretilen biyodizel yakıtlara, 1000 ppm değerinde BHT ilave edildiğinde indüksiyon süresi 15.88 saate yükselmiştir (Ajala vd., 2015).

Tavuk yağı temelli biyodizel yakıtın (IP= 0,67 saat) EN standardını karşılaması için 500 ppm BHT yeterlidir. Soya yağı yapısındaki yağ asidi ve metil esterinin indüksiyon süresinin EN standardını karşılayabilmesi için 1000 ppm değerinde BHT eklenmesinin gerektiği çalışmalar sonrası anlaşılmıştır. BHT 'nin oksidasyon kararlılığının doğal antioksidan α -tokoferolden yüksek olduğu çalışmalarda ortaya konmuştur. BHT 'nin biyodizel-dizel Örneklerinde kullanılması NOx emisyonlarını azaltmaktadır (Hess vd., 2005). Bununla birlikte, NOx azalmasının mekanizması belirsizdir. BHT 'nin 400 ppm'si, kanola yağından elde edilen biyodizelin oksidasyon kararlılığı önemli ölçüde artırma etkisine sahiptir. *Pongamia pinnata* biyodizeline 250 ppm BHT 'nin IP'yi 2,45 saatten EN standardını karşılamak için yeterli olduğu görülmüştür. Çalışmada TBHQ, PY ve PG kıyasla BHT 'ın kanola yağı ve yenilebilir yağlardan üretimi yapılan biyodizel yakıtlara göre zayıf oksidasyon kararlılığı göstermiştir (Muralidharan ve Govindarajan, 2011). *Jatropha* yağından elde edilen biyodizel için (başlangıç IP 3,23 saat) 200 ppm BHT eklenmesiyle başlangıç IP'si EN standardını karşılamak için yükseltilmiştir. *Terminalia belerica* yağından elde edilen biyodizel BHT 'nin etkinliği, yağ asidi profili ve başlangıç IP değerindeki farklılıklara bağlı olabilir. Ancak, yukarıda detayı açıklanan ürünlerin dışında, BHT 'ın hidrokarbon ürünler üzerinde kuvvetli antioksidan etkisi olduğu öğrenilmiştir. BHT; yüksek oranda kısıtlanmış polar fenol grubu ise polar olmayan hidrokarbonlara oranla kuvvetli etkileşim gösterir. BHT yüksek buharlaşma özelliği, reaksiyonun başlangıç sürecinde antioksidan etkinliğini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir (Chakraborty ve Baruah, 2012).

2.6.2. Doğal Antioksidanlar

Bitkisel materyallerde artan fenolik içerik, yağlarda antioksidan kaynağı olarak hizmet edebilir. Bitkisel yağ kaynakları tokoferoller ve tokotrienoller bakımından doğal antioksidanlar bakımından zengindir. Bitkisel yağ asitleri, oksidasyon

kararlılığını iyileştirme ve önleme potansiyeline sahiptir. Transesterleşme veya rafinasyon sürecinde, antioksidanların çoğu azalabilir veya yok olabilir. Biyodizeller rafine edilmemiş bitkisel yağlardan yapıldığı için daha fazla doğal antioksidan içerir ve daha iyi bir kararlılık sunar. Ancak yakıt kriterlerini karşılamadığından pratik kullanıma yönelik sınırlamaları vardır (Atabani vd., 2019).

Setan sayısı içindeki kardanol ve türevlerinin varlığı, geliştirilmiş oksidasyon kararlılık için bir etken olabilir. **Pongamia pinnata** yaprak özütü olan kalophyllum antioksidan olan biyodizel yakıttaki oksidasyon kararlılığı incelenmiş olup, %1,5 oranında özütü kullanımının en iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır. Çalışmada, IP değeri 5,0 saatten 14 saate yükseldiği görülmüştür. GC-MS analizine göre ise özütünün 1-felandren, beta-felandren, bifenil, karyofilen, neofitadien ve beta-karoten bakımından zengin olduğu anlaşılmıştır. *Pistachia vera* kabuk özütünün kanola yağından üretilen biyodizel yakıttaki oksidasyon kararlılığı etkisi Ahanchi ve arkadaşları tarafından 2018 'de gösterilmiştir.

Jamun tohumu yağı bazlı biyodizelin oksidasyon kararlılığı üzerinde yapılan bir çalışmada, oksidasyon sürecini kontrol etmek için doğal bir antioksidan olarak tohum yağı eklenmiştir. Jamun tohumu yağı, biyodizeldeki oksidasyon kararlılığı artırarak, IP değerini yaklaşık %40 oranında artırmıştır (Obadiah vd., 2012).

Bunun yanı sıra, farklı bitki özütlerinin ve bitki bazlı antioksidanların biyodizeldeki oksidasyon kararlılığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Örneğin, üzüm çekirdeği özütü, soya fasulyesi yağından üretilen biyodizeldeki oksidasyon sürecini inhibe edebildiği ve IP değerini artırabildiği ortaya çıkmıştır (Lourenço vd., 2019). Aynı şekilde, zeytin yaprağı ekstresinin sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) için üretilen biyodizelde antioksidan etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu örnekler, bitkisel kaynaklı antioksidanların biyodizeldeki oksidasyon sürecini kontrol etmede potansiyel olarak etkili olduğunu göstermektedir.

Araştırmalar sonucunda; bitkisel malzemelerin fenolik bileşen içeriklerinin ve doğal antioksidanların, biyodizelde oksidasyon kararlılığını sağlama potansiyeli mevcuttur. Aynı zamanda, doğal antioksidan eklenmesi, biyodizelin oksidasyon kararlılığını artırabilir ve yakıtın depolama süresini uzatabilir. Pratikte, doğal antioksidan etkinliği, kullanılan bitki kaynağına, ekstraksiyon yöntemine, antioksidanın kararlılığına ve eklenen miktarına bağlıdır. Bu sebep ile biyodizel üretiminde oksidasyon kararlılığını artırmak amacıyla bitkisel antioksidan kullanımı

araştırılması gereken konudur.

Doğal antioksidanların biyodizel Örneklerdeki etkileri aşağıdaki gibi belirtilebilir;

1. Biyodizelin oksidasyon kararlılığını etkileyen faktörler; lipit hammadde kaynağı, doğal antioksidan içermesi, üretim süreci, katkı maddeleri ve safsızlık durumu ve depolama koşullarıdır.

2. Bitkisel olmayan kaynaklardan elde edilen biyodizelde doğal antioksidan eksikliği, kendi kendine oksitlenmede yüksek oranda etki eder.

3. Doğal antioksidan kaynağı olarak bitki özütlerinin kullanıldığı durumlarda biyodizeldeki kalıntı metanol, antioksidasyon müdahalelerinin etkinliğini önemli ölçüde azaltır.

4. BHA ve BHT gibi yağda çözünebilen antioksidanlar, PY, PG ve TBHQ gibi yağda kısmen çözünebilen antioksidanlara göre oksidasyon kararlılığı bakımından düşük etki gösterir. Bu kısmen yağda çözünebilen antioksidanlar biyodizelde oksidasyon sürecini yüzeyde başlatma aşamasında durdurur ve iç kısımlara yayılmasını engeller.

5. Doğal antioksidanların, oksidasyon kararlılığı üzerindeki aktivasyonu alkil zincir uzunluğunun artmasına bağlıdır (Yen ve Duh, 1994).

6. %80 'den fazla doymamış yağ asidine sahip biyodizel yakıt 1000 ppm üzerinde doğal antioksidan eklenmesi ile EN standardını karşılayabilecek indüksiyon süresini yakalayabilir (Liu vd., 2019).

7. Doğal antioksidanların birçoğu oksidasyon kararlılığı göstermesine rağmen, ticari uygulama EN standardını karşılamadığı için geliştirilmeli ve araştırmaya açık konumdur (Tang vd., 2008).

2.6.3. Diğer Antioksidanlar

Sentetik antioksidan grubundan olan ayçiçek yağı, soya ve kanola yağı gibi çeşitli kaynakların oksidasyon kararlılığı üzerine etkileri incelenmiş ve bu inceleme sonuçları detaylandırılmıştır. Soya yağı metil esterinin başlangıç indüksiyon süresi (IP) 3,3 saat, %0,5 ve/veya 1.0 DTBHQ antioksidan ilavesi sonrasında sırasıyla iki ve üç katına yükselmiştir. Kanola yağından üretilen biyodizele %0,5 antioksidan katkısı ilave edildikten sonra IP değeri 6,85 saat olarak EN standardını sağladığı tespit

edilmiştir. Buna ek olarak; ayçiçek yağından üretilmiş biyodizele aynı miktarda DTBHQ ilavesi, IP değeri 0,61 saatten 0.98 saate artmıştır. Sonuç olarak, çalışma, farklı sentetik antioksidanların ayçiçek yağı, soya ve kanola yağının oksidasyon kararlılığı üzerindeki etkisini değerlendirmiştir (Focke vd., 2012).

Ditert-butilhidrokinon (DTBHQ) kullanımıyla, soya yağı metil esterinin oksidasyon kararlılığı artmış ve kanola yağı bazlı biyodizel EN standardını karşılamıştır. Ancak, aynı miktarda DTBHQ'nun ayçiçek yağı metil esterindeki etkisi daha sınırlı olmuştur (Ajala vd., 2015).

2.7. Biyodizelde Antioksidan Kullanımı

Oksidasyon kararlılığı, yağ asidi alkil esterlerinin (biyodizel yakıtının) uzun süreli depolanması sürecinde biyodizelin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür (Dunn, 2005).

Havadaki oksijen ile biyodizel yakıtı temas ettiğinde yakıtta oluşan oksidasyon reaksiyonu ile bozulma meydana gelerek yakıt özelliklerini, kalitesini ve motor performansını bozabilecek ürünler ortaya çıkar. Bu nedenle biyodizelin oksidasyon kararlılığını yükseltmek için antioksidan ilavesi yapılır (Varatharajan ve Pushparani, 2018).

Biyodizelin kararlılığını artıran antioksidanlar doğal antioksidan ve sentetik antioksidan olmak üzere ikiye ayrılırlar (Freitas vd., 2019). Endüstriyel işlemlerde ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için genellikle yapay antioksidanlar kullanılmaktadır. Son yıllarda, doğal olmayan antioksidan kullanılmasının insan sağlığına zararlarından etkilerinden dolayı, doğal antioksidan kullanımı tercih edilmeye başlanmıştır. Doğal antioksidanların eldesi ve kullanımıyla ilgili yapılan çalışmalarda bazı bitki ve baharatların, yapılarındaki fenolik bileşenlerinden dolayı yapay antioksidanlardan çok daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip oldukları ortaya çıkmış, böylece doğal aromatik bitkiler değerlendirilmiştir.

Birçok araştırmada da tespit edildiği gibi, biyodizelde birçok minimalde avantaj yer almaktadır. Bununla birlikte, ticarileşmeye yönelik uygulama sorunları mevcuttur. Yakıt uyumluluğunun veya depolama miktarının belirli standartlarda korunması, oksidasyon kararlılığı sorununu çözmek için dikkat edilmesi gereken konulardandır. Biyodizelin depolama süresi bir hafta gibiyken, geleneksel dizel yakıtlar biyodizele göre yüksek oksidasyon kararlılığına sahip olduğundan bu süre artmaktadır. Oksidasyon

kaynaklı yakıt içerisinde biriken çözünmeyen madde birikimi, araçta filtrelerinde tıkanmasına veya bloklanmalara neden olur, bu da fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesi sonucunda ortaya çıkar.

Yukarıda bahsedilen dezavantajın yanı sıra, biyodizel radikal kimyasal reaksiyonlara karşı da hassas olması ve bu durumu engellemek için biyodizele doğal veya sentetik antioksidan eklenir. Bu aksiyon, bozunma reaksiyon hızını azaltmak ve oksidasyon kararlılığı artırmak için yapılır.

Antioksidanların etkinliği, oksidasyon kararlılığı test yöntemleri kullanılarak, oksidasyon kararlılığı üzerindeki göreceli iyileştirici etkilerin karşılaştırılması değerlendirilir (Jemima Romola vd., 2021).

Biyodizelin oksidasyon kararlılığı çevresel ve kimyasal faktörlerden etkilenir. Çevresel faktörler arasında sıcaklık, ışık ve hava durumu ile depolama malzemesi bulunur. Kimyasal faktörler arasında ise YAME bileşimi, doğal antioksidan içeriği ve eser bileşenlerin varlığı yer alır. Biyodizelin oksidasyon kararlılığını artırmak için en etkili ve ekonomik yöntem bir antioksidan eklemektir. Antioksidanlar, bitkisel ve hayvansal yağlarda ve esterlerde doğal olarak bulunabildiği gibi sonradan da ilave edilebilirler. Antioksidanlar hem bitkisel hem hayvansal yağ içeren ürünlerden üretim esnasında veya sonrasında mutlaka ilave edilmeli, karıştırılarak ürüne homojen olarak dağıtılması gerekmektedir (Sonntag, 1979).

2.8. Biberiye Tarihçesi

Biberiye; yazları oldukça sıcak, kurak ve güneşli, kışları ise ılık ve orta derecede yağışlı geçen subtropikal iklim tipi özelliğindeki Akdeniz iklimine sahip bölgelerde yetişen ve yaygın olarak yağ, baharat, özüt şeklinde tüketimi olan bir bitkidir. Dünyada biberiye üretiminin en fazla olduğu ülkelerin başında ise Tunus ve Fas gelmektedir. Türkiye de ise Akdeniz ve Ege Bölgelerinde yer alan İzmir, Antalya, Muğla, Afyonkarahisar gibi illerde tarımına başlanmış olup, Mersin ilinde üretilen biberiye de Türkiye biberiye üretiminin %75'ini karşılamaktadır. Toprak seçiciliği olmayan, daha çok Akdeniz ikliminin sahip olduğu sıcak ve ılıman iklimler isteyen, çoğunlukla üzerinde zararlı haşere bulundurmeyen biberiye bitkisi uçucu yağ ve baharat için verimli ve üretimi sorunsuz sayılır.

Biberiyenin damıtılması ile 50 ton biberiye bitkisinden 625 kg civarı uçucu yağ elde edilebildiği istatistiksel veriler ile tespit edilmiş olup, Türkiye İstatistiksel Kurumu

(TÜİK) verilerine göre iç ve dış pazarda alıcı bulabilmektedir.

2.8.1. Biberiye Bitkisinin Özellikleri

Biberiye bitkisi; saçak kökleri bulunan, dik gövdesi olan, genellikle 90-200 cm yüksekliği bulunan ve yaprak dökmeyen çalı familyasından aromatik bir bitkidir. Dallar sert, gövde kare, odunsu dış yüzeyinde pullu kabuk yapısı, çok sayıda uzun ve ince dallara bölünmüş ve kahverengidir. Yaprakları genellikle 2-4 cm uzunluğunda, yapışkan özellikli, ince, parlak yeşil, kenarı kıvrımlı, alt yüzü ise beyaz ve tüylüdür. Biberiye çiçeği ise küçük, pastel mor veya mavimsi renklidir.



Şekil 2.3. Biberiye (a) bitkisi ve (b) çiçeği

Biberiye'nin dünyada pek çok çeşit mevcuttur. Bunların en bilinenleri Benenden Blue, Flora Rosa, Tuscan Blue, Majorca Pink, Arp, Albiflorus, Huntington Carpet, McConnell's Blue, Irene, Holly Hyde, Hill Hardy'dir. Ticari olarak uçucu yağ üretimi dikkate alındığında; üç önemli sınıfı bulunmakta olup, bunlar; Kafur-borneol (İspanya), 1,8-cineole (Tunus), Verbenon (Fransa)'dır.

Biberiye bitkisinin damıtma ve ekstraksiyon ürünleri değerlendirildiğinde bunlar aşağıdaki gibidir;

1. Biberiye yağı; çiçekli dal ve yapraklardan olmak üzere kültür ortamında yetiştirilen bitkilerden yaklaşık %0,3 – 0,9 arasında uçucu yağ ve doğal koşullarda yetişen bitkilerden ise %1,0 – 2,5 arasında uçucu yağ elde edilebilir. Mersin ve Adana

illerinde doğadan toplanan biberiye bitkisinden %1,5 – 2,3 oranında uçucu yağ elde edildiği tespit edilmiştir (Baydar, 2016). Dünyada ticari olarak iki coğrafi bölgeden elde edilen uçucu yağ yayın olarak satılmaktadır. Bunlar: İspanya ve Tunus-Fas menşeli uçucu yağdır.

2. Biberiye hidrosölü; damıtma işlemi sonrasında uçucu yağın altında kalan biberiye hidrosölünün ana bileşenleri 1.8-sineol, kafur, endo-borneol, verbenon ve β -fenchil alkol olup, genellikle biberiye hidrosölünde yaklaşık %0,1 uçucu yağ tespit edilmiştir. Araştırmalar sonucunda biberiyede; kafur tipi, sineol tipi ve verbenon tipi olmak üzere üç tipte hidrosol olduğu tespit edilmiştir.

3. Biberiye absölütü; daha yoğun kokuya sahip olup, yüksek konsantrasyonda ağır ve uçucu olmayan aromatik moleküller içermektedir. Biberiye absölütü, hafif dokusu ve çam alt tonunda olması ile bitkisel bir notun parfüm tabanında olması açısından parfüm yapımında sıklıkla tercih edilmektedir.

4. Biberiye ekstraktı (oleoresin); bitki yapraklarından etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen oleoresinde, fenolik asitler (rosmarinik asit), acı diterpenler (karnosol, karnosik asit, rosmanol), triterpenler (oleanik ve ursolik asit), triterpen alkoller (α -amyrin, β -amyrin, betulin) ve flavonoidler ve bunların glikozitleri (diosmetin, luteolin, genkwanin) bulunmaktadır.

Kısacası biberiye bitkisi, biberiye yağı, aromatik suyu (hidrosölü), absölütü, fenolik madde içeriği bakımından zengindir. Bağışıklık sistemini güçlendirmesi, kan dolaşımını iyileştirmesi, migren ve baş ağrısını hafifletmesi sebebi ile baharat olarak kullanımı da yaygın bir bitkidir. Biberiyenin rahatsızlıkları ve ağrıları tedavi etmekten saç büyümesini teşvik etmeye kadar geniş bir kullanım alanı vardır (Hashemi ve Davoodi, 2012).

2.8.2. Biberiye Yağının Fizikokimyasal ve Antioksidan Özelliği

Somunya ve arkadaşlarının 2023 yılındaki araştırması biberiye yağının fiziksel özellikleri açısından bir bakış sunmaktadır. Gerçekleştirdikleri araştırma sonucuna göre referans bir yağ ile biberiye yağının kıyaslamalı özellikleri Tablo 2.4 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Biberiye yağının fiziksel yapısı (Somunya vd., 2023)

Fiziksel Özellik	Referans Yağ (Ticari olarak temin edilen yağ)	Biberiye Yağı
Verim	-	%3,3
Görünüm	Sarımtırak	Beyaz transparan
Koku	Aromatik	Aromatik
Çözünürlük	Suda çözünmez Etanol, metanol ve alkolde çözünür	Suda çözünmez Etanol, metanol ve alkolde çözünür
Özgül Ağırlık	$0,8891 \pm 0,01$	$0,8910 \pm 0,02$
Kırılma İndisi	$1,4697 \pm 0,01$	$1,4682 \pm 0,03$
Yoğunluk	$0,90 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,04$

Biberiye yağının kimyasal yapısının anlaşılması amacı ile asitlik değerleri, iyonik özellikleri, peroksit ve ester değerleri araştırılmış olup; serbest yağ asitlerinden oleik asit verisinin uçucu yağlara göre düşük olduğu ve peroksit değerinin de belirgin bir şekilde düşük olduğu anlaşılmıştır. Peroksit değerinin düşük olması oksitlenme etkisi bakımından önemli bir kriterdir ve yağın uzun raf ömrünü, kullanım potansiyelini arttırmaktadır. Biberiye yağının, iyonik özelliğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek iyonik özellik ise doymamışlık derecesinin yüksekliğini vurgulamaktadır.

Tablo 2.5. Biberiye yağının kimyasal özellikleri (Somunya vd., 2023)

Kimyasal Özellik	Referans Yağ (Ticari olarak temin edilen yağ)	Biberiye Yağı
Asit Miktarı (mg KOH/g)	$3,37 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,02$
Peroksit Miktarı	$5,76 \pm 0,13$	$1,24 \pm 0,02$
İyot Miktarı (g/100 g)	$94,12 \pm 0,26$	$89,45 \pm 0,26$
Sabunlaşma Miktarı (mg KOH/g)	$70,20 \pm 0,02$	$96,20 \pm 0,11$
Ester Miktarı (mg KOH/g)	$167,69 \pm 0,11$	$66,83 \pm 0,11$

Günümüze kadar yaygın olarak antioksidan aktivite DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil), demir indirgeme antioksidan güç (FRAP) ve ABTS (2,2'-azino-bis- 3- etilbenzotiazolin-6-sülfonat) analizlerinde serbest radikal temizleme etkileri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Biberiye yağının antioksidan aktivitesi incelendiğinde;

araştırmacılar tarafından yüksek konsantrasyonda yüksek antioksidan aktivitesi sağladığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, biberiye yağının serbest piyasa koşullarında güçlü bir antioksidan özelliği gösterdiği anlaşılmıştır. Doğal antioksidan olarak sentetik antioksidanlara alternatif olarak kullanımı öngörülmüştür.

Biyodizelin dezavantajları göz önüne alındığında, biberiye yağının fizikokimyasal ve antioksidan aktivitesi dikkate alınarak doğal ve sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşılması, alternatif yakıt stratejilerinin oluşturmaya destek sağlamaktadır. Çalışmalar sonucunda; biberiye yağının keşfedilmeye açık olduğu ve çeşitli ürünlerde kullanımı, çok yönlü potansiyel bir uçucu yağ olduğu ortaya çıkmıştır.

2.9. Literatür

Biyodizel üretiminde katalizli süreçler ve enzimatik reaksiyonlar kullanılmaktadır. Üretim maliyetleri dar boğaz oluşturmaktadır. Üretim maliyetini azaltmanın iki temel yolu ise transesterleşme sürecinin sürekliliği ve yüksek kaliteli gliserolün geri kazanımıdır. Biyodizel üretimi için gerekli bitki yetiştirmeyi teşvik amacı ile toprak maliyetlerini düşürmek, yemeklik olmayan bitkilerin az kullanılan ve tarım arazisi olmayan bölgelerinde büyütülmesi önerilmektedir (Chouhan ve Sarma, 2011).

Biyodizel üretim teknolojileri ve gerekli hammaddeleri göz önüne alınarak motor performansı ve emisyon özellikleri gibi konuların inceleme sonucu yemeklik olmayan bitkilerden üretilecek biyodizelin büyük bir piyasası olduğunu vurgulanmıştır (Atabani vd., 2019).

Mishra ve Goswami enerjinin ekonomik büyümeyi desteklemek ve insan gelişim eğrisini sürdürmek için temel gereksinim olduğunu belirtilmektedir. Biyodizel üretiminin iki temel reaksiyon tipi; esterleşme ve transesterleşme şeklindedir. Bu esterleşme ve transesterleşmeyi etkileyen parametreler; kullanılan hammadde, yağın türü, reaksiyonun koşulları, katalizör cinsi ve alkol ile yağ arasındaki molar oranı şeklindedir. Biyodizel üretimi için yağın çıkarılması ise üç popüler yöntem üzerinden irdelenir. Bunlar; mekanik, çözgen ve enzimatik yağ çıkarmadır. Biyodizel üretiminin maliyetleri göz önüne alındığında ise yan ürünün geri kazanılması ve transesterleşme süreci değerlendirilmelidir. Sürekli transesterleşme süreci, biyodizel üretim maliyetlerini düşürmede etken bir yöntemdir. Gliserolün geri kazanılması, üretim maliyetlerini azaltmanın başka bir yolu olduğu ortaya çıkarılmıştır (Mishra ve Goswami, 2018).

Tang ve arkadaşlarının çalışmalarına göre biyodizelin oksidasyon kararlılığını artırmak için tekli ve ikili antioksidanların etkinliğini incelemiştir. Sonuçlar, farklı biyodizel türlerinin farklı oksidasyon kararlılık seviyelerine sahip olduğunu ve doğal antioksidanların ve YAME bileşiminin oksidasyon kararlılığı belirlemede önemli rol oynadığını göstermektedir. Sentetik antioksidanlar farklı biyodizel türlerinin oksidasyon kararlılığını artırabilir ve antioksidanın konsantrasyonuyla birlikte antioksidan etkinliği artar. Ancak, antioksidanın etkin etkinlik seviyesi biyodizel hammaddesine bağlıdır. İkili antioksidan formülasyonları (TBHQ ve PY), biyodizelin oksidasyon kararlılığı üzerinde sinerjistik bir etkiye sahiptir. Oda sıcaklığında uzun süreli depolama sonrasında, işlenmemiş soya yağı tabanlı biyodizelin oksidasyon kararlılığı zamanla önemli ölçüde azalırken, antioksidan TBHQ eklemenin biyodizelin oksidasyon kararlılığını 18 ay boyunca iyileştirebileceğini ve koruyabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, PY 'nin etkinliği 2 aydan sonra önemli ölçüde azaldığı görülmüştür (Tang vd., 2008).

Varatharajan ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada, farklı yüklerde metil esterle çalışan bir dizel motorunda antioksidan eklenmesinin NO_x, CO ve HC emisyonları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, biyodizel ile çalışan dizel motorlarında NO_x azaltımı için antioksidan katkılarının olası faydasını göstermektedir. Önemli derecede, fazla CO ve HC emisyonlarına neden olmuştur. Test edilen tüm antioksidanlar arasında p-fenilendiamin (PPD), biyodizel ile karşılaştırıldığında en iyi emisyon performansını göstermiştir. %0.025 düzeyinde optimum NO_x azalttığı görülmüştür. Antioksidanların NO_x azaltma verimliliği, p-fenilendiamin > etilendiamin > alfa-tokoferol > bütilehidroksitoluen > askorbik asit sırasında gözlemlenmiştir L-askorbik asit, BHT ve alfa-tokoferol ile hafif bir BSFC (fren özgül yakıt tüketimi) artışı gözlemlenirken, etilendiamin ve p-fenilendiamin, saf biyodizele göre özgül yakıt tüketiminde hafif bir azaldığı görülmüştür (Varatharajan vd., 2011).

Rancimat ve PetroOXY teknikleri, farklı antioksidan konsantrasyonlarına sahip soya yağından elde edilen biyodizel örneklerinin kinetik ve termodinamik parametrelerini değerlendirmek için etkili olmuştur. Her iki teknik için en iyi antioksidan pirogalol olarak belirlenmiştir. Ancak PetroOXY, farklı sıcaklıklarda deneyler yapıldığında biyodizel kalitesinin güvenilirliği için basit, doğrudan, verimli ve tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir. Ekstrelerin kullanımı biyodizel için büyük bir koruma sağlamıştır. Doğal ve yenilenebilir kaynaklardan doğması ve kolayca elde

edilebilmeleri ve düşük maliyetli olmaları avantajına sahiptir. Belirlenen raf ömrü iki yöntem içinde şaibeli. Çünkü; farklı test koşulları, ölçüm prensiplerindeki farklılık, yöntemlerin sıcaklıkları ve kısmi oksijen basınçları nedeniyle detaylanmalıdır (Sousa vd., 2021).

Oksidasyon kararlılığı biyodizel için temel sorunların başındadır. Biyodizelin oksidasyon kararlılığı ile ilgili araştırmalarda çeşitli yönler anlatılmıştır. Biyodizelin oksidasyon kararlılığını belirleyen yöntemler arasından indüksiyon süresi ve biodizel aktif peroksit eşdeğeri kritik bulunmuştur. FT-IR analiz yöntemi işe yarar, verimli, pratik ve tahrip edici olmayan bir yöntemdir. Antioksidan, biyodizel yakıtlı dizel motorlardan kaynaklanan NO_x emisyonlarında azalma avantajına sahiptir ve alüminyumun ise biyodizelin oksidasyonu üzerinde katalitik etkisi olmayan iyi depolama kaplarından biri olduğu saptanmıştır (Yaakob vd., 2014).

Bir araştırmada, soya fasulyesi ve kanola biyodizelinde bulunan bileşenlerin başlangıç bozunma aşamalarının UV-Vis emilim ve floresans spektrumları üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Sonuçları biyodizelde bulunan farklı bileşenlerin, dienler, trienler ve konjuge tetraenler gibi, spektral özellikler ile konsantrasyonları arasındaki bağımlılığı göstermiştir. Ayrıca, 100°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, soya fasulyesi ve kanola biyodizelinin seyreltilmiş ve seyreltilmemiş örnekler için UV-Vis emilim ve floresans spektrumlarında değişiklikler gösterdiği gözlenmiştir. Bundan kaynaklı ise biyodizel başlangıç bozunma aşamalarını hem emilim hem de floresans ölçümleri aracılığıyla izlemenin olası olduğu saptanmıştır. Kısacası sonuçlar; UV-Vis emilim ve floresansın, sıcaklık etkisi nedeniyle biyodizel bileşimindeki fiziksel-kimyasal değişiklikleri değerlendirmek için yeni yöntemler ve cihazlar geliştirilmesinde kullanılabileceğini gösterilmiştir (Magalhães vd., 2018).

Doğal kaynaklardan elde edilen antioksidanın gıda endüstrisinde kullanım konusunda biyoaktif bileşenler olduğu bilinmektedir. Tarım endüstrisi tarafından oluşturulan gıda yan ürünlerinden ve yetersiz kullanılan bitki malzemelerinden elde edilen doğal antioksidanların kullanımına yönelik araştırmalar devam etmektedir.

Doğal antioksidanların eldesi ve kullanımı, güncel durumda birçok araştırmanın temel çıkış noktasını oluşturmaktadır. Elde edilmesiyle ilgili olarak, kurutma yöntemine göre ve hedeflenen bileşen türüne göre etkin yöntem seçimi değişmektedir. Yağ çıkarma sonrası stabilizasyon işlemleriyle ilgili olarak sprey kurutma sıklıkla tercih edilen işlemdir. Bu işlem, kapsüllenmiş antioksidanları toz mikropartikül formunda sunarak kolay manipülasyon ve dozaj olanağı sağlar (Lourenço vd., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Gerekli Malzemeler

Biyodizel, 868133 sayılı üst yazı ile Enerji Piyasası Denetleme Kurumundan (EPDK) gerekli izinler alınmak kaydı ile DB Tarımsal Enerji (İzmir) firmasından temin edilmiştir. Temin edilen Biyodizel analiz sonuçları Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. DB Tarımsal Enerji firmasından alınan biyodizel analiz sonuçları

Yakıt Özelliği	Metod	İster	Bulunan
Yoğunluk (kg/m ³ 15°C de)	TS EN ISO 12,185	860 - 900	880,8
Viskozite (mm ² /s 40°C için)	TS EN ISO 3104	3,5 - 5,0	4,4
Toplam Kirlenme	TS EN 12,662	0 - 24	≤ 12
Alevlenme Noktası (°C, min.)	TS EN ISO 3679	≥ 101	158
Soğuk Filtre Tıkanması (SFTN) (°C)	TS EN 116	± 5	+2
Setan Grup Sayısı (min.)	TS EN ISO 5165	≤ 51	55,4
Sülfat Külü (%m/m)	TS ISO 3987	≤ 0,02	0,001
Kükürt Miktarı (mg/kg)	TS EN ISO 20,846	≤ 10	4,8
Su Miktarı (mg/kg, maks.)	TS EN ISO 12,937	≤ 0,05	0,032
Metanol Miktarı (%m/m)	TS EN 14,110	≤ 0,20	0,06
Ester Miktarı (%m/m)	TS EN 14,103	Maks. 296,5	97,4
Monogliseric Miktarı (%m/m)	TS EN 14,105	Maks. 0,70	0,46
Digliseric Miktarı (%m/m)	TS EN 14,105	Maks. 0,20	0,15
Trigliseric Miktarı (%m/m)	TS EN 14,105	Maks. 0,20	0,05
Serbest Gliserol Miktarı (%m/m)	TS EN 14,105	Maks. 0,02	0,003
Toplam Gliserol Miktarı (%m/m)	TS EN 14,105	Maks. 0,25	0,147
İyot Sayısı (%m/m)	TS EN 14,111	≤ 120	87
Linolenik Asit Metil Ester Miktarı (%m/m)	TS EN 14,103	≤ 12	0,2
Çoklu Doymamış Metil Ester (%m/m)	TS EN 15779	≤ 12	0,41
Fosfor Miktarı (mg/kg)	TS EN 14,107	≤ 4	≤ 1
Alkali (Na+K) Miktarı (mg/kg)	TS EN 14,538	≤ 5	1
Toprak Alkali Metaller (Ca+Mg) Miktarı (mg/kg)	TS EN 14,538	≤ 5	1
Bulutlanma Noktası	TS EN ISO 23,015	≤ 9	8
Asit Miktarı (mg KOH/g)	TS EN 14,104	≤ 0,5	0,35

Dizel yakıt, Samsun ilinde bulunan BP Petrol'den (British Petroleum) tedarik edilmiştir.

Biberiye yağı; menşei Tunus olan ve Kırıkkale ili aktardan temin edilen kuru biberiye yaprağının, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Laboratuvarında yer alan buhar destilasyon cihazı ile elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Kuru biberiye yaprağı ve elde edilen biberiye yağı

3.2. Biberiye Özütü Eldesi

Biberiye özütlemesi yani biberiye yapraklarından biyoaktif bileşenlerin çıkarılması farklı teknik ile gerçekleştirilebilir. Bu kapsamda çeşitli araştırmalar yapılmış olup, yağ özütleme tekniklerine örnek olarak; Su Destilasyonu, Buhar Destilasyonu, Vakum Destilasyonu, Clevenger Düzeneği, Çözücü Ekstrasyonu, Mekanik Yöntem (Presleme), PEF (Darbeli Elektrik Alan) Kurutma, Ultrasonik Prob Destekli Ekstraksiyonu ve Ultrasonik Banyo Destekli Ekstraksiyonu verilebilir.

Bu tez kapsamında, ticari açıdan tercih edilen yöntemlerin başında gelmesi ve sanayi entegrasyonu göz önüne alındığında yaygın kullanımı sebebi ile buhar destilasyon yöntemi üzerine odaklanılmış olup, tez çalışması bu kapsamda buhar destilasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Buhar Destilasyon Yöntemi

Buhar destilasyonu yönteminde cam hazne içerisine yerleştirilen bitkiye basınç yardımıyla uygulanan buhar ile yağ damlacıklarını beraberinde sürükleyerek toplama kabına getirir ve yağ burada yoğunlaştırılarak sudan ayrıştırılmaktadır.

Bu tez kapsamında, öncelikle temin edilen kuru biberiye yaprağından biberiye yağ eldesi için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesinde mevcut buhar

destilasyon cihazında ekstraksiyon düzeneği hazırlanmıştır. Çalışılan düzenek Şekil 3.2 ‘de verilmiştir.



Şekil 3.2. Buhar destilasyon düzeneği

Şekil 3.2 ‘den görüldüğü gibi su haznesindeki suyun ısıtılması sonucu oluşan su buharı cam hazneye yerleştirilen biberiye bitkisinden geçirilmiştir. Su buharı taşıdığı yağ damlacıkları ile yoğuşturularak toplama kabına aktarımı sağlanmıştır. Toplama kabına gelen su ile yağ Örneği pipet yardımı ile ayrılarak falkon tüplerde muhafaza edilmiştir. Ancak, çalışma sırasında bazı zorluklarla karşılaşmıştır. Bunlar sırasıyla şu şekilde sıralanabilir;

Cam hazneye yerleştirilmesi gereken optimum kuru biberiye miktarının saptanması, uzun süre almış olup; 100 g, 200 g denemeler yapılmıştır. 200 g miktarda ızgara kullanılmış olarak verimliliğin yüksek olduğu anlaşılarak analizler yürütülmüştür.

Yoğuşma esnasında ekipman malzemesi kaynaklı safsızlıkların taşınması özüt içerisine bakır (buhar destilasyon cihazının malzeme içeriği olması kaynaklı) kirliliğine sebep olmuştur. Bu sorunu aşmak için ilk yapılan özütlemeler karakterizasyon tez kapsamına dahil edilmemiştir.

Buhar destilasyon düzeneğinin toplama kabına gelen özüt, su ve biberiye yağ/özütü emülsiyonları oluşturması kaynaklı faz ayrımı gerektirmiştir. Bu nedenle santrifüj yapılarak biberiye özütü alınmıştır.

3.3. Özüt Karakterizasyonu

3.3.1. Antioksidan Aktivitesi

Antioksidan aktivite analizleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Gıda Mühendisliği laboratuvarlarda yapılmıştır. DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) ve ABTS (2,2'-azino-bis- 3- etilbenzotiazolin-6-sülfonat) analizlerinde serbest radikal temizleme etkisi göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir.

DPPH, mor renkli kararlı bir serbest radikaldir. Antioksidan, DPPH radikali ile reaksiyona girerek mor rengi soluk sarıya çevirir. Renk değişimi spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda ölçülür. Absorbans değerine göre hesaplanır.

ABTS ise mavi-yeşil renkli radikali renksiz olacak şekilde açılmasına neden olur. Renk değişimi 734 nm 'de spektrofotometrik olarak ölçülür ve absorbans değerine göre hesaplanır. Bu yöntem, hem lipofilik hem hidrofilik maddelerde daha uygundur.

3.3.2. Gaz Kromatografisi Yöntemi (GC)

Biberiye özütünde, uçucu yağ bileşenleri analizi Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezinde (SÜBİTAM) yaptırılmıştır. Uçucu yağ, Thermo Scientific ISQ LT modeli GC-MS gaz kromatografisi- kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. Bu analiz için 60 m uzunluğunda 0.25 µm iç çapında, 0.25 µm film kalınlığına sahip Trace Gold TG-WaxMS kapiller kolon (Thermo Scientific kod: 26088-1540) kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 240 °C 'ye ve kolon sıcaklık programıda 3 dk 100 °C 'de sabit kalıp daha sonra 4 °C/dk 'lık artışla 240 °C 'ye yükselecek şekilde ayarlanmıştır. 240 °C 'den oda koşullarına soğutularak sonlandırılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak sabit akışta helyum gazı (1 ml/dk) kullanılmış ve 1:20 örnek bölme oranı uygulanmıştır. MS ünitesi (ISQ LT), elektron iyonizasyon modunda kullanılmıştır (70 eV). Yağ asitleri, 37 bileşenden oluşan standart YAME Örneğin gelme zamanlarına bağlı olarak karşılaştırılması ile tanımlanmıştır.

3.4. Biyodizel-Dizel-Antioksidan Yakıt Örneklerinin Hazırlanması

Bu tez kapsamında, deneysel verilere göre yüksek kullanım miktarlarına sahip %20 biyodizel %80 dizel (B20D80) yakıt Örnekleri üzerine yönelilmiş olup, doğal

antioksidan ve sentetik antioksidan eklenerek Örnek numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan Örnekler; içerik ve kodları ile Tablo 3.2 ‘de açıklanmış ve Şekil 3.3 ‘de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin içerik ve kodları

Sıra No	Örnek Kodu	% Biyodizel Oranı	% Dizel Oranı	Antioksidan Türü	Antioksidan Değeri (ppm)
1	D100	-	100	-	-
2	B100	100	-	-	-
3	B20D80	20	80	-	-
4	B20D802000B	20	80	B	2000
5	B20D803000B	20	80	B	3000
6	B20D804000B	20	80	B	4000
7	B20D802000TBHQ	20	80	TBHQ	2000
8	B20D803000TBHQ	20	80	TBHQ	3000
9	B20D804000TBHQ	20	80	TBHQ	4000
10	B20D802000BHT	20	80	BHT	2000
11	B20D803000BHT	20	80	BHT	3000
12	B20D804000BHT	20	80	BHT	3000



Şekil 3.3 Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri

3.5. Örnek Karakterizasyon Yöntemleri

3.5.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Yöntemi (FT-IR)

Bu tez kapsamında, FT-IR pikleri $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığına sahip Perkin Elmer cihazında ölçülmüş olup, çözünürlük 4 cm^{-1} olarak ve 4 tarama şeklinde işlem yapılmıştır.

Şekil 3.4’de deneylerde kullanılan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde yer alan, FT-IR cihazı görülmektedir.



Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihaz görünümü

3.5.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi Yöntemi (UV-Vis)

Bu çalışmada, kuvars küvetlere yardımı ile Tablo 3.2 ‘de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri, üniversite uhdesinde yer alan Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis Spektrofotometresi kullanılarak 500-200 nm dalga boyu aralığında, 1 nm aralıklarla taranmıştır. Oda sıcaklığında Örneklerin UV emilim spektrumları tespit edilmiştir. Şekil 3.5 ‘de deneylerde kullanmış olduğumuz UV-Vis cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi cihaz görünümü

3.5.3. Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TGA)

Termogravimetrik analiz, sıcaklığa bağlı olarak esterlerin termal özelliklerini saptamak amacı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Tablo 3.2 ‘de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örneklerin termogravimetrik termogramları için Düzce

Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar ve Uygulama ve Araştırma Merkezinden (DÜBİT) hizmet alınmış olup, termogravimetrik analiz Shimadzu TGA cihazında, oda sıcaklığından başlayarak 700°C 'ye kadar ısıtma hızı 10 °C/dakika ile gerçekleştirilmiş, TGA da ağırlık analiz sonuna kadar sabit kalmıştır. Tablo 3.2 'de belirtilen Örneklerde termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Isısal analiz için reaktif gaz olarak 100 ml/dakika akış hızında kuru hava kullanılmıştır. Tüm Örnekler platin kroze içinde mg cinsinden ölçülmüştür. DÜBİT 'de kullanılan cihaza ait görüntü Şekil 3.6 'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Termogravimetrik analiz cihaz görünümü

3.5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Yöntemi (DSC)

Bu tez çalışmasında, Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri, TA Instruments Q-2000 DSC cihazı yardımı ile inert azot atmosferinde test edilmiştir. Tüm Örnekler için ayrı ayrı $3 \pm 0,5$ mg, bir alüminyum tavaya yüklenerek ısı akışı sağlanmış, bir boş referans tava ile karşılaştırılarak diferansiyel olarak ölçülmüştür. Analizde ısıtma hızı ve soğutma hızı için -80 ile 20 °C arasında 10°C/dk feransına uygun sıcaklık, inert N₂ azot atmosferi ve 50 mL/dk akış hızı uygulanmıştır. Tüm veriler, TA Orchestrator Sürüm V7.2.2.1 yazılımı ile incelenmiştir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 3.7. (a) DSC ölçüm cihazı, (b) DSC iç görünüşü, (c) Alüminyum tava

3.5.5 Oksidasyon Kararlılığı Yöntemi

Oksidasyon kararlılığı analizi ve soğuk filtre tıkanma noktası analizi, Tablo 3.2 ‘de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri için Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) uhdesinde yer alan analiz cihazlarında hizmet alımı şeklinde yaptırılmıştır. KTÜ ‘de kullanılan cihazların görüntüsü Şekil 3.8 ile Şekil 3.9 ‘da paylaşılmıştır.



Şekil 3.8. Soğuk filtre tıkanma noktası tayin cihazı görünümü



Şekil 3.9. Oksidasyon kararlılığı analiz cihazı görünümü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Özüt Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Antioksidan Aktivite Sonuçları

Biberiye özütlerinin antioksidan aktivitesi 2 (iki) farklı yöntemle, DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) ve ABTS (2,2'-azino-bis- 3- etilbenzotiazolin-6-sülfonat) serbest radikallerini giderme etkisiyle belirlenmiş, sonuçları Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Biberiye özütünün antioksidan aktivitesi

Yöntem	Analiz Sonucu	Standart Sapması
DPPH	3,43 mmol TE/ml	1,15966
ABTS	7,98 mmol TE/ml	0,650538

Tablo 4.1 'den görüldüğü gibi, özütlerin DPPH serbest radikal giderme etkisi 3,43 mmol TE/ml, ABTS radikal giderme etkisi 7,98 mmol TE/ml olarak saptanmıştır.

Saini vd. (2020), etanolik ekstraktla yürüttükleri çalışmada DPPH serbest radikal giderme aktivitesini (EC50 olarak) 40,8 µg/ml saptamışlardır. Xia ve He (2022), Kuzeybatı Tunus'un Zaghounan bölgesine ait biberiye yapraklarını incemiş olup, çalışmalarında biberiye için DPPH değerini (EC50 olarak) 9,47 µg/ml bulmuşlardır.

PMC (PubMed Central) ise etil asetat, etanol ve sulu fraksiyonlarının DPPH serbest radikal giderme aktivitesini (EC50 olarak) sırasıyla 272, 387 ve 534 µg/ml olarak vermiştir (Kamli vd., 2022).

Sonuç olarak; literatürde biberiyenin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi genelde EC50 olarak ifade edilmiştir. Birim farklılığından dolayı mevcut bulgular literatürle karşılaştırılamamıştır.

ABTS radikalini giderme etkisine ilişkin literatür değerleri incelenmiştir. Bunlar sırası ile şu şekilde sıralanabilir;

Boukhatem vd. (2014); Fas bölgesine ait biberiye ve esansiyel yağ yöntemi kullanarak, ABTS sonucunu 2,25 mmol TE/ml olarak saptamışlardır. Bendahou vd. (2016), Cezayir bölgesine ait biberiyelerin metanol ekstaktlarının ABTS sonucunu 1,10 mmol TE/ml; Selmi vd. (2020); Tunus bölgesine ait biberiyelerin ABTS sonucunu 5,02 mmol TE/ml; Hiregoudar vd. (2022); Hindistan bölgesine ait biberiyelerin ABTS sonucunu 6,17 mmol TE/ml olarak bulmuşlardır. Olah vd. (2022) ise yaptıkları çalışmada Akdeniz biberiyesini incelemişler ve ABTS değerini 7,7 mmol TE/ml şeklinde tespit etmiştir. Mevcut çalışmada tespit edilen ABTS değeri, Olah vd. (2022)'nin sonuçlarına yakın diğer araştırmacılar daha yüksektir. Sonuçların literatürden farklı olmasının nedeni kullanılan ekstraksiyon yöntemi, bitki kısmı (yaprak, çiçek), hasat zamanı veya bölgesel farklılıklar olabilir.

4.1.2. Gaz Kromatografi (GC) Sonuçları

Bu çalışmada antioksidan olarak kullanılan biberiye özütünün uçucu bileşen kompozisyonu GC-MS (gaz kromatografisi-kütle spektrometresi) yardımıyla belirlenmiş olup, bileşenlerin kütlece % değerleri Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Biberiye özütünün uçucu bileşen kompozisyonu

Bileşenler	Miktar
α-Pinen	% 11,81
B-Pinen	% 11,02
Limonen	% 8,66
Myrcen	% 7,87
Camphen	% 7,48
1,8-Cineol	% 7,09
Caryophyllen	% 6,69

Bornil Asetat	% 5,91
Kafur	% 5,51
Borneol	% 5,51
α -Terpineol	% 5,12
Terpinolen	% 4,72
Terpineol	% 4,72
Karyofillen Oksit	% 4,33
Verbenone	% 3,54

Tablodan görüldüğü gibi, çalışmanın materyalini oluşturan biberiyenin dominant uçucu bileşenleri α - ve β -pinene'dir. Xia vd. (2025), biberiye özütünde Camphor (%17-24) ve 1,8-Cineole (%14-22)'i mevcut çalışmadan daha yüksek, α -Pinene (%10-15), Verbenone (%3-8), Borneol (%2-6) ve Bornyl acetate (%2-5)' i yakın bulmuşlardır. Uçucu bileşenlerdeki farklılıklar, hammaddenin yetiştirme koşulları veya kullanılan yöntemden kaynaklanabilir.

4.2 Örnek Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) Sonuçları

Biberiye yağlarının FT-IR spektrumları, Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan Örnekleri için dalga sayısına (cm^{-1}) göre geçirgenlik yüzdesi (%) şeklinde ölçülmüş ve 650 ile 3100 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki spektrumları Şekil 4.1 - Şekil 4.18 'de verilmiştir. FT-IR dalga boylarına karşılık gelen moleküler yapı pik değerleri Tablo 4.3 'te ve hazırlanmış olan doğal ve sentetik antioksidan katkı biyodizel yakıt kaşırmalarına ait FT-IR pik aralığı ise Tablo 4.4 'te vurgulanmıştır

Tablo 4.3. Dalga boylarına karşılık gelen FT-IR pik değerleri

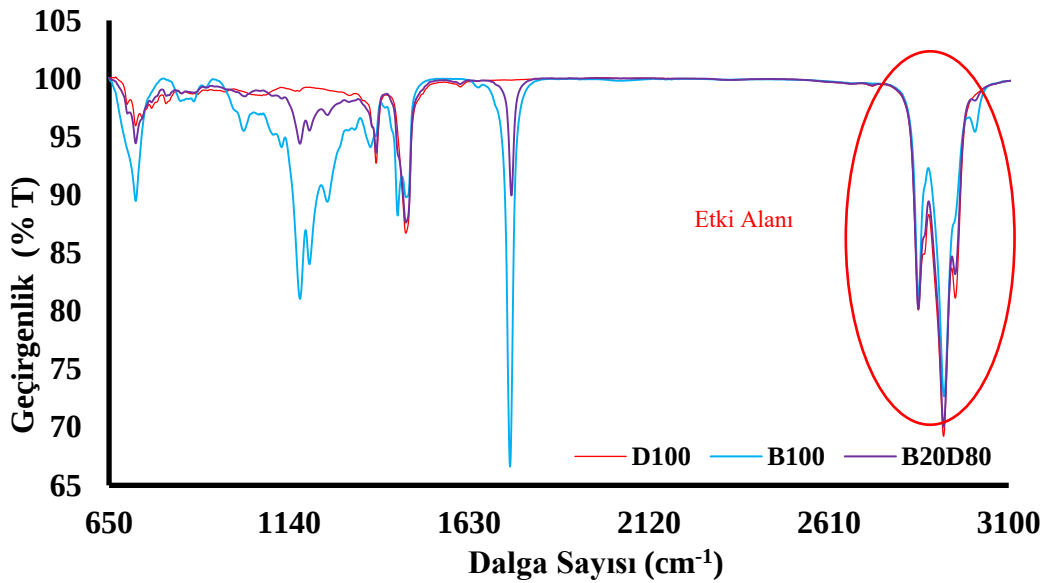
Moleküler Yapı	Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})
C-O (ester veya alkol)	Gerilme	1171
C-O (ester veya alkol)	Gerilme	1227
O-H (fenolik/alkolik)	Bükülme	1398
O-H	Bükülme	1436
C=O (karboksil, ester)	Gerilme	1742
C=O	Gerilme	2854
C-H (alifatik, sp^3)	Gerilme	2925
C-H (aromatik veya alken, sp^2)	Gerilme	3008

Tablo 4.4. Yakıt Örneklerine ait FT-IR sonuçları

Örnek Kodu	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
B20D802000B	2885 - 3054
B20D803000B	2774 - 3019
B20D804000B	2746 - 2989
B20D802000BHT	2785 - 3044
B20D803000BHT	2780 - 3033
B20D804000BHT	2766 - 3029
B20D802000TBHQ	2789 - 3044
B20D803000TBHQ	2776 - 3026
B20D804000TBHQ	2798 - 3034

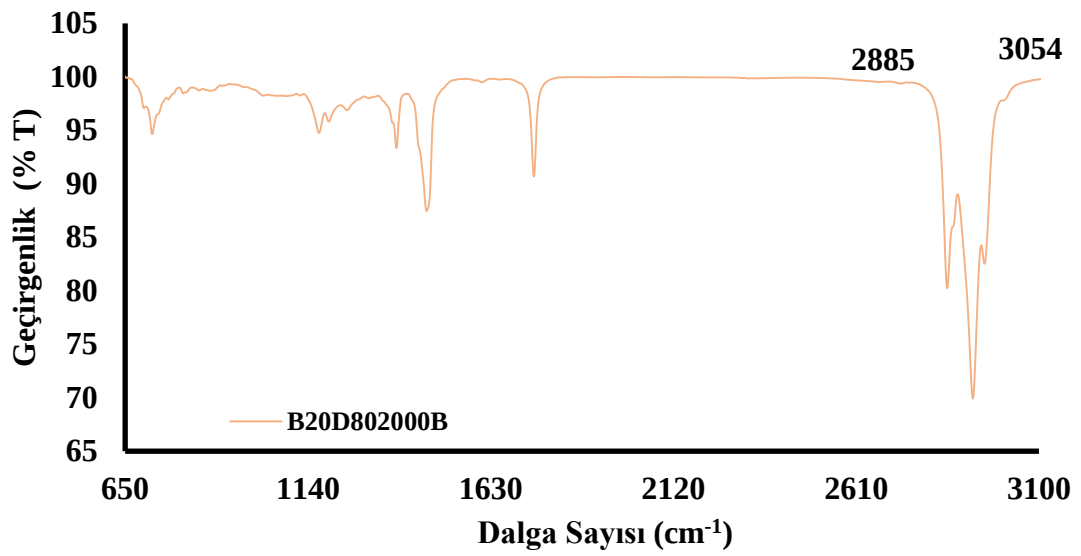
D100, B100 ve B20D80 Örneklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de kıyaslanmıştır. Şekil 4.1 ‘de görülen pikler, belirli moleküler yapının ürettiği titreşim yani dalga boyu olarak spektrum bölgelerini göstermektedir. İnceleme bölgesi, kırmızı ile belirtilmiştir.

Dalga sayısı 1171-1227 cm⁻¹ aralığında C-O bağı, 1742-2854 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında C=O bağı, 2925-3008 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında C-H bağları görülmektedir. Oksidasyon kararlılık, öncelikle örneklerin C=O ve C-H titreşimleri tarafından görülmektedir. FT-IR spektrumunda, C - O ve C = O titreşimleri ise örnekte eter veya ester fonksiyonel varlığını temsil eder. Bu titreşimler, karakteristik biyodizel ürünleri olarak bilinmektedir.

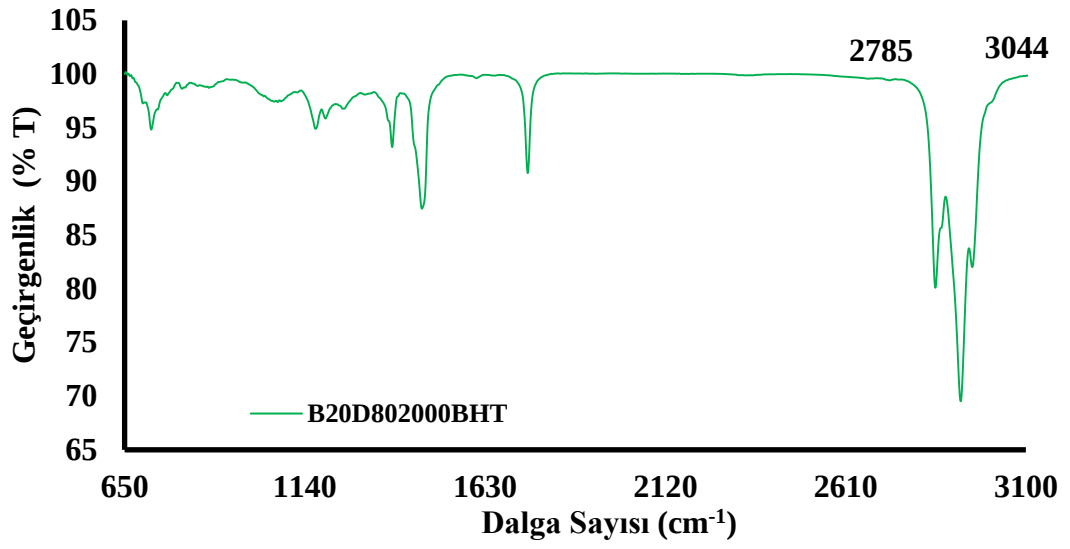


Şekil 4.1. D100, B100 ve B20D80 FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

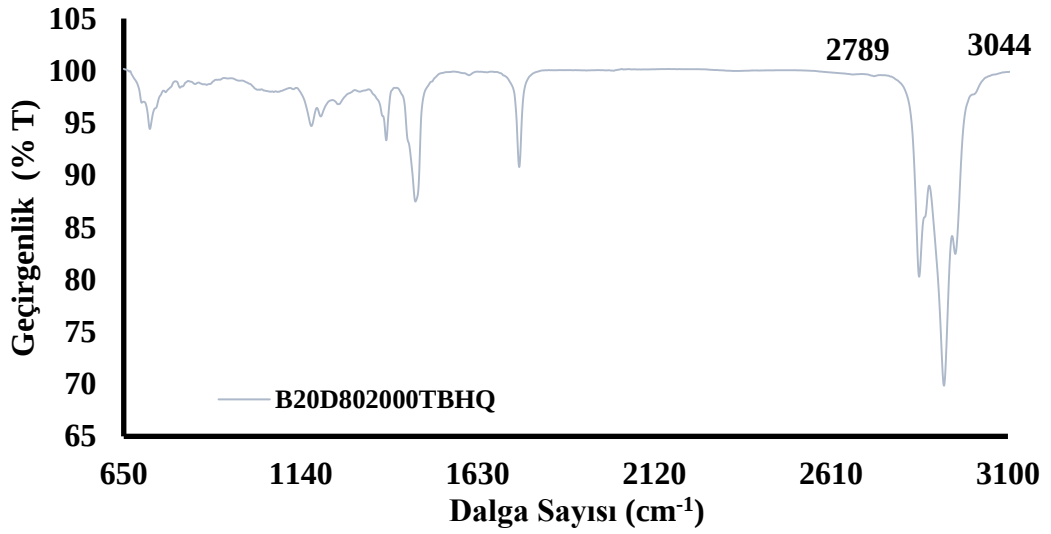
İstatistiksel verilere göre yüksek kullanım miktarlarına sahip %20 Biyodizel ile %80 Dizel yakıt Örnekinden oluşan Örneklerle ayrı ayrı olacak şekilde 2000 ppm değerinde doğal antioksidan Biberiye Özütü, sentetik antioksidan BHT ve TBHQ katkı olarak eklenmiş ve FT-IR spektrumları Şekil 4.2 , Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 ‘de paylaşılmış olup, Şekil 4.5 ‘de ise antioksidan etkisinin görüldüğü alan kırmızı daire içerisine alınmıştır.



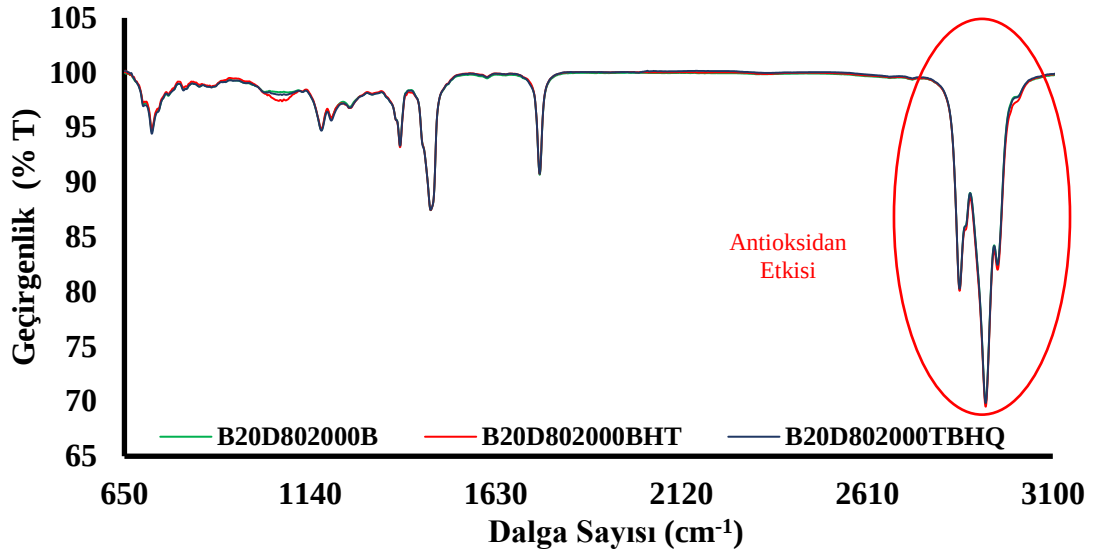
Şekil 4.2. B20D802000B örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.3. B20D802000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.4. B20D802000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları

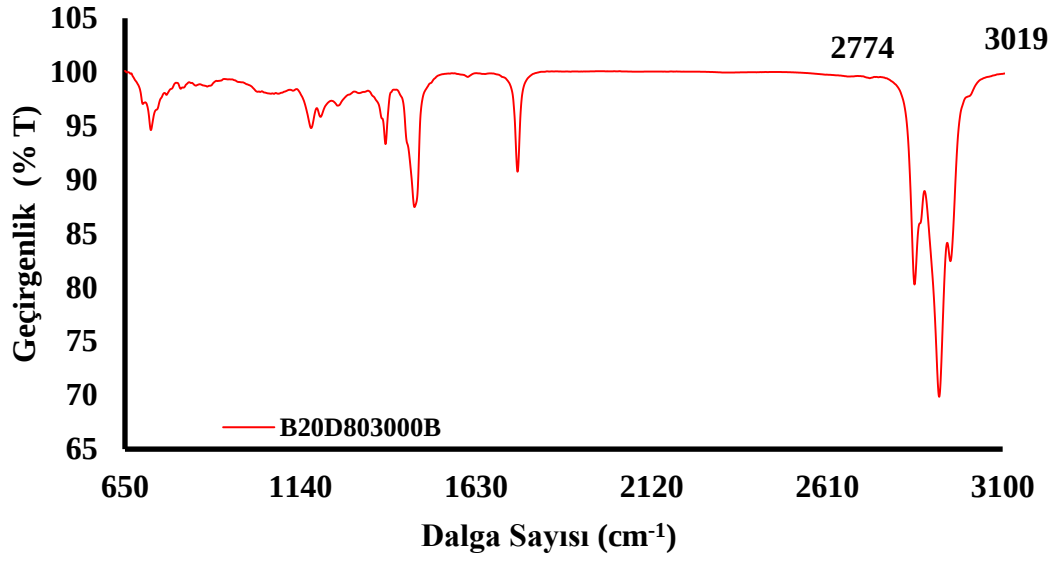


Şekil 4.5. 2000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu

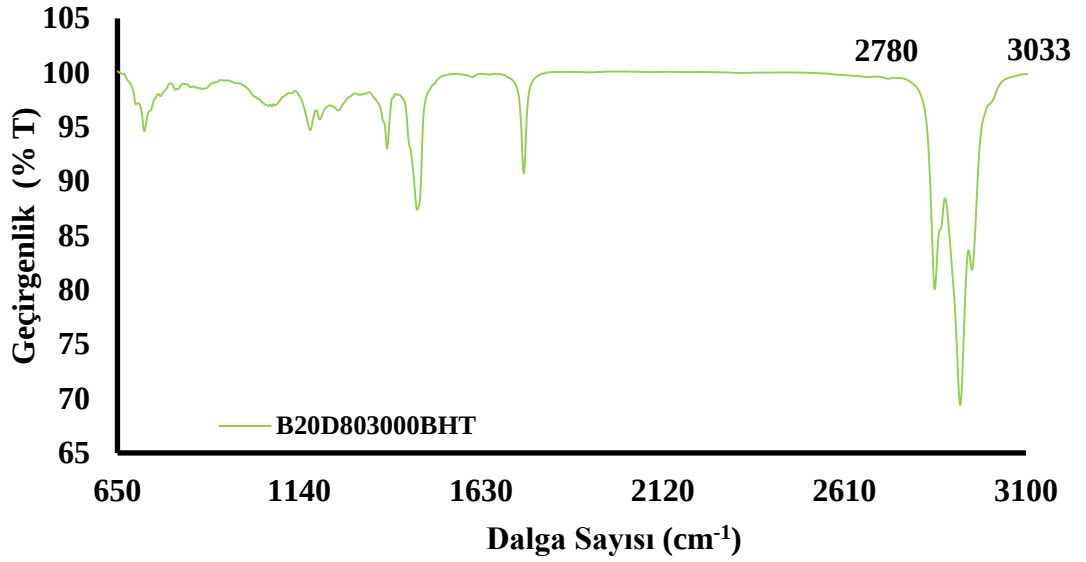
Şekil 4.5 ‘de B20D802000B, B20D802000BHT ve B20D802000TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumlarının kıyaslaması paylaşılmış olup, kıyaslamada görüldüğü üzere, doğal antioksidan ve sentetik antioksidan pikleri birbirleri ile örtüşmekte ve biberiye özütünün doğal antioksidan etkisi sağladığı görülmektedir.

Ölçümlerde, B20D802000B için IR spektrumları C–H 2885 - 3054 cm^{-1} , B20D802000TBHQ için IR spektrumları C–H 2785 - 3044 cm^{-1} , B20D802000BHT için IR spektrumları C–H 2789 - 3044 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azalarak, dalga boyunun gerilediği görülmüştür. 2000 ppm değeri için oksidasyon verimliği ise sırası ile TBHQ, BHT ve Biberiye Özütü katkılı Örnek şeklindedir.

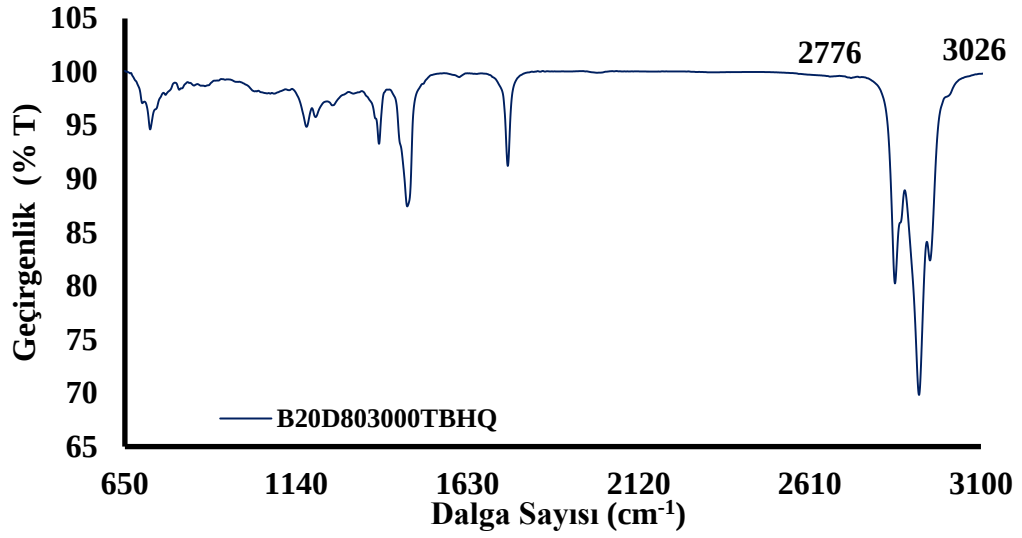
%20 Biyodizel ile %80 Dizel yakıt Örneğinden oluşan Örneklerle ayrı ayrı olacak şekilde 3000 ppm değerinde doğal antioksidan Biberiye Özütü, sentetik antioksidan BHT ve TBHQ katkı olarak eklenmiş ve FT-IR spektrumları ise Şekil 4.6 ‘da Şekil 4.7 ‘de ve Şekil 4.8 ‘de paylaşılmış olup, Şekil 4.9 ‘da antioksidan etkisinin görüldüğü alan kırmızı daire içerisine alınmıştır.



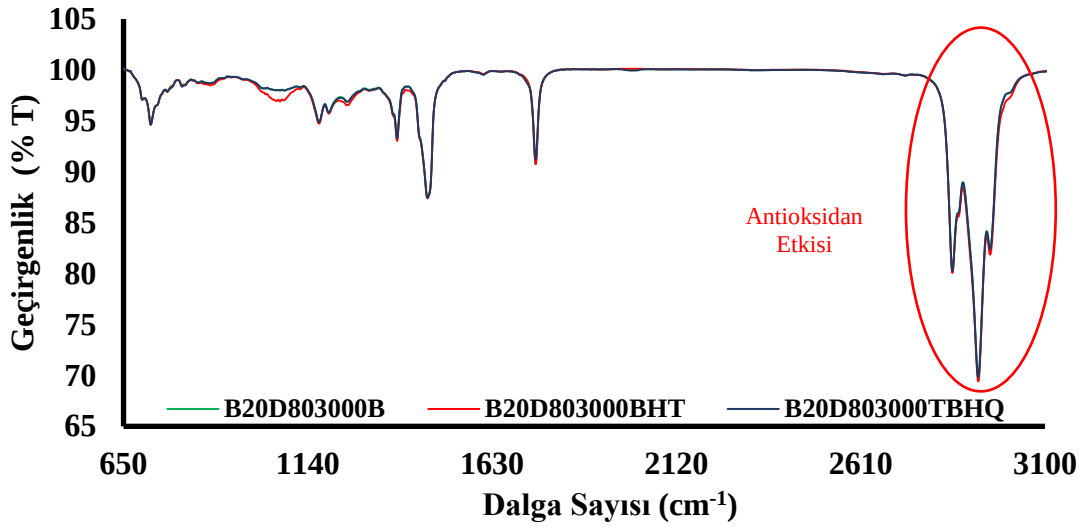
Şekil 4.6. B20D803000B örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.7. B20D803000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.8. B20D803000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları

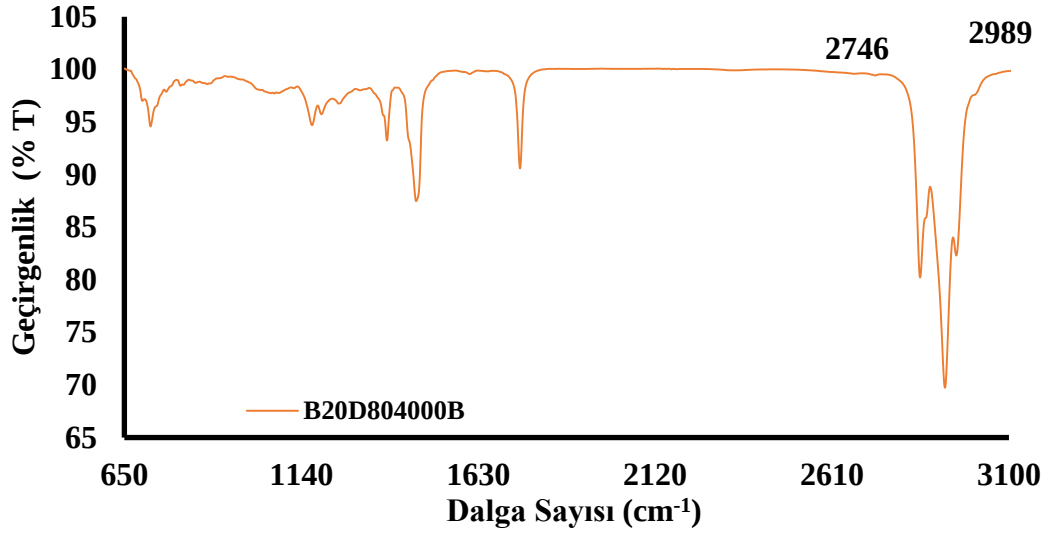


Şekil 4.9. 3000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu

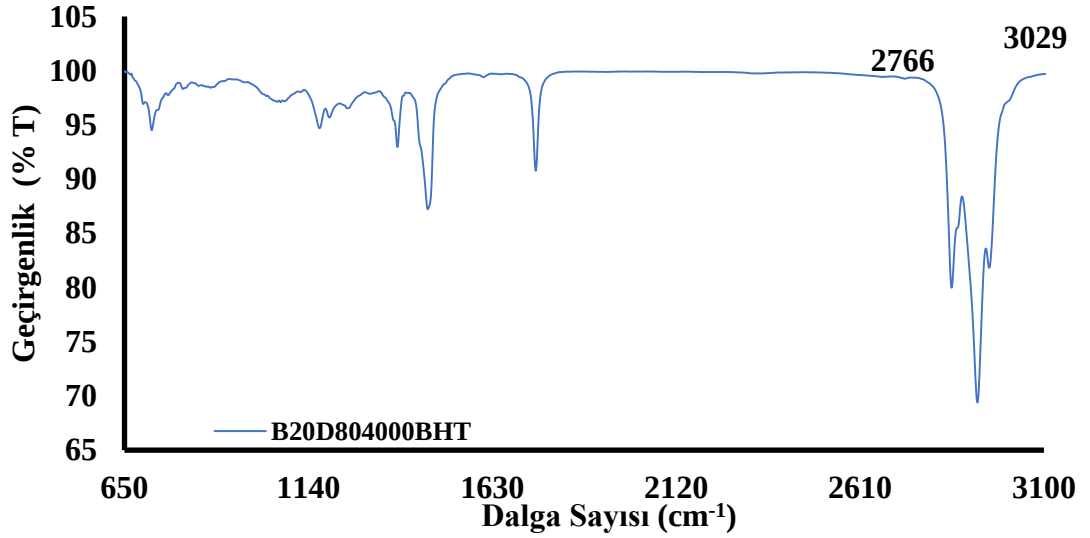
Şekil 4.9 'da B20D803000B, B20D803000BHT ve B20D803000TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumlarının kıyaslaması paylaşılmıştır. Kıyaslamada görüldüğü üzere, doğal antioksidan ve sentetik antioksidan pikleri birbirleri ile örtüşmekte ve biberiye özütünün doğal antioksidan etkisi sağladığı görülmektedir.

Ölçümlerde, B20D803000B için IR spektrumları C–H 2774 - 3019 cm^{-1} , B20D803000TBHQ için IR spektrumları C–H 2776 - 3026 cm^{-1} , B20D803000BHT için IR spektrumları C–H 2780 - 3033 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azalarak, dalga boyunun gerilediği görülmüştür. 3000 ppm değeri için oksidasyon verimliği ise sırası ile Biberiye Özütü, TBHQ ve BHT katkılı Örnek şeklindedir.

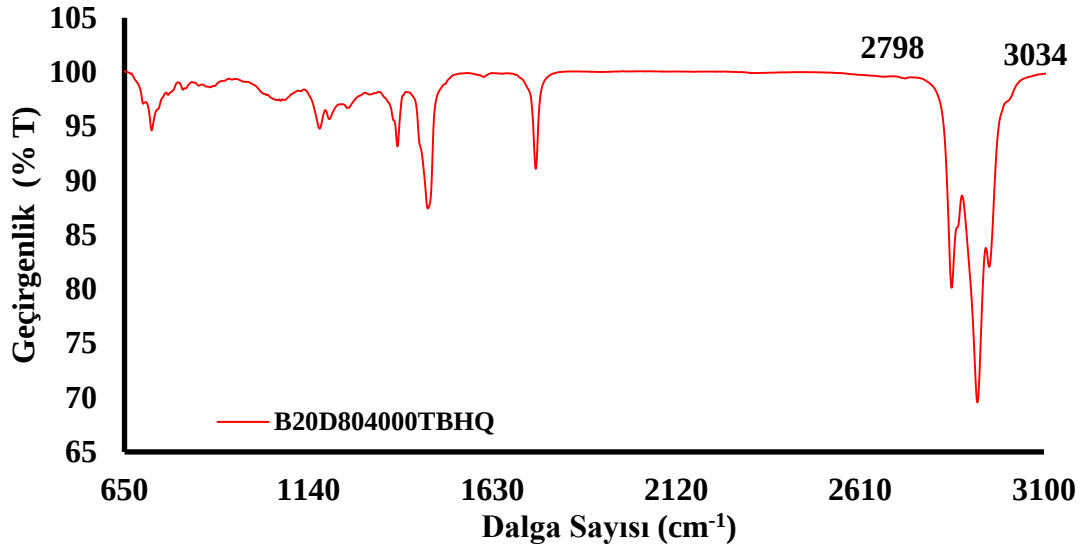
%20 Biyodizel ile %80 Dizel yakıt Örneğinden oluşan Örneklerle ayrı ayrı olacak şekilde 4000 ppm değerinde doğal antioksidan Biberiye Özütü, sentetik antioksidan BHT ve TBHQ katkı olarak eklenmiş ve FT-IR spektrumları Şekil 4.10 , Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 'de paylaşılmış olup, Şekil 4.13 'de antioksidan etkisinin görüldüğü alan kırmızı daire içerisine alınmıştır.



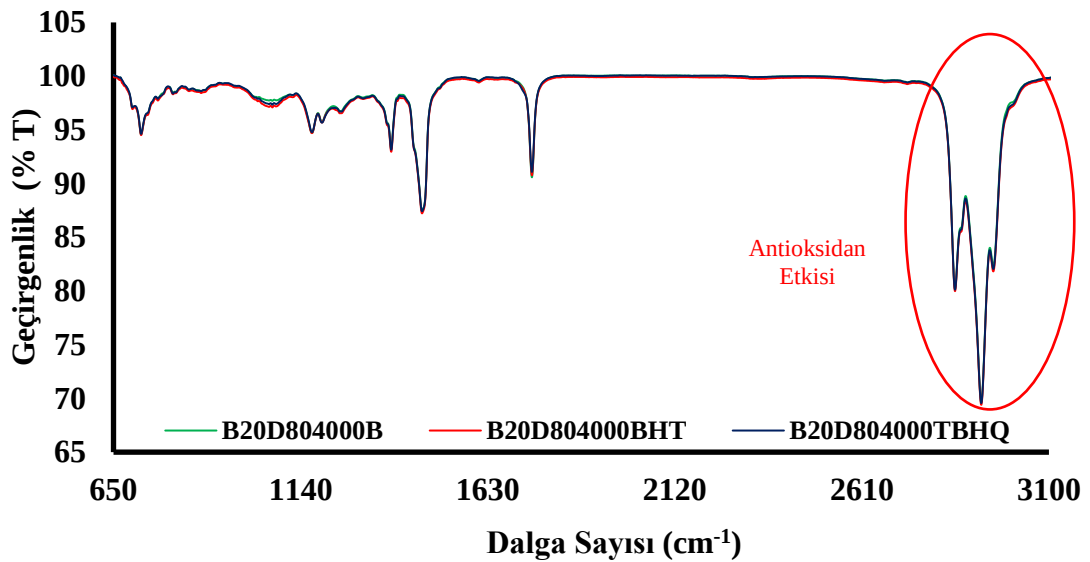
Şekil 4.10. B20D804000B örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.11. B20D804000BHT örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.12. B20D804000TBHQ örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.13. 4000 ppm B, BHT ve TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumu

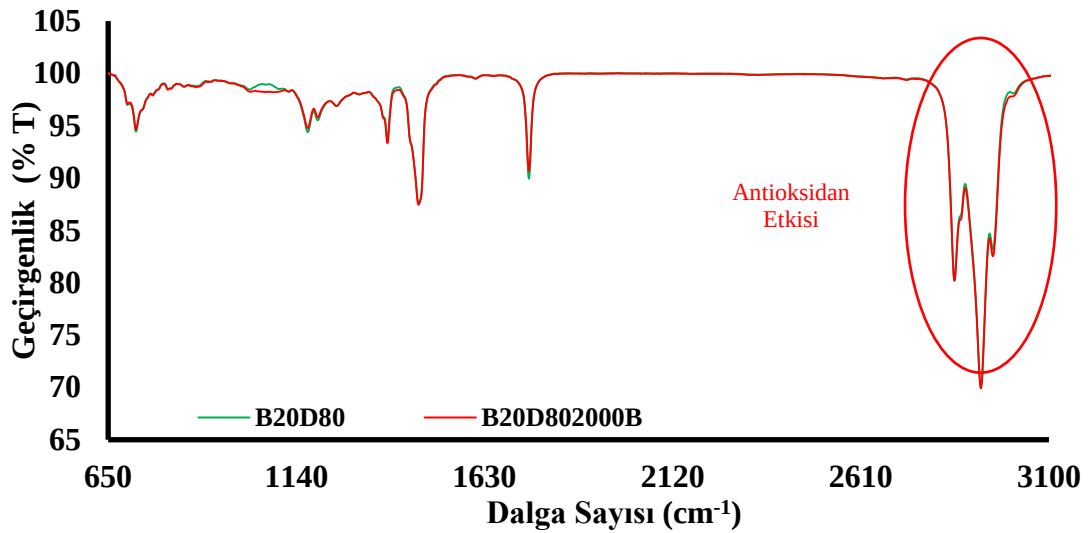
Şekil 4.13 'de B20D804000B, B20D804000BHT ve B20D804000TBHQ örneklerinin FT-IR spektrumlarının kıyaslaması paylaşılmıştır. Kıyaslamada görüldüğü üzere, doğal antioksidan ve sentetik antioksidan pikleri birbirleri ile örtüşmekte ve biberiye özütünün doğal antioksidan etkisi sağladığı görülmektedir.

Ölçümlerde, B20D804000B için IR spektrumları C-H 2746 - 2989 cm⁻¹ , B20D804000TBHQ için IR spektrumları C-H 2798 - 3034 cm⁻¹, B20D804000BHT için IR spektrumları C-H 2766 - 3029 cm⁻¹ titreşiminin yoğunluğunu azalarak, dalga

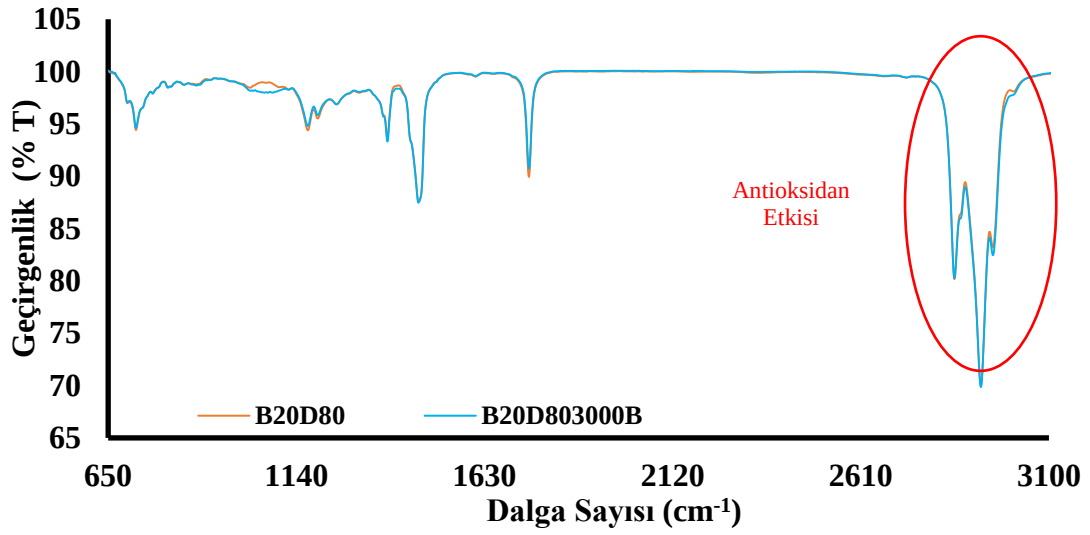
boyunun gerilediği görülmüştür. 4000 ppm değeri için oksidasyon verimliği ise sırası ile Biberiye Özütü, BHT ve TBHQ katkılı Örnek şeklindedir.

2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm değerlerinde doğal antioksidan Biberiye özü ile etki görülmesinin ardından, hangi ppm değerinin etkinlinin yüksek olduğunu saptayabilmek için bu ppm değerlerindeki Örnekler Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 'da olduğu gibi %20 Biyodizel %80 dizel yakıt Örneği ile kıyaslanmıştır.

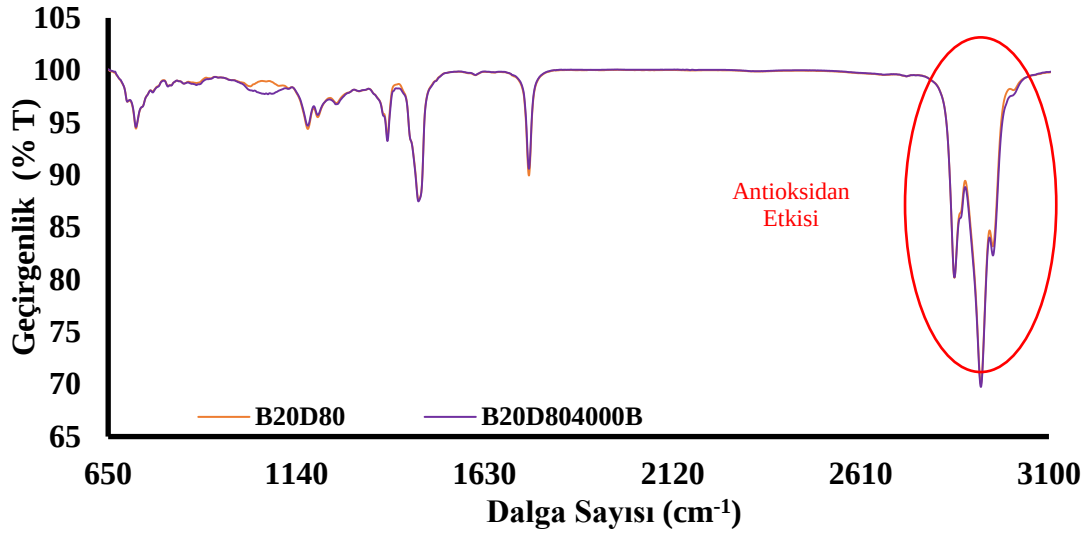
Gerçekleştirilen ölçümlerde, B20D802000B için IR spektrumları C–H 2885 - 3054 cm^{-1} , B20D803000B için IR spektrumları C–H 2774 - 3019 cm^{-1} , B20D804000B için IR spektrumları C–H 2746 - 2989 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azalarak, dalga boyunun gerilediği görülmüştür. Yani, doymuşlukta bir artış, oksidasyon polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir. Gerileme oranının yüksekliği ise oksidasyon şiddetini ve etkisi vurgulamaktadır.



Şekil 4.14. B20D80 ve B20D802000B örneklerinin FT-IR spektrumu

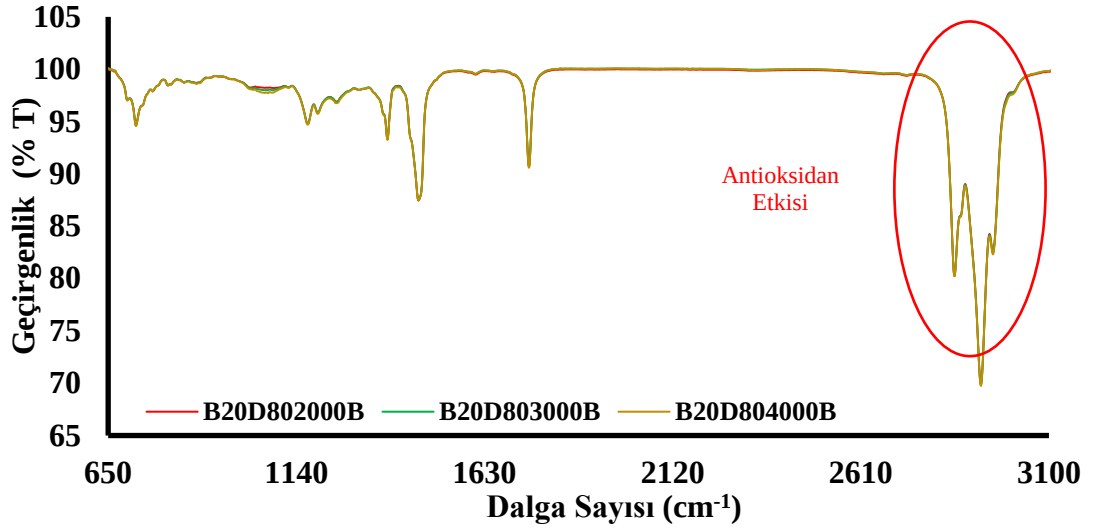


Şekil 4.15. B20D80 ve B20D803000B örneklerinin FT-IR spektrumu

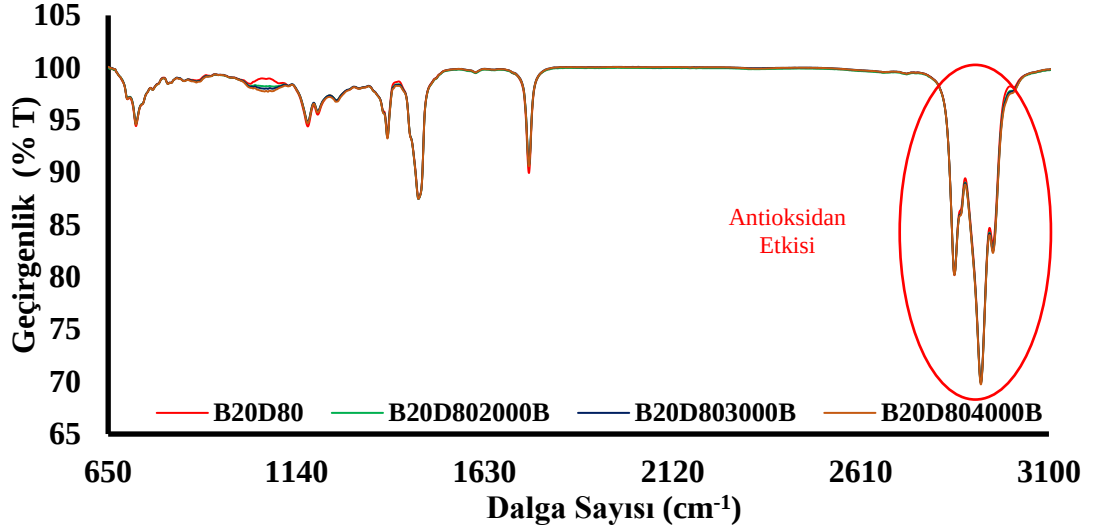


Şekil 4.16. B20D80 ve B20D804000B örneklerinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.17 'de B20D80 yakıt Örneğinde 2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm katılmış biberiye özütünün antioksidan etkisi vurgulanmış olup, biberiye katkılı yakıt Örneğinde optimum fayda zarar irdelenmiştir.



Şekil 4.17. B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B FT-IR spektrumu

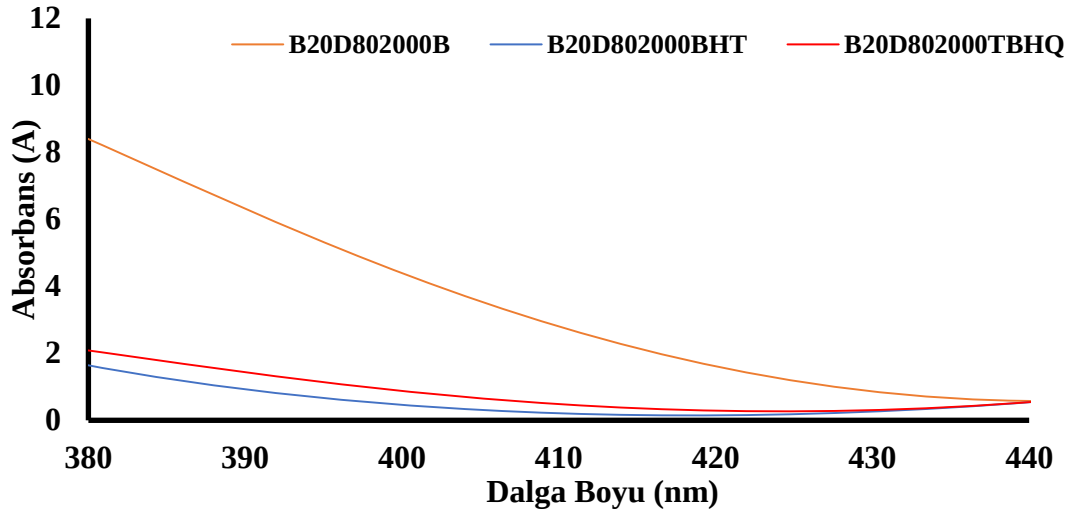


Şekil 4.18. B20D80 ve Biberiye Örneklerin FT-IR spektrumu

Sonuç olarak çalışmalarda anlaşıldığı üzere, biberiye özütü doğal antioksidan olarak etki göstermiştir. FT-IR ölçüm sonuçlarına göre ise 3000 ppm ve 4000 ppm değerlerinde biberiye özütü doğal antioksidan etkisi sentetik antioksidanlardan yüksek bulunmuştur. Biberiye özütünün 2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm ‘den oluşan kendi içerisinde değerlendirmesinde de FT-IR spektrumlarına göre 3000 ppm ve 4000 ppm değerilerindeki B20D803000B ve B20D804000B örneklerinin antioksidan etkisinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

4.2.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrokopi (UV-Vis) Sonuçları

Çalışmada gerçekleştirilen UV-Vis analiz sonuçlarının değerlendirmeleri Şekil 4.19 ile Şekil 4.22 arasında gösterilmiştir.



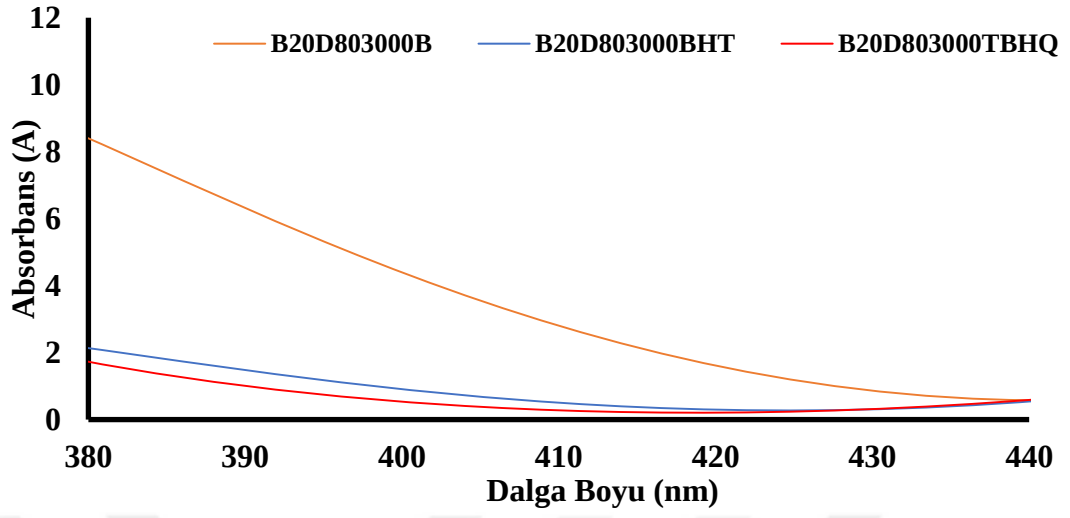
Şekil 4.19. 2000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu

Şekil 4.19 ‘da B20D802000B, B20D802000BHT ve B20D802000TBHQ yakıt örneklerinin UV-Vis analiz sonuçlarının 380 – 440 nm dalga boyundaki UV spektrumlarına göre absorbans değerleri incelenmiş olup, antioksidan etkisi sırası ile Biberiye Özütü, TBHQ ve BHT şeklinde tespit edilmiştir.

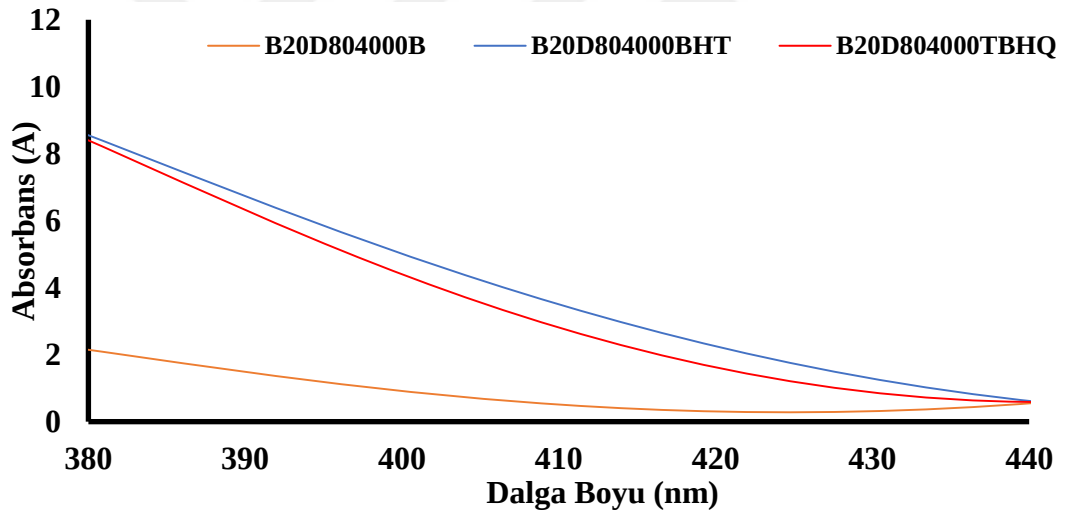
Aynı şekilde, Şekil 4,20 ‘de B20D803000B, B20D803000BHT ve B20D803000TBHQ yakıt örneklerinin UV-Vis analiz sonuçlarının 380 – 440 nm dalga boyundaki UV spektrumlarına göre absorbans değerleri incelenmiş olup, antioksidan etkisi sırası ile Biberiye Özütü, BHT ve TBHQ şeklinde tespit edilmiştir.

Absorbans değerinin artması ise yakıtın fiziksel görünümüne negatif bir etki yaratmadığı gibi depolama ve oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu etki oluşturacağı şeklinde değerlendirilmiştir.

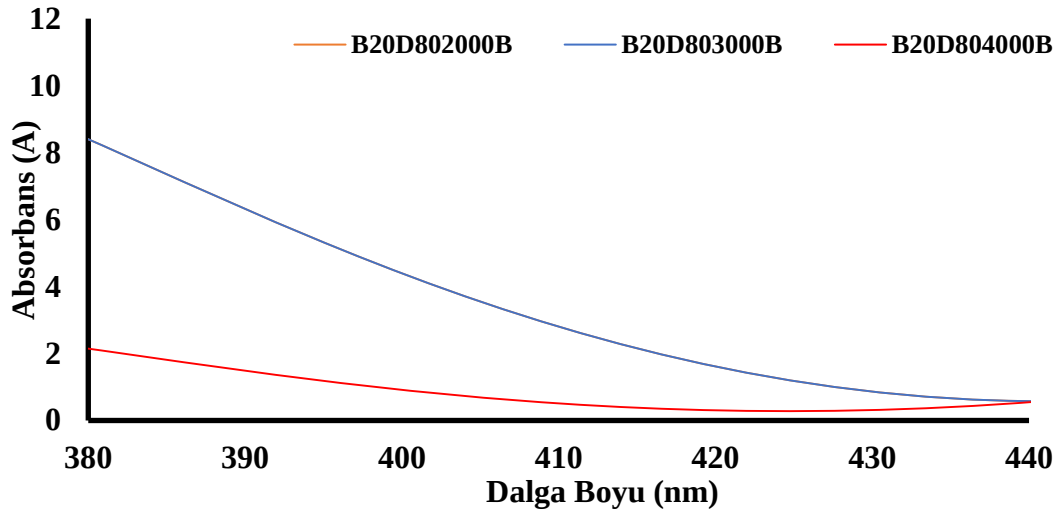
Ancak, Şekil 4.21 ‘de de görüldüğü gibi 4000 ppm biberiye özütü katkılı yakıt Örnekda absorbans değeri, 4000 ppm katkılı BHT ve TBHQ olan sentetik antioksidan yakıt karışımlarına göre absorbans değerinde artış göstermemiş olup, 4000 ppm değerli yakıt örneklerinin UV-Vis analiz sonuçlarına göre antioksidan etkisi sırası ile BHT, TBHQ ve Biberiye Özütü şeklinde tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. 3000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu



Şekil 4.21. 4000 ppm B, BHT, TBHQ örneğinin UV spektrumu



Şekil 4.22. B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B UV spektrumu

2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm şeklinde biberiye özütü katkılı yakıt örneklerinin 380 nm ile 440 nm arasındaki dalga boylarına bakılmış ve absorbans değerindeki artış dikkate alınarak antioksidan özellikleri konusunda Şekil 4.22 'ye göre kıyaslama yapılmış olup; 2000 ppm değerindeki B20D802000B ve 3000 ppm değerindeki B20D803000B yakıt Örneğin dalga boyuna karşılık absorbans değerleri neredeyse aynı tespit edilmiş ve Şekil 4.22 'de de görüldüğü gibi turuncu renkli 2000 ppm ve gri renkli 3000 ppm değerindeki biberiye özütü katkılı yakıt örneklerinin grafik eğrilerinin çakıştığı görülmüştür. 4000 ppm değerindeki B20D804000B yakıt kaşımının antioksidan etkisinin de B20D802000B ve B20D803000B yakıt Örneklerine göre düşük olduğu anlaşılmış, doygunluğa ulaştığı yorumlanmıştır.

4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Bu çalışmada, Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin, ortam sıcaklığından (20-25 °C) başlayarak 10 °C/dk kuru hava atmosferinde ve akış hızı 100 mL/dk olarak termogravimetrik analizi (TGA) uygulanmış olup; sıcaklık etkisiyle hava ortamında bozunmaya başladığı sıcaklık (T_b) ve bozunma sonrasında kalan kütlenin yüzde değerleri incelenmiştir. Bu analiz sonuçları ise Şekil 4.23 ile Şekil 4.34 arasında gösterilerek, Tablo 4.5 'de analiz sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 4.5. Örneklerin TGA analiz verileri

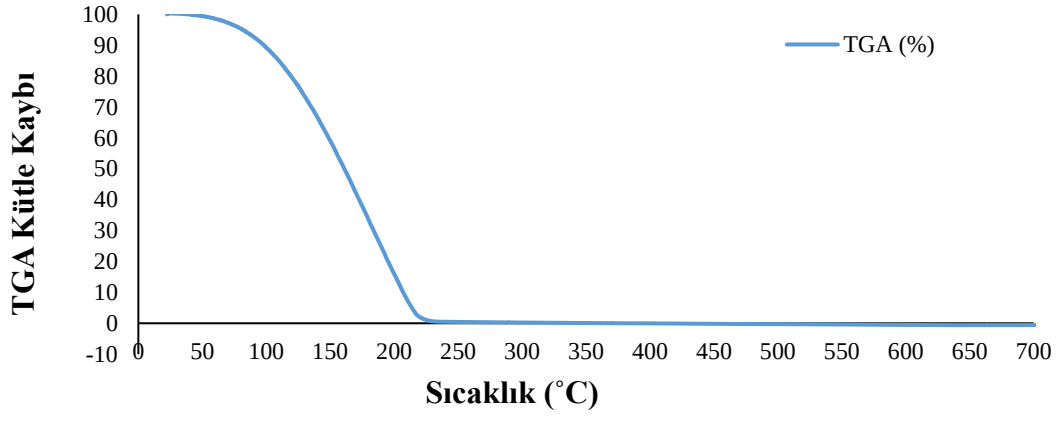
Örnek Kodu	Sıcaklık Aralığı °C	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı °C	Kütle Kaybı %
D100	20 - 230	42,92	99,83
B100	25 - 300	149,99	99,11
B20D80	25 - 230	35,48	99,97
B20D802000B	20 - 230	42,56	99,43
B20D803000B	20 - 240	45,41	99,54
B20D804000B	15 - 230	38,44	99,56
B20D802000TBHQ	15 - 220	44,74	99,23
B20D803000TBHQ	20 - 240	49,29	99,33
B20D804000TBHQ	20 - 240	49,81	99,46
B20D802000BHT	35 - 240	54,91	99,49
B20D803000BHT	15 - 230	52,71	99,63
B20D804000BHT	25 - 240	51,51	99,41

Şekil 4.23 ile Şekil 4.34 arasında gösterilen TGA grafikleri incelendiğinde sırası ile; 100-250 °C arasında ilk hızlı kütle kaybı başlıyor. 300-400 °C arası daha yavaş bir kayıp görünüyor. 2000 ppm biberiye özütü katkılı numunede kütle kaybının, diğer biberiye katkılı yakıt karışımlarına göre, daha gecikmeli başladığı görülmüştür. Biberiye özütü, antioksidan etkisiyle termal stabiliteyi arttırmaktadır.

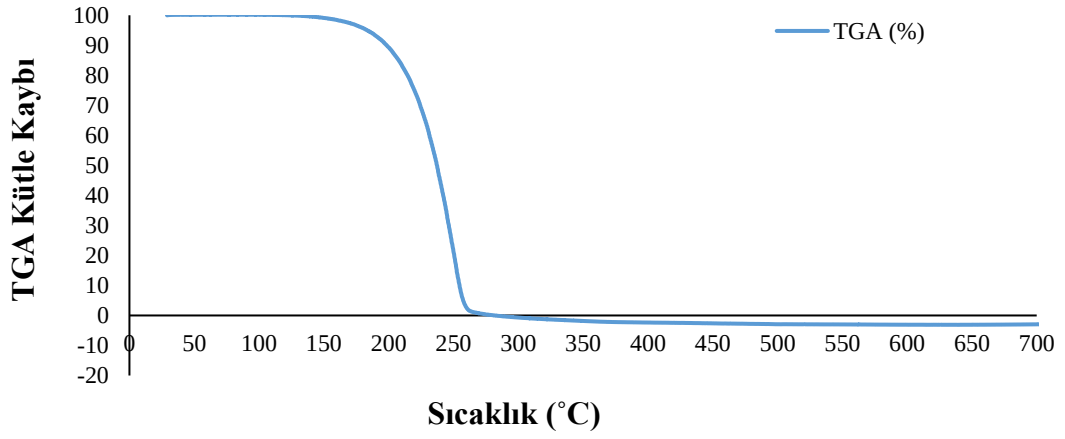
3000 ppm biberiye katkılı yakıt karışımında ise kütle kaybı daha da yavaşladığı görülmekte ve bozulma sıcaklığının ise bir miktar daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

En geç bozulmanın 2000 ppm biberiye özütü katkılı yakıt karışımında olduğu gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı ise daha yavaş ve dengeli gerçekleşmektedir. 2000 ppm seviyesinde antioksidan etkisi en yüksek düzeyde ve termal stabilite en yüksek seviyeye ulaşmak üzeredir.

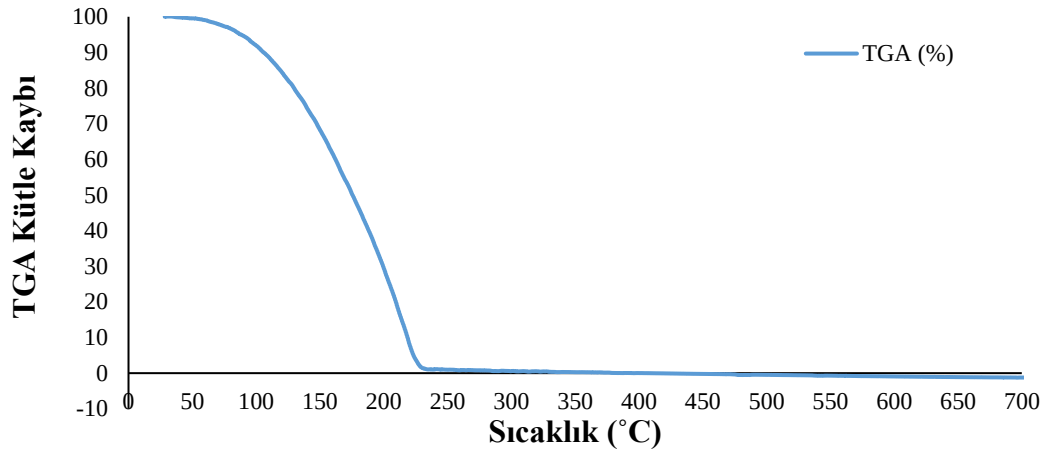
Katkı oranı arttıkça, biyodizelin TGA eğrisinde; bozulma sıcaklığı yükselmekte, kütle kaybı eğrisi yataylaşmakta, termal stabilite artıyor.



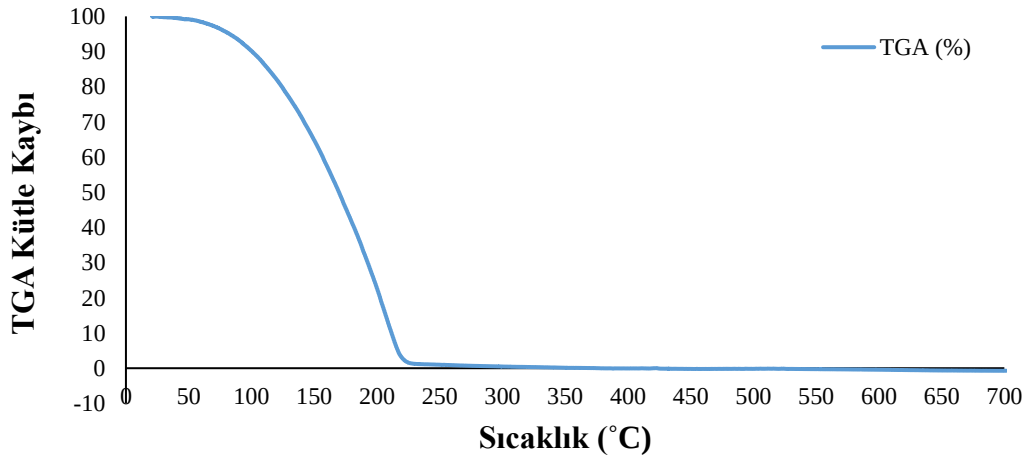
Şekil 4.23. D100 TGA eğrileri



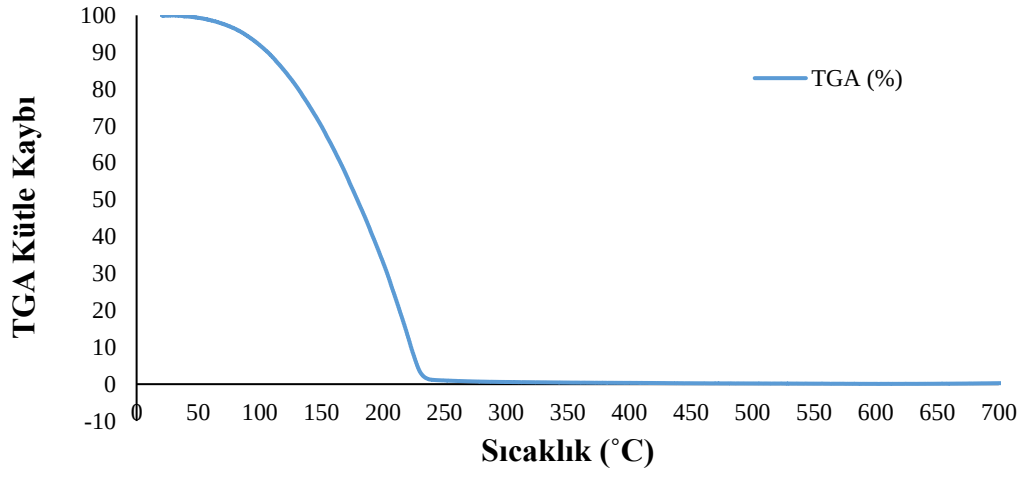
Şekil 4.24. B100 TGA eğrileri



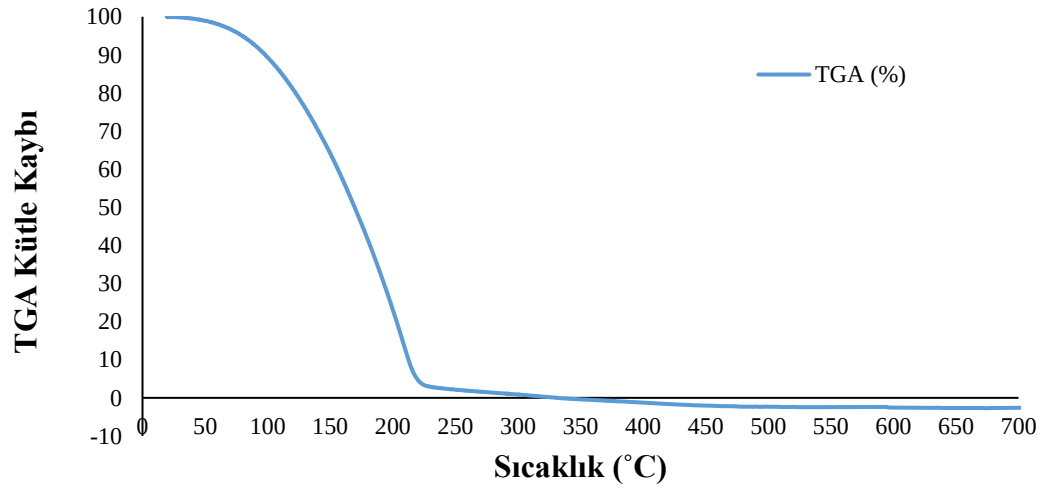
Şekil 4.25. B20D80 TGA eğrileri



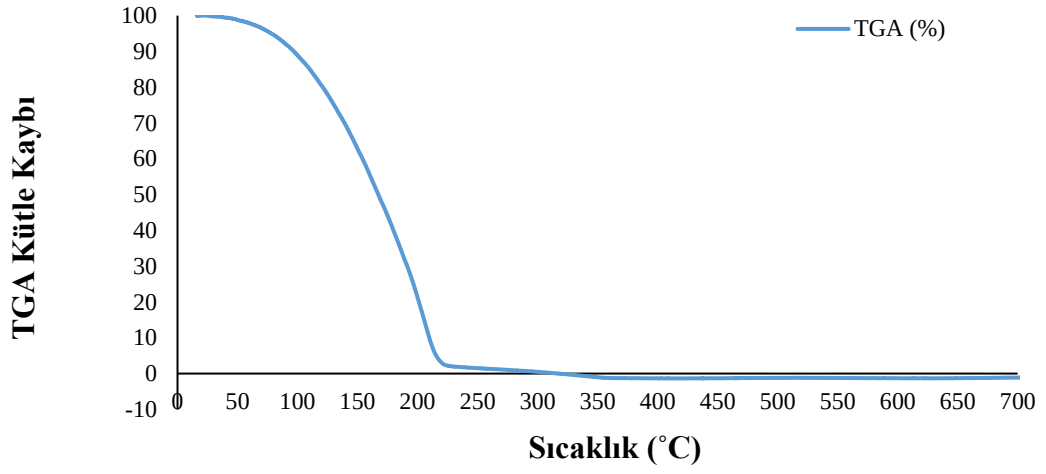
Şekil 4.26. B20D802000B TGA eğrileri



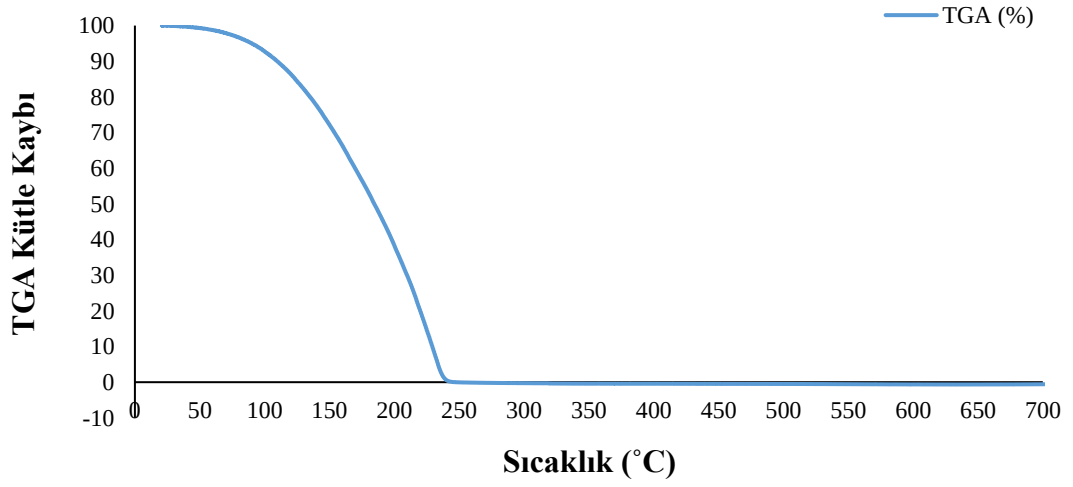
Şekil 4.27. B20D803000B TGA eğrileri



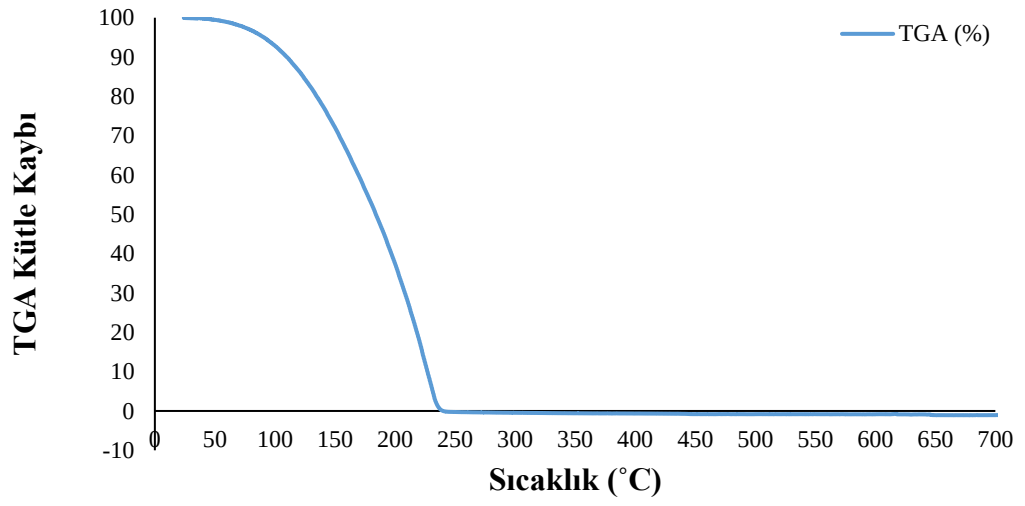
Şekil 4.28. B20D804000B TGA eğrileri



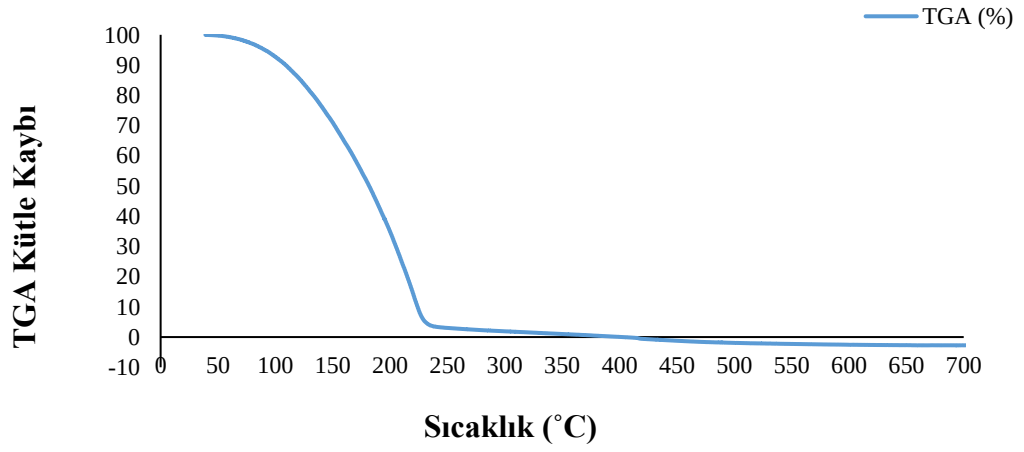
Şekil 4.29. B20D802000TBHQ TGA eğrileri



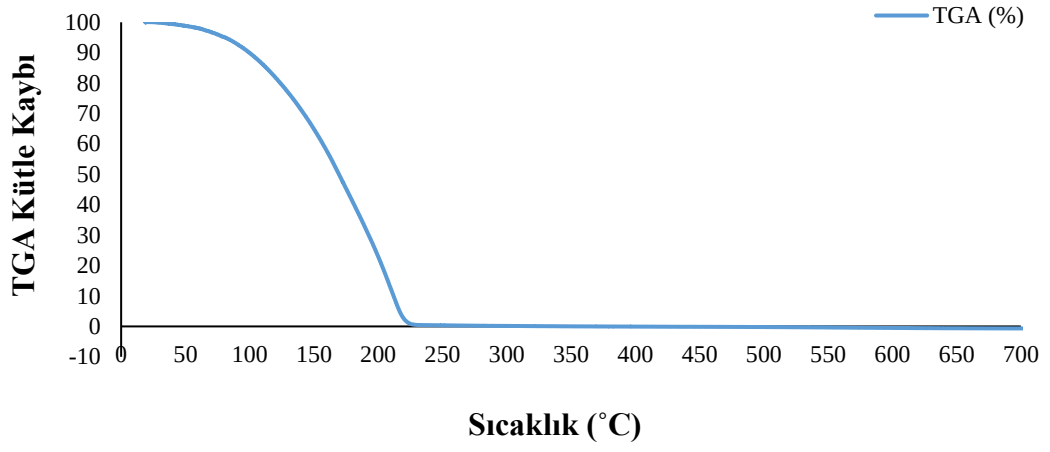
Şekil 4.30. B20D803000TBHQ TGA eğrileri



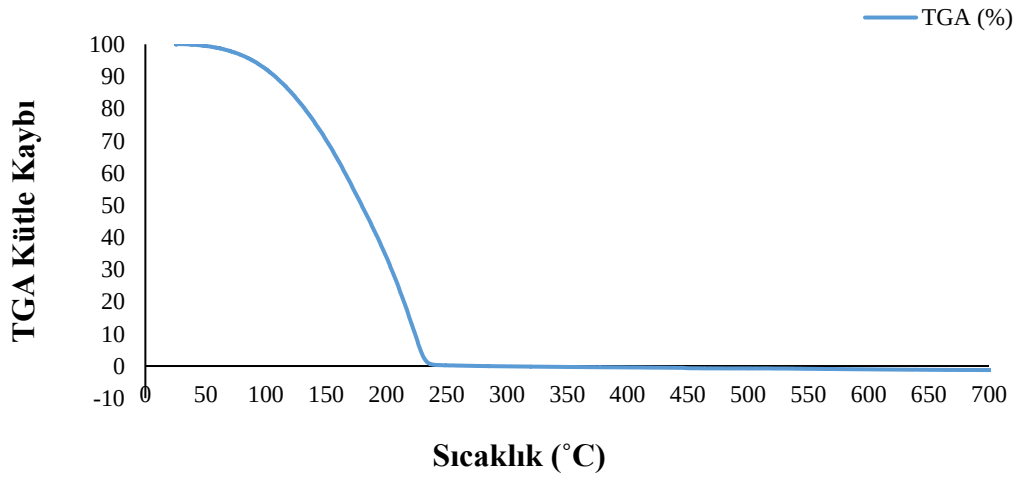
Şekil 4.31. B20D804000TBHQ TGA eğrileri



Şekil 4.32. B20D802000BHT TGA eğrileri



Şekil 4.33. B20D803000BHT TGA eğrileri



Şekil 4.34. B20D804000BHT TGA eğrileri

Şekil 4.23 ve Şekil 4.34 arasındaki TGA grafik sonuçlarında; B20D80 için bozunma aralığı 25 – 230 °C olarak, B20D803000B için bozunma aralığı 20 – 240 °C olarak tespit edilmiştir. Sırası ile başlangıç bozunma sıcaklıkları ise B20D80 için 35,48 °C iken, B20D803000B için 45,41 °C olduğu görülmüştür. Biberiye özütünün etkisi ile başlangıç bozunma sıcaklığı 9,93 °C değerinde artmıştır. Aynı şekilde sırası ile kütle kaybı değerleri, B20D80 için % 99,97 ve B20D803000B için % 99,54 değerinde tespit edilmiş olup; toplam kütle kayıpları arasında bariz bir fark görülmemektedir.

Çalışma kapsamındaki sentetik antioksidan TBHQ ve BHT Örneklerine ait sonuçlar incelendiğinde, başlangıç bozunma sıcaklıkları sırası ile B20D80 için 35,48 °C iken, B20D804000TBHQ için 49,81 °C ve B20D802000BHT için 54,91 °C tespit edilmiş olup; TBHQ ilavesi ile 14,33 °C ve BHT ilavesi ile 19,43 °C değerinde arttığı görülmüştür. Kütle kaybı verileri incelendiğinde ise bariz bir fark görülmemektedir.

Doğal antioksidan Biberiye Özütünün katkısı sonucunda yakıt Örneklerin, başlangıç bozunma sıcaklığı gibi ısısal özelliklerinde iyileşme olduğu termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri ile açıkça anlaşılmıştır.

TGA analiz sonuçları, DSC sonuçlarını destekler şekilde, DSC sonuçlarına paralel ve bezner tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen literatür incelemesine göre ise sırası ile;

Rodriguez-Alejandro ve arkadaşları (2021), B20D80 biyodizel Örneğinde 500-2000 ppm biberiye essansiyel yağı eklemiş, TGA verilerine göre; % kütle kaybı hızındaki pik sıcaklığı yükselmiş, termal bozunma daha yavaş gerçekleşmiştir, bu da depolama stabilitesine olumlu katkı sağladığı anlaşılmıştır.

Hiregoudor ve arkadaşları (2022) çalışmasında, 2000 ppm biberiye özü ile yaptıkları çalışmada, biberiye katkısının yakıt Örneğinde termal bozunmayı geciktirdiğini ve maksimum bozunma sıcaklığı arttığını tespit etmiştir.

4.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz (DSC) Sonuçları

Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin azot atmosferi altında kristallenme başlangıç sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizine ait eğriler alınmış olup, bu eğrilerde alınan kristallenme başlangıç sıcaklıklarına ait değerler Tablo 4.6 'da paylaşılmıştır.

Biberiye özünün ilavesi ile biyodizel-dizel yakıt Örneklerin kristallenme başlangıç sıcaklığının yükseldiği yani kristallenmesinin azaldığı ve biberiye özütünün

antioksidan etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durumunda, oksidasyon kararlılığına olumlu etki yarattığı açıkca anlaşılmıştır.

Tablo 4.6. Örneklerinin kristallenme başlangıç sıcaklıkları

Örnek Kodu	Kristallenme Sıcaklığı °C
B100	-6,96
D100	-8,11
B20D80	-7,05
B20D802000B	-7,58
B20D803000B	-8,11
B20D804000B	-7,05
B20D802000BHT	-8,11
B20D803000BHT	-8,29
B20D804000BHT	-7,14
B20D802000TBHQ	-8,28
B20D803000TBHQ	-8,36
B20D804000TBHQ	-6,61

B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi Biberiye özütü katkısı ile B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000B için -7,58 °C, B20D803000B için -8,11 °C ve B20D804000B için -7,05 °C şeklindedir. Oksidasyon etkisi olarak daha kararlı hale geldiği anlaşılmıştır.

DSC eğrilerinden de anlaşıldığı üzere en yüksek etki B20D803000B yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında 1,06 °C iyileşme oranı ile tespit edilmiştir. Böylelikle, biberiye özütünün ilavesi ile kristallenme başlangıç sıcaklığının yükseldiği yani kristallenmesinin azaldığı ve biberiye özütünün antioksidan etkisinin olduğu görülmüştür.

B20D802000BHT, B20D803000BHT ve B20D804000BHT yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000BHT için -8,11 °C, B20D803000BHT için -8,29 °C ve B20D804000BHT için -7,14 °C şeklinde ve oksidasyon etkisi olarak daha kararlı hale geldiği anlaşılmıştır.

DSC eğrilerinden de anlaşıldığı üzere, BHT katkılı yakıt grubu içinden en yüksek etki B20D803000BHT yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında 1,24 °C iyileşme oranı ile tespit edilmiştir. Böylelikle, biberiye özütünün ilavesinde de olduğu

gibi BHT ilavesi de kristallenme başlangıç sıcaklığının yükseldiği yani kristallenmesinin azaldığı ve antioksidan etkisinin olduğu görülmüştür.

B20D802000TBHQ, B20D803000TBHQ ve B20D804000TBHQ yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000TBHQ için -8,28 °C, B20D803000TBHQ için -8,36 °C ve B20D804000TBHQ için -6,61 °C şeklinde tespit edilmiş olup, B20D804000TBHQ yakıt Örneği için oksidasyon etkisi göstermediği anlaşılmış ve 4000 ppm değerinde doymuş çözelti noktasına ulaştığından etkisini negatif yönde gösterdiği yorumlanmıştır.

Aynı zamanda, DSC eğirilerinden de görüldüğü üzere en yüksek etki B20D803000TBHQ yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında 1,31 °C iyileşme oranı ile tespit edilmiştir.

4.2.5. Oksidasyon Kararlılığı Analiz Sonuçları

Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (SFTN) tayini ve Oksidasyon Kararlılığı analizleri gerçekleştirilmiş olup, tespit edilen değerler Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 'de paylaşılmıştır.

Tablo 4.7. Soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklıkları

Örnek Kodu	Soğuk Filtre Tıkanma Noktası °C
B20D802000B	-14
B20D803000B	-16
B20D804000B	-16
B20D802000TBHQ	-15
B20D803000TBHQ	-16
B20D804000TBHQ	-14
B20D802000BHT	-14
B20D803000BHT	-14
B20D804000BHT	-15

Tablo 4.8. Oksidasyon kararlılığı sonuçları

Örnek Kodu	Oksidasyon Kararlılığı g/m ³
B20D802000B	16,4
B20D803000B	18,4
B20D804000B	21,3
B20D802000TBHQ	4,2
B20D803000TBHQ	5,6
B20D804000TBHQ	12,5
B20D802000BHT	16,3
B20D803000BHT	17,5
B20D804000BHT	20,3

Doğal antioksidan Biberiye özütünün katkısı ile yakıt Örneklerin, oksidasyon kararlılığında artış etkisi olduğu anlaşılmış olup, bu artış ısısal özelliklerinde iyileşme olduğunu açıkça göstermektedir.

Çalışma kapsamındaki doğal antioksidan Biberiye özütü ilavesi ile oksidasyon kararlılığı değerleri sırası ile 2000 ppm için 16,4 g/m³, 3000 ppm için 18,4 g/m³ ve 4000 ppm için 21,3 g/m³ değerinde arttığı görülmüştür. Aynı çalışma ile Biberiye özütü katkısı sonrası elde edilen oksidasyon kararlılığı verilerinin TBHQ ve BHT ilavesi sonrası elde edilen oksidasyon kararlılığına göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Ancak, soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) incelendiğinde ise bariz bir fark görülmemektedir.

5. SONUÇ

Biberiye özütlerinin antioksidan aktivitesi 2 (iki) farklı yöntemle, DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) ve ABTS (2,2'-azino-bis- 3- etilbenzotiazolin-6-sülfonat) serbest radikallerini giderme etkisiyle belirlenmiş, antioksidan aktivite sonuçları Tablo 4.1 'den görüldüğü gibi, DPPH serbest radikal giderme etkisi 3,43 mmol TE/ml ve ABTS radikal giderme etkisi 7,98 mmol TE/ml olarak saptanmıştır.

Biberiye özütünde gerçekleştirilen gaz kromatografi – kütle spektrometresi (GC-MS) sonucuna göre önemli bileşenlerin; %11,81 oranla α -Pinene, %11,02 oranla β -Pinene, %8,66 oranla Limonene, %7,87 oranla Myrcene ve %7,48 oranla Camphene olduğu tespit edilmiştir.

FT-IR sonuçlarının değerlendirmesinde, aşağıdaki Tablo 5.1 ‘de gösterilen moleküller yapılarına karşılık referans dalga boyları gösterilmiş olup, Bu Tablo 5.1 ‘e göre elde edilen dalga boylarının seviyeleri değerlendirilmiştir. Tespit edilen dalga sayısında titreşim yoğunluğunun yani dalga sayısının azalması doymuşlukta bir artışı ve oksidasyon polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini bize göstermektedir. Zor olan polimerizasyon reaksiyonu ise antioksidan aktivitesinin gerçekleştirini ve antioksidanın etki gösterdiğini belirtmektedir.

Tablo 5.1. Dalga boylarına karşılık gelen FT-IR pik değerleri

Moleküler Yapı	Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})
C-O (ester veya alkol)	Gerilme	1171
C-O (ester veya alkol)	Gerilme	1227
O-H (fenolik/alkolik)	Bükülme	1398
O-H	Bükülme	1436
C=O (karboksil, ester)	Gerilme	1742
C=O	Gerilme	2854
C-H (alifatik, sp^3)	Gerilme	2925
C-H (aromatik veya alken, sp^2)	Gerilme	3008

Tez kapsamında hazırlanan doğal ve sentetik antioksidan içeren yakıt Örneklerine ait FT-IR sonuçları Tablo 5.2 ‘de belirtilmiştir. İncelendiğinde ise dalga boylarındaki gerileme oranlarına göre antioksidan aktiviteleri Tablo 5.3 ‘de sıralanmış olup, biberiye özütünde BHT ve TBHQ olan sentetik antioksidanlar kadar etkin olduğu ve aktivite gösterdiği tespit edilmiş. 3000 ppm ve 4000 ppm değerlerinde biberiye özütünün etkin olduğu anlaşılmış. Hangi oranda biberiye katkılı yakıt örneğinin daha etkin olduğunu saptayabilmek içinde Tablo 5.4 ‘de görüldüğü gibi biberiye özütüne ait 2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm değerlerindeki yakıt örneklerinin FT-IR dalga sayıları detaylandırılmıştır.

Tablo 5.2. Doğal ve sentetik antioksidan içeren yakıt Örneklerine ait FT-IR sonuçları

Örnek Kodu	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
B20D802000B	2885 - 3054
B20D803000B	2774 - 3019
B20D804000B	2746 - 2989
B20D802000BHT	2785 - 3044
B20D803000BHT	2780 - 3033
B20D804000BHT	2766 - 3029
B20D802000TBHQ	2789 - 3044
B20D803000TBHQ	2776 - 3026
B20D804000TBHQ	2798 - 3034

Tablo 5.3. Örneklerin FT-IR spektrumuna göre antioksidan değerlendirilmesi

Antioksidan Örnek Oranı	Antioksidan Aktivasyon Sıralaması
2000 ppm	TBHQ / BHT / Biberiye Özütü
3000 ppm	Biberiye Özütü / TBHQ / BHT
4000 ppm	Biberiye Özütü / BHT / TBHQ

Tablo 5.4. FT-IR 'a göre biberiye özütünün antioksidan değerlendirilmesi

Örnek Kodu	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
B20D802000B	2885 - 3054
B20D803000B	2774 - 3019
B20D804000B	2746 - 2989

Sonuç olarak FT-IR değerlendirmesinden anlaşıldığı üzere, bu Örneklerin FT-IR sonuçlarında karakteristik biyodizel pikleri açıkça görülmüştür. Ayrıca; spektrumlar biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup piklerini de gösteren, diğer karakteristik pikleri de göstermektedir. Antioksidan etkiler, biberiye yağı içeren biyodizel-dizel yakıt Örneklerinde gözlemlenmiştir. IR spektrumlarının yoğunluk titreşimi farklı antioksidan konsantrasyonlarıyla değişmiştir.

FT-IR ölçüm sonuçlarına göre 3000 ppm ve 4000 ppm değerlerinde biberiye özütü doğal antioksidan etkisi sentetik antioksidanlardan yüksek bulunmuştur. Biberiye özütü 2000 ppm, 3000 ppm ve 4000 ppm 'den oluşan kendi içerisindeki

değerlendirmesinde FT-IR spektrumlarına göre 4000 ppm değerindeki B20D804000B Örneğin etkisinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında, Tablo 3.2 'de belirtilen yakıt Örneklerine ait Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizinin sonuçlarına bakıldığında; 2000 ppm değerindeki B20D802000B ve 3000 ppm değerindeki B20D802000B yakıt Örneğin, 380 nm ile 440 nm dalga boyunda biberiye yağının eklenmesiyle absorbans değerlerinin arttırdığı görülmüştür. Absorbans değerinin artması, yakıtın fiziksel görünümüne negatif bir etki yaratmadığı gibi depolama ve oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu etki oluşturacağı şeklinde değerlendirilmiştir.

Tablo 5.5. UV-Vis sonucuna göre antioksidan etki sıralaması

Antioksidan Örnek Oranı	Absorbans Değeri Sıralaması
2000 ppm	Biberiye Özütü / TBHQ / BHT
3000 ppm	Biberiye Özütü / BHT / TBHQ
4000 ppm	BHT / TBHQ / Biberiye Özütü

Bu çalışmada, Tablo 3.2 'de belirtilen yakıt örneklerinin, ortam sıcaklığından (20-25 °C) başlayarak 700 °C 'ye kadar 10 °C/dk şeklinde kuru hava atmosferinde ve akış hızı 100 mL/dk olarak termogravimetrik analizi (TGA) uygulanmış olup; sıcaklık etkisiyle hava ortamında bozunmaya başladığı sıcaklık (T_b) ve bozunma sonrasında kalan kütlenin yüzde değerleri incelenmiştir. Tablo 5.6 'da bu ısısal özellik sonuçları özetlenmiştir.

Çalışma sonucuna göre; 50 – 150 °C sıcaklık aralığında görülen küçük kütle kayıplarının nem, uçucu bileşenler (biberiye için düşük kaynama noktasına sahip α -pinene, 1,8-cineole gibi) veya hafif fraksiyonların (örneğin metanol artığı) buharlaşmasına bağlı olabileceği değerlendirilmiştir. TGA sonuçlarına göre de biyodizel yakıt Örneklerimiz genelde iki veya üç aşamalı bozunma grafiği göstermiş ve 250-300 °C civarındaki DTA pik değeri ise YAME (Yağ Asidi Metil Ester) parçalanma sıcaklıklarıyla uyumlu tespit edilmiştir.

TGA eğrisinin yavaş ve kademeli inmesi ise yakıt örneğinin homojen ve antioksidan dağılımının iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.6. TGA ısısal özellik sonuçları

Örnek Kodu	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı, °C	Kütle Kaybı, %
D100	42,92	99,83
B100	149,99	99,11
B20D80	35,48	99,97
B20D802000B	42,56	99,43
B20D803000B	45,41	99,54
B20D804000B	38,44	99,56
B20D802000TBHQ	44,74	99,23
B20D803000TBHQ	49,29	99,33
B20D804000TBHQ	49,81	99,46
B20D802000BHT	54,91	99,49
B20D803000BHT	52,71	99,63
B20D804000BHT	51,51	99,41

Şekil 4.23 ve Şekil 4.34 arasındaki TGA grafik sonuçlarında ise B20D80 bozunma aralığı 25 – 230 °C olarak, B20D803000B bozunma aralığı 20 – 240 °C olarak tespit edilmiştir. Sırası ile başlangıç bozunma sıcaklıkları ise B20D80 için 35,48 °C iken, B20D803000B için 45,41 °C olduğu görülmüştür. Biberiye özütünün etkisi ile başlangıç bozunma sıcaklığı 9,93 °C değerinde artmıştır. Aynı şekilde sırası ile kütle kaybı değerleri, B20D80 için % 99,97 ve B20D803000B için % 99,54 değerinde tespit edilmiş olup; toplam kütle kayıpları arasında bariz bir fark görülmemektedir.

Çalışma kapsamındaki sentetik antioksidan TBHQ ve BHT Örneklerine ait değerler incelendiğinde, başlangıç bozunma sıcaklıkları sırası ile B20D80 için 35,48 °C iken, B20D804000TBHQ için 49,81 °C ve B20D802000BHT için 54,91 °C tespit edilmiş olup; TBHQ ilavesi ile 14,33 °C ve BHT ilavesi ile 19,43 °C değerinde arttığı görülmüştür. Kütle kaybı verileri incelendiğinde ise bariz bir fark görülmemektedir.

Doğal antioksidan Biberiye Özütünün katkısı ile yakıt Örneklerin, başlangıç bozunma sıcaklığı gibi ısısal özelliklerinde iyileşme olduğu termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri ile açıkça anlaşılmıştır.

TGA analiz sonuçları, DSC sonuçlarını destekler şekilde, DSC sonuçlarına paralel ve bezner tespit edilmiştir.

Tablo 3.2 'de belirtilen Biyodizel-Dizel-Antioksidan örneklerinin N₂ atmosferi altında kristallenme başlangıç sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizine ait değerler Tablo 4. 7 'de paylaşılmış olup; bahse konu bu tabloda biberiye özütünün ilavesi ile Örneklerin kristallenme başlangıç sıcaklığının yükseldiği yani kristallenmesinin azaldığı ve

biberiye özütünün antioksidan etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durumunda açıkça, biberiye özütünün oksidasyon kararlılığına olumlu etki yarattığı anlaşılmıştır.

B20D802000B, B20D803000B ve B20D804000B yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi Biberiye özütü katkısı ile B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000B için -7,58 °C, B20D803000B için -8,11 °C ve B20D804000B için -7,05 °C şeklindedir. Oksidasyon kararlılığı olarak daha kararlı hale geldiği anlaşılmıştır. DSC eğrilerinden de anlaşıldığı üzere Biberiye Özütü katkılı yakıt grubu içerisinde en yüksek etki B20D803000B yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında ise 1,06 °C iyileşme oranı olduğu tespit edilmiştir.

B20D802000BHT, B20D803000BHT ve B20D804000BHT yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000BHT için -8,11 °C, B20D803000BHT için -8,29 °C ve B20D804000BHT için -7,14 °C şeklindedir. Oksidasyon kararlılığı olarak daha kararlı hale geldiği anlaşılmıştır. DSC eğrilerinden de anlaşıldığı üzere, BHT katkılı yakıt grubu içinden en yüksek etki B20D803000BHT yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında 1,24 °C iyileşme oranı ile tespit edilmiştir.

B20D802000TBHQ, B20D803000TBHQ ve B20D804000TBHQ yakıt Örneklerinde da görüldüğü gibi B20D80 yakıt Örneğinde -7,05 °C olan kristallenme sıcaklığı, sırası ile B20D802000TBHQ için -8,28 °C, B20D803000TBHQ için -8,36 °C ve B20D804000TBHQ için -6,61 °C şeklinde tespit edilmiş olup, en yüksek etki B20D803000TBHQ yakıt Örneğinde ve kristallenme sıcaklığında 1,31 °C iyileşme oranı ile tespit edilmiştir.

Biberiye özütünün ilavesi ile biyodizel-dizel yakıt Örneklerinde kristallenme başlangıç sıcaklığının yükseldiği yani kristallenmesinin azaldığı ve biberiye özütünün antioksidan etkisinin olduğu açıkça tespit edilmiştir.

Yakıt örneklerinin Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (SFTN) tayini ve Oksidasyon Kararlılığı analizleri gerçekleştirilmiş olup, tespit edilen değerler Tablo 4. 7 ve Tablo 4.8 'da paylaşılmıştır.

Doğal antioksidan Biberiye özütünün eklenmesi ile Örneklerin, oksidasyon kararlılığına artış olduğu anlaşılmış olup, bu artış ısısal özelliklerinde iyileşme olduğunu açıkça göstermektedir.

Çalışma kapsamındaki doğal antioksidan Biberiye Özütü ilavesi ile oksidasyon kararlılığı değerleri sırası ile 2000 ppm için 16,4 g/m³, 3000 ppm için 18,4 g/m³ ve 4000 ppm için 21,3 g/m³ değerinde arttığı görülmüştür. Aynı çalışma ile Biberiye

özütü ilavesi sonrası elde edilen oksidasyon kararlılığı verilerinin TBHQ ve BHT ilavesi sonrası elde edilen oksidasyon kararlılığına göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Ancak, soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) incelendiğinde ise bariz bir fark görülmemektedir.

Çalışmanın genel değerlendirmesi sonucunda, **B20D803000B** kodlu ve 3000 ppm biberiye özütü katkılı yakıt Örneği hem oksidasyon kararlılığı hem termal dayanımı yakıt Örnekleri arasında en uygun özelliklere sahip formülasyon olarak belirlenmiştir.

Oksidasyon kararlılığı, biyodizel yakıtının uzun süreli depolanması ve biyodizelin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Havadaki oksijen ile biyodizel yakıtı temas ettiğinde yakıtta oluşan oksidasyon reaksiyonu ile bozulma meydana gelerek yakıt özelliklerini, kalitesini ve motor performansını bozabilecek ürünler ortaya çıkar. Dolayısı ile antioksidan katkısı ile antioksidanın içerdiği radikaller kullanılarak, biyodizel yakıtta oksidasyon kararlılığını arttırmak amacı ile antioksidan katkısı kullanılır.

Biyodizelin kararlılığını artıran antioksidanlar doğal antioksidan ve sentetik antioksidan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Araştırmalarda da görüldüğü üzere, biyodizel çeşitli avantajı bulunmakta ve ticarileştirmede uygulanabilirlik sorunlarına çözümlenmektedir. Yakıt uyumluluğunun veya depolama kapasitesinin belirli standartlarda korunması ise oksidasyon kararlılığı sorununu çözmek için dikkate alınması gereken kriterdir.

Biyodizel-dizel yakıt Örneğinde biberiye özütünün doğal antioksidan olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılan çalışmalar neticesinde; doğal antioksidanların geleneksel sentetik antioksidanlar yerine, hem literatürde hem de endüstride ikame edilebilirliğine bir adım daha yaklaşıldığı düşünülmektedir.

Doğal antioksidan kullanımının ekonomik açıdan sentetik antioksidan kullanımına göre avantaj sunacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının bir diğer perspektifi de çevre kirliliği açısından fosil yakıtların terkedilip yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi desteklemektedir.

KAYNAKÇA

- Ajala, O. E., Aberuagba, F., Odetoeye, T. E., and Ajala, A. M. (2015). Biodiesel: Sustainable energy replacement to petroleum-based diesel fuel. *ChemBioEng Reviews*, 2(2), 145-156.
- Ahanchi, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Rezaei, K., Talebi, A.F., Ghaffari, A., Khoshnevisan, B., and Khounani, Z. (2018). Pistachio (*Pistacia vera*) wastes valorization: Enhancement of biodiesel oxidation stability using hull extracts of different varieties. *Journal of Cleaner Production*, 185, 852-859.
- Akgün, G., Bayındır, H., and Zahir, A. (2009). Hayvansal yağlardan biyodizel üretimi ve teknik değerlerinin belirlenmesi üzerine bir çalışma. *V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 131(1), 131-136.
- Akova, İ. (2003). Dünya enerji sorunu: Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı. *Coğrafya Dergisi*, (12), 47-73. <http://dergipark.gov.tr/iucografya/issue/25060/264568>
- Aparecida, A., Schuster, G. K., Boschen, N. L., Benvegini, D. M., Wryzkowski, J., Rogério, P., and Rodrigues, P. (2019). Antioxidant evaluation of extracts of pecan nutshell (*Carya illinoensis*) in soybean biodiesel B100. *Global Challenges*, 3(1), 1900001. <https://doi.org/10.1002/gch2.201900001>
- Atabani, A. E., Shobana, S., Mohammed, M. N., Uguz, G., Kumar, G., Arvindnarayan, S., Aslam, M., and AlMuhtaseb, A. H. (2019). Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations. *Fuel*, 244, 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.169>
- Atapour, M., and Kariminia, H. R. (2011). Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. *Applied Energy*, 88(8), 2377-2381. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.014>
- Balat, M., and Havva, B. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49(10), 2727-2741.
- Baydar, H. (2016). *Tıbbi ve aromatik bitkiler: bilimi ve teknolojisi*. Nobel yayınları.
- Boulal, A., Atabani, A. E., Mohammed, M. N., Khelafi, M., Uguz, G., Shobana, S., Bokhari, A., and Kumar, G. (2019). Integrated valorization of *Moringa oleifera* and waste *Phoenix dactylifera* L. dates as potential feedstocks for biofuels production from Algerian Sahara: An experimental perspective. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20, 101284. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101234>
- Chakraborty, M., and Baruah, D.C. (2012). Investigation of oxidation stability of Terminalia belerica biodiesel and its blends with petrodiesel. *Fuel Processing Technology*, 98, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.012>
- Chouhan, A. P. S., and Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378-4399.
- Çakmak, A. (2021). *Üretilen farklı yakıt katkılarıyla bir dizel motorunun yanma, performans ve emisyon karakteristikleri iyileştirilmesinin deneysel incelenmesi* (Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi).
- Decker, E. A., Alamed, J., and Castro, I. A. (2010). Interaction between polar components and the degree of unsaturation of fatty acids on the oxidative stability of emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(7), 771-780. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1556-3>

- Demirbas, A. (2007). Recent developments in biodiesel fuels. *International Journal of Green Energy*, 4(1), 15-26. <https://doi.org/10.1080/15435070601015395>
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50, 14-34.
- Doozakhdarreh, S.F.K, Khorshide, J., and Morshedloo, M.R. (2022). Essential oil content and components antioxidant activity and total phenol content of rosemary as affected by harvesting time and drying method. *Journal of the National Research Centre*, 46, 182. <https://doi.org/10.1186/s42269-022-00902-0>
- Dunn, R. O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86, 1071-1085. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.003>
- Erbaş, S., Baydar, H., Ünlüer, M., ve Dalgıç, D. (2013). Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) de uçucu yağ içeriği ve kompozisyonu ile toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi üzerine ontogenetik varyabilitenin etkisi. *Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi*, 1090-1096.
- Erkan, N., Ayranci, G., and Ayranci, E. (2008). Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carcosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry*, 110(1), 76-82.
- Falcão, M. S., Garcia, M. A. S., De Moura, C. V. R., Nicolodi, S., and De Moura, E. M. (2018). Synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetically recoverable SrO/CoFe₂O₄ nanocatalyst for biodiesel production from babassu oil transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29, 845-855. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170209>
- Fan, Z., and Krah, J. (2017). Determination of oxidation stability and degradation degree of rapeseed oil methyl ester by fluorescence spectroscopy. *Fuel*, 195, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.092>
- Focke, W. W., Westhuizen, I. V. D., Grobler, A. B. L., Nshoane, K. T., Reddy, J. K., and Luyt, A. S. (2012). The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, 94, 22-233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.061>
- Freitas, J. P. A., França, F. R. M., Silva, M. S., Toms, R. J., and Da Silva, G. F. (2019). Evaluation of antioxidant activity of natural extracts on the oxidative stability of cottonseed biodiesel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 905-911. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190362s20180308>
- Godri Pollitt, K. J., Chhan, D., Rais, K., Pan, K., and Wallace, J. S. (2019). Biodiesel fuels: A greener diesel. A review from a health perspective. *Science of the Total Environment*, 688(2), 1036-1055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.002>
- Gül, N. (2023). *Türkiye’de tüketimi sunulan kekik yağlarının antioksidan özellikleri* (Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi).
- Hashemi, S.M.B., and Davoodi, H. (2012). A review on herbal medicine against oxidative stress and neurodegenerative disorders. *Current Pharmaceutical Design*, 18(12), 1708-1719.
- Hess, M. A., Haas, M. J., Foglia, T. A., and Marmer, W. N. (2005). Effect of antioxidant addition on NO_x emissions from biodiesel. *Energy and Fuels*, 19, 1749-1754. <https://doi.org/10.1021/ef0496825>
- Hiregoudor, S., Patil, S.B., Manjunath, K., and Naik, P. (2023). Evaluation of antioxidant potential of *Rosmarinus officinalis* L. leaves from the Mediterranean region. *International Journal of Plant and Soil Science*, 35(10), 76-84.

- Jemima Romola, C. V., Meganaharshini, M., Rigby, S. P., Ganesh Moorthy, I., Shyam Kumar, R., and Karthikumar, S. (2021). A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111109>
- Keera, S. T., El Sabagh, S. M., and Taman, R. R. (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline CaO catalysts. *Fuel*, 90, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.049>
- Kılıç, A. (2008). *Uçucu yağ elde yöntemleri* (Yüksek lisans tezi, Bartın Orman Fakültesi).
- Kılıç, O. (2019). *Bazı bitkilerde uçucu yağlardan biyoyakıt ve antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Ordu Üniversitesi).
- Kumar, G., Kumar, D., Poonam, Johari, R., and Singh, C. P. (2011). Enzymatic transesterification of Jatropha curcas oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 923-927. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.03.004>
- Kumar, R., Kumar, V., and Sham, R. (2016). Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 866-881. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>
- Li, S., Wang, Y., Dong, S., Chen, Y., Cao, F., Chai, F., and Wang, X. (2009). Biodiesel production from Eruca Sativa Gars vegetable oil and motor, emissions properties. *Renewable Energy*, 34, 1871-1876. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.12.020>
- Liu, W., Lu, G., Yang, G., and Bi, Y. (2019). Improving oxidative stability of biodiesel by cis-trans isomerization of carbon-carbon double bonds in unsaturated fatty acid methyl esters. *Fuel*, 242, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.132>
- Lourenço, S. C., Moldão-Martins, M., and Alves, V. D. (2019). Antioxidants of natural plant origins: From sources to food industry applications. *Molecules*, 24(22), 4132. <https://doi.org/10.3390/molecules24224132>
- Magalhães, K. F., Caires, A. R. L., Chimenez, T. A., Fripp, M. C., Machado, F., and Oliveira, S. L. (2018). Fluorescence spectroscopy as an alternative analytical tool for monitoring biodiesel oxidative stability: Thermal oxidation effect on the endogenous chromophores and fluorophores in biodiesel. *In Green Energy and Technology*, 111-125. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8_5
- Maria, I., Adriana, S., Elisavet, B., Stamattia, C., Costas, G.B., and Paschalina C. (2023). Sustainable recovery of phenolic compounds from distilled rosemary by product using green extraction methods: Optimization, comparison and antioxidant activity. *Molecules*, 28(1), 1866. <https://doi.org/10.3390/molecules28186669>
- Mesa, C. A., Pastor, E., Francàs, L., and Durrant, J. R. (2021). Vis operando spectroelectrochemistry for (photo)electrocatalysis and functional materials guidelines. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101098. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101098>
- Mezza, G.N., Borgarello, A.V., Grosso, N.R., Fernandez, H., Pramparo, M.C., and Gayol, M.F. (2018). Antioxidant activity of rosemary essential oil fractions obtained by molecular distillation and their effect on oxidative stability of sunflower oil. *Food Chemistry*, 242 (1), 9-15.
- Mirhashemi, F. S., and Sadrnia, H. (2020). NOX emissions of compression ignition engines fueled with various biodiesel : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109575. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109575>
- Mishra, V. K., and Goswami, R. (2018). A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9, 273-289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- Mohammed, M. N., Atabani, A. E., Uguz, G., Hay, G. H., Kumar, G., and Al-Samaraae, R. R. (2020). Characterization of hemp (Cannabis sativa L.) biodiesel blends with Euro diesel,

- butanol and diethyl ether using FT-IR, UV–Vis, TGA and DSC techniques. *Waste and Biomass Valorization*, 11. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0340-8>
- Muralidharan, M., and Govindarajan, P. (2011). Synthesis and stability of biodiesel from Kachnar (*Pongamia pinnata*) seed oil. *Journal of Energy Engineering*, 137 (1), 38-41. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000042](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000042)
- Obadijah, A., Kannan, R., Ramasubbu, A., and Kumar, S. V. (2012). Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of *Pongamia pinnata* (L.) Pierre biodiesel. *Fuel Processing Technology*, 99, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.032>
- Purushothaman, P., Gnanamoorthi, V., and Gurusamy, A. (2019). Performance combustion and emission characteristics of novel biofuel peppermint oil in diesel engine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 8547-8556. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02270-1>
- Rahman, A., Farrok, O., and Haque, M. M. (2022). Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112279. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112279>
- Rashedul, H. K., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Teoh, Y. H., How, H. G., and Rizwanul Fattah, I. M. (2015). Effect of antioxidant on the oxidation stability and combustion-performance-emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel blend. *Energy Conversion and Management*, 106, 849-858. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.024>
- Raskvic, A., Milanovic, I., Pavlovic, N., Cebovic, T., Vukmirovic, S., and Mikov, M. (2014). Antioxidant activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil and its hepatoprotective potential. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 225, 1472-6882.
- Rehm, T. E. (2023). Advanced nuclear energy: The safest and most renewable clean energy. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 39, 100878. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100878>
- Saraee, H. S., Jafarmadar, S., Kheyrollahi, J., and Hosseinpour, A. (2018). Production of an environmentally friendly fuel with the aid of ultrasonic waves from a new plant source and the investigation of its effect on pollutants reduction in a CI engine. *Fuel*, 234, 7518-7529.
- Sarıkoç, S., Unalan, S., and Ors, I. (2019). Experimental study of hydrogen addition on waste cooking oil biodiesel-Diesel-butanol fuel blends in a DI diesel engine. *Bioenergy Research*, 12, 443-456. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09980>
- Scherer, M. D., Oliveira, S. L., Lima, S. M., Andrade, L. H. C., and Caires, A. R. L. (2011). Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: A method based on fluorescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, 21, 1027-1031. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0813-2>
- Senegačnik, A., Stropnik, R., Skavčnik, M., Oprešnik, S. R., Mlakar, U., Ivanjko, Š., and Stritih, U. (2023). Integration of renewable energy sources for sustainable energy development in Slovenia till 2050. *Journal of Cleaner Production*, 396, 136779. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136779>
- Sousa, L., Verônica Rodarte, C. C. M., Marcelo, C., and Murata de Moura, E. (2021). Action of natural antioxidants in biodiesel oxidative stability. *Fuel*, 286, 119288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119288>

- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Jhalani, A., and Sharma, P. K. (2019). Review article: A review on feedstocks, production processes and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- Singh, S. P., and Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 200-216.
- Somunya, H., Revanna, M. L., Mamatha, H. S., Sadananda, G. K., Kalpana, K., and Mohan, C. (2023). Comprehensive analysis of physicochemical and antioxidant properties of hydro distilled rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil. *International Journal of Plant and Soil Science*, 35(20), 1186-1196. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2023/v35i203916>
- Sonntag, N. O. V. (1979). Structure and composition of fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1, 1-98.
- Söyler, H. (2023). *Atık zeytinden ultrasonik yöntem ile üretilen biyodizelin bir dizel motorda performans ve yanma karakteristikleri üzerine etkisinin incelenmesi* (Doktora tezi, Marmara Üniversitesi).
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Maeda, Y., and Bandow, H. (2014). Ultrasound assisted production of fatty acid methyl esters from transesterification of triglycerides with methanol in the presence of KOH catalyst: Optimization, mechanism and kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 467-471. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.015>
- Tang, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., and Ng, K. Y. S. (2008). The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*, 20(11), 249-252. <https://doi.org/10.1002/lite.200800068>
- Uguz, G., Çakmak, A., Bento, C., and Türköz Karakullukçu, N. (2022). Experimental investigation of fuel properties and engine operation with natural and synthetic antioxidants added to biodiesel. *Biofuels*, 1-16. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2156049>
- Uguz, G. (2023). Antioxidant effect of clove oil on biodiesel produced from waste cooking oil. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 28(18), 6669. <https://doi.org/10.3390/molecules28186669>
- Varatharajan, K., and Pushparani, D. S. (2018). Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2017-2028. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>
- Varatharajan, K., Cheralathan, M., Jayaraj, S., and Karthikeyan, R. (2011). Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives. *Fuel*, 90, 2721-2725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.047>
- Vassilis, A., Theodoros, C., Martha, M., Dimitrios, K., Konstantina, K., Ioannis, M., Eleni, B., and Stavros, L. (2024). Optimization of four different rosemary extraction techniques using lackett-Burman design and comparison of their antioxidant compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(1), 1708. <https://doi.org/10.3390/ijms25147708>
- Vignesh, P., Jayaseelan, V., Pugazhendiran, P., Prakash, M. S., and Sudhakar, K. (2022). Nature-inspired nano-additives for biofuel application – A Review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 12, 100360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100360>
- Xia, N., Wang, J., Jia, Y., Duan, J., Wang, X., Li, J., Zhau, P., Xie, Y., Shi, H., Zhao, C., Zou, J., Guo, D., Shi, Y., Li, H., Wu, Z., Yang, M., Chang, X., Sun, J., Zhang, X. (2025). Optimization of the process of extracting essential oil of rosemary by hydro distillation with different auxiliary methods. *LWT*, 215, 117266. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.117266>

- Xia, N., and He, X. (2022). Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil extracted from the Zaghouan region of Northwestern Tunisia. *Journal of Essential Oil Research*, 34(3), 245-252.
- Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Unni K. S., and Akbar P., M. (2014). A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>
- Yang, Z., Hollebone, B. P., Wang, Z., Yang, C., and Landriault, M. (2013). Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Processing Technology*, 106, 366-375. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.00>
- Yen, G.C., and Duh, P.D. (1994). Antioxidative properties of methanolic extracts from peanut hulls. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(4), 343-348.
- Zhang, H., Magara-Gomez, K. T., Olson, M. R., Okuda, T., Walz, K. A., Schauer, J. J., and Kleeman, M. J. (2015). Atmospheric impacts of black carbon emission reductions through the strategic use of biodiesel in California. *Science of the Total Environment*, 538, 412-422. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.030>

ÖZ GEÇMİŞ

Emine KOÇDEMİR DİRİL, Bursa Yabancı Dil Ağırlıklı Kız Lisesi'ni bitirdikten sonra Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden 2011 yılında mezun oldu. 2022 yılında OMÜ LEE Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. Mezuniyetinden sonra 2013-2021 yılları arası otomotiv sektöründe Kalite Sistemleri Takım Şefi olarak, 2023 yılından bu yana ise savunma sanayi sektöründe Kıdemli Kalite Mühendisi olarak görev yapan Emine KOÇDEMİR DİRİL, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları, pilates, sinema, puzzle ve ebru sanatıdır (02/05/2025).

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0009-0004-0990-349X

Yayınlar:

1. Koçdemir Diril E., and Uguz G. (2025). Investigation of the rosemary extract effect in biodiesel-diesel fuel blends by spectroscopic method. 2. *International Multidisciplinary Ecology and Environmental Studies Congress*. <https://doi.org/10.9798-8-89695-030-1>

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar:

1. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. (2024). Biberiye özütünün biyodizel-dizel yakıt örneklerinin Oksidasyon kararlılığına etkisinin incelenmesi (Proje No: BAP08-2024-4726). *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi*.