

Doğu Karadeniz Orijinli Balık Yağının Epoksidasyonu

Eyüp ÖZCAN, Bahri ÜLKÜSEVEN

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü,
İstanbul-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 12.4.1996

Doğu Karadenizde tutulan balıklardan elde edilen yarı rafine balık yağının perasetik asid ile epoksidasyonu için uygun reaksiyon şartları araştırıldı. En yüksek epoksid oksijeni miktarına ulaşmak için değişik oksidasyon karışımları test edildi ve bu sırada etkin faktörler tespit edildi. Epoksid ürününün bazı özelliklerini belirlemek maksadıyla, iyod-, hidroksil indisleri ve epoksid oksijeni yüzdesi tayin edildi. Bazı reaksiyon şartlarının (asetik asid; çift bağ mol oranı ve temperatur) epoksitlenmiş ürünü nasıl etkilediği açıklanmağa çalışıldı.

The Epoxidation of Oil Obtained From the Eastern Black Sea Fishes

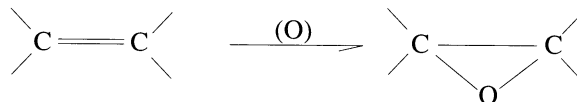
In this study we have investigated the suitable reaction conditions for the epoxidation of the semi-refined fish oil obtained from the fishes of eastern Black Sea, with peracetic acid. Various oxidation mixtures to reach the highest epoxyd-oxygene amount have been tested meanwhile the effective factors were established. In order to establish some specifications of the epoxy-product. Iodine-, hydroxyl-indices and epoxyd-oxygene percents were determined. We've also tried to explain how some reaction conditions (mole ratio of acetic acid to double bond and temperature) influenced the epoxy-product.

Giriş

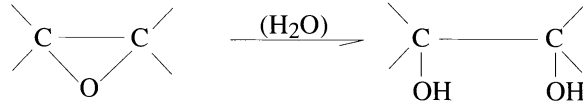
Trigliseridler, doymamış yağ asidleri ve etilen dahil alkenlerin epoksidasyon ürünleri için günümüzde oldukça geniş uygulama alanları mevcuttur. Alken epoksidlerin deterjan endüstrisinde¹, soya fasulyesi yağı epoksidasyon ürününün plastik üretiminde² ve çeşitli tiplerdeki epoksi bileşiklerinin reçine ve lâk hammaddesi olarak kullanılması³⁻⁵ bilinen örneklerdir.

Epoksidasyon, peroksid oksijeni ile oksidasyonun bir ifadesi olup, bu tür kimyasal değişmeler bir soy metalin heterojen katalizi yardımıyla ya da organik asidlerin homojen katalizi ile oksijen veya H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilir⁷. "Prileschajev reaksiyonu" adıyla bilinen perorganik asidlerle yapılan epoksidasyonda katalizör maddeler; formik asid, asetik asid, trifluoroasetik asid, trikloroasetik asid ve benzoik asid gibi kolaylıkla peroksid oksijeni bağlayabilen karboksilli asidlerdir⁷.

Epoksidasyon reaksiyonu çift bağa oksijen katılmasıyla yürür.



Halka yapısının teşkili termodinamik bakımdan fazla güç olmamakla birlikte, hidrolizi de söz konusu olabilir.



Ancak epoksidasyon ürününün kararlılığı, alken bileşiğinin yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bazı hallerde de, alkenlerden hidroksi türevleri elde edilmek istenir. Örneğin, 9,10-Dihidroksi stearik asid sentezinde reaksiyon, stearik asidin tekabül eden epoksi türevinin bazik ortamda hidrolizi ile gerçekleştirilir⁸.

Çalışmada, Ülkemizde önemli miktarlarda elde edilen balık yağının epoksidasyonu ile çeşitli alanlarda denenmeğe elverişli bir epoksi-balık yağının sentezi için optimum reaksiyon şartları ve bu şartların ürüne etkisinin belirlenmesi amaçlandı.

Deneysel Bölüm

1. Kullanılan hammadde ve malzeme

Çalışmamızda, Tablo 1'de bileşimi ve diğer özellikleri verilen balık yağı kullanılarak denemeler yapıldı.

Reaksiyonlar, CH_3COOH (%99), H_2O_2 (%50), H_3PO_4 (%85) ile elde edilen epoksidasyon karışımları vasıtasıyla gerçekleştirildi. Reaksiyon kabı olarak mekanik karıştırıcı, reflüks kondansatörü ve $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyetle temperatur kontrolü yapabilen kontakt termometre ile donatılmış üç boyunlu yuvarlak dipli cam balondan faydalanıldı.

Tablo 1. Doğu Karadeniz orijinli balık yağının bileşimi ve bazı özellikleri⁹

Yağ Asidi % (w)		Yağ Asidi % (w)	
14:0	7.85	18:3	1.39
15:0	1,24	18:4	eser
16:0	19.60	19:0	0.90
16:1	10.77	20:1	eser
16:2	1.73	20:2	8.20
17:0	1.80	20:3	2.10
18:0	3.96	20:4	eser
18:1	23.65	22:1	13.75
18:2	2.14	Bilinmeyen	1.00
Yoğunluk		:	0.94 g/ml
Asid indisi		:	4.41
İyod indisi		:	166.60
Sabunlaşmayan kısım		:	% 4.22

2. Reaksiyonların yapılışı ve numunelerin hazırlanması

Balık yağının epoksidasyonunda başlıca temperatur ve katalizör (CH_3COOH) miktarının etkileri tespit edilmeğe çalışıldı. İlk aşamada, mol H_2O_2 ; çift bağ mol oranı 3;2 ve mol CH_3COOH : çift bağ mol oranı 0.3;1 sabit tutularak 20°C , 40°C ve 50°C 'lerde 10 saat süreyle belirli aralıklarla numune alınarak reaksiyon seyri takip edildi.

İkinci seri reaksiyonlarda bu defa, mol CH_3COOH : çift bağ mol oranı 1;1, 0.9;1, 0.6;1, 0.3;1 değerlerinde alındı ve 50° C sabit temperatürde epoksid oksijeni yüzdesinin asetik asid miktarı ile değişimi incelendi.

Balık yağı, asetik asid ve fosfat asidinin belirli miktarları reaksiyon kabına konarak mekanik karıştırma ile su banyosunda istenilen temperatür elde edildi. Bir damlatma hunisi vasıtasıyla hesaplanmış miktardaki H_2O_2 çözeltisi her defasında toplam miktarın % 20'sini geçmeyecek şekilde 30 dakikada ilave edildi. Hidrojen peroksid ilavesinin başladığı zaman reaksiyon başlangıcı olarak kabul edildi.

Reaksiyonlarda temperatür değişmezliği ile yağın ve sulu fazın karıştırma yardımıyla maksimum ölçüde teması sağlandı.

Test numuneleri balondan karıştırma durdurulmaksızın pipet ile her defasında yaklaşık 15-16 ml olacak şekilde alındı.

Epoksid oksijeni miktarı ve diğer tayinler için alınan bu numuneler, ayırma hunisinde önce saf su ile yıkandı. Sonra seyreltik $NaHCO_3$ ile nötralize edildi ve iki defa daha su ile yıkandı. Numune kabına alınan yağ 100° C'de 1 saat süreyle kurutuldu¹.

3. Test numunelerinde tayinlerin yapılışı

Hazırlanan yağda öncelikle epoksid oksijeni miktarı analiz edildi. Bu amaçla, faktörü *kristal viole* indikatöre karşı potasyum-hidrojenftalatın belirli tartımı alınarak ayarlanan hidrojen bromürün glasyaldeki çözeltisi ile titrasyon metodu¹⁰ benimsendi. Klorbenzende çözülen yağ örneği, kristal viole ile renk yeşil olana kadar hızlıca titre edildiğinde, N= HBr çözeltisi normalitesi, B= sarfiyat (ml), m= örnek tartımı (g) olmak üzere; % Epoksid Oksijeni = B.N. (1.6)/m bağıntısı yardımıyla yağdaki epoksid oksijeninin ağırlıkça yüzde miktarı bulunur.

Yağın iyod indisi hızlandırılmış *Wijs* metodu ile yapıldı¹¹. iyodun asetik asidteki çözeltisinden klor gazı geçirilerek hazırlanan reaktifin belirli miktarları, kloroformda çözülmüş hassas tartımlı yağ ile karıştırılır ve civa(2)asetatın katalitik etkisiyle 3-5 dakikada kantitatif iyod katılması sağlanır. Potasyum iyodür ilavesiyle ayrılan iyod miktarı şahit denemeyle de mukayese edilerek tiyosulfat geri titrasyonu ile bilinen yolla iyod indisi tayini yapılır.

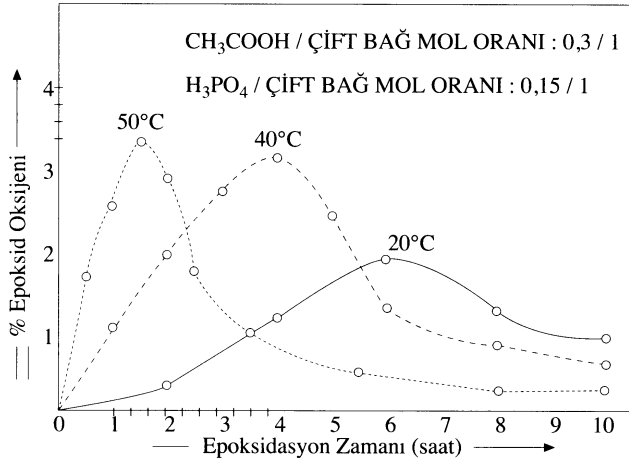
Üründe epoksi halkasının açılmasıyla oluşan hidroksil guruplarının kantitatif analizi asetilasyon temeline dayanan metodla¹², vakumda P_2O_5 üzerinde kurutulmuş örnekler ve nemden arındırılmış solventlerle gerçekleştirildi.

Sonuçlar ve Değerlendirme

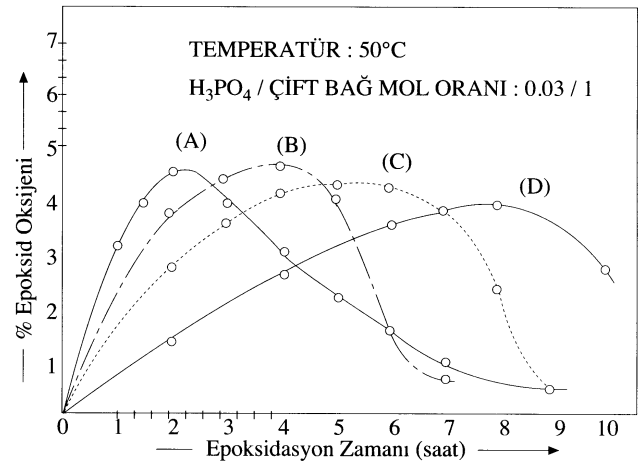
Sabit H_2O_2 ; çift bağ (= 3;2) , CH_3COOH ; çift bağ (=0.3;1) ve HPO_4 ; çift bağ (=0.15;1) mol oranlarında 20°, 40° ve 50° C'lerde yapılan reaksiyonlar, epoksidasyon için 40-50° C temperatür aralığının uygun olabileceğini göstermektedir (Şekil 1). Her iki temperatür sınırında yaklaşık aynı epoksid oranları elde edilebilmiştir. 50° C'de aynı epoksid yüzdesine yarıdan daha az bir zamanda erişilebilmiş, ancak maksimum epoksid miktarı dar bir zaman aralığında korunabilmiştir. Bu sebeple fosfat asidi miktarının azaltılarak perasid oluşumunun yavaşlatılması düşünöldü. Esasen fosfat asidinin reaksiyon yürüyüşüne etkisi literatürde¹³ tespit edilmiş olup, miktarının azalmasıyla hızın çok fazla olmamakla birlikte azaldığı, tamamen kaldırılması ile de reaksiyon hızının ölçüde düştüğü bilinmektedir.

¹ Epoksid oksijeni oranı belirlenmiş şahit numunelerle yaptığımız ilâve denemeler, nötral sulu ortamda 100° C' temperatürde 3 saat içinde materyalin epoksid miktarında tayin edilebilir bir değişme olmadığını ortaya koymaktadır.

H_3PO_4 ; çift bağ mol oranı 0.15;1 yerine 0.03;1 alınarak $50^\circ C$ 'de yapılan reaksiyonla Şekil 2'deki (D) eğrisi elde edildi. Ulaşılan % epoksid miktarı bu defa daha yüksek, maksimum değer muhafaza edildiği zaman aralığı daha geniştir. Fosfat asidinin yüksek oranda bulunması, perasid oluşumunu hızlandırmakla beraber, perasetik asidin ortamdaki konsantrasyonunun artması da reaksiyon vermeden bozunmasına sebep olabilir. Dolayısıyla Şekil 1'deki $50^\circ C$ eğrisinden perasetik asidin önemli bir miktarının reaksiyona girmeden bozunduğu, epoksid yüzdesinin az olmasından anlaşılmaktadır. Ancak, fosfat asidinin oranının azaltılmasının reaksiyon süresini uzattığına da dikkat edilmelidir.



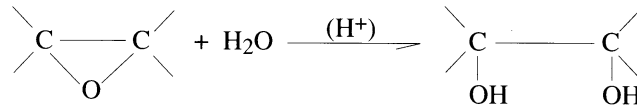
Şekil 1. Maksimum % epoksid oksijeni miktarının sıcaklık ile değişimi



Şekil 2. Maksimum % epoksid oksijeni miktarının asetik asit: çift bağ mol oranı ile değişimi

$50^\circ C$ sabit sıcaklıkta ve H_2O_2 :çift bağ (=3;2), H_3PO_4 ; çift bağ (=0.03;1) mol oranlarında, CH_3COOH ;çift bağ mol oranları sırasıyla, 1;1(A), 0.9;1(B), 0.6;1(C) alınarak üç reaksiyon daha yapıldı (Şekil 2).

Asetik asidin reaksiyon karışımındaki oranının artması ile birlikte, nispeten kısa zamanda en yüksek epoksid oksijeni yüzdesine erişmek mümkün olmaktadır. (A) eğrisi ile 2 saatte ulaşılan epoksid miktarına (B) eğrisi ile yaklaşık 4 saatte ulaşılmasına rağmen daha geniş bir zaman aralığında ürün stabil kalmaktadır. Grafiklerden, CH_3COOH : çift bağ mol oranının azalmasıyla, epoksid oksijeni yüzde miktarının muhafaza edildiği zaman aralığının genişlemekte olduğu görülür. Bu sırada % epoksid oksijeni 4.6'dan 3.9'a düşer. Ilımlı bu düşüş karşılıklı epoksid ürününün bozunmadan kalma zamanının uzamasını,



asit katalizli hidroliz reaksiyonu ile açıklamak mümkündür. Reaksiyon karışımında asetik asidin yüksek oranda bulunması epoksidasyonu hızlandırırken, aynı zamanda epoksi halkasının açılmasını da kolaylaştırmaktadır.

Bu durum iyod ve hidroksil indisleri tayinleri yapılarak açıklanmaya çalışıldı. (A) eğrisi ile ifade edilen reaksiyondan 1,3,4,7, ve 9'uncu saatlerde alınan numunelerde yapılan analizler Tablo 2'de verildi.

Görüldüğü gibi, % epoksid oksijeninin düşmesi ve doymamışlığın azalması, epoksi halkasının hidrolizi dolayısıyla hidroksil indisinin artışı ile açıklanabilir.

Gerçekte yağda bulunan çift bağların tamamına oksijen katılması mümkündür. Fakat epoksi halkasının açılması nedeniyle epoksidlenmiş çift bağ miktarı düşük çıkmaktadır.

Tablo 2. Epoksidasyon süresinde hidroksil indisinin % epoksid oksijeni ile karşılaştırılması

zaman (saat)	% Epoksid Oksijeni	Hidroksil indisi	İyod indisi
1	3.20	2.20	110.0
3	4.00	20.40	47.0
5	2.30	43.20	25.0
7	1.00	57.20	16.2
9	0.45	64.70	10.3

Elde edilen denel verileri göre; balık yağının epoksidasyonunda, katalizör olarak $CH_3COOH - H_3PO_4$ çifti kullanıldığında $50^\circ C$ 'de çift bağların % 45 kadarının okside edilebildiği ortaya çıkmaktadır. Böyle bir verime, mol asetik asid; mol çift bağ= 0.9;1, mol fosfat asidi; mol çift bağ= 0.03;1 ve mol hidrojen peroksid; mol çift bağ= 3;2 olduğunda, 3-4 saat içinde ve geniş bir zaman aralığında ürünü bozmadan, erişilebilir.

Asetik asid ve fosfat asidi miktarlarını azaltıp daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak alternatifi, perasetik asidin sıcaklıkla labilesinin artması ve reaksiyon vermeden bozunarak ortamdan uzaklaşması gibi sebeplerden olumsuz görünmektedir.

Yukarıda belirtilen şartlarda yapılan epoksidasyon sonunda, üründe; başlangıçta mevcut çift bağların yaklaşık % 45'i epoksi halkası, % 26-27'si dihidroksi formu teşekkülü nedeniyle doyurulmakta, % 28-29 oranında bir doymamışlık kalmaktadır.

Kaynaklar

1. Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg-München, 18, 330, 1967.
2. Senti, F.R., **Soybean Digest.**, 23(11), 26-30, 1963.
3. Wegler, R., **Angew. Chem.**, 67, 582, 1955.
4. Somerville, G.R., Herr, D.S., **Ind. Engng. Chem.**, 49, 1079, 1957.
5. Narracott, E.S., **Chem. Rdsch.**, 248, 1954.
6. Beyer, Hans, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag- Stuttgart, 70, 1973.
7. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georgs Thieme Verlag-Stuttgart, 14/2, 482, 1963.
8. Sverrn, D., Scanlan, J.T., Dickel, B., **Organic Syntheses**, 39, 15
9. Özeriş, S., Pelister, Y., Yanardağ, R., **Chimicia Acta Turcica**, 13(1), 139, 1985.
10. Durbetaki, A.J., **Anal. Chem.**, 28, 2000, 1956.
11. Hiscox, D.J., **Anal. Chem.**, 20, 697-80, 1948.
12. ASTM., 20, 882, 1957-63.
13. Beavers, E.M., Koroly, J.E., Rowland, S.P., **Chemisches Zentralblatt**, 8476, 1958.