



**YABANİ OLARAK YETİŞEN YEMLİK
(*Tragopogon aureus* Boiss) VE SÜTLEĞEN
(*Euphorbia stricta* L.) BİTKİLERİNDEN DOĞAL
KAUÇUK ELDE EDİLMESİ**

Ezgi GEREZ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Özlem KORKUT
2021
(Her hakkı saklıdır.)**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**YABANİ OLARAK YETİŞEN YEMLİK (*Tragopogon aureus* Boiss) VE SÜTLEĞEN
(*Euphorbia stricta* L.) BİTKİLERİNDEN DOĞAL KAÇUK ELDE EDİLMESİ**

(Production of Natural Rubber From Some Weeds Such as Goat's Beard (*Tragopogon aureus* Boiss) And Spurge (*Euphorbia stricta* L.))

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezgi GEREZ

Danışman: Prof. Dr. Özlem KORKUT

Erzurum
Ağustos, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ezgi GEREZ tarafından hazırlanan “YABANI OLARAK YETİŞEN YEMLİK (*Tragopogon aureus* Boiss) VE SÜTLEĞEN (*Euphorbia stricta* L.) BİTKİLERİNDEN DOĞAL KAUÇUK ELDE EDİLMESİ” başlıklı çalışması 27 / 07 / 2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Yasemin KUŞLU
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Danışman: Prof. Dr. Özlem KORKUT
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Jülide ERKMEN
Kafkas Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
....../....../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FBA-2020-7497

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Özlem KORKUT danışmanlığında sunulan “YABANI OLARAK YETİŞEN YEMLİK (*Tragopogon aureus* Boiss) VE SÜTLEĞEN (*Euphorbia stricta* L.) BİTKİLERİNDEN DOĞAL KAÜÇUK ELDE EDİLMESİ” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	14	30
Materyal ve Yöntem	12	35
Bulgular	1	20
Tartışma	6	20
Tezin Geneli	14	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ezgi GEREZ	Prof.Dr.Özlem KORKUT
25.08.2021	25.08.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle, her konuda bana destek olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren, öğrencisi olduğum için gurur duyduğum çok değerli Sayın Prof. Dr. Özlem KORKUT'a, çalışmalarım sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Yasemin KUŞLU hocam'a, Kimya Mühendisliği Bölümüne ve çalışanlarına, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve çalışanlarına,

Bugüne kadar maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, çalışmamda da bilgi ve tecrübeleriyle destek olan babam Lokman GEREZ, annem Berrin GEREZ, kardeşlerim ve çok değerli arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ezgi GEREZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YABANİ OLARAK YETİŞEN YEMLİK (*Tragopogon aureus* Boiss) VE SÜTLEĞEN (*Euphorbia stricta* L.) BİTKİLERİNDEN DOĞAL KAÜÇUK ELDE EDİLMESİ

Ezgi GEREZ

Danışman: Prof. Dr. Özlem KORKUT

Amaç: Günümüzde kullanılan pek çok sentetik kauçuk ürünü petrol türevlerinden üretilir. Petrolün tükenebilir bir fosil kaynak olması ve sentetik kauçuğun kullanımındaki bazı olumsuzluklar doğal kauçuğa talebin artmasına sebep olmaktadır. Günümüzde ticari olarak üretilip işlenen doğal kauçuk kaynağı bitkiler sınırlı sayıdadır. Bu çalışmada Erzurum ve çevresinde de yabancı olarak yetişebilen yemlik (*Tragopogon aureus* Boiss) ve sütleğen (*Euphorbia stricta* L.) bitkilerinden doğal kauçuk üretimi amaçlanmıştır.

Yöntem: Çalışma için 2020 yılı sonbahar ve 2021 yaz aylarında sözü edilen bitkiler yabancı ortamdan temin edilmiştir. Yemlik ve sütleğen bitkilerine uygulanan aşamalı ekstraksiyon (su, aseton, hekzan) yöntemiyle doğal kauçuk elde edilmiştir. Aşamalı ekstraksiyon işlemi için Soxhlet ekstraksiyon düzeneği ve manyetik karıştırıcı cihazı karşılaştırmalı deneyler için kullanılmıştır.

Bulgular: Yaş ve kuru bitki ile yapılan deneyler sonucunda kurutulup öğütülen bitkiden daha fazla kauçuk elde edildiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı parametrelerinin kauçuk üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı arttıkça elde edilen kauçuk miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Sonuç: Yemlik ve sütleğen bitkilerinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi ve NMR yardımı ile kauçuk yapıları karakterize edilmiştir. Kauçuk 1,4 cis poli izoprenin karakteristik bantlarıyla uyumlu piklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alternatif doğal kauçuk kaynakları, lateks, yemlik (*Tragopogon aureus* Boiss), sütleğen (*Euphorbia stricta* L.)

Ağustos 2021, 68 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

PRODUCTION OF NATURAL RUBBER FROM SOME WEEDS SUCH AS GOAT'S BEARD (*Tragopogon aureus* Boiss) AND SPURGE (*Euphorbia stricta* L.)

Ezgi GEREZ

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem KORKUT

Aim: Many synthetic rubber products used today are produced from petroleum derivatives. The fact that petroleum is an exhaustible fossil resource and some negativities in the use of synthetic rubber cause an increase in the demand for natural rubber. Today, commercially produced and processed natural rubber source plants are limited in number. In this study, it was aimed to produce natural rubber from goat's beard (*Tragopogon aureus* Boiss) and spurge (*Euphorbia stricta* L.) plants that can grow wild in Erzurum and its surroundings.

Method: For the study, the plants mentioned were obtained from the wild in the autumn of 2020 and the summer of 2021. Natural rubber was obtained by the gradual extraction (water, acetone, hexane) method applied to goat's beard and euphorbia plants. For the stepwise extraction process, Soxhlet extraction setup and magnetic stirrer device were used for comparative experiments.

Verity: As a result of experiments with fresh and dry plants, it was observed that more rubber was obtained from the dried and grounded plant. The effects of temperature, time and solid/liquid ratio parameters on rubber production were investigated. It was observed that the amount of rubber obtained increased as the temperature, time and solid/liquid ratio increased.

Results: Rubber structures of goat's beard and spurge plants were characterized by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and NMR. It has been observed that the rubber 1,4 cis poly isoprene has peaks compatible with the characteristic bands.

Keywords: Alternative natural rubber sources, latex, goat's beard (*Tragopogon aureus* Boiss), spurge (*Euphorbia stricta* L.)

August 2021, 68 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
Kauçuk	3
Doğal Kauçuk İthalat ve İhracat Verileri	4
NR (Natural Rubber) Kaynağı İhtiyacı	4
Doğal Kauçuğun Kimyasal Yapısı.....	5
Poliizopren	6
Doğal Kauçuk Kaynağı Bitkiler.....	7
Karahindiba (<i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin).....	7
Guayule (<i>Parthenium argentatum</i> A.Gray)	8
Acı marul (<i>Lactuca serriola</i> L.).....	8
Altınbaşak (<i>Solidago altissima</i> , <i>S.canadiensis</i> L.).....	9
Kauçuğun Kullanım Alanları	10
Doğal Kauçuk Özellikleri	10
Doğal Kauçuk Lateks (NRL) Alerji	10
Endüstriyel Kauçuk Ekstraksiyon Prosesleri	11
Flotasyon	11
Eşzamanlı ekstraksiyon prosesi.....	13
Sıralı ekstraksiyon prosesi	13
Süperkritik CO2 süreci.....	15
Lateks süreci.....	15
İncir Ağacından Doğal Kauçuk Eldesi.....	16
Elementel Analiz	18
Nem ve kül içeriği ve element analizi.....	18

Heksan (Kauçuk) özü.....	18
MATERYAL ve YÖNTEM	20
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	20
Sütleg�n (<i>Euphorbia stricta</i> L.)	20
Yemlik (<i>Tragopogon aureus</i> Boiss)	20
Yöntem.....	21
Doğal kauçuk üretim yöntemi	21
Yöntem basamakları.....	22
Analizler.....	24
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	24
Soxhlet ekstraksiyon cihazı.....	24
Evaporasyon.....	25
Etüv	25
NMR.....	25
FT-IR Spektrofotometresi	26
ICP-MS	26
ARAşTIRMA BULGULARI VE TARTIşMA.....	27
�n Çalışma Analiz Sonuçları.....	27
Kuru ve Yaş Bitkilerin FTIR Görüntülerinin Standart Numune İle Karşılaştırılması	28
NMR Sonuçları	29
Elementel Analiz Sonuçları ve Yorumlanması	30
Nem, Kül Analiz Sonuçları ve Yorumlanması	31
Kuru ve Yaş Bitkilerin Mixer Cihazı ve Soxhlet düzeneği ile Yapılan Aşamalı (Su, Aseton ve Hekzan) Ekstraksiyonu İçin Değerlendirilecek parametreler	31
Mixer Cihazı ile ekstraksiyon için deney parametreleri	31
Soxhlet düzeneği ile ekstraksiyon için deney parametreleri	32
Kuru ve Yaş Bitkilerin Sıcaklık, Süre, Katı/Sıvı Oranının Mixer Cihazı ile Yapılan Aşamalı Ekstraksiyonu (Su, Aseton ve Hekzan) İçin Değerlendirilmesi	32
Kuru bitki için değerlendirme	32
Yaş bitki için değerlendirme	37
Kuru ve Yaş Bitkilerin Sıcaklık, Süre, Katı/Sıvı Oranının Soxhlet ekstraksiyon düzeneği ile Yapılan Aşamalı Ekstraksiyonu (Su, Aseton ve Hekzan) İçin Değerlendirilmesi	41
Kuru bitki için değerlendirme	41
Yaş Bitki İçin Değerlendirme	43

SONUÇLAR ve ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR.....	47
EKLER	50
EK 1. Su, Aseton ve Hekzan ile Yapılan Aşamalı Ekstraksiyon Analiz Sonuçları	50
ÖZGEÇMİŞ.....	52



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Ülkemizde Doğal Kauçuk İhracat ve İthalat Verileri PLASFED (Plastik Sanayicileri Federasyonu)	4
Tablo 2. Standart Numune İle Kuru ve Yaş Bitkilerin Sahip Olduğu Ortak Pikler.....	29
Tablo 3. ICP-MS Elementel Analiz Sonuçları.....	30
Tablo 4. Yemlik Elementel Analiz Sonuçları	31
Tablo 5. Sütleğen Elementel Analiz Sonuçları	31



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. <i>Hevea brasiliensis</i> kauçuk ağacı	3
Şekil 2. Karahindiba	7
Şekil 3. Guayule tesislerinden kauçuk ve lateks çıkarmak için uygulanan endüstriyel işlemler	11
Şekil 4. Flotasyon prosesi.....	12
Şekil 5. Eşzamanlı ekstraksiyon prosesi	13
Şekil 6. Sıralı ekstraksiyon.....	14
Şekil 7. Süper kritik CO ₂ ekstraksiyonu	15
Şekil 8. Lateks ekstraksiyonu	16
Şekil 9. İncir ve kauçuk ağacı FTIR görüntüleri	17
Şekil 10. İncir ve kauçuk ağacı NMR görüntüleri.....	17
Şekil 11. <i>Euphorbia stricta</i> L. bitkisinde yaprak, çiçek ve sapların yapısı	20
Şekil 12. <i>Tragopogon aureus</i> Boiss bitkisi yaprak ve çiçek oluşumu	21
Şekil 13. Ekstraksiyon ve döner evaporasyon işlemi	21
Şekil 14. Yemlik ve Sütleğen bitkisi	22
Şekil 15. 2 mm elek altında öğütülen yemliğin 4°C de bekletilmeden önce hazırlanma görüntüleri	23
Şekil 16. Mikserle Ekstraksiyon görüntüsü.....	23
Şekil 17. Soxhlet Ekstraksiyon cihazı	24
Şekil 18. Hekzan ekstraktının etüvde bekletilmesi	25
Şekil 19. Yemlikten elde edilen ekstraktın FTIR spektrumu.....	27
Şekil 20. Sütleğenden elde edilen ekstraktın FTIR spektrumu.....	27
Şekil 21. Standart numune ile yaş ve kuru sütleğen bitkilerinin analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	28
Şekil 22. Standart numune ile yaş ve kuru yemlik bitkilerinin analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	28
Şekil 23. ¹³ C NMR sonucu	29
Şekil 24. ¹ H NMR sonucu	30
Şekil 25. Kuru ve yaş yemlik bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzanla ekstraksiyonu için deney parametreleri	31
Şekil 26. Kuru ve yaş sütleğen bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzan ekstraksiyonu için deney parametreleri	31

Şekil 27. Kuru ve yaş sütleğen, yemlik bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzan ekstraksiyonu için deney parametreleri	32
Şekil 28. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının sıcaklıkla değişimi.....	32
Şekil 29. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının sıcaklıkla değişimi.....	33
Şekil 30. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının sıcaklıkla değişimi.....	33
Şekil 31. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi	34
Şekil 32. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi	34
Şekil 33. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi	35
Şekil 34. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	35
Şekil 35. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	36
Şekil 36. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	36
Şekil 37. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının sıcaklık ile değişimi.....	37
Şekil 38. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının sıcaklık ile değişimi.....	37
Şekil 39. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının sıcaklık ile değişimi.....	38
Şekil 40. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi	38
Şekil 41. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi	39
Şekil 42. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi	39
Şekil 43. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	40

Şekil 44. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi	40
Şekil 45. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi	41
Şekil 46. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi	41
Şekil 47. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi	42
Şekil 48. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi	42
Şekil 49. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi	43
Şekil 50. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi	43
Şekil 51. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
dk	Dakika
g	Gram
ml	Mililitre
°C	Santigrat derece

Kısaltmalar

NR	Natural Rubber
TK	<i>Taraxacum kok-saghyz</i>
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spektrometer
PI	Poliizopren
GNR	Guayule Natural Rubber
SÇM	Suda Çözünen Madde
AÇM	Asetonda Çözünen Madde
HÇM	Hekzanda Çözünen Madde
S4Y	4 saat soxhlet düzeneğinde ekstrakte edilmiş yaş sütleğen
S4K	4 saat soxhlet düzeneğinde ekstrakte edilmiş kuru sütleğen
SY2	2 saat soxhlet düzeneğinde ekstrakte edilmiş yaş yemlik
SYK2	2 saat soxhlet düzeneğinde ekstrakte edilmiş kuru yemlik

GİRİŞ

Kauçuk (cis 1,4-poliizopren) stratejik bir hammadde olmasından dolayı en önemli polimerlerden biridir. Geniş kullanım alanına ve piyasaya sahip olan kauçuk günümüzde daha çok petrol bazlı ürünlerden sentetik olarak üretilmektedir. Ancak bu ürünler doğal kauçuk özellikleri taşımamakta ve geri dönüşümleri çok zor, bazen de imkânsız olmaktadır. Sentetik kauçuk (baskın olarak stiren-butadien polimer) istenen birçok son kullanım özelliklerinden yoksundur. Bu nedenle sentetik polimerler tamamen doğal kauçuğun yerini tutamazlar. Doğal kauçuk ürünleri çekme mukavemeti, esneklik, elastikiyet, aşınma ve soğuk havalarda darbe dayanımı, verimli ısı dağılımı ve yumuşaklığa sahiptir. Bu özellikler, tıbbi cihazlar ve uçak lastikleri gibi yüksek performanslı uygulamalarda gerekli özelliklerdir. Sentetik esaslı ürünler yenilenemeyen bir kaynaktan elde edildiğinden, petrol kaynaklarının tükenmesi ve sonunda sentetik malzemelerin üretilmemesi nedeniyle doğal kauçukların kullanılması kaçınılmaz olacaktır. Doğal kauçuk içeren bitkinin yetiştirilmesi ve ticarileştirilmesi, sentetik kauçuk üretimindeki düşüşe, kısa ve uzun vadeli en iyi çözümdür (Hayashi 2009). *Euphorbiaceae* familyasından olan *Hevea brasiliensis* (Kauçuk ağacı) dünya ekonomisinde çok önemli bir yer oluşturmaktadır. Bu bitki daha çok Orta Amerika, Brezilya, Liberya, Sumatra ve Java'da yetişmektedir. *Hevea* lateksinin %40-50'sini kauçuk oluşturur. Ancak bu bitkiden üretilen kauçuğa karşı alerjik reaksiyonların artmış olması, çeşitli bitki hastalıkları, iklim değişikliği, gelişmekte olan ülkelerden NR'ye talep artışı, biyoyakıt taleplerini karşılamak için kauçuk ağacı tarlalarının daha karlı palmye yağı tarlaları ile yer değiştirmesi, arzın potansiyel kıtlığına karşın artan talep gibi faktörler *H. Brasiliensis* ağacından NR arzını tehlikeye atmaktadır (Ramirez-Cadavid vd 2017). Bu nedenlerle, hayatımızın pek çok alanında kullandığımız doğal kauçuğun üretiminde kullanılan ve dünyada belli bölgelerde yetişebilen kauçuk ağaçlarına alternatif olabilecek doğada kendiliğinden de yetişebilen bitkiler, bu bitkilerden doğal kauçuğun elde edilme yöntemleri ve doğal kauçuk dışında bu bitkilerden elde edilebilecek maddeler üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Ülkemizde de hemen her bölgede kendiliğinde yetişebilen pek çok bitkinin katma değeri yüksek pek çok malzemeye temel oluşturabileceği ve bunların ekonomimize kazandırılmasıyla ülkemizin dışa bağımlılıktan kurtarılması için yapılacak her türlü çalışmanın son derece kıymetli olduğu açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada, literatürde doğal kauçuk (NR) kaynağı olduğu bilinen bitkilerle aynı familyadan olan, Erzurum ve yöresinde yabani olarak yetişebilen yemlik ve sütleğen bitkilerinin doğal kauçuk kaynağı olup olamayacakları araştırılmıştır. *Euphorbiaceae*

familyasından olan “kauçuk ağacı” ile aynı familyadan olan sütleğen, “karahindiba, guayule” ile aynı familyadan olan yemlikten de ticari olarak doğal kauçuk üretilbileceği fikrinden yola çıkılmıştır.

Yemlik ve sütleğen bitkilerine uygulanan aşamalı ekstraksiyon yöntemleriyle doğal kauçuk elde edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için Soxhlet ekstraksiyon düzeneği ve manyetik karıştırıcı (mikser yöntemi) kullanılmıştır. Kuru ve yaş bitkiler için katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Elde edilen kauçuk hammaddesi 1-4 cis izoprenin yapıda bulunup bulunmadığının aydınlatılması için önemli bir teknik olan NMR ve FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır.



KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kauçuk



Şekil 1. *Hevea brasiliensis* kauçuk ağacı

Kauçuk bazı bitkilerin kök, gövde ve yapraklarında bulunan lateksten (bitkinin öz suyundan) doğal olarak elde edilen bir malzemedir.

Lateks pek çok bitkinin kesilen bir kısmından süzülen ve hava ile karşılaştığında katılaşıp doğal kauçuğa dönüşen süte benzer bir maddedir. Doğal kauçuğun kaynağı olan ve *Euphorbiaceae* familyasına ait bitkilerden elde edilen lateksin kullanımı, tarih öncesi çağlara kadar uzanmaktadır. Orta ve Güney Amerika yerlilerinin ayaklarını korumak üzere lateks içeren ürünler kullandığı; yine Mayaların lateksten yapılmış toplanlarla oyunlar oynadığı bilinmektedir. Lateks tıp alanında ilk defa XIX. yüzyıl ortalarında, takma dişlerin yapımında kullanılmaya başlanmasıyla kendine kullanım alanı bulmuştur. 1900'li yılların başında ilk cerrahi eldivenler sağlık çalışanlarının hizmetine sunulmuştur. 1980'lerden sonra, gerek AIDS olgularındaki hızlı artış, gerek hepatitten koruyucu etkilerinin daha iyi anlaşılmasıyla, lateks eldivenler daha yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Günlük hayatta otomobil lastikleri, halı, yüzme gözlükleri, tenis raketleri, ayakkabı tabanları, bulaşık eldiveni, balon, emzik, biberon, sıcak su şişeleri, silgi ve kemer; tıp alanında ise, stetoskoplar, eldivenler, turnikeler, enjektörler, cerrahi maskeleri, koruyucu gözlükleri, respiratörler, anestezi maskeleri, kateterler, yara direnleri, enjeksiyon portları ve diş malzemeleri lateksin kullanıldığı bazı ürünlerdir. Amerika Birleşik Devletleri, NR'yi "ekonominin, savunmanın ve ulusun genel refahı için hayati öneme sahip bir mal" olarak kategorize etmiştir (Ramirez-Cadavid vd 2017).

Doğal Kauçuk İthalat ve İhracat Verileri

Tıbbi malzemelerden araç lastiklerine kadar pek çok ürünün hammaddesi olan doğal kauçuğa olan talep ve üretim dünya nüfusunun artışına paralel olarak gün geçtikçe artmaktadır. Dünyada daha çok Asya-Pasifik ülkelerinde yetişen *Hevea brasiliensis* kauçuk ağacından elde edilen doğal kauçuk ülkemizde ithal edilen ürünler arasında bulunmaktadır.

Ülkemizde kauçuk ithalatı oldukça fazla olup, giderek artış göstermektedir. Tablo 1’de kauçuk ithalatına bakıldığında, 2017 yılında 77500 ton hammaddeye karşılık 203,4 milyon dolarlık ithalat gerçekleştiği görülmüştür. Hammadde ithalatı 2018 yılında %22,7’lik bir artış ile 95100 ton olmuş ve karşılığında ödenen ücret %25,4’lük bir artış ile 255.1 milyon dolara yükselmiştir (PLASFED 2018).

Tablo 1. Ülkemizde Doğal Kauçuk İhracat ve İthalat Verileri PLASFED (Plastik Sanayicileri Federasyonu)

İHRACAT	2017 (Ocak-Haziran)		2018(Ocak-Haziran)			
	Miktar	Değer	Miktar	%Değer	Değer	%Değer
Plastik Hammadde	364.9	485.6	399.7	9.6	606.1	24.8
Plastik Mamul	798.5	2086.2	856.2	7.2	2352.7	12.8
Plastik ve Kauçuk İşleme Makineleri	N/A	78.6	N/A	N/A	98.1	24.9
Kauçuk	299.3	1197.1	335.2	12.0	1454.8	21.5
Miktar: Bin Ton/Değer: Milyon Dolar						
İTHALAT	2017 (Ocak-Haziran)		2018(Ocak-Haziran)			
	Miktar	Değer	Miktar	%Değer	Değer	%Değer
Plastik Hammadde	3497.9	4909.5	3787.1	8.3	5724.3	16.6
Plastik Mamul	300.0	1474.5	316.8	5.6	1559.3	5.8
Plastik ve Kauçuk İşleme Makineleri	N/A	272.9	N/A	N/A	338.2	23.9
Kauçuk	482.7	1394.0	586.9	21.6	1562.3	12.1
Miktar: Bin Ton/Değer: Milyon Dolar						
TOPLAM DIŞ TİCARET	2017(Ocak-Haziran)		2018(Ocak-Haziran)			
	Değer		Değer		%Değer	
İhracat	77375.6		82222.9		6.3	
İthalat	108319.9		122960.3		13.5	

NR (Natural Rubber) Kaynağı İhtiyacı

Doğal olarak ticari kauçuk elde edilen çok sayıda bitki vardır ve yaklaşık olarak 1800 dikotil bitkide kauçuk bulunmaktadır. Euphorbiaceae familyası, dioik veya monoik, yıllık, iki yıllık veya çok yıllık otlar veya çalılar şeklinde olan, lateks denilen süt şeklinde özsuya sahip bitkilerden oluşan bir familyadır (Radcliffe-Smith 1982). Euphorbiaceae (Sütleggengiller) familyası, dünyada 240 cins ve 6000 civarında türle temsil edilirler. Euphorbia cinsi, Türkiye’de 120 takson ile temsil edilmekte olup, 18’i Türkiye için endemiktir (Erdoğan vd 2012). Çoğunlukla dallanmış süt boruları (dallanmış eklemsi latisiferler) bulundurulur.

Euphorbia türlerinin sütleri içerisinde tanin, resin, kauçuk, nişasta ve enzimler bulunur. Sütü tahriş edici etkiye sahiptir. Bu bitkilerden elde edilen maddeler ilaç veya hammadde olarak kullanılır (Şenel vd 1996).

H. brasiliensis ağacından NR arzını tehlikeye atan belirli faktörler şöyle sıralanabilir:

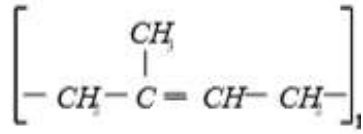
1. Kontrol önlemlerine rağmen kauçuk ağacı tarlalarını hızla yok edebilecek Güney Amerika Yaprak Hastalığı (SALB) dâhil olası patojen salgınları,
2. Tropik bölgelerde yetişen *H.brasiliensis* ağacının iklim değişikliğine karşı savunmasız olması,
3. Çin, Hindistan ve Brezilya gibi gelişmekte olan ülkelerden NR'ye talep artışı,
4. Biyoyakıt taleplerini karşılamak için kauçuk ağacı tarlalarının daha karlı palmiye yağı tarlaları ile yer değiştirmesi,
5. Doğal orman ekosistemlerini yok eden kauçuk ağacı tarlalarının sürdürülemez genişlemesine yönelik sınırlar,
6. NR'ye erişim ve üretimini sınırlandırabilecek jeopolitik faktörler (Ramirez-Cadavid ve ark 2017).

Tüm bu olumsuzluklar artan talep ile birleştiğinde bu biyolojik ve coğrafi çeşitlilik eksikliği, alternatif NR kaynaklarının geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Doğal kauçuk içeren otsu bitkiler, yüksek su kullanma verimlilikleri ve kuraklığa karşı dirençleri, hastalık ve haşerelere karşı yüksek mukavemetleri, yüksek fotosentetik etkinlikleri ve biokütle verimlerinin yanı sıra tek veya iki yıllık hasat süreleriyle ağaçlar gibi çok yıllık bitkilere göre daha az başlangıç maliyetine sahip olmaları ve piyasadaki arz talep dalgalanmalarına göre dikme veya üretimden çıkarma esnekliğini sağlayabilmeleri nedeniyle gelecek vadede NR kaynağı olmaya adaylardır (Bell 2013).

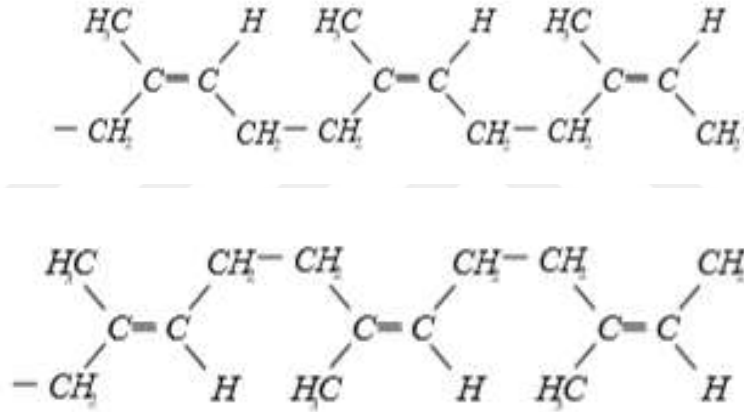
Doğal Kauçuğun Kimyasal Yapısı

Doğal kauçuğun kimyasal yapısı ilk defa, 1826 yılında, Michael Faraday (1791-1867) tarafından C_5H_8 olarak ifade edilmiştir. 1835 yılında İskoç kimyacı William Gregory (1803-1858) kauçuğu damıtılmış ve ham izopren' i (2 methyl-1,3 butadien, $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) elde etmiştir. 1838 yılında Fransız fizikçi ve eczacı Appolinaire Bouchardat (1806-1886) kauçuğu damıtarak saf olmayan izopren elde etmiş ve bu malzemeyi *Caochene* olarak adlandırmıştır. 1860 yılında ise İngiliz kimyacı Charles Hanson Greville Williams (1829-1910) kauçuğu damıtarak saf izopreni elde etmiş ve elde ettiği bu malzemeyi izopren olarak adlandırarak kauçuk malzemesini izopren moleküllerinin lineer birleşmesinden meydana geldiğini ifade etmiştir.

Daha sonraki yıllarda, araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda ise, tekrarlayan birimin



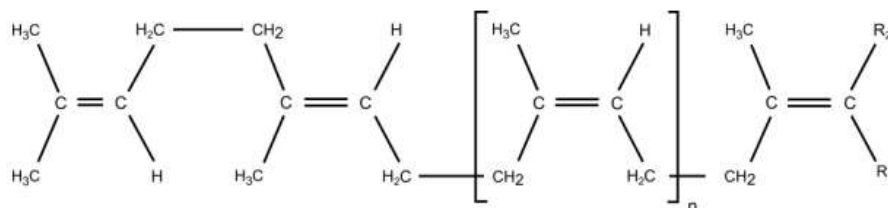
olduğu doğrulanmış ve *Hevea* kauçuk, balata, gutta-percha, guayule gibi bitkilerden elde edilen tüm polimerlerin $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ amprik formülüyle ifade edildiğini belirtmişlerdir. Balata ve gutta-percha kauçukları çok sert olmalarına karşın *Hevea* ve guayule kauçukları yumuşak ve elastiktirler. Bunun yanında C_5H_8 amprik formülüyle belirtilmelerine rağmen aralarında geometrik yapı farkı vardır. *Hevea* ve guayule kauçuk-cis formunda olmalarına karşın Gutta-percha kauçuğu ve balata ise –trans formundadır.



(Vahapoğlu, 2007)

Poliizopren

Hevea ve guayule'deki PI, sentetikten farklı olarak esasen cis-1,4 birim içerir. Aslında sentetik poliizopren, 2-metilbuta 1,3-dien'in polimerizasyonundan kaynaklanır. Dört çoklu doymamış mikro yapı (1,2; 3,4; cis-1,4, trans-1,4) oluşturulur, en ilginç konfigürasyon cis-1,4'tür. Ziegler-Natta katalizi izin verse bile yüksek cis-1,4 birim yüzdesine ulaşıldığında, NR'deki doğal poliizoprenin yeri uçak ve kamyon lastikleri gibi bazı uygulamalar için doldurulamaz olarak kalır (Rousset ve ark 2021).



Doğal Kauçuk Kaynağı Bitkiler

Son zamanlarda farklı bitkilerden de doğal kauçuk üretilbileceğini destekleyen bilimsel çalışmalar yapılmıştır.

Karahindiba (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin)

Compositae (Asteraceae) familyasından olan *Taraxacum kok-saghyz* (TKS), geleneksel NR kaynağına alternatif olabilecek kauçuk üreten karahindibadır. Toplu çiçeğigiller familyasında yer alan bitkilerin ortak özellikleri bir - iki ya da çok yıllık otsu, az olarak da odunsu bitkilerdir. Çoğunda süt boruları bulunur. Çiçekleri genelde küçüktür. Meyve fındıksı meyve durumunda, bir tohumludur. Tohumda besin dokusu yoktur. Hemen her yerde doğal olarak bulunmaktadır (MEGEP 2008). *Taraxacum* (karahindiba), köklerinde yüksek kaliteli bir kauçuk içeren sütlü bir sıvı üretir. Kauçuk içeriği % 0-15 civarındadır. Uluslararası lastik ve ekipman tedarikçilerinden Continental' in toplum tarafından daha çok bilinen sürdürülebilirlik faaliyetlerinden biri karahindibadan üretilen lastiktir. Şirket Fraunhofer Moleküler Biyoloji ve Uygulamalı Ekoloji Enstitüsü IME ile karahindiba köklerinden elde edilen doğal kauçuğun (ham kauçuk), yağmur ormanlarından elde edilen doğal kauçuğun yerini ticari anlamda almasını sağlamaya çalışmaktadır. Gıda ürünleri için uygun olmayan arazilerde yetiştirilebilen karahindiba ile taşımacılık mesafeleri azalacak, CO₂ emisyonunda ciddi bir düşüş oluşurken, lastik üreticileri de global kauçuk piyasasının dengesiz fiyatlarından korunacaktır. Bir otomobil lastiği kauçuğunun yüzde 10 ila 30'unun kauçuk ağacından (*Hevea brasiliensis*) geldiği düşünüldüğünde, bu durumun faydaları oldukça açıktır (Gürsoy 2017). Şekil 2'de Atatürk Üniversitesi kampüsünde yetişen karahindibalar görülmektedir.



Şekil 2. Karahindiba

Guayule (*Parthenium argentatum* A.Gray)

Guayule Orta Kuzey Meksika ve Güneybatı Teksas' ın Chihuahuan çölüne özgü bir bitki olan, yerli doğal kauçuk (NR) ve hipoalerjenik lateks için alternatif kaynaklardan biri olarak kullanılabilen çok yıllık odunsu bir çalıdır. Yüksek proteinli guayule lateksi de kahverengi/yeşil renklidir. Karahindiba gibi Compositae (Asteraceae) familyasından olan guayulenin kauçuk kaynağı kökündedir. Kauçuk içeriği ise %3-12 civarındadır. Benzer şekilde Pirelli lastik firması da genelde kurak iklimlerde yetişen, besin maddesi olarak kullanılmayan, az miktarda suya gerek duyan ve böcek ilacı kullanmadan büyüyebildiği için kauçuk üretiminde kullanılan *Hevea brasiliensis* bitkisine bir alternatif olan guayuleden performans lastiği üretmiştir. İki yıl süren laboratuvar testleri sonrasında, guayuleden elde edilen doğal kauçukla üretilen prototip performans lastikleri, Vizzola ve Balocco pistlerindeki turlarından başarıyla ayrılmıştır (<http://www.ekonomiyontem.com.tr>).

Guayule kauçuğu 1940' larda Türkiye'de denemeye alınmış ve bu bitkinin Muğla' nın Köyceğiz İlçesi'nden Suriye sınırına kadar uzanan ve Toroslar' ın güneyinde kalan bölgede yetiştirilebileceği anlaşılmıştır, özellikle Antalya'nın kıraç toprakları bu bitkinin yetişmesi için çok uygundur (Kaştan 2019).

Acı marul (*Lactuca serriola* L.)

Doğal kauçuk (cis-1,4-poliizopren), binlerce ürün üretiminde kullanılan en önemli türetilmiş biyopolimerlerden biridir. Bitki kaynaklı kauçuk, gerilme mukavemeti, ısı ve darbe dayanımı gibi fiziksel özellikleri sentetik poliizopren ile kıyaslandığında eşsizdir. Birçok bitki kauçuk polimerler yapabilmesine rağmen, az sayıda bitki yüksek molekül ağırlıklı molekülleri sentezleyebilir. Yabani bir ot olan acı marul da bunlardan biridir. Acı marul yetiştiği dönemde 150 cm kadar boylanabilen otsu bir bitkidir. Acı marul kökleri toprak yapısına bağlı olarak oldukça kuvvetli gelişen ve derinlere giden kazık köklü bir bitkidir. Compositae (Asteraceae) familyasındandır. İstilacı yabancı otlardan olan acı marula Doğu Anadolu Bölgesi' nde yaygın olarak rastlanmaktadır (Çoruh 2010). Yakın zamanda yapılan bir araştırma acı marulun, kauçuk ağacı ve guayuleninkine benzer bir moleküler ağırlığa sahip küçük miktarlarda kauçuk içerdiğini gösterdi. Bu, bitkilerdeki kauçuk biyosentezini moleküler düzeyde incelemek için yeni bir fırsat sağlar, ancak bunun bir kauçuk kaynağı olma potansiyeli belirsizdir (Bushman ve ark 2006). Doğu Washington' da acı marul biyotiplerinin bir koleksiyonundan yüksek molekül ağırlıklı, %2,2-%4,9 kauçuk elde edilmiştir. Kauçuk polimerler, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile cis-1,4-poliizopren olarak teyit edilmiş ve çok az trans-poliizopren saptanmıştır. Fiziksel özellik analizi, acı marul kauçuğunun, Brezilya kauçuk ağacından üretilen lastiklere eşit veya ondan daha iyi özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Acı marul,

son kullanım için istenen fiziksel özelliklere sahip potansiyel bir doğal kauçuk kaynağıdır. (Bell, 2013). Marul ve muhtemelen diğer bitkilerde, doğal kauçuk sentezi için gerekli anahtar enzimlerin bulunduğu kanıtlanmıştır. Doğal kauçuk biyosentezini yöneten moleküler mekanizmayı incelemek için baz model olarak marulun alındığı ve amacı yeni bitkisel kaynaklardan doğal kauçuk oluşturmak için en uygun bitki enzimlerini bulmak olan çalışmalar sürmektedir (Kaya 2015).

Altınbaşak (*Solidago altissima*, *S. canadensis* L.)

Ilıman iklimlerde yetişebilen diğer birkaç bitki, özellikle doğal kauçuğun fiyatı veya erişilebilirliğinin sorun olduğu zamanlarda (1920'ler, İkinci Dünya Savaşı, 1970'ler) kauçuk üretimi için test edildi. 1920'lerin sonunda kauçuğun fiyatı yükseldiğinde, Thomas Edison, Henry Ford ve Harvey Firestone, kauçuk kalitesi ve miktarı için 17.000'den fazla fabrikayı tarayan Edison Botanik Araştırma Şirketini kurdu. Kapsamlı araştırmalarla altın başaktan (*Solidago altissima*, *S. canadensis*), ortalama 1 m yüksekliğe kadar büyüyen yaygın bir yabani ot, % 5'lik bir lateks verimi üretti. Hibridizasyon yoluyla Edison, 3 m'yi aşan altın başak üretti ve % 12 lateks verdi. Ne yazık ki ortaya çıkan kauçuk, Henry Ford tarafından yapılan testlere göre düşük kalitedeydi. Kauçuk kalitesini iyileştirmenin alternatif bir yolu ticari olarak uygun miktarlarda yüksek molekül ağırlıklı kauçuk üreten transgenik bitkiler üretmektir. Bu stratejiler, kauçuk verimini ve kalitesini etkileyen tüm biyokimyasal faktörlerin tam olarak anlaşılmasını gerektirir (Beilen ve Poirier 2007). *Solidago* taksonlarından *S. canadensis* L. türü bir yüksek lisans çalışması esnasında Kastamonu' da bulunmuştur (Terzioğlu ve ark 2003; Aykurt 2018). Bu bitkilerin dışında Sapotaceae ailesinden gelen Gutta-Percha ağacı (*Eucommia ulmoides*), Brezilyadaki Bolle, Bully, veya Bullet diye bilenen ağaçtan elde edilen Balata bitkilerinden kullanışlı ve ekonomik kauçuk ürünleri üretilbildiği (Vahapoğlu, 2007), Compositae (Asteraceae) familyasından olan *Tragopogon aureus* Boiss, halk arasında “yemlik” veya “tekesakalı” olarak bilinen ve Doğu Anadolu’da yetişen bitki (Gerez ve Korkut 2019) gibi pek çok bitkinin de (Mooibroek 2000) doğal kauçuk içerdiği belirlenmiştir.

Yapılan kaynak araştırmasında kauçuk kaynaklarına yönelik araştırmaların daha çok hevea brisaliensis, karahindiba, guayule, incir ağacı, dikenli marul bitkilerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Teze konu olan sütlegén (*Euphorbia stricta* L.), yemlik

(*Tragopogon aureus* Boiss), gibi bitkiler üzerine çalışmalar daha çok botanik alanında yoğunlaşmıştır. Çalışmalarda doğal ortamlardan toplanan bitkilerden yararlanılmıştır.

Kauçuğun Kullanım Alanları

Kauçuk çok geniş kullanım alanına sahip bir mühendislik malzemesidir. Özellikle otomotiv sektöründe insan hayatı için çok önemli ve fonksiyonel parçaların üretiminde kauçuk kullanılmaktadır. Üretilen kauçuğun %60'tan çoğu, araç tekerleklerinin imalatında kullanılmaktadır. O kadar çok otomobil lastiği üretilmektedir ki eskimiş lastiklerin ne olacağı konusu tam bir sorun haline gelmiştir. Akaryakıt ve fren hortumları cam silecekleri, transmisyon kayışları, contalar, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, salınım ve titreşim takozları, izolasyon elemanları otomotiv sektöründe kauçuk malzemenin kullanımına birer örnektir.

Beyaz eşya sektöründe kullanılan kauçuk körükler, contalar, sıcak ve soğuk su hortumları, otoyol ve viyadüklerde kullanılan elastomer yataklar, genleşme contaları, içme suyu borularında sızdırmazlık contaları, plastik ve alüminyum doğramaların profil ve contaları, tıpta ve cerrahide kullanılan ince borular, şişme bot ve balonlar, iş ve ameliyat eldivenleri, havaalanı, terminal binaları ve otellerde ki yer kaplamaları, yürüyen merdivenler ve taşıyıcı bantlar, tenis yada golf toplarında kullanılan kauçuk sektördeki diğer uygulamalara örnek verilebilir.

Ayrıca, konveyör bant imalatı, ayakkabı üretiminde, ökçe, pençe ve taban imalatı gıda, sağlık ve elektronik sanayindeki uygulamalar, kauçuğun her sektör için vazgeçilmez bir ürün olduğunu göstermektedir (Savran 2001).

Doğal Kauçuk Özellikleri

Kauçuk; yüksek elastikiyet ve çok iyi çekme dayanımı, yırtılma dayanımı, düşük deformasyon ve yayılma, güçlü fiziksel özellikler, kolay işlenme, aşınma dayanımı ve polar sıvılara dayanıklılık, alkol dayanımı, asit dayanımı, baz dayanımı, metal yapışması, su dayanımı gibi özellikler kauçuğun kullanımının artırılmasında sebep olan teknik özellikleridir.

Doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000 ile 400.000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığına sahip olduğu için mükemmel işlenebilirliğe sahiptir. Her izopren monomerinde bir çift bağ bulunmaktadır. Aktif olan çift bağlar ve metilen grupları vulkanisasyon işlemi için gereklidir. Bu bağlar, aynı zamanda doğal kauçuğun yaşlanmasına sebep olan oksijen ve ozon ile reaksiyona girme özelliğine de sahiptir.

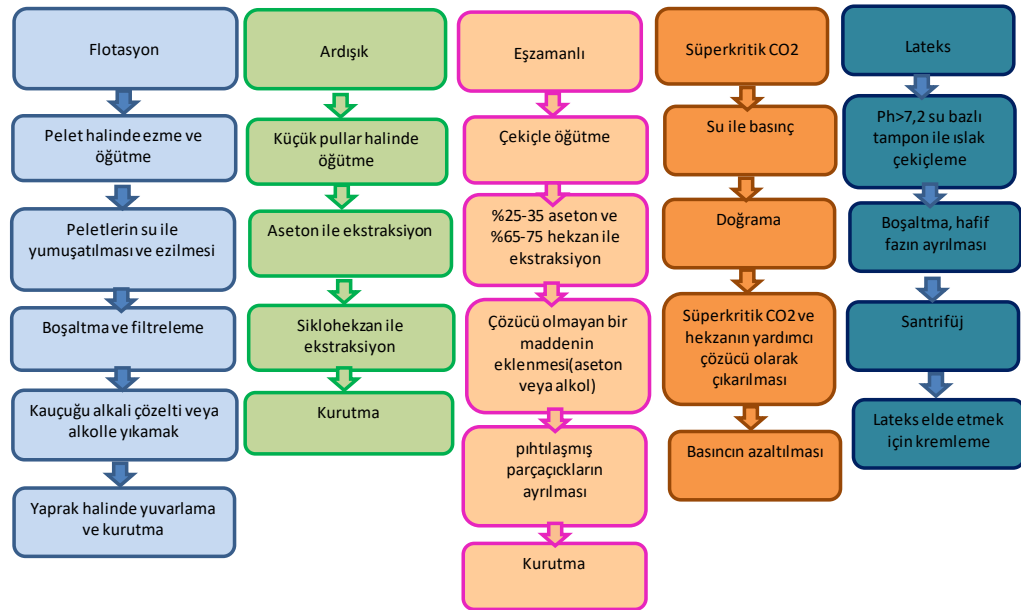
Doğal Kauçuk Lateks (NRL) Alerji

Doğal kauçuk latekse (NRL) karşı alerji son 20 yılda daha yaygın hale gelmiştir. Sağlık çalışanları arasında ve lateks eldivenlerin kullanıldığı diğer mesleklerde sık karşılaşılan meslek hastalıklarından biri lateks alerjisidir. Kauçuk ürünlerin içerdiği proteinlerin veya peptitlerin,

NRL alerjisinde hassasiyet süreçlerinden sorumlu olduğu konusunda fikir birliği vardır. Şuanda önemli NRL alerjeni, moleküler düzeyde karakterize edilmiştir, ancak alerjenler ve bunların üretilen NRL ürünlerindeki konsantrasyonları hakkında bilgi hala yetersizdir. Uluslararası kauçuk üreticileri, daha az alerjenik eldivenlerin ve diğer NRL ürünlerinin geliştirilmesi için yeni yöntemler araştırmaktadır (Alenius vd 2000).

Endüstriyel Kauçuk Ekstraksiyon Prosesleri

Guayule'nin PI (poliizopren) ekstraksiyonu için iki ana süreç türü vardır; kuru kauçuk (örneğin araç lastiği) elde etmek için pıhtılaşmış halde PI üreten süreç ve emülsiyon formunda (örneğin daldırma yöntemiyle eldiven üretimi için) PI ekstrakte eden süreç. Kuru kauçuk elde etmek için geliştirilen ana prosesler şunlardır; Flatosyan (sulu işlem), sıralı ekstraksiyon (çözücü işlemi), eş zamanlı ekstraksiyon (çözücü işlemi) ve yakın zamanda süperkritik- CO₂ (ko-solventlerle) yöntemi. PI 'yi emülsiyon formunda çıkarmak için ise sulu bir işlem aşamalı olarak geliştirilmiş ve iyileştirilmiştir.



Şekil 3. Guayule tesislerinden kauçuk ve lateks çıkarmak için uygulanan endüstriyel işlemler

Flotasyon

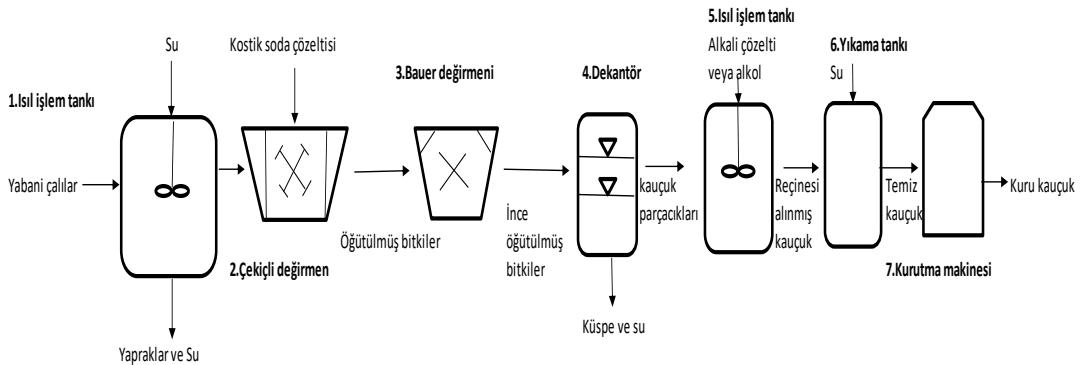
Kauçuğu çıkarmanın en eski ve ilk endüstriyel yöntemi flotasyondur. Flotasyonla kauçuk eldesi için yöntem basamakları genel olarak şöyle sıralanabilir:

- 1- Taze kökler budaklarından ayrılıp suyla kaynatılır. Böylece karbonhidratlar uzaklaştırılır.
- 2- Kalan bitki kökü çakıllı bir öğütücüde suyla öğütülür. Böylece NR suya geçer.

- 3- Sarsaklı bir elekten geçen süzüntü suyla seyreltilir. Su üstünde yüzen kauçuk toplanır.
- 4- Daha sonra kalıntılardan kurtulması için suyla kaynatılır (Glensid ve Edwards 1946).

Bir diğer flotasyonla ayırma işleminde önce bitkiler kuru kökte ağırlıkça %0-30 nem içerecek şekilde kurutulur. Daha sonra 1000 RPM ile dönen ağır bir değirmen taşına beslenir. Öğütülen bitkiden kauçuk aglomere olarak ayrılır. Bir elek ve fan ile üflenene hava ile bitkinin diğer kısımları uzaklaştırılır. Elde edilen kauçuk 20:1 oranında 30-60 °C su ile 1000-10.0000 RPM hızla karıştırılır. Sabun ilavesiyle kauçuğun aglomerasyonu önlenir. Yüzeydeki kauçuk sıyrılır. Kalan bitki çöker (Buranov 2010). Cornish ve ark. (1999) ise laboratuvar ölçekli çalışmalarında belli boyutlarda kestikleri guayule dallarını pH değeri 10 veya 11 olan Na_2SO_3 ve NH_3 içeren tampon çözeltilerinde öğütmüş ve oluşan bulamaçları odunsu parçacıklardan filtrasyon ile ayırmışlardır. Süzüntüler santrifüjlendiğinde kremi lateks tabakası yüzeyde oluşmuştur. Bu tabaka ayrılarak kurutulmuştur.

Bir diğer çalışmaya göre yabancı çalılar sıcak suda yarım saat kaynatılır. Bu, yaprakların çıkarılmasına ve kauçuğun içinde pıhtılaşmasına izin verir. Bitkiler daha sonra hücreleri açmak için sodyum hidroksitli bir su çözeltisi bir çekiçli değirmende öğütülür ve bir Bauer değirmeninde hamur haline getirilir. Daha sonra su ile yumuşatma ve öğütme işlemleri yapılır. Karışım daha sonra bir tanka boşaltılır, odunsu doku suyu alıp dibe çöker ve reçineli kauçuk suda yüzer. Bunlara kauçuk parçacıkları denir. Bu kauçuk parçacıkları üstten süzülür. Genellikle yüksek oranda reçine içerirler. Reçineden kurtulmak için, bir alkali çözelti veya tercihen yüksek sıcaklıkta alkol ile küçük lateks kütleleri muamele edilir. Kauçuk daha sonra kurutulur ve lastik tabakalara sarılır. Lawrence ve Delafond gelişmiş öğütme teknikleri ile iki benzer patent almış ve Kıtalararası Kauçuk Şirketi (ICRC) tarafından 1920'den 1940'a kadar kullanılmıştır. Bu proses Şekil 4'te özetlenmiştir (Rousset vd, 2021).



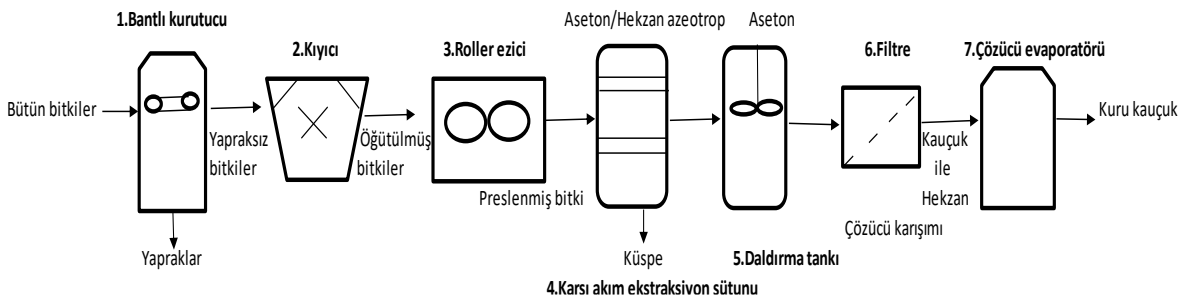
Şekil 4. Flotasyon prosesi

Süreç kullanımı sırasında bazı sorunlar oluşabilir:

- Kostik alkali ile muamele, asetonda çözünür içeriğinde bir azalma sağlar bu nedenle reçine tamamen çözülmeyp kauçukta kalır, ancak kauçuk uzun süre devam eden çalkalama nedeniyle bozulur. Daha yumuşak ve plastik hale gelir.
- Bu küspeyi elden çıkarmanın genel yöntemi, yakıt olarak yakmaktır ancak kauçuk, pahalı bir yakıttır ve üretici için büyük bir kayıp anlamına gelir.
- Çalılar hasat edilir ve daha sonra genellikle güneşte kurumaya bırakılır. Bu kurutma, kauçuk ekstraksiyonunun kalitesini ve verimini olumsuz etkiler.
- Posa içinde hala çok fazla kauçuk sıkışmıştır, ancak uzun süreli öğütme göz önüne alındığında, kauçuğun çekme-uzama özellikleri azalır, daha yumuşaktır ve dolayısıyla elyafı ve diğer yabancı maddeleri tutmaya daha yatkındır. Bu nedenle bu tür endişelerin üstesinden gelmek için birkaç farklı ileri teknik geliştirilmiştir.

Eşzamanlı ekstraksiyon prosesi

Hevea lateks kauçuğun aksine guayule gibi bitkilerin kauçuğu, kabuk ve odunsu dokuların parankim hücreleri içinde depolanır. Bu nedenle hücreleri bozmak için öğütme gerekir (Bates ve Cornish 2018). Eşzamanlı ekstraksiyonda, polar olmayan ve polar çözücülerin bir karışımı (Ağırlıkça %20 aseton ve ağırlıkça %80 heksan veya pentan) ile öğütülmüş bitkinin teması sağlanır. Yüksek molekül ağırlıklı kauçuğu çöktürmek için oluşan misele ek polar çözücü eklenir. Çözücü ekstraksiyonundan elde edilen verimi birçok faktör etkileyebilir: solvent tipleri ve oranları, temas süresi, konsantrasyon, sıcaklık, biyokütle hazırlama (ön ekstraksiyon), nem içeriği, ekstraksiyon tasarımı vb. (Huang ve ark 2015).



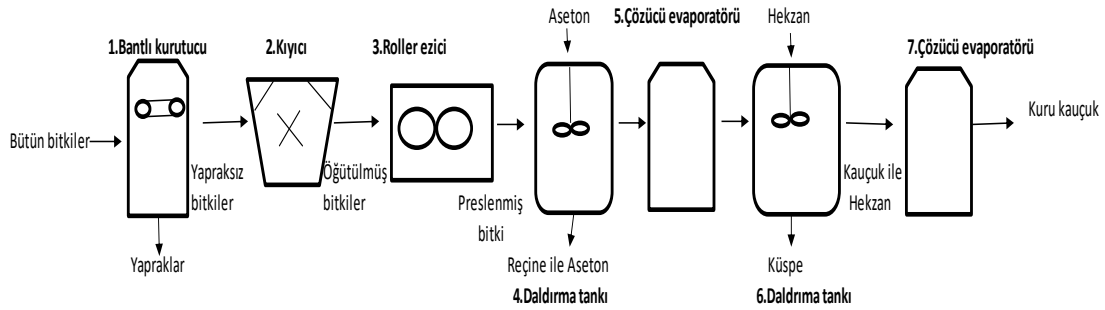
Şekil 5. Eşzamanlı ekstraksiyon prosesi (Rousset ve ark., 2021)

Sıralı ekstraksiyon prosesi

Eşzamanlı çözücü ekstraksiyon yöntemi ile reçine ayrıldığından daha kaliteli bir kauçuk üretilir ancak bu işler zaman alıcı olduğu için yeni geliştirilen cihazlarla yapılan sıralı

ekstraksiyon yöntemi hızı, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği artırdığından daha çok tercih edilecektir. Bu yöntemle ait basamaklar şöyle sıralanabilir;

- 1- Kökler 50°C’de hava üflemeli konvektif bir kurutucuda 48 saat kurutulur.
- 2- Diğer adım öğütme işlemidir. Burada amaç kimyasal işlem uygulamadan önce yüzey alanını artırmak ve standart boyuta getirilmiş örnek hazırlamaktır. Bunun için bitki kökleri, yaprak ve sapları ayrılarak, saman gibi maddelerin öğütülmesinde kullanılmak üzere tasarlanmış bir öğütücüde öğütülür. Daha sonra tekrar sabit ağırlığa gelinceye dek 45°C’de kurutulan bitki parçaları işleme alınmaya dek +4°C’de ağzı kapalı poşetlerde bekletilir. Kül tayini bu aşama sonunda elde edilen numuneye yapılır.
- 3- Belirli bir miktar alınan numune analitik öğütücü ile 20s daha öğütülerek boyutu daha da küçültülür, elenir ve bir ASE (accelerated solvent extractor) cihazı ile sırasıyla su, aseton ve heksan ile ekstrakte edilir. Her bir ekstrakt ayrı kaplarda depolanır. Burada su ile ekstraksiyon önceden yapılmazsa bitkideki karbonhidrat ve türevleri (özellikle inülin) kauçukla birlikte üründe bulunacağından analiz sonucunda hataya neden olacaktır. Asetonla ekstraksiyonla ise reçine türevleri ayrılmış olur. Heksan ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt ise kauçuğu içerir (Ramirez-Cadavid ve ark 2017, 2018).



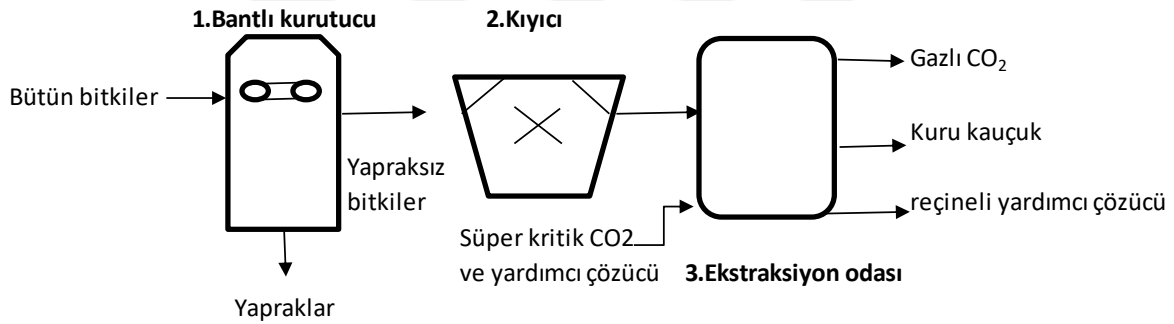
Şekil 6. Sıralı ekstraksiyon

Şekil 6’da te patenti alınmış bir sıralı ekstraksiyon prosesi görülmektedir. Önce aseton ve sonra heksan olmak üzere birçok çözücü kullanılır ve geri dönüştürülemez. Bu nedenle bazı iyileştirmeler geliştirilmiştir:

- Solvent kullanımında iyileştirme: Geri dönüştürülmüş misellanın (ekstraktörde, çözücü ile tohumun veya yaprağın yağı alındıktan sonra oluşan ham yağ ve çözücü karışımı) bir kısmının çözücü sistemine eklenmesi.
- Bitkinin hücre duvarlarını kırarak ve sızma ile aglomeralar oluşturacak yeterli ön doğrama ve öğütmenin iyileştirilmesi (Rousset vd, 2021).

Süperkritik CO₂ süreci

Bitki önce yapraklardan arındırılır ve daha sonra çok küçük parçalar halinde işlenir. Bunlar süperkritik durumda sıkıştırılmış karbon dioksit ve yardımcı çözücü olarak heksan ile temas ettirilir (5000 ila 10.000 psi ve 60–100°C bir saatten az bir süre için). Cornish, kauçuk ekstraksiyonunun heksana aşırı derecede duyarlı olduğunu bulmuştur. Ekstraksiyon döngüsü sırasında ekstraktördeki heksan konsantrasyonu aşırı derecede yüksek olduğunda önemli oranlarda kauçuk çıkarılır. Bu ekip bir teklifte bulunmuştur. Süperkritik bir karbon dioksit yerine genişletilmiş bir heksan çözücü kullanılması. Ağırlıkça 2:1 veya 3:1 bir çözücü/besleme stoğu oranı ile birlikte çözücü olarak heksan ile hafif süperkritik CO₂ altında yardımcı çözücü olarak aseton veya etanol kullanıldığında ekstraksiyon koşulları; çözücü ve CO₂ ağırlık akış hızı oranı 1:15; sıcaklık 33–50°C; basınç 3000–4500 psi dir. Punvichai ve ark, PI içermeyen reçine bileşenlerinin seçici ekstraksiyonu için uygun koşulları buldu. Bu nedenle süperkritik veya basınçlı CO₂ kullanılabilir. İşleme ile oynayarak değerli guayule bileşenlerinin kademeli olarak çıkarılması için tek bir ekstraksiyon tankındaki koşullar belirlenmiş oldu (Rousset vd, 2021).



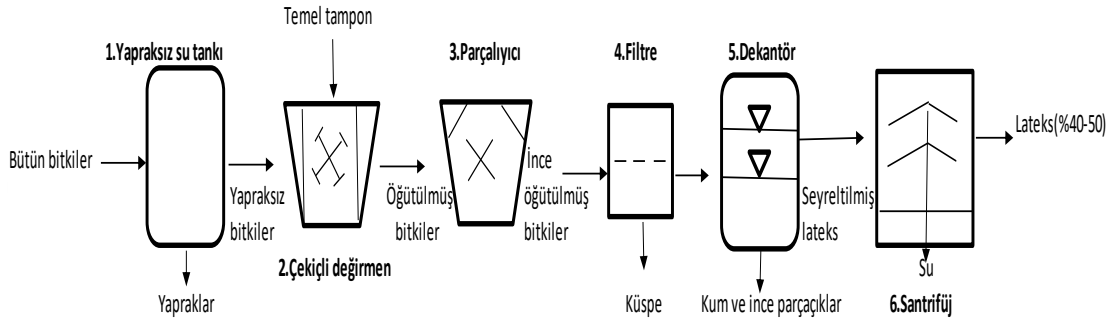
Şekil 7. Süper kritik CO₂ ekstraksiyonu

Lateks süreci

PI kuru kauçuk formu altında çıkarmak yerine, emülsiyon olarak ekstrakte edilebilir. Spence, bir lateks işlemi öneren ilk kişiydi. Bitkiler hasattan sonra doğrudan işlenip, PI pıhtılaşmasını önlemek için bir tampon solüsyonda (pH > 7.2) ezilir ve öğütülür. Seyreltilmiş lateks dispersiyonu oluşturulur, daha sonra filtrelendir ve ince parçacıkların bulunduğu çökeltme tanklarına konur. Santrifüj kullanarak, konsantre bir lateks (GNRL; %40, PI) hazırlanabilir. Sonunda bir ısıtma ve asitlendirme aşaması, pıhtılaşmış kauçuk (GNRL) elde edilmesini sağlar. Önceki süreçlerde olduğu bazı iyileştirmeler yapıldı:

- Santrifüjlemenin iyileştirilmesi: bir santrifüjlü ayırıcı ile seyreltik kauçuk dispersiyonunu çok az veya macunsu olmayacak kıvamda konsantre etmek pıhtılaşmış kauçuğu oluşturur.

- Ürünün temizliğinin iyileştirilmesi: lateksin polar ve polar olmayan solvent (aynı anda veya sırayla) ile çözülmesi veya kuru kauçuk elde etmek için lateksin dondurulması veya kurutulması yoluyla.
- Lateks stabilizasyonunun iyileştirilmesi: lateksi stabilize etmek için bitkilerin amonyum hidroksit (veya potasyum hidroksit, sodyum kolehidroksit, sodyum bikarbonat) ve sodyum gibi bir antioksidan sülfid (veya bütillenmiş hidroksitoluen, bütillenmiş hidroksianisol) ile öğütülmesi.
- (Rousset ve ark 2021)

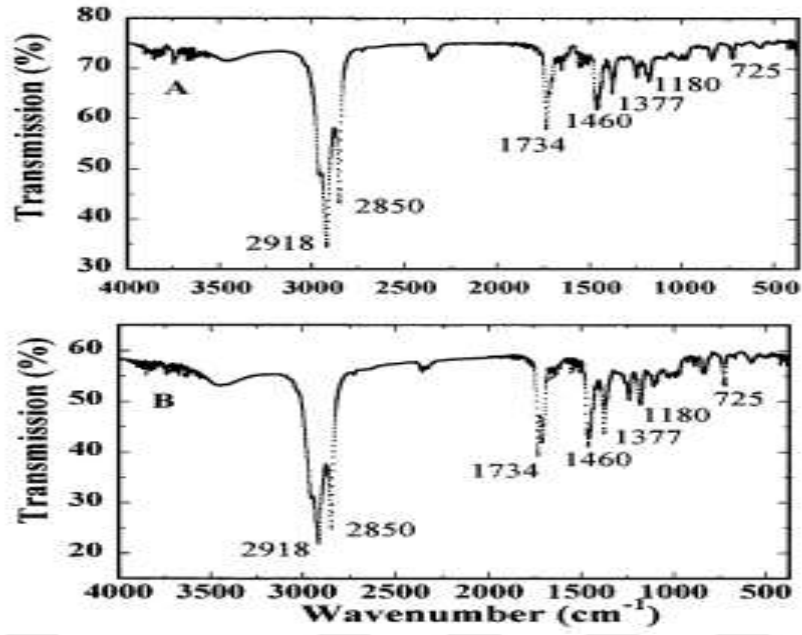


Şekil 8. Lateks ekstraksiyonu

İncir Ağacından Doğal Kauçuk Eldesi

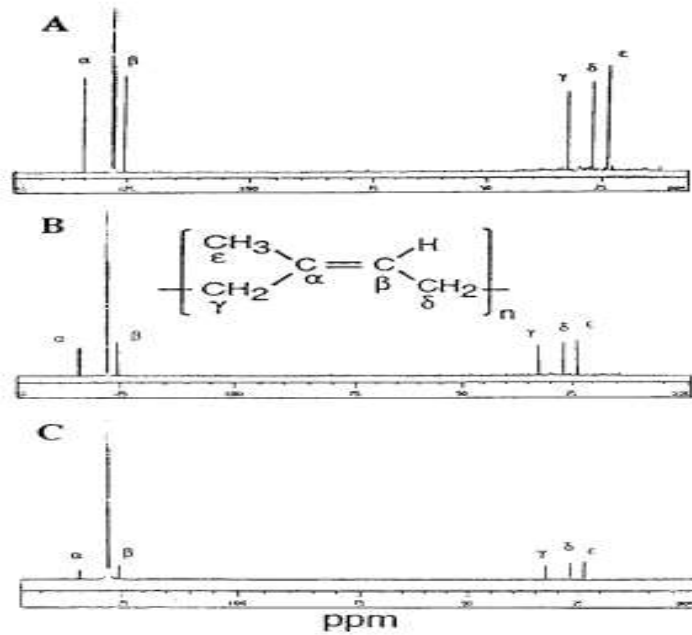
Kauçuk üretimi araştırmasının bir parçası olarak Korede yetiştirilen incir ağacından (*Ficus carica*) doğal kauçuk çıkarılmıştır. Aseton ve Benzen kullanılarak yapılan ardışık ekstraksiyon ile hazırlanan örneklerin Fourier Dönüşümü Kızılötesi ve Nükleer Manyetik Rezonans analizi benzende çözünen kalıntıların doğal kauçuk, 1-4-poliizopren olduğunu doğrulamıştır. İncir ağacının lateks içeriği yaklaşık %4 iken, sırasıyla kabuk, yaprak ve meyvedeki kauçuk içeriği %0,3, %0,1 ve %0,1 dir.

Bir incir ağacı dalı, kabukları, yaprakları ve meyveleri küçük parçalar halinde kesilmiştir. Örnekler basınçlı havalı fırında 1 ila 2 gün boyunca 70 °C’de kurutulmuştur. Aseton-benzen ekstraksiyon yöntemi ile kauçuk çıkarılmıştır. Kurutulmuş numuneler asetonun içinde homojenleştirici ile homojenize edilmiştir. Homojenize edilmiş numune 6000 rpm de 10 dakika satrifüjlenmiş ve asetonda çözünmeyen kısım boşaltılmıştır. Pelet aseton ile bir kez daha özümlemlendirilmiştir. Daha sonra kauçuk peletten homojenize edilerek ekstrakte edilmiştir. Homojenizatörde benzen ile homojene edildikten sonra satrifüjleme işlemi yapılmıştır. Bu prosedür iki kez tekrarlanmıştır. 7000 rpm de 10 dakika santrifüjlendikten sonra benzen fraksiyonundan döner vakumlu buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmıştır. Kauçuk yüzdesi benzen ekstraksiyonu sonucu bitkilerdeki kalıntılar tartılarak belirlenmiştir (Kang vd 2000).



Şekil 9. İncir ve kauçuk ağacı FTIR görüntüleri

İncir ağacından (A) çıkarılan kauçuğun FTIR spektrumları ve potasyum bromür diskte kauçuk ağacı (B) gösterilmiştir. 2 cm⁻¹ çözünürlükte 4.000 ila 370 cm⁻¹ spektral aralıkta cis-1,4-poliizopren için karakteristik bantlar dalga numaraları ile birlikte 4 taramada eklenmiştir.



Şekil 10. İncir ve kauçuk ağacı NMR görüntüleri

İncir ağacından (A) çıkarılan kauçuğun ¹³C NMR spektrumları, *F. elastica* (B) ve C₆D₆'da kauçuk ağacı (C) gösterilmiştir. Yaklaşık 5.000 tarama 20.000 Hz spektral genişlikte toplanmıştır. cis-1,4-poliizopren için a'dan e'ye kadar temsili pikler belirtilmiştir (Kang vd 2000).

Elementel Analiz

Nem ve kül içeriği ve element analizi

Kurutmadan sonra temsili TK kök numunesinin nem içeriği w / w % 7,3 ($\pm$ 0,6) ve kül içeriği w / w % 11,8 ($\pm$ 0,6) olmuştur. Bu nem içeriği, hasattan hemen sonra depolama sırasında kök bozulmasını önlemek için kurutulan köklerininkinden önemli ölçüde daha düşük olduğu görülmüştür. Yüksek kül içeriği, % 10.65 w / w kuru TK kökü değerine benzerdir (Zhuo vd 2015). Köklerdeki ana inorganik elementler K, Ca, P ve Cl idi. Genel olarak element analizi, elementlerin bağıl konsantrasyonunun K > Ca > P > Cl > Mg > S > Fe > Al > Na > Zn > Mn > B > Cu > Mo olduğunu göstermiştir.

Heksan (Kauçuk) özü

Kuru TK kökü heksanla ekstrakte edilebilir malzeme içerir. Heksan, kauçuk içeren bitkilerde doğal kauçuğu çözünür hale getirir (Black vd 1983; 23 Buranov ve Elmuradov 2010; Pearson vd 2010; Pearson vd 2013; Salvucci vd 2009). Bu nedenle, heksan ile ekstrakte edilebilen materyalin çoğu muhtemelen kauçuktur. Bunu onaylamak için; TK kökünün heksanda çözünen materyalinin FTIR analizi yapılmıştır. TK kökünden elde edilen heksanda çözünür malzeme için FTIR spektrum bantları 2960, 2925, 2853, 1663, 1447, 1375 ve 837 cm⁻¹, cis-1,4 poliizoprenin karakteristiği CH₃ esnetme, CH₂ esnetme, CH₂ esnetme, C = C esnetme, CH₂ deformasyonu, CH₃ Sırasıyla deformasyon ve C-H düzlem dışı eğilme gösterdi. Spektrumların standarttaki *Hevea* kauçuğuna çok benzediği görülmüştür. Bu sonuçlar, TK köklerinin heksan özütünün NR içerdiğini doğrulamaktadır. Bir ester bandı Hem *Hevea* hem de TK NR örneklerinde gözlenmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, trigliserid, balmumu veya sterol esteri, makromoleküllere bağlanabilir (Rolere vd 2015). *Hevea* ve TK NR Karboksil bandı, 24 asit yüksek konsantrasyonda serbest yağ ile ilişkilendirilebilir (Rolere vd 2015). TK NR'de bu karboksil bandının yokluğu, önceki aseton ekstraksiyonu numuneden serbest yağ asitlerini uzaklaştırdığını gösterir.

Hevea NR'nin TGA çalışmaları, kauçuğun bozulmasının 330 ° C civarında başladığını ve 400 ° C'nin bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklıktır (Bhowmick vd 1987). 330 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda *Hevea* ve TK kauçuğundan, kimyasal özelliklerini belirlemek için tek boyutlu NMR gerçekleştirilmiştir. Heksanla ekstrakte edilebilir malzeme, heksan özütünün ¹H ve ¹³C NMR'si, bir çözücü NR ile tutarlıydı. ¹H NMR, 5.16, 2.06 ve 1.68 ppm olefinik protonların karakteristiği (H-C = C), metilen 25 sırasıyla protonlar (-CH₂-) ve metil protonlar (-CH₃-C = C) ¹³C NMR açıkça, kimyasal değişimlerde poli cis-1,4-izopren ile tutarlı olan 135.77, 125.62, 32.77, 27.04 ve 23.77 ppm beş önemli zirve göstermiştir. Bunlar, iki

etilenik karbonun sonucudur ($-C=C-$), sırasıyla iki metilenik karbon ($-CH_2-$) ve metil karbon ($-CH_3$). NMR analiz, daha önce bildirilen TK NR analizleriyle uyumlu bulunmuştur (Musto ve diğeri, 2016). TK kök heksan özütünün GPC-RI analizi, tek modlu bir moleküler ağırlık göstermiştir. (Ramirez-Cadavid vd 2017).



MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Araştırmanın ana materyalini oluşturan ve doğal kauçuk hammaddesi özelliği olan bitkiler hakkında derlenen bilgiler aşağıda alt başlıklar altında verilmiştir.

Sütleğen (*Euphorbia stricta* L.)

Euphorbiaceae familyasından olan *Euphorbia stricta* L. (Şekil 11) halk arasında katı sütleğen veya su sütleğeni olarak bilinir. Çok yıllık olan bitki 30-60 cm arasında boylanabilmektedir (Özbilgin ve Saltan Çitoğlu 2012). Genellikle terk edilmiş tarım alanlarında, yol kenarlarında ve bozulmuş meralarda yetişen bitki, Doğu Anadolu Bölgesi'nde yoğun olarak görülmektedir.



Şekil 11. *Euphorbia stricta* L. bitkisinde yaprak, çiçek ve sapların yapısı

Yemlik (*Tragopogon aureus* Boiss)

Compositae (Asteraceae) familyasından olan *Tragopogon aureus* Boiss, halk arasında “yemlik” veya “tekesakalı” olarak bilinir (Aksakal ve Kaya 2008). Çok yıllık olan bitkinin boyu 10-30 cm arasında değişmektedir. Sarı çiçeklere sahip olan bitkinin vejetatif aksamı sütlüdür (Şekil 12). Özellikle zayıf meralarda ve terk edilmiş tarlalarda yoğun olarak görülür (Çoruh 2010). Doğu Anadolu’da yaygın olan bitki istilacı özellik taşımaktadır.



Şekil 12. *Tragopogon aureus* Boiss bitkisi yaprak ve çiçek oluşumu

Yöntem

Doğal kauçuk üretim yöntemi

Bitkilerde bulunan kauçuk heksan ile ekstrakte edilmiştir. Bu işlemi bitkilerden kauçuk eldesinde daha önce başarıyla kullanan araştırmacılar olduğu literatür çalışmasında belirlenmiştir (Bell 2013, Collins 2009). Bu çalışmada kullanılacak bitkilerden yemlik ve sütleğenin kauçuk ham maddesi 1-4 cis izopreni ihtiva edip etmediğini belirlemek için bir ön çalışma yapılmıştır. Bu amaçla soxhlet ekstraktörü ve heksan kullanılmış, ardından evaporasyonla heksan ayrılmış ve kalan kısımda FTIR ve NMR analizi yapılmıştır. Ekstraksiyon işeminin daha etkili ve hızlı yapılması için BAP tarafından desteklenen proje kapsamında ekstraksiyon cihazı alınmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra çözücü heksanın geri kazanımı ve ürünün saflaştırılması için bir döner evaporatör kullanılmıştır.



Şekil 13. Ekstraksiyon ve döner evaporasyon işlemi

Literatürde bitkilerden doğal kauçuk üretiminde yaygın olarak iki farklı kazanım yöntemi sunulmuştur. Bunlardan biri flotasyon yöntemi (Cornish vd 1999, Buranov vd 2010) diğeri ise birbiri ardınca su, aseton ve heksan ekstraksiyonunu içeren sıralı ekstraksiyon (Ramirez-Cadavid vd 2018) yöntemidir. Bu yöntemlerden çözücünün geri kazanılabilmesi,

hızlı ve tekrarlanabilir olması sebebiyle kauçuk üretiminde sıralı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Yöntem basamakları

Yöntem basamakları şöyle sıralanabilir:

1- Bitkiler 50°C’de hava üflemeli konvektif bir kurutucuda 48 saat kurutulmuştur.



Şekil 14.Yemlik ve Sütleğen bitkisi

2- Diğer adım öğütme işlemidir. Burada amaç kimyasal işlem uygulamadan önce yüzey alanını artırmak ve standart boyuta getirilmiş örnek hazırlamaktır. Bunun için bitki kökleri, yaprak ve sapları ayrılarak, saman gibi maddelerin öğütülmesinde kullanılmak üzere tasarlanmış bir öğütücüde öğütülmüştür. Daha sonra tekrar sabit ağırlığa gelinceye dek 45°C’de kurutulan bitki parçaları işleme alınıncaya dek +4°C’de ağzı kapalı poşetlerde bekletilmiştir.

3- Belirli bir miktar alınan numune analitik öğütücü ile 20 s daha öğütülerek boyutu daha da küçültülüp, elenip, tartılmış daha sonra ekstraktör ve manyetik karıştırıcı cihazı yöntemiyle sırasıyla su, aseton ve heksan ile ekstrakte edilmiştir. Her bir ekstrakt ayrı kaplarda depolanmıştır. Burada su ile ekstraksiyon önceden yapılmazsa bitkideki karbonhidrat ve türevleri (özellikle inülin) kauçukla birlikte üründe bulunacağından analiz sonucunda hataya neden olacaktır (Ramirez-Cadavid vd 2018). Asetonla ekstraksiyon sonrasında ise reçine türevleri ayrılmış olur. Heksan ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt kauçuğu içerir.



Şekil 15. 2 mm elek altında öğütülen yemliğin 4°C de bekletilmeden önce hazırlanma görüntüleri

4- Kullanılan numune miktarı, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi incelenmiş parametrelerdir.

Soxhlet düzeneği ve manyetik karıştırıcı yöntemi ile analizler yapılmıştır. Analizler sütleğen ve yemlik bitkilerinin yaş ve kuru halleri için yapılmıştır. 3 bağımsız değişken süre, sıcaklık ve katı/sıvı oranı incelenmiştir. Mikser yaş ve kuru için, Sıcaklık (20,30,40,55,60,70)⁰C, süre (15,25,30,60,120,180) dk, Katı/sıvı oranı (8/400, 4/400, 2/400, 4/300, 8/300, 2/300) g/ml oranları için deneme çalışmaları yapılmıştır. Soxhlet ekstraksiyon cihazı ile yaş ve kuru bitki için 2 ve 4 saat denemeler yapılmıştır.



Şekil 16. Mikserle Ekstraksiyon görüntüsü

5- Heksanla ekstraksiyondan elde edilen ekstrakt, döner evaporatörle buharlaştırılıp kalan kısım 50°C de konvektif fırında kurutulmuştur. Sabit tartıma getirilerek gravimetrik olarak kauçuk miktarı belirlenmiştir. Üretilen kauçuğun kimyasal analizleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (NMR), Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ICP-MS, FTIR) imkânları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nem ve kül tayini ile kalorifik değer klasik yöntemlerle Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında yapılmıştır. Analizlerin yapım şekilleri yöntem kısmının sonunda sunulmuştur.

6- Üretilen kauçuğun piyasadaki benzerleri ile kıyaslanmasını sağlayacak analizler için piyasada ticari olarak satılan doğal kauçuk numuneleri ve standart 1,4 cis poliizopren temin edilerek yukarda tanımlanan kimyasal analizlere tabi tutulmuştur.

Analizler

Nem Analizi: Önceden tartılmış taze bitki numunesinden 1 g alınmış, 105°C’de konvektif fırında 24 saat tutulmuş, soğutulmuş ve yeniden tartılmıştır.

Kül Analizi: Önceden tartılmış kurutulmuş bitki numunesinden 1 g alınmış, 575°C’de hava atmosferinde 4 saat tutulmuş ve yeniden tartılmıştır.

Elementel Analiz: Kuru bitkide element analizi Jones vd. (1991) tarafından sunulan yöntemle ICP emisyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Elementel analiz şunları içerir: P, K, Ca, Mg, S, Al, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Na ve Zn .

FT-IR Analizi: Yaklaşık 15 mg heksan ekstraktı alınmıştır. UATR aksesuarlı bir FT-IR spektrofotometre ile, 4000-450 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlüğünde, 16 tarama ile ölçüm alınmıştır.

NMR Analizi: Yaklaşık 50 mg kuru heksan ekstraktı DMSO içinde çözülüp Bruker 400 MHz ultrashield NMR cihazı ile ¹H ve ¹³C NMR analizi yapılmıştır.

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Soxhlet ekstraksiyon cihazı

BAP tarafından desteklenen proje kapsamında ekstraksiyon cihazı alınmıştır.



Şekil 17. Soxhlet Ekstraksiyon cihazı

Ekstraksiyon işlemine tabi tutmak istediğimiz katı metaryal kurutulmuş, istenilen ölçüde küçültülmüş ve katı parçacıklar selülozdan yapılmış olan ekstraksiyon kartuşuna doldurulmuştur. Cam balona çözücü olarak kullanılacak kimyasal madde konulmuş ve ısıtıcı yardımıyla maddenin buharlaşması sağlanmıştır. Buharlaştan çözgen ekstraksiyon kolundan

geçerek geri soğutucuya ulaşmıştır. Geri soğutucuda yoğunlaşan çözgen tekrar ekstraksiyon koluna gelerek kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözmüş ve cam balona geri dönmüştür. Bu işlem sürekli tekrarlanarak ekstraksiyon tamamlanmıştır.

Evaporasyon

Evaporasyon çözücünün kaynatılarak uzaklaştırılması yolu ile çözeltinin derişiklendirilmesi işlemidir. Evaporasyonda buhar tek bir bileşenden meydana gelir ya da buharda birkaç bileşen bulunsu bile bunları birbirinden ayırmak için herhangi bir işlem yapılmaz. Evaporasyon sonucu ortaya çıkan atık sıvıdır. Genellikle istenilen derişiklendirilmiş çözeltidir. Fakat bazen buharlaştırılan çözücü, ana üründür. Derişiklendirme, genellikle çözeltideki çözünen çökemeye başlamasından önce durdurulur. Temel olarak evaporatör çözeltinin kaynaması için bir ısı değıştirici ve buhar fazını kaynayan sıvıdan ayırmaya yarayan bir cihaz içerir.

Etüv

Ektraksiyon işlemi sonrası ekstrakt 105°C etüvde 2 saat kurutulmuştur.



Şekil 18. Hekzan ekstraktının etüvde bekletilmesi

NMR

Elde edilen kauçuk hammaddesi 1-4 cis izoprenin yapıda bulunup bulunmadığının aydınlatılması için önemli bir teknik olan NMR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin kullanılmasının asıl nedeni molekülde bulunan hidrojen ihtiva eden grupların yanında, bu gruba bağlı olan diğer grupları da tespit edebilmekte ve buda istenilen yapıya daha kolay ulaşılmasını sağlamaktır. Ayrıca örneklerin tekrarlanabilirliği içinde önemli bir yöntemdir. Yaklaşık 50 mg kuru hekzan ekstraktı DMSO içinde çözülüp Bruker 400 MHz ultrashield NMR cihazı ile ^1H ve ^{13}C NMR analizi yapılmıştır.

FT-IR Spektrofotometresi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile kauçuk yapısı karakterize edilmiştir. Yaklaşık 15 mg heksan ekstraktı alınıp, UATR aksesuarlı bir FT-IR spektrofotometre ile, 4000-450 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlüğünde, 16 tarama ile ölçüm alınmıştır.

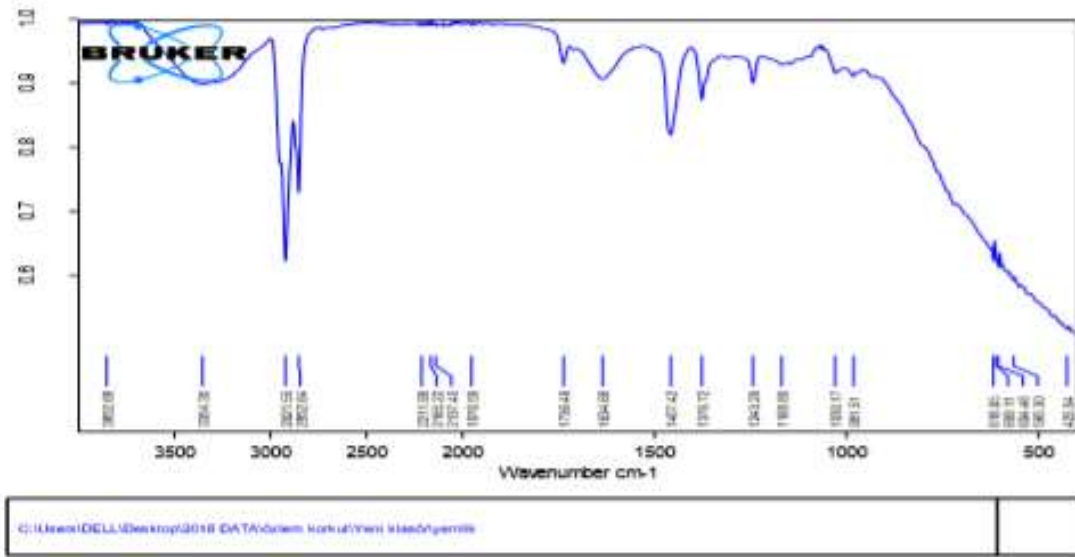
ICP-MS

Kuru bitkide element analizi Jones vd. (1991) tarafından sunulan yöntemle ICP emisyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Elementel analiz şunları içerir: P, K, Ca, Mg, S, Al, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Na ve Zn.

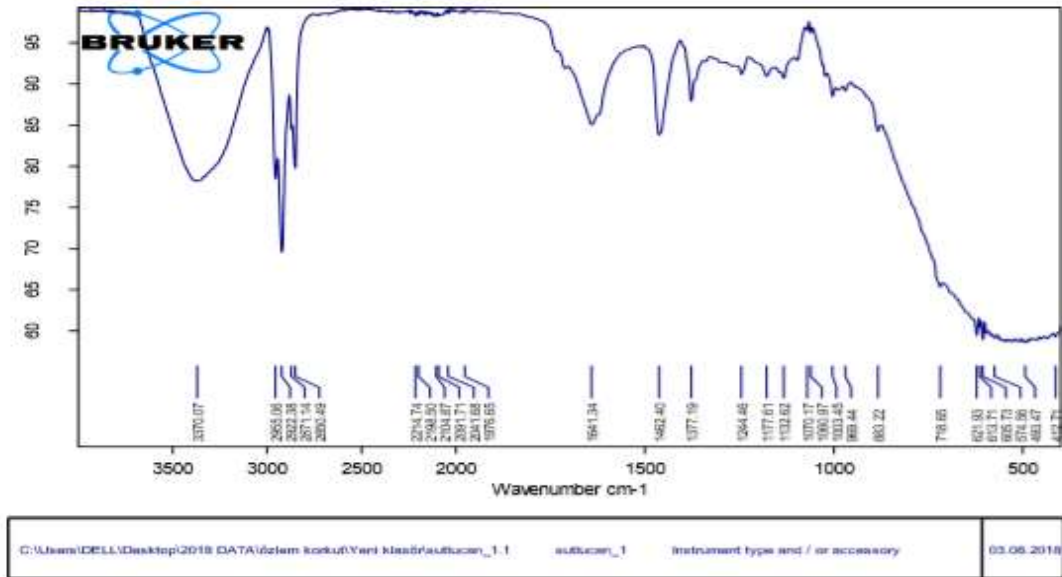


ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Ön Çalışma Analiz Sonuçları



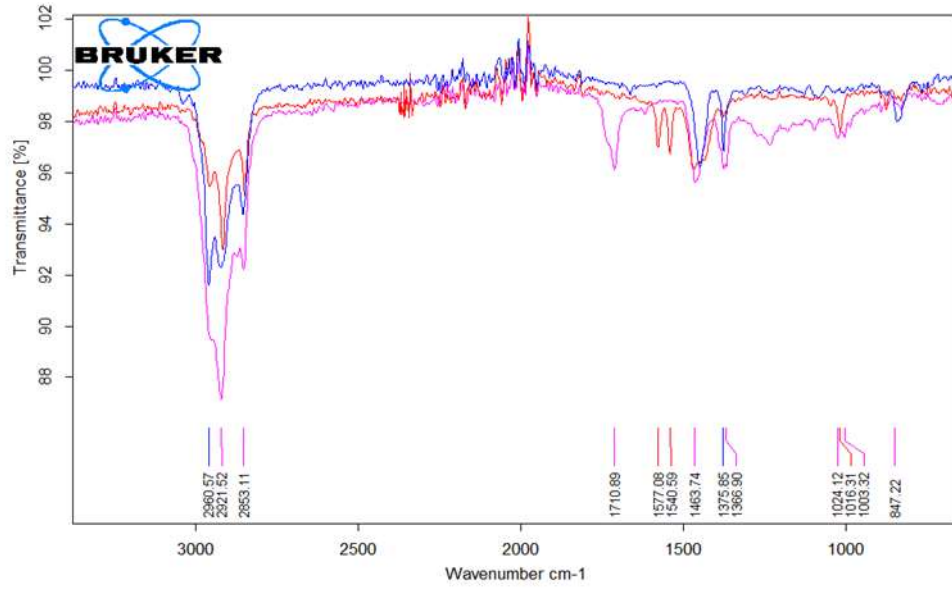
Şekil 19.Yemlikten elde edilen ekstraktın FTIR spektrumu



Şekil 20. Sütleğenden elde edilen ekstraktın FTIR spektrumu

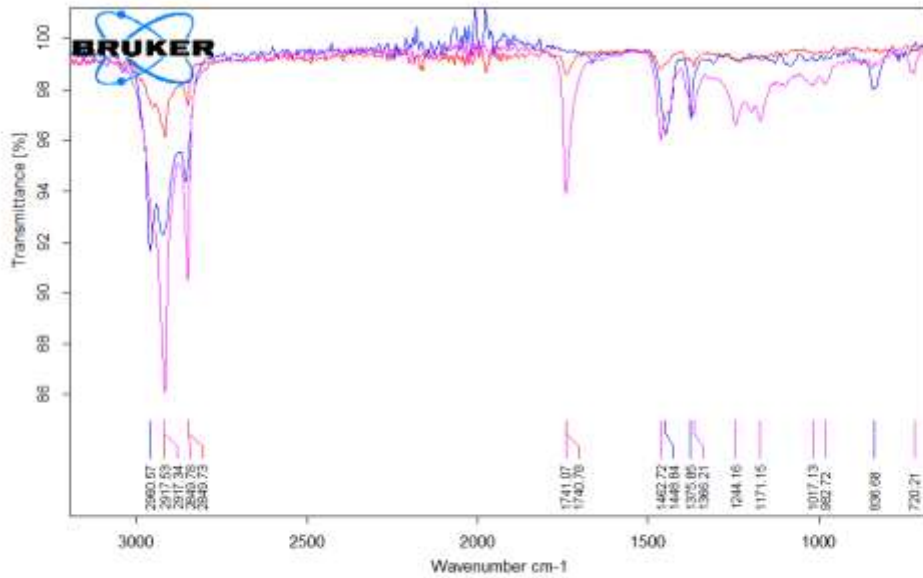
Analiz sonuçları Şekil 9’ da sunulan literatürle (Kang vd 2000) karşılaştırılmıştır. Yemlik bitkisi Spektrumları incelendiğinde 2950, 2922, 2850, 1640, 1460, 1377 ve 883 cm⁻¹ değerlerinde, 1,4 cis poli izoprenin sırasıyla CH₃, CH₂, CH₂, C=C, CH₂, CH₃ ve C-H karakteristik bantlarıyla uyumlu piklere sahip olduğu görülmektedir.

Kuru ve Yaş Bitkilerin FTIR Görüntülerinin Standart Numune İle Karşılaştırılması



C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6353\1_standart.0	1_standart	Instrument type and / or accessory	17.06.2021
C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6353\2_S4K.0	2_S4K	Instrument type and / or accessory	17.06.2021
C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6353\3_S4Y7.0	3_S4Y7	Instrument type and / or accessory	17.06.2021

Şekil 21. Standart numune ile yaş ve kuru sütleğen bitkilerinin analiz sonuçlarının karşılaştırılması



C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6426\Yemik_ayk2.0	Yemik_ayk2	Instrument type and / or accessory	23.06.2021
C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6426\Yemik_ayy2.0	Yemik_ayy2	Instrument type and / or accessory	23.06.2021
C:\Users\admin\Desktop\2021 DATA\Özlem Korkut\6353\1_standart.0	1_standart	Instrument type and / or accessory	17.06.2021

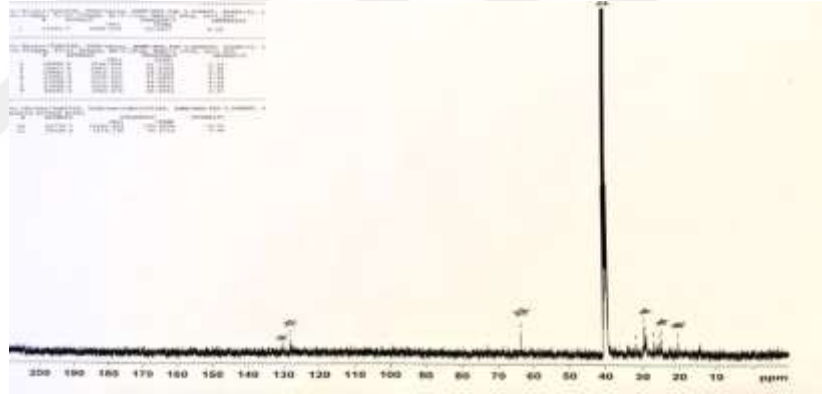
Şekil 22. Standart numune ile yaş ve kuru yemlik bitkilerinin analiz sonuçlarının karşılaştırılması

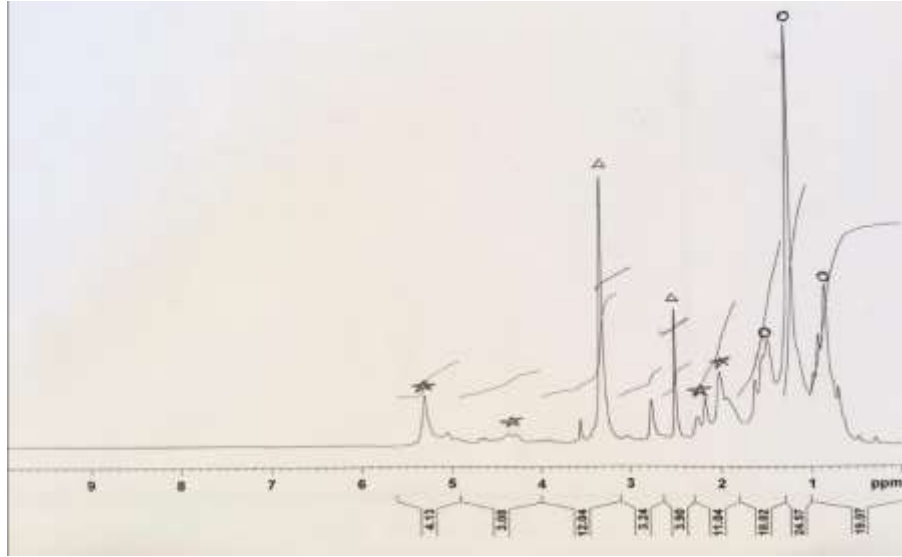
Tablo 2. Standart Numune İle Kuru ve Yaş Bitkilerin Sahip Olduğu Ortak Pikler

<i>Ortak Pikler</i>	
2950	C-H stretching
2922	CH ₂ asimetric stretching
2850	Metilen simetrik C-H gerilmesi (stretching)
1640	C= O stretching (ikincil amidde)
1460	CH ₃ asimetric bending
1377	NO ₂ simetrik gerilme
883	CO ₃

Standart numune ile kuru ve yaş bitkilerin spektrumlarını karşılaştırdığımız zaman ortak pikler olduğu gözlemlenmiştir. Yemlik ve sütleğen bitkilerinin Spektrumları incelendiğinde 2950, 2922, 2850, 1640, 1460, 1377 ve 883 cm⁻¹ değerlerinde, 1,4 cis poli izoprenin karakteristik bantlarıyla uyumlu piklere sahip olduğu görülmektedir.

NMR Sonuçları

**Şekil 23.** ¹³C NMR sonucu



Şekil 24. ^1H NMR sonucu

○ :Hekzan

Δ :Çözücü(DMSO)

☆ :1,4 cis poliizopren

Elde edilen hekzan ekstraktının döner evaporatörde hekzanının uçurulmasının ardından DMSO ile çözünen numune için elde edilen NMR spektrumları Şekil 23 ve 24’de görülmektedir. Hekzan evaporatörün yeterli vakum yapmaması sebebiyle ortamdan tam manada uzaklaştırılamadığından hekzana ait pikler de görülmektedir. Safılaştırma işleminin tamamlanmasından sonra 1,4 cis izopreni temsil eden daha sağlıklı bir spektrum elde edilebileceği öngörülmektedir.

Elementel Analiz Sonuçları ve Yorumlanması

Tablo 3. ICP-MS Elementel Analiz Sonuçları

	B	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Mn	Zn	Mo	Pb
Örneğin ismi	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Yemlik	2,631	0	1.248,202	765,254	3.136,973	17579,74	1.233,590	14594,109	0	0	0
Sütleğen	0	0	786,335	0	115,200	156,984	254,772	0	0	0	0

Literatürde araştırılan kauçuk kaynağı TK bitkisinin köklerdeki ana inorganik elementlerinin K, Ca, P ve Cl olduğunu, element analizi ise elementlerin bağlı konsantrasyonunun K> Ca> P> Cl> Mg > S> Fe> Al> Na> Zn> Mn> B> Cu> Mo olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada araştırılan yemlik ve sütleğen bitkilerine bakıldığı zaman element analizi elementlerin bağlı konsantrasyonunun yemlik için; K>Mn>P>Mg>Ca>Al>B, sütleğen için; Mg>Ca>K>P olduğu gözlemlenmiştir.

Kurutulup 2 mm elek altında öğütülen yemlik ve sütleğen bitkilerinin elementel analiz sonuçları;

Tablo 4. Yemlik Elementel Analiz Sonuçları

Yemlik;			
%C	%H	%N	%S
41,24	5,176	0,04	0,077

Tablo 5. Sütleğen Elementel Analiz Sonuçları

Sütleğen;			
%C	%H	%N	%S
44,71	5,237	0,375	-0,011

Nem, Kül Analiz Sonuçları ve Yorumlanması

Yemlik bitkisi için kurutulduktan sonra nem içeriğinin % 11,87, kül içeriği % 9,79, kalori değeri ise 3658 kcal/kg dir. Sütleğen bitkisinin nem içeriği % 9,15, kül içeriği % 16,19, kalori değeri ise 3380 kcal/kg dir. Yüksek kül içeriklerinin literatürde çalışılan kauçuk kaynağı TK bitkisiyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.(Ramirez-Cadavid vd 2017).

Kuru ve Yaş Bitkilerin Mixer Cihazı ve Soxhlet düzeneği ile Yapılan Aşamalı (Su, Aseton ve Hekzan) Ekstraksiyonu İçin Değerlendirilecek parametreler

Mixer Cihazı ile ekstraksiyon için deney parametreleri

Yemlik					
Kuru			Yaş		
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Katı/Sıvı (g/ml)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Katı/Sıvı (g/ml)
20	15	2/400	20	15	2/400
30	25	2/300	30	25	2/300
40	30	4/400	40	30	4/400
55	60	4/300	55	60	4/300
60	120	8/400	60	120	8/400
70	180	8/300	70	180	8/300

Şekil 25. Kuru ve yaş yemlik bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzanla ekstraksiyonu için deney parametreleri

Sütleğen					
Kuru			Yaş		
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Katı/Sıvı (g/ml)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Katı/Sıvı (g/ml)
20	15	2/400	20	15	2/400
30	25	2/300	30	25	2/300
40	30	4/400	40	30	4/400
55	60	4/300	55	60	4/300
60	120	8/400	60	120	8/400
70	180	8/300	70	180	8/300

Şekil 26. Kuru ve yaş sütleğen bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzan ekstraksiyonu için deney parametreleri

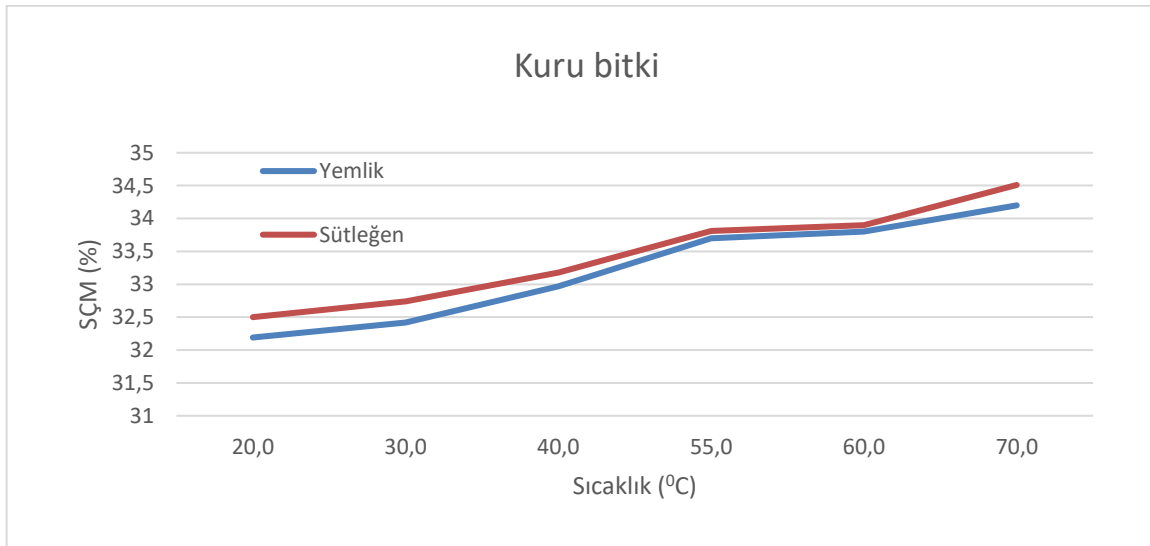
Soxhlet düzeneği ile ekstraksiyon için deney parametreleri

Yemlik		Sütleğen	
Kuru	Yaş	Kuru	Yaş
Süre (dk)	Süre (dk)	Süre (dk)	Süre (dk)
2 h	2 h	2 h	2 h
4 h	4 h	4 h	4 h

Şekil 27. Kuru ve yaş sütleğen, yemlik bitkilerinin sırasıyla su, aseton, hekzan ekstraksiyonu için deney parametreleri

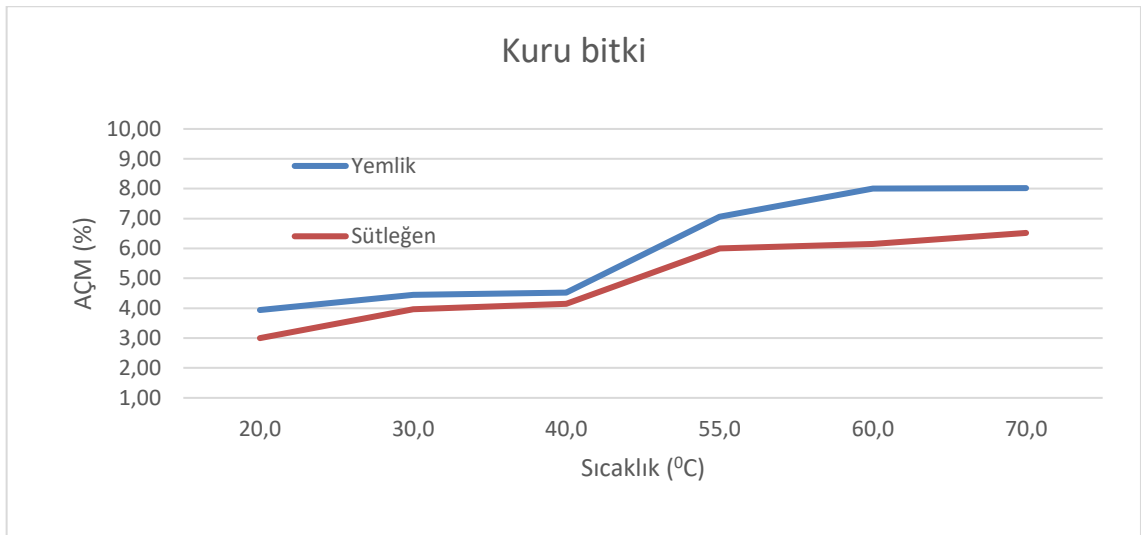
Kuru ve Yaş Bitkilerin Sıcaklık, Süre, Katı/Sıvı Oranının Mixer Cihazı ile Yapılan Aşamalı Ekstraksiyonu (Su, Aseton ve Hekzan) İçin Değerlendirilmesi

Kuru bitki için değerlendirme



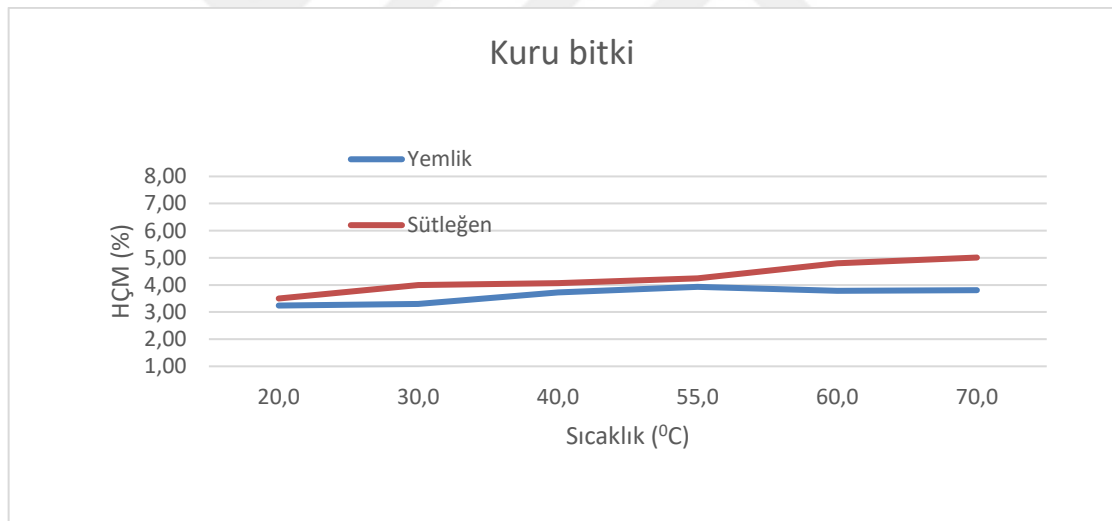
Şekil 28. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının sıcaklıkla değişimi

Kuru yemlik ve sütleğen bitkileri sabit 4g/400ml katı/sıvı oranı ve 60 dk süre ile mixer aşamalı ekstraksiyon işlemine tabi tutulduğu zaman sıcaklık arttıkça suda çözünen madde miktarının arttığı, aynı sıcaklık denemelerine tabi tutulan bitkilerden sütleğen bitkisinin suya geçen miktarının yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



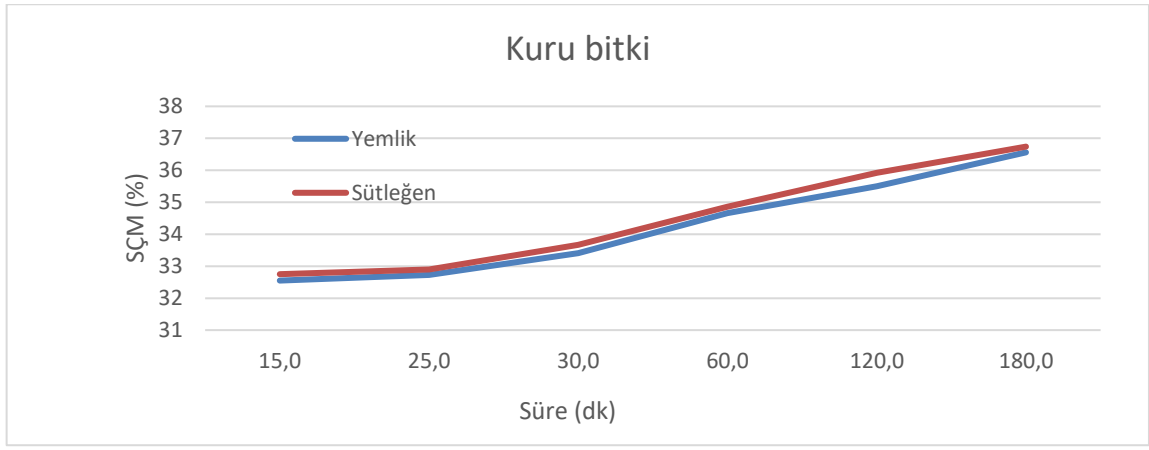
Şekil 29. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık arttıkça asetona geçen reçine miktarı artmıştır. Aynı sıcaklık denemelerine tabi tutulan bitkilerden yemlik bitkisinin asetona geçen reçine miktarının sütleğen bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



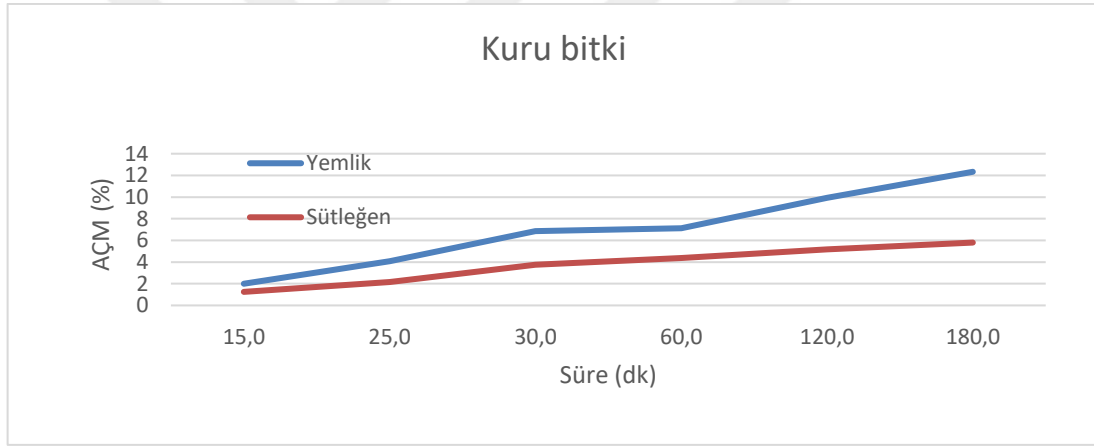
Şekil 30. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık arttıkça hekzanda çözünen kauçuk miktarının arttığı, aynı sıcaklık denemelerine tabi tutulan bitkilerden sütleğen bitkisinin hekzana geçen kauçuk miktarının yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



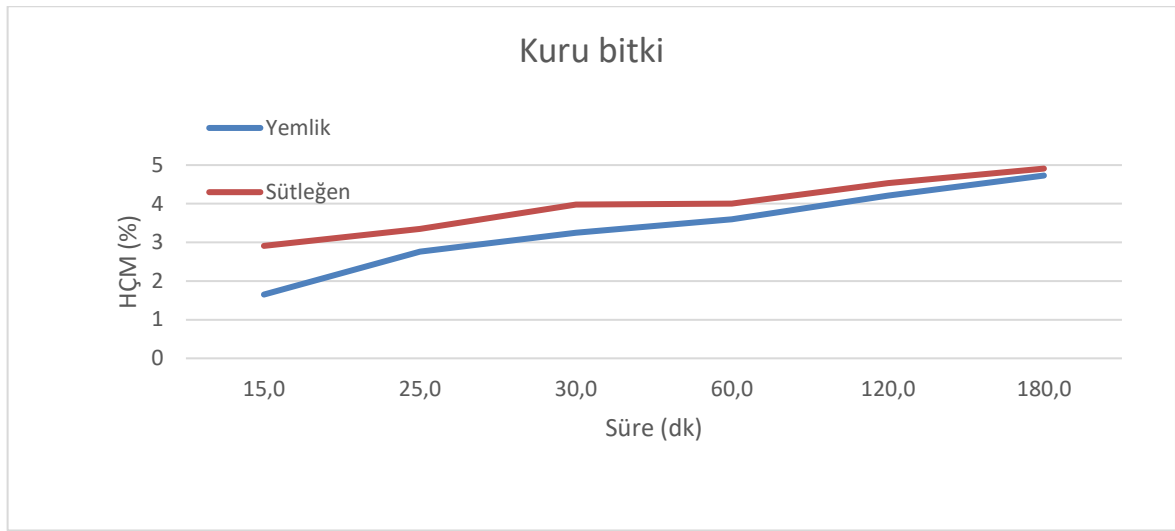
Şekil 31. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi

4g/400 ml ve 55°C sabit şartlarda yapılan süre deneme sonuçları incelendiği zaman süre arttıkça suda çözünen madde miktarının arttığı ayrıca sütleğen bitkisinin suya geçen madde miktarının yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



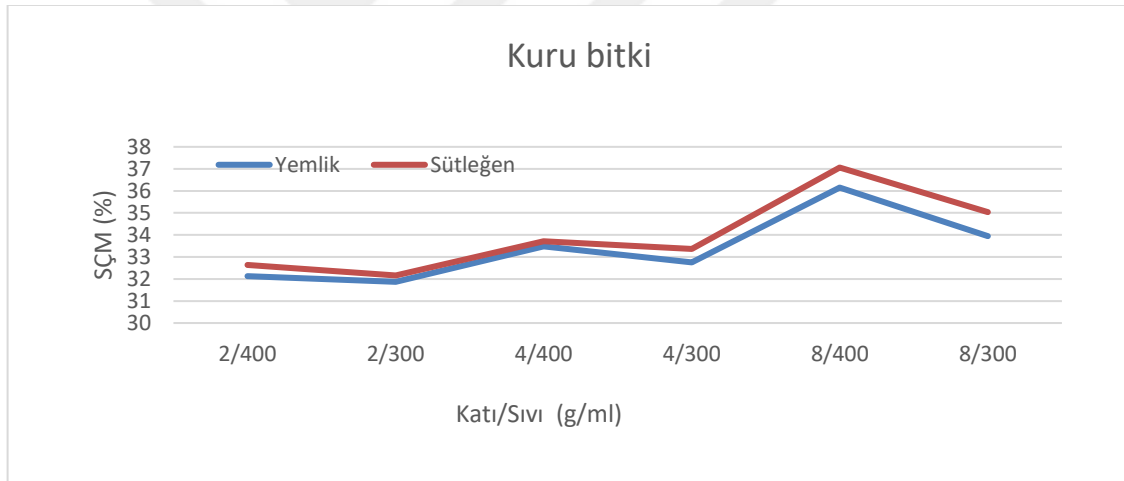
Şekil 32. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi

Asetona geçen reçine miktarının sıcaklık arttıkça arttığı, süre arttıkça yemlik bitkisinin asetona geçen madde miktarının sütleğen bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



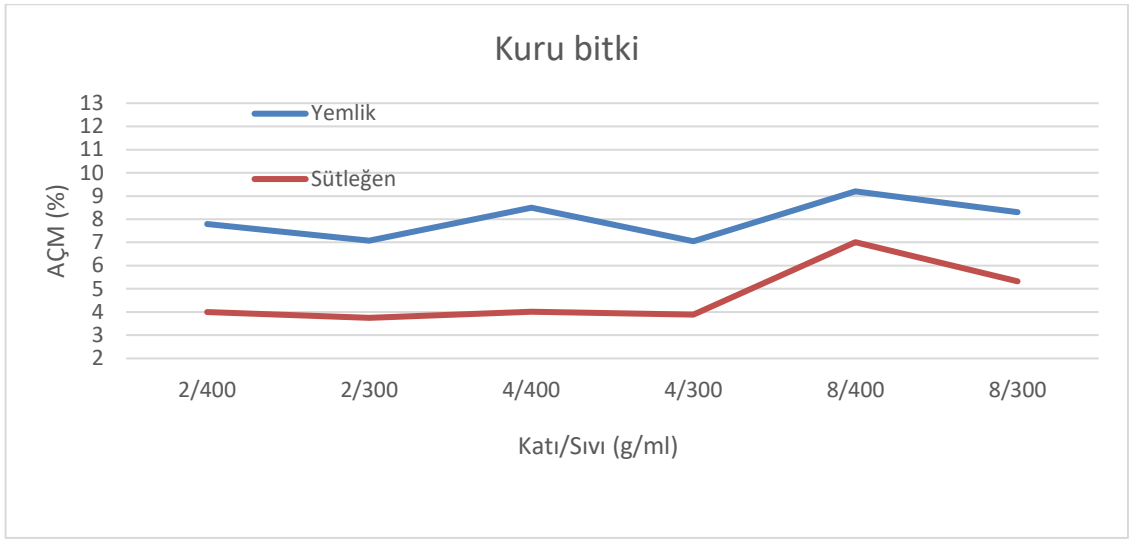
Şekil 33. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi

Süre artışı ile birlikte hekszanda çözünen madde miktarının arttığı, sütleğen bitkisinin hekzana geçen madde miktarının yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



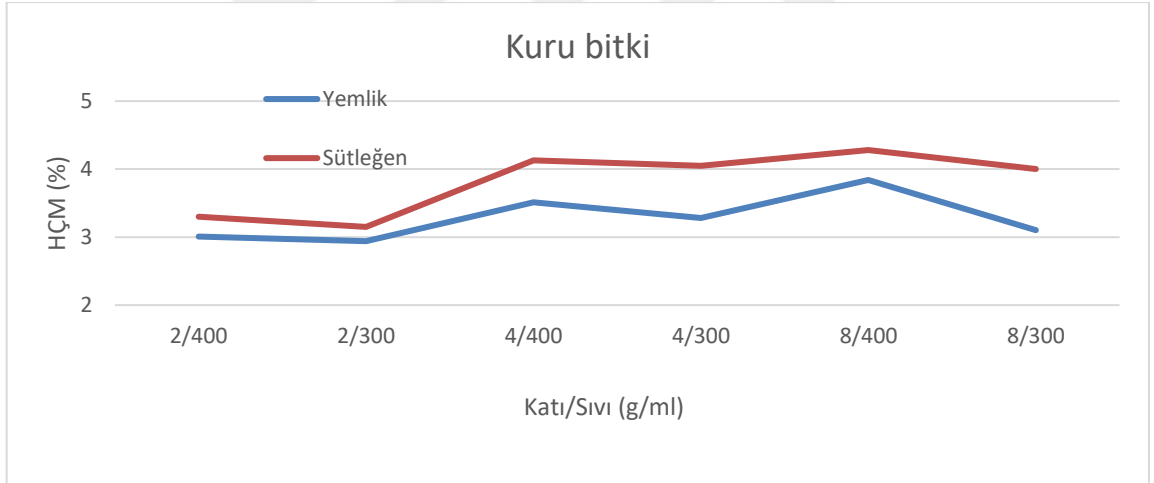
Şekil 34. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

55°C ve 60 dk sabit şartlarda yapılan farklı katı/sıvı oranı deneme sonuçlarında sabit katı miktarında çözücü miktarı azaldıkça suda çözünen madde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile suda çözünen madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 35. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

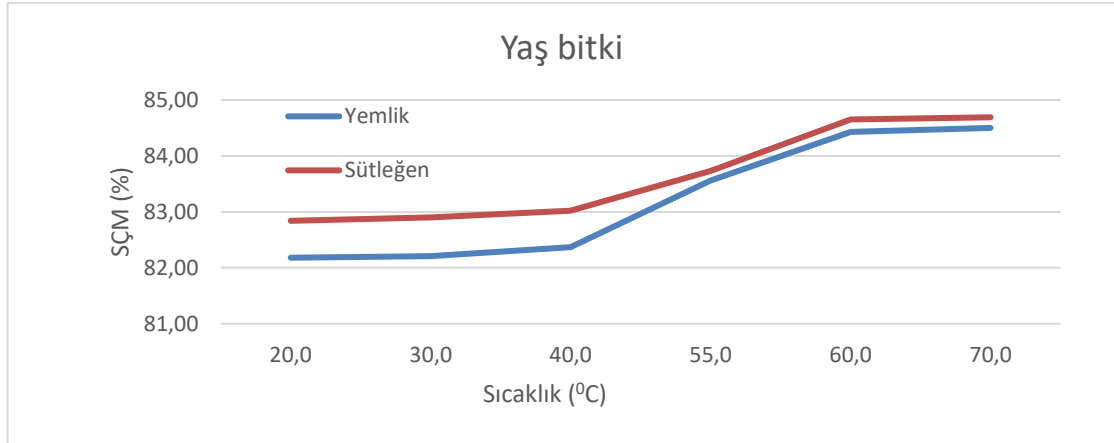
Sabit katı miktarlarında çözücü miktarı azaldıkça asetona geçen reçinenin azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile asetona geçen reçinenin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 36. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

Sabit katı miktarlarında çözücü miktarı azaldıkça hekzana geçen kauçuğun azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile asetona geçen kauçuğun arttığı gözlemlenmiştir.

Yaş bitki için değerlendirme



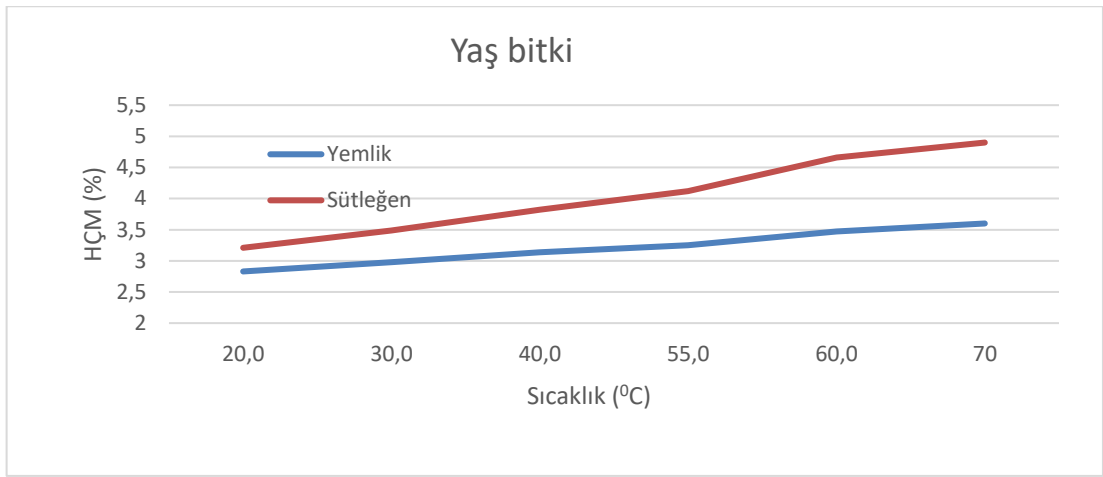
Şekil 37. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının sıcaklık ile değişimi

Yaş yemlik ve sütleğen bitkileri sabit 4g/400ml katı/sıvı oranı ve 60 dk süre ile mixer aşamalı ekstraksiyon işlemine tabi tutulduğu zaman sıcaklık arttıkça suda çözünen madde miktarının arttığı, aynı sıcaklık denemelerine tabi tutulan bitkilerden sütleğen bitkisinin suya geçen miktarının yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



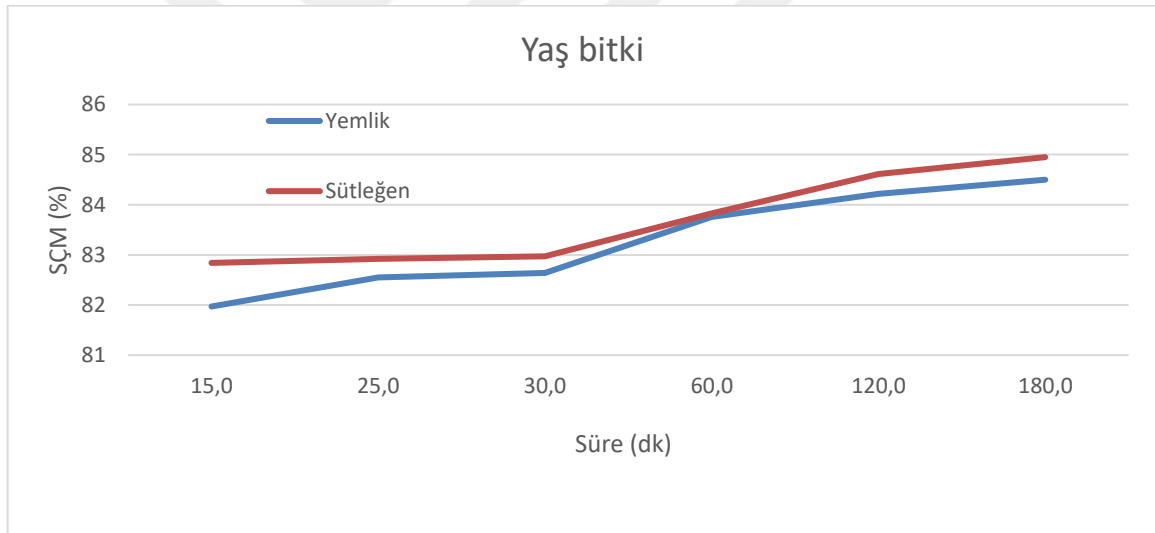
Şekil 38. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının sıcaklık ile değişimi

Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin sıcaklıkla birlikte asetona geçen reçine miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Yemlik bitkisinin asetona geçen miktarının sütleğen bitkisine göre yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



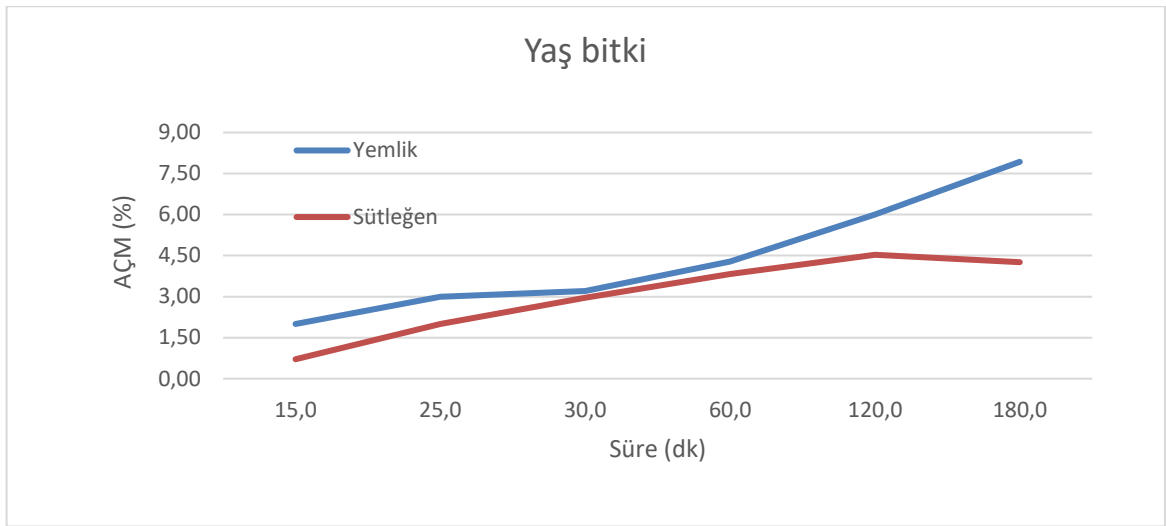
Şekil 39. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının sıcaklık ile değişimi

Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin sıcaklıkla birlikte hekzana geçen kauçuk miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Sütleğen bitkisinin hekzana geçen kauçuk miktarı yemlik bitkisine göre daha yüksektir.



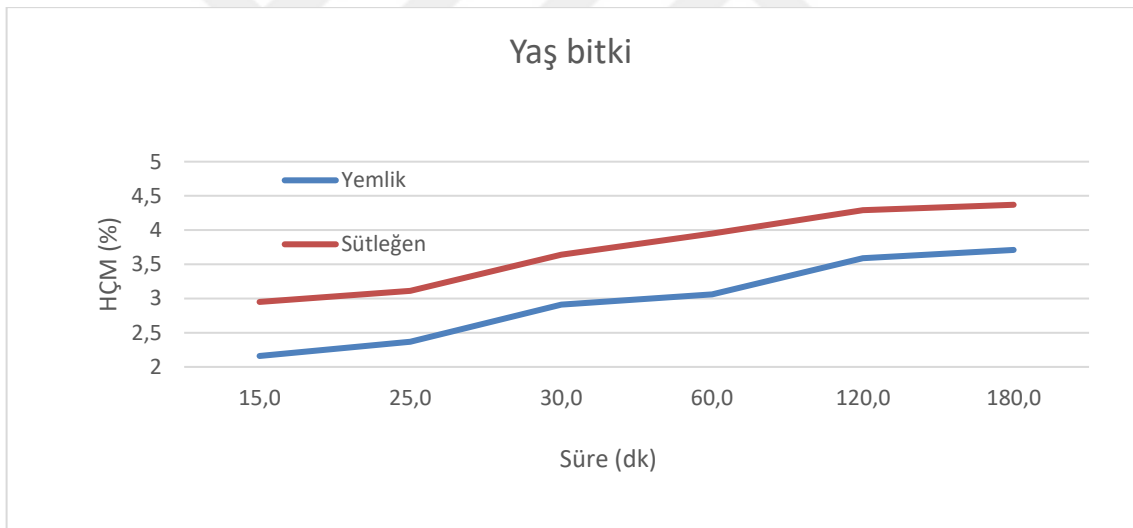
Şekil 40. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi

4g/400 ml ve 55°C sabit şartlarda yapılan süre deneme sonuçları incelendiği zaman süre arttıkça suda çözünen madde miktarının sütleğen bitkisinde yemlik bitkisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 41. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi

Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin sıcaklıkla birlikte asetona geçen reçine miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Yemlik bitkisinin asetona geçen miktarının sütleğen bitkisine göre yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



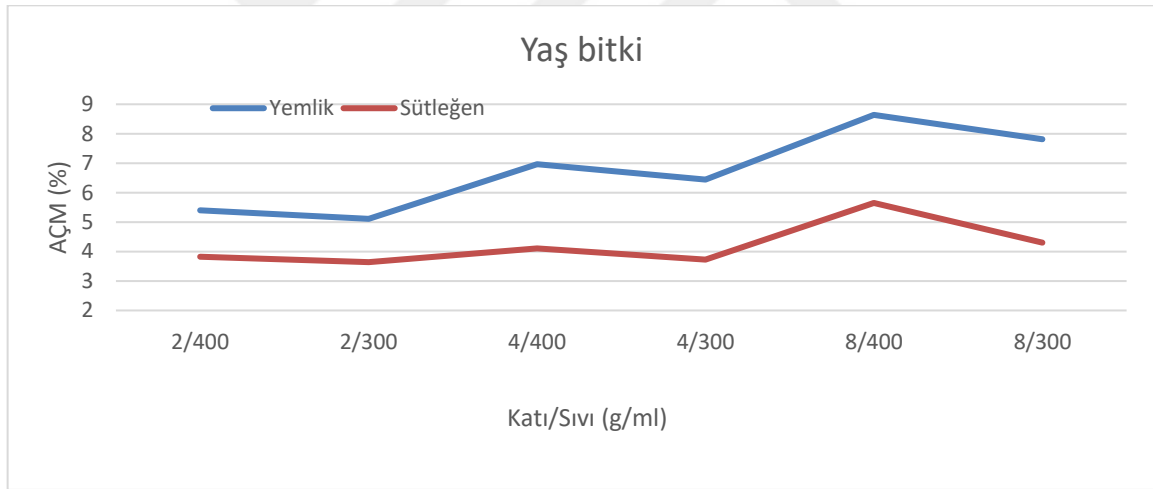
Şekil 42. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi

Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin sıcaklıkla birlikte hekzana geçen kauçuk miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Sütleğen bitkisinin hekzana geçen kauçuk miktarı yemlik bitkisine göre daha yüksektir.



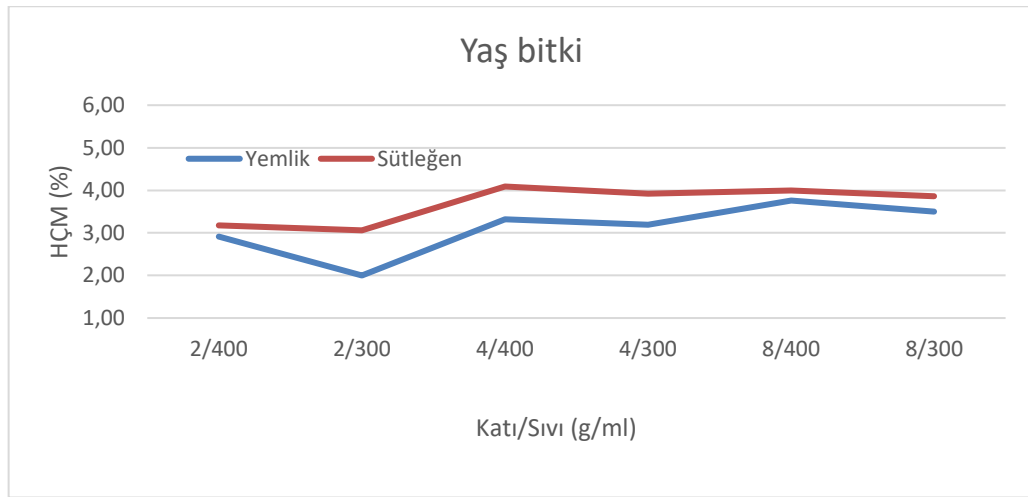
Şekil 43. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

55°C ve 60 dk sabit şartlarda yapılan farklı katı/sıvı oranı deneme sonuçlarında sabit katı miktarında çözücü miktarı azaldıkça suya geçen inülin ve sakkaritlerin azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile suya geçen inülin ve sakkaritlerin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 44. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

Sabit katı miktarlarında çözücü miktarı azaldıkça asetona geçen reçinenin azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile asetona geçen reçinenin arttığı gözlemlenmiştir.

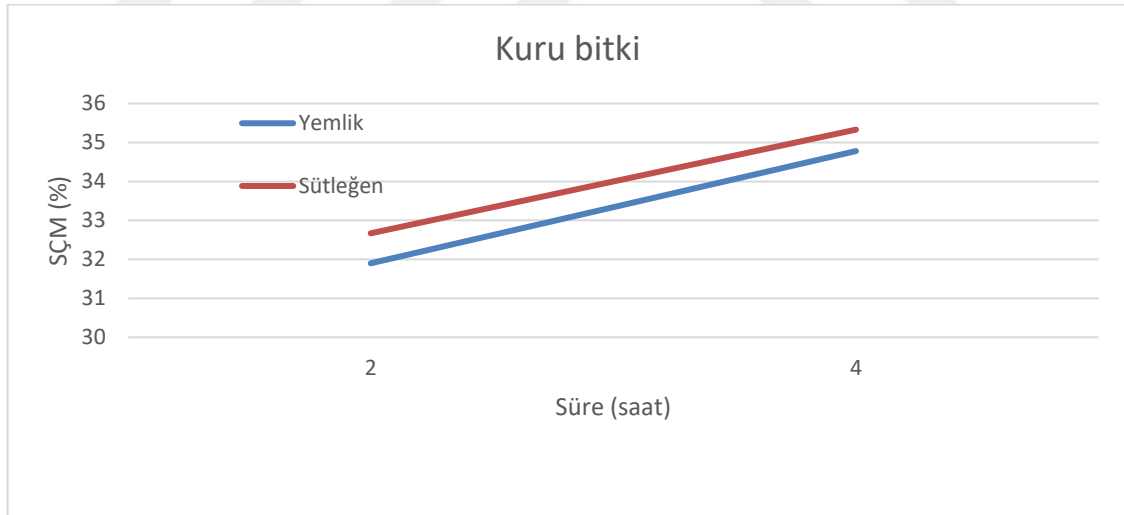


Şekil 45. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin mixer cihazı ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının katı/sıvı oranı ile değişimi

Sabit katı miktarlarında çözücü miktarı azaldıkça hekzana geçen kauçuğun azaldığı gözlemlenmiştir. Sabit çözücü miktarında katı oranının artması ile asetona geçen kauçuğun arttığı gözlemlenmiştir.

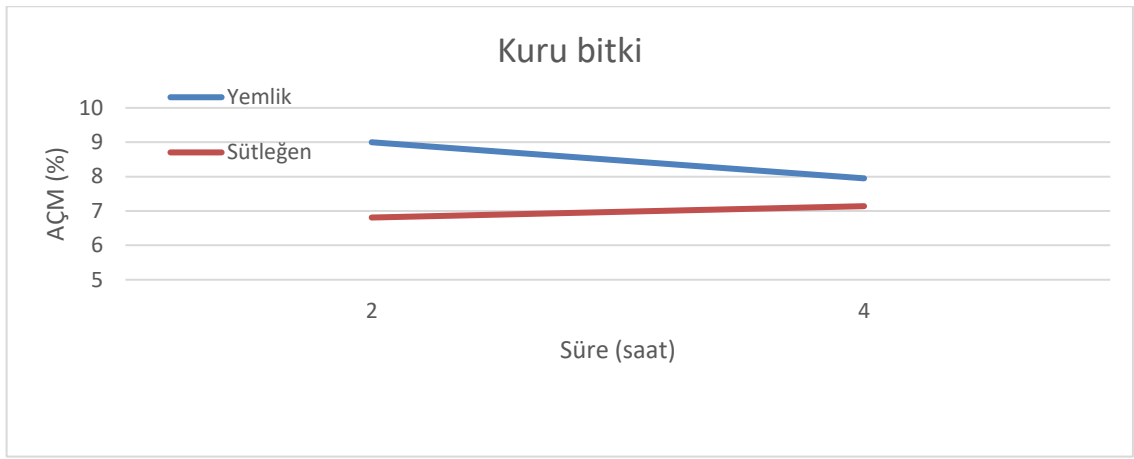
Kuru ve Yaş Bitkilerin Sıcaklık, Süre, Katı/Sıvı Oranının Soxhlet ekstraksiyon düzeneği ile Yapılan Aşamalı Ekstraksiyonu (Su, Aseton ve Hekzan) İçin Değerlendirilmesi

Kuru bitki için değerlendirme



Şekil 46. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi

Soxhlet ekstraksiyon cihazıyla yapılan süre denemeleri sonucu suda çözünen madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 47. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi

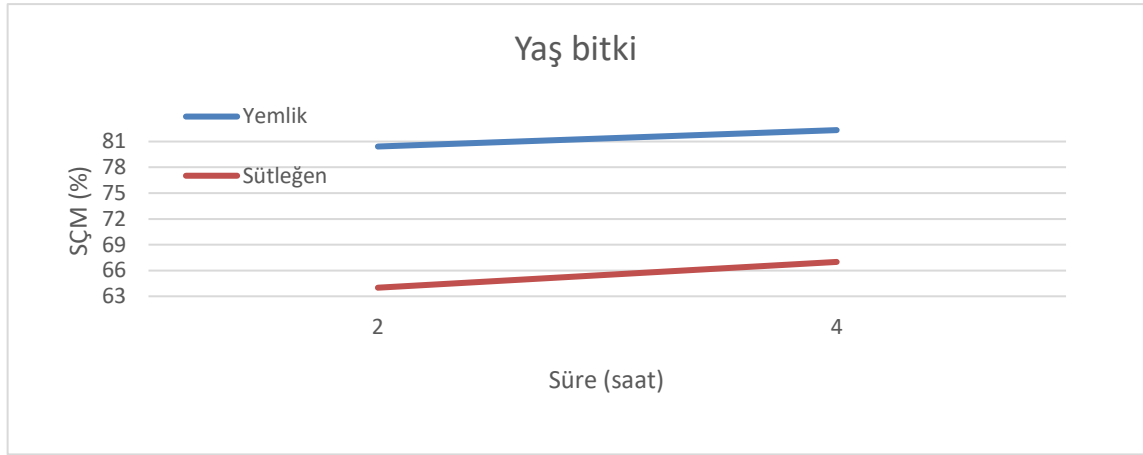
Soxhlet ekstraksiyon cihazıyla yapılan süre denemeleri sonucu asetona geçen reçinenin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 48. Kuru yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi

Soxhlet ekstraksiyon cihazıyla yapılan süre denemeleri sonucu süre arttıkça hekzana geçen kauçuğun arttığı gözlemlenmiştir.

Yaş Bitki İçin Değerlendirme



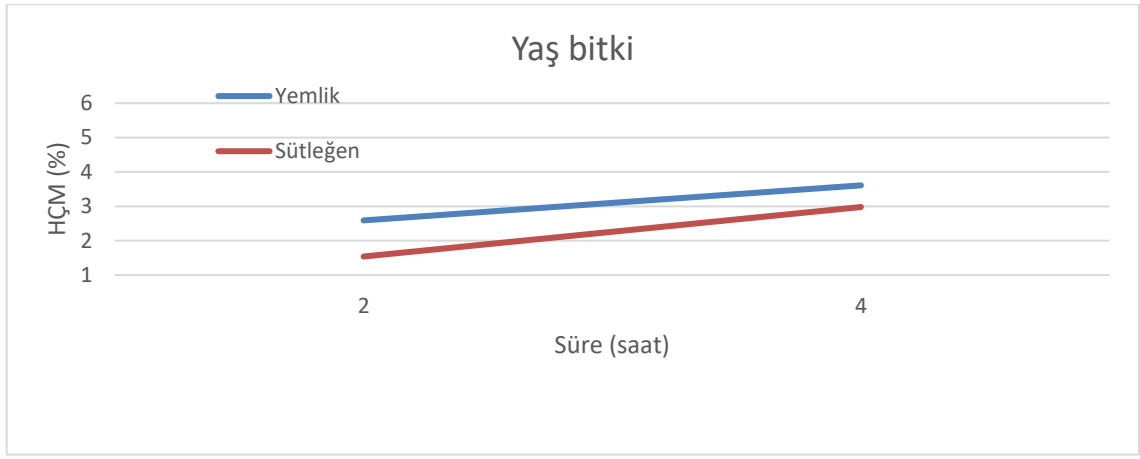
Şekil 49. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası SÇM oranının süre ile değişimi

87 g yemlik ve 30 g sütleğen bitkileriyle yapılan analiz sonucunda süre arttıkça suda çözünen madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 50. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası AÇM oranının süre ile değişimi

87 g yemlik ve 30 g sütleğen bitkileriyle yapılan analiz sonucunda süre arttıkça asetona geçen reçinenin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 51. Yaş yemlik ve sütleğen bitkilerinin soxhlet düzeneği ile ekstraksiyonu sonrası HÇM oranının süre ile değişimi

87 g yemlik ve 30 g sütleğen bitkileriyle yapılan analiz sonucunda süre arttıkça hekzana geçen kauçuğun arttığı gözlemlenmiştir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Bu çalışmada ilk olarak yemlik ve sütleğen bitkilerine ön çalışma yapılmış ve FTIR görüntüleri incelenmiştir. FTIR görüntüleri literatürdeki kauçuğun FTIR görüntüleriyle karşılaştırıldığı zaman; Yemlik bitkisi Spektrumları incelendiğinde 2950, 2922, 2850, 1640, 1460, 1377 ve 883 cm^{-1} değerlerinde, 1,4 cis poli izoprenin sırasıyla CH₃, CH₂, CH₂, C=C, CH₂, CH₃ ve C-H karakteristik bantlarıyla uyumlu piklere sahip olduğu görülmektedir.
2. Kauçuk içerdiğine emin olunan kuru ve yaş olarak analiz yapılan bitkilerin, satın alınarak temin edilen standart 1,4 cis poliizopren ile karşılaştırmalı FTIR analizleri sunulmuştur. Standart numune ile kuru ve yaş bitkilerin spektrumlarını karşılaştırdığımız zaman ortak pikler olduğu gözlemlenmiştir.
3. Hekzan ekstraktına NMR analizi yapılmıştır. NMR analiz sonucunda saflaştırma işleminin tamamlanmasından sonra 1,4 cis poliizopreni temsil eden daha sağlıklı bir spektrum elde edilebileceği ön görülmektedir.
4. Yemlik ve sütleğen bitkileri için yaş ve kuru olarak ayrı ayrı sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı incelenmiş, sıcaklık, süre ve katı /sıvı oranı arttıkça elde edilen kauçuk miktarının arttığı, kuru bitkiden yaş bitkiye göre daha fazla kauçuk ham maddesi elde edildiği ve mikser yöntemi ile soxhlet ekstraksiyon yöntemine göre daha fazla kauçuk ham maddesi elde edilebildiği gözlemlenmiştir.
5. Deney sonuçlarından elde edilen, heksanda maksimum çözünen madde miktarları dikkate alındığında ortalama olarak yemlik bitkisinden kuru halde %4,17 yaş halde %3,69, sütleğen bitkisinden ise kuru halde %4,73 ve yaş halde %4,42 verimle kauçuk ham maddesi elde edilmiştir. Uygun bitkilerden daha yüksek verimle kauçuk elde edebilmek için yapılacak kültüre alma denemeleri, genetik çalışmalar ve etkili ayırma yöntemleri ile daha yüksek verimlerde kauçuk elde edilebileceği ön görülmektedir.
6. Yemlik bitkisinin kalori değeri 3658 kcal/kg, sütleğen bitkisinin kalori değeri 3380 kcal/kg dır. Ülkemizde çıkarılan kömürlerin sadece %8' inin ısı değerlerinin 3000 kcal/kg değerinin üzerinde olduğu göz önüne alınırsa bu bitkilerin pelet yakıt olarak ta kullanılabileceği fikri uyanmaktadır.

Ülkemizde de hemen her bölgede kendiliğinde yetişebilen pek çok bitkinin katma değeri yüksek pek çok malzemeye temel oluşturabileceği ve bunların ekonomimize kazandırılmasıyla ülkemizin dışa bağımlılıktan kurtarılması için yapılacak her türlü çalışmanın son derece kıymetli olduğu açıkça görülmektedir. Bu çalışmamızda, ülkemizde yetişen yemlik ve sütleğen

bitkilerinden yararlanarak doğal kauçuk üretimi incelenmiştir. Çalışmamızın kauçuk üretimi için alternatif bitki araştırmalarına ışık tutacağı inancındayız.



KAYNAKLAR

- Abak, F., Akan, H., 2014. The flora of Asteraceae family in Şanlıurfa/Turkey. *Biological Diversity and Conservation*, 7 (1), 68-78.
- Aksakal, Ö., Kaya, Y., 2008. Erzurum ve çevresinde halk tarafından gıda amaçlı olarak kullanılan bitkiler. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs, Erzurum, Bildiri Kitabı: 1009-1012.
- B.E., 2004. Latex yield and quality during stroge of guayule (*Parthenium argentatum* Gray) homogenate. *Industrial Crops and Products*, 22, 75-85.
- Bell, J.L., 2013. Biochemical and genetic Characterization of rubber Production ınprickly Lettuce (*Lactuca serriola* L.).
- Buranov, A.U., Elmuradov B.J., 2010. Extraction and Characterization of Latex and Natural Rubber from Rubber-Bearing Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 734-743.
- Cheng Ching Kurt Chiang., December, 2013. Natural Rubber Biyosynthesis :Perspectives From Polymer. UMI 3671070, ProQuest LLC. 789 East Eisenhower Parkway P.O. Box 1346 Ann Arbor, MI 48106 – 1346.
- Chiarelli, D.D., Rose, L., Rulli, M.C., D’Odorico P., 2017. The water-land-food nexus of natural rubber production. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1739-1747.
- Coffelt T.A., Ray, D.T., 2010. Cutting height effects on guayule latex , rubber, and resin yields. *Industrial Crops and Products*, 32, 264-268.
- Collins, J., May, 2009. The Role of Small Rubber Particle Proteins in Rubber Biosynthesis. UMI Number: 3362214.
- Cornish, K., 2001. Biochemistry of natural rubber, a vital raw material, emphasizing biosynthetic rate, molecular weight and compartmentalization, in evolutionarily divergent plant specie.
- Cornish, K., Chapman, M.H., Nakayama, F.S., Vinyard, S.H., Whitehand L.C., 1999. Latex quantification in guayule shrub and homogenate. *Industrial Crops and Products*, 10, 121-136.
- Cornish, K., Whitehand, L.C., Van Fleet, J.E., Brichta J.L., Chapman M.H., Knuckles B.E., 2004. Latex yield and quality during storage of guayule (*parthenium argentatum* Gray) homogenates. *Industrial Crops and Products*, 22 (2005)75-85.
- Çoruh, İ., 2010. Erzurum yöresinde bazı korunga ekim alanlarında bulunan yabancı otlar, yoğunlukları ve rastlama sıklıkları. *Anadolu Tarım Bilim Dergisi* , 25(2), 89-93.
- Gerez, E., Korkut, Ö., Kuşlu, Y., 2019. Production of Natural Rubber from *Tragopogon aureus* Boiss. 3rd internation conference on Advanced Engineering Technologies(ICADET), 1, 1193-1195.
- H. Mooibroek . K. Cornish. 2000. Alternative sources of natural rubber. *Appl Microbiol Biotechnol*, 53, 355-365.
- <http://lupanews.blogspot.com/2018/01/euphorbe-raide-euphorbia-stricta.html>
- https://www.123rf.com/photo_91543612_milky-latex-extracted-from-rubber-tree-hevea-brasiliensis-as-a-source-of-natural-rubber.html.
- https://www.123rf.com/photo_91543612_milky-latex-extracted-from-rubber-tree-hevea-brasiliensis-as-a-source-of-natural-rubber.html

- Joseph, J.P. Micromorphological Studies In Guayule (Rubber) *parthenium argentatum* Gray. ProQuest LLC.789 East Eisenhower Parkway P.O. Box 1346 Ann Arbor, MI 48106 – 1346.
- Kang, H., Kang, M.Y., Han, K-H. 2000. Identification of Natural Rubber and Characterization of Rubber Biosynthetic Activity in Fig Tree”, Plant Physiol., 123(3),1133-42.
- Kaplan, M., Yılmaz, M.M., Köprü, S., Gözelle, H., Muhderem, G., Uslu, R. 2018. Sıvı/katı oranı ve etanol konsantrasyonuna göre karahindiba (*Taraxacum officinale*) tentürünün verim ve biyoaktivitesindeki değişimin incelenmesi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 5(2), 163–174.
- Konak, M., Ateş, M., Şahan, Y. 2017. Yenilebilir Yabani Bitki *Gundelia tournefortii*’nin Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi. Journal of Agricultural Faculty of Uludag University , 31(2), 101-108.
- Korkut, Ö., Gerez, E., 2019. Doğada Kendiliğinden Yetişebilen Bitkilerden Doğal Kauçuk Üretimi. Uluslararası Doğu Anadolu Fen Mühendislik ve Tasarım Dergisi, 2667-8764.
- Kristkova, E., Lebeda, E., Novotna, A., Dolezalova, I., Berka, T. 2014. Morphological variation of *Lactuca serriola* L. achenes as a function of their geographic origin. ActaBot. Croat, (1), 1–19.
- Kuang, H., Van Eck, H., Sicard, D., Michelmore, R., Nevo, E. 2008. Evolution and genetic population structure of prickly lettuce (*Lactuca serriola*) and its RGC2 resistance gene cluster. Genetics, 178, 1547–1558.
- Laibach, N., Hillebrand, A., Twyman, R.M., Prčufer, D and Gronover, C.S. 2015. Identification of a *Taraxacum brevicorniculatum* rubberelongation factor protein that is localized on rubber particles and promotes rubber biosynthesis. The Plant Journal , 82, 609–620.
- Li, T., Xu, X., Ruan, J., Liu, S., Wu, S., Shao, X., Wang, X., Gan, L., Qin, B., Yang, Y., Cheng, Z., Yang, S., Zhang, Z., Xiong, G., Huang, S., Hong Yuand Jiayang Li. 2018. Genome analysis of *Taraxacum kok-saghyz* Rodin provides new insights into rubber biosynthesis. National Science Review, 5, 78–87.
- Lieberei, R. 2007. South American Leaf Blight of the Rubber Tree (*Hevea* spp.): New Steps in Plant Domestication using Physiological Features and Molecular Markers. Annals of Botany, 100, 1125–1142.
- Luo, Z., Iaffaldano, B.J., Zhuang, X., Jonathan Fresnedo-Ramírez & Cornish, K. 2017. Analysis of the first *Taraxacum kok-saghyz* transcriptome reveals potential rubber yield related SNPs,scientific reports.
- Özbilgin , S., Saltan Çitoğlu, G. 2012. Türkiye’de geleneksel tedavide kullanılan bazı *Euphorbia* türleri ve biyolojik aktiviteler. Turk J. Pharm. Sci , 9(2), 241-256.
- Qu, Y. 2013. Molecular genetic and biochemical studies of *cis*-prenyltransferase and small rubber particle protein for natural rubber biosynthesis in lettuce (*Lactuca sativa*).
- Ramirez-Cadavid, D.A., Cornish, K., Michel Jr., F.C., 2017. *Taraxacum kok-saghyz* (TK): compositional analysis of a feedstock for natural rubber and other bioproducts. Industrial Crops & Products, 107, 624–640.
- Ramirez-Cadavid, D.A., Valles-Ramirez, S., Cornish, K., Michel Jr., F.C., 2018. Simultaneous quantification of rubber, inulin and resins in *Taraxacum kok-sghyz* (TK) roots by sequential solvent extraction. Industrial Crops and Products, 122, 647-656.
- Rousset, A., Amor, A., Punvichai, T., Perino, S., Palu, S., Dorget, M., Pioch, D., Chemat, F., 2021. Guayule (*Parthenium argentatum* A.Gray), a Renewable Resource for Natural

Polyisoprene and Resin: Composition, Processes and Applications. *Molecules* 2021,26,664.

- Salvucci, M.E., Coffelt, T.A., Cornish, K., 2009. Improved methods for extraction and quantification of resin and rubber from guayule. *Industrial Crops and Products*, 30, 9-16.
- Tang, C., Yang, M., Fang, Y., Luo, Y., Gao, S., Xiao, X., An, Z., Zhou, B., Zhang, B., Tan, X., Yeang, H-Y., Qin, Y., Yang, J., Lin, Q., Mei, H., Montoro, P., Long, X., Jiyan, ., Hua, Y., He, Z., Sun, M., Li, W., Zeng, X., Cheng, H., Liu, Y., Yang, J., Tian, W., Zhuang, N., Zeng, R., Li, D., He, P., Li, Z., Zou, Z., Li, S., Li, C., Wang, J., Wei, D., Lai, C-Q., Luo, W., Yu, J., Hu, S and Huang, H., May, 2016. The rubber tree genome reveals new insights into rubber production and species adaptation. Article Number: 16073 | DOI: 10.1038/NPLANTS.2016.73.
- Turjanmaa, K., Alenius, H., Makinen-Kiljunen, S., Reunala, T., Palosuo, T., 2000. Natural-Rubber-Latex Allergy. *Handbook of Occupational Dermatology*, Chapter 88.
- Vahapoğlu, V., 2007. Kauçuk Türü Malzemelere I. Doğal Kauçuk. *C.B.Ü Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 57-70.
- Valodkar, M., 2012. Synthesis and Characterization of Bionanocomposites of Natural Rubber.
- Venkatachalam, P., Geetha, N., Sangeetha, P and Thulaseedharan, A. 2013. Natural rubber producing plants: An overview. *African Journal of Biotechnology*, 12(12), 1297-1310.
- Vitek, H. Leschner, H., Armağan, M. 2017. *Gundelia tournefortii* L. (Compositae) – an approach. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien*, B, 119, 227–233.
- Yapıcı, E., Şubat, 2015. Samsun çevresinde Yayılış gösteren *euphorbia* l. (euphorbiaceae) cinsine ait bazı türler üzerinde morfolojik ve anatomik bir araştırma.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Ezgi GEREZ
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: 3 Temmuz Lisesi
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri
Doktora	:
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Korkut, Ö., Gerez, E., 2020. Doğada Kendiliğinden Yetiştirebilen Bitkilerden Doğal Kauçuk Üretimi: Derleme, <i>International Journal of Eastern Anatolia Science Engineering and Design</i>, Volume 2, Issue 2, 216 – 228. https://doi.org/10.47898/ijeased.789258 Gerez, E., Korkut, Ö., Kuşlu, Y., 2019. Production of Natural Rubber from <i>Tragopogon Aureus</i> Boiss, <i>3rd International Conference on Advanced Engineering Technologies (ICADET)</i>, vol.1, Bayburt, Turkey, pp.1193-1195, 2019	