

# KİMYA ENDÜSTRİSİNE BAHAR GELİYOR YEŞİL KİMYA

Son yıllarda kimya endüstrisinin bir "imaj" sorunu olduğu kesin.

Her ne kadar kirliliği azaltmada ileri adımlar atılmış, halkla

ilişkiler departmanları sıkı çalışmalara girişmişse de in-

sanların aklına öncelikle tüten bacalar, kirletilmiş

nehirler ve yangın ya da patlama tehlikesi geliyor.

Ne yazık ki kimya fabrikaları toksik (zehirli) ve ya-

yanıcı organik çözücüleri ağırlıklı olarak kullanmayı

sürdürdükleri sürece bu imajdan kurtulacakları

yok. Ayrıca, dünya nüfusunun artması ve yaşam

standartlarının yükselmesi (en azından dünya-

nın bir bölümünde) kimyasal üretim yöntemle-

rinin sürdürülebilir olmasına engel. Artan tale-

bi karşılamak üzere üretimin de artmasıyla her geçen

gün atık düzeyi yükseliyor. Bu durumu farkedenden kimyacılar da yeni bir

yaklaşımın gerektiğini düşünüyorlar. Bu nedenle kolları sıvayıp, çevreye dost "yeşil" kimya anlayı-

şını yaşamımıza katmaya çalışıyorlar. Çevreye olabildiğince az zarar veren ve bu nedenle de üretim-

de daha az düzenleme gerektiren yeşil kimya, kirliliği en aza indirmeyi hedefleyen kimi ilkeleri be-

nenimsiyor. Gerçekte bu ilkelerin hiçbiri yeni değil; yeni olan, bunların ilk defa bir araya getirilmesi.



"Yeşil" kimya alanında sürdürülen en yoğun çalışmalardan bir kısmı çözücülerle ilgili olanlar. Kimya çevreleri bugünlerde, hep başlarını ağrıtan, doğaya zararlı çözücülerin yerine, alternatif çözümler geliştirmekle meşgul. Birçok araştırma grubu birçok farklı yöntem üzerinde çalışıyor. Şimdilik bunların en bilinenleri, iki aşılımadık malzemenin kullanıldığı çalışmalar. Bunlardan birincisi, süperkritik karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), diğeri de oda sıcaklığında eriyik halde bulunan tuzlar. Çözücülerin yanısıra "yeşil" plastikler de oldukça gözde. Özellikle plastik endüstrisi yeşil plastik üretiminin çeşitli kolay ve ucuz yollarını arıyor.

Çevre dostu olmak iyi güzel de, yalnızca çevresel yarar sağlayan bir şeye girişimcilerin para yatırmayacağı da kesin. Çevresel yararlarının yanında endüstri, süperkritik CO<sub>2</sub>, iyonik sıvılar ya da yeşil plastiklerin pratik ve ekonomik yararlarını da görmek istiyor.

## Çözücüler Yeşilleniyor

Yeşil kimyacılar, tepkimelerde kullanılan ve kimi zaman baş belası olan çözücüler konusunda yoğun çalışmalar sürdürüyorlar. Kimyasal tepkimeler çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir. Sıvılar içinde gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler, tepkimedeki moleküller daha rahat karışabildikleri için kontrolü kolay ve daha hızlıdır. Ancak, çözücülerin birçoğu katı halde bulunur ve önceden çözünmüş olmaları gerekir. 19. yüzyılda hekzan ve birçok alkolü içeren organik çözücülerin kullanılmaya başlanmasıyla, binlerce yeni kimyasal işlem ve süreç için kapılar aralandı. Ancak, birçok organik çözücü toksik, yanıcı ya da ucudur. Ayrıca organik çözücülerin geri dönüşümünü sağlamak oldukça zordur.

Normal koşullarda, sıkıştırılan bir gaz sıvı hale geçer, ancak kendi kritik sıcaklığı olan 31,1°C'de gaz halindeki CO<sub>2</sub> sıvıya dönüşmüyor. Bu kritik sı-

caklık ve basınç değerinin üstündeki süperkritik koşullar CO<sub>2</sub>'nin hem gaz hem de sıvı özelliklerini bir arada göstermesini sağlıyor. Göreli olarak daha yoğun hale gelen CO<sub>2</sub>, bu sayede sıvı halde olduğu zamandaki gibi yüksek sıkıştırılabilirlikte kalıyor ve diğer gazlarla kolayca karışabiliyor. Bu da onu tepkimeye "hevesli" bir çözücü yapıyor. Basınç azaltılınca da CO<sub>2</sub> yeniden kullanılabilir gaz haline dönüşüyor.

Süperkritik CO<sub>2</sub>'ye en yaygın olarak, kafeinsiz kahve yapımında kafeinin kahve taneciklerinden ayrıştırılması işleminde rastlıyoruz. Ne var ki kimyacılar, CO<sub>2</sub>'yi tepkime çözücüsü olarak geliştirmenin tahmin ettiklerinden daha güç olduğunu kabul ediyorlar. Bu doğrultudaki çalışmaların 1980'lerde başlatıldığı düşünülürse, kimyacılar hak vermemek elde değil.

Gerçekte kimi kilit reaktifler, süperkritik CO<sub>2</sub>'de çözünmüyor. Ancak bu durum, kurutemizlemeciler için bir-

takım çarelerin geliştirilmesine yaradı. Beş yıl önce yapılan çalışmalarda, kimi fluorokarbonlara bağlandıklarında CO<sub>2</sub>'de çözünebilen kullanışlı kimyasallar geliştirildi. Deterjan gibi iş gören bu katkı bileşikleri, boya maddelerini, katalizörleri ve hatta CO<sub>2</sub> içindeki suyu bile ayırabiliyor.

1999'da Hangers Cleaners adlı bir kurutemizleme firması, bu teknolojiyi CO<sub>2</sub> bazlı temizleme işlemlerinde kullandı. Genelde giyisiler, perkloroetilen adlı bir organik bileşik kullanılarak kurutemizleme işleminden geçiriliyor. Ancak bu kimyasal, çevreye, sinir sisteme, karaciğere ve böbreklere zarar veren maddeler sınıfından. Fluorokarbon katkı bileşikleri kullanıldığında, yağ ve kirler, sıvı CO<sub>2</sub> kullanıldığında gibi başarıyla çözüldürülebilir. Ne yazık ki bu florinli katkı bileşikleri, CO<sub>2</sub>'yi ekonomik olarak birçok endüstriyel işlemden kullanılır kılmak için çok pahalı. Ancak geçen yılın başlarında, bir grup araştırmacı, ucuz ve geniş kullanım alanı olan katkı bileşiklerini geliştirdiklerini açıkladılar. Araştırmacılar, polieter ve polikarbonat polimerlerini bir araya getirerek, çözülemeyen reaktifleri CO<sub>2</sub> içinden geçirebilecek uzun kopolimer zinciri oluşturdular. Molekülün esnek iskeleti ve CO<sub>2</sub> ile polikarbonattaki reaktif grup arasındaki güçlü çekim, kopolimeri ve ona bağlı diğer kimyasalları daha kolay çözünür hale getirebiliyor.

Bu yeni katkı bileşiklerini fluorokarbon deterjanlarından daha etkili ve neredeyse yüz kat daha ucuz. Daha şimdiden birçok firma bu teknolojinin lisansını almak için sıraya girdi bile.

## Katma Değer

Önemli endüstriyel tepkimelerden biri olan hidrojenleme (organik bir moleküle hidrojen eklenmesi) de süperkritik CO<sub>2</sub> kullanılarak geliştirilenlerden. Nottingham Üniversitesi'nden Martyn



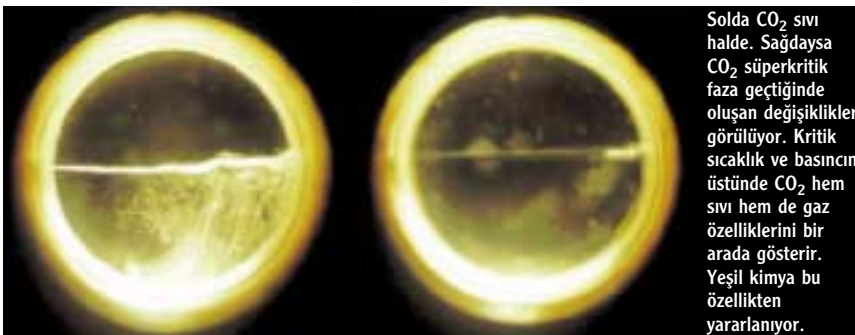
Poliakoff ve ekibince geliştirilen teknolojiyle hidrojenin öneminin, organik ürünler yapımında bitkilerden elde edilen biyolojik moleküllerin kullanımının giderek yaygınlaştığı kimya endüstrisinde artacağı tahmin ediliyor. Biyolojik besinlerden plastik üretmede, oksijen içeriğini önce hidrojen ekleyerek azaltmak gerekiyor. Poliakoff'a göre, süperkritik akışkanlar bu tepkimelerin ürünlerini iyileştiriyor ve istenen ürünlerin kolayca elde edilmesini sağlıyor. Buna ek olarak, akışkanların çözücülük özelliklerini, sıcaklığı ve basıncı artırarak değiştirmek değişik ürünler elde etme olanağı da tanıyor.

Kimya devlerinden DuPont firması da Teflon plastik yapımında kullanılan fluoropolimer üretiminde süperkritik CO<sub>2</sub>'yi test edebilmek için 40 milyon dolar yatırım yapıp, Kuzey Carolina'da bir geliştirme merkezi kurdu. Teflon, Montreal Protokolü'nde kullanımının yavaş yavaş kaldırılması kararı alınan ve ikamesi sorun yaratan klorofluorokarbon kullanılarak üretildiğinden, DuPont alternatif çözümler arıyor. Eğer bu yöntem DuPont'un üretimi için uygun görülürse firma bu teknolojiyle 235 milyon dolarlık bir ek yatırım daha yapacak.

## İyonik Sıvılar

Bütün bu marifetlerine karşın, süperkritik CO<sub>2</sub> ne yazık ki tüm kimyasal işlemler için uygun değil. Birçok ürünün ticari değeri böyle bir teknoloji değişimini karşılayamayacak derecede düşük. Ayrıca kimi reaktifler ve katalizörler CO<sub>2</sub>'de çözünmüyor.

Yeşil kimyacıların bu durumlar için başvurdukları cansimidiyse, düşük sı-



Solda CO<sub>2</sub> sıvı halde. Sağdaysa CO<sub>2</sub> süperkritik faza geçtiğinde oluşan değişiklikler görülüyor. Kritik sıcaklık ve basıncın üstünde CO<sub>2</sub> hem sıvı hem de gaz özelliklerini bir arada gösterir. Yeşil kimya bu özelliklerden yararlanıyor.



çaklıkta eriyik halde bulunan tuzlar olarak bilinen iyonik sıvılar. Tuzlar genellikle yüksek sıcaklıklarda eriyen kristal halindeki katılardır. Tuzu oluşturan iyonlar arasında etkileşimli bir çekim bulunur. Ters yüklü iyonlar, küçük ve aynı boyda olduğundan aralarındaki çekim gücü, bunları birbirlerinden ayırabilmek için çok fazla enerji gerektiren güçlü bir yapı oluşturur. Ama bu denge fazladan pozitif iyon kullanılarak bozulursa, bütün yapı zayıflar ve molekül içindeki çekim gücünün azalmasıyla, tuz oda sıcaklığında sıvı hale gelir.

En çok bilinen iyonik sıvılar organik tuz olarak kullanılıyor ve bunlardan çok sayıda iyon sağlanabiliyor. Bunlar alüminyum (II) klorür gibi inorganik tuzlarla bir araya getiriliyor. Bu iki katı karıştırıldığında da iyonik sıvı elde ediliyor. İyonların değişik kombinasyonları kullanılarak ve göreceli konsantrasyonları ayarlanarak, plastik, birçok metal ve hatta kimi kayaları bile çözebilecek çözeltiler hazırlamak olası.

Bu bebek teknolojinin de ilk endüstriyel uygulaması gerçekleştirildi. Kimyacılar, tepkimelerde kullanılan katalizörleri de çözündürmek istiyorlar. Bunları çözeltilen geri almak hem çok zor, hem de pahalı bir işlem. Bu yeni teknolojiyi kullanan bilimadamları, bu sorunun üstesinden gelebilmek için kloroalüminat iyonik sıvısını kullanıyorlar. Geleneksel yöntemde başlangıç materyali olan bütün kullanılarak, yılda ortalama 200.000 ton okten üretiliyordu. Ancak, pahalı nikel katalizörlerin katı halde kullanılmaları ve tepkime sonunda kaybolmaları gerekiyordu. Bunu baskarmaksa zahmetliydi. Yeni işlemde ka-

talizör, iyonik sıvıda çözünebiliyor ve sonuçta okten kloroalüminat sıvısıyla karışmadığından da çözeltilen alınıp yeniden kullanılabilir hale gelebiliyor.

Kimyacılar birkaç yıldır büyük bir şevkle iyonik sıvılarla ilgili çalışmalarını sürdürüyorlar. Daha şimdiden birçok araştırma grubu kimi önemli organik sentez tepkimelerini iyonik sıvılarla yeniden gerçekleştirdiler. Örneğin, karbon atomlarını birbirine bağlayan Heck tepkimesinde katalizör olan palladyum, tepkimeden sonra kaybolur. Ancak, tepkime iyonik sıvılar kullanılarak gerçekleştirildiğinde palladyum yeniden elde edilebiliyor. Genellikle benzenden, kullanılabilir madde elde etmede kullanılan Friedel-Crafts tepkimesi ve bazı plastiklerin geri kazanımında başvuru olan polietilenin katalitik ayırma işlemi de başarıyla gerçekleştirilen tepkimelerden.

Normalde ayırma, kimilerinde atık sorunu yaşanan birçok ürünün elde edilmesini sağlıyor. İyonik sıvı işlemi



çok seçicidir ve izobütan gibi molekül ağırlığı düşük ve kullanım alanı geniş ürünlerin üretiminde önemli rol oynayabilir.

Nükleer endüstri de bu gelişmelerle yakından ilgileniyor. Harcanan yakıt, iyonik sıvıda çözülebilir, bileşenleri ayrıştırılıyor ve bazıları yeniden kazanılabilir. Bir başka araştırma grubuysa antibiyotik üretiminde çözücü olarak kullanılan toluenin yerini de iyonik sıvıların alabileceğini gösterdi bize.

Mühendisler, önümüzdeki günlerde iyonik sıvıları ya da süperkritik CO<sub>2</sub>'yi değişik uygulamalar için de kullanacağına benziyor. Ayrıca bu yeşil çözücülerin yollarının kesiştiği çalışmalar da yapılıyor. Örneğin, ABD'nin Indiana eyaletindeki Notre Dame Üniversitesi'nde yürütülen bir çalışmada süperkritik CO<sub>2</sub>, iyonik sıvılardan tepkime ürünlerinin çıkarılmasında kullanılıyor. Bu sayede, her zaman ürünün açığa çıkmasını sağlayan uygun iyonik sıvının kullanılması zorunluluğundan kurtululabiliyor.

Ancak yeşil çözücüler alanında çalışan hiçkimse henüz bu işten aşırı kâr edecek kadar teknoloji satışı gerçekleştirebilmiş değil.

## "Yeşil" Plastikler

Dünya petrol rezervinin 80, doğal gaz rezervinin 70 ve kömür rezervinin de birkaç yüzyıllık ömrü kaldığı söyleniyor. Bu nedenle bilim çevrelerinde kırmızı alarm verildi; birçok bilimadamı bunlara alternatif yeni enerji kaynakları geliştirmeye çalışırken, kimileri de fosil yakıt denilen ve kömür, doğal gaz, petrol gibi doğal enerji kaynaklarını kapsayan bu enerji hammaddelerinin kullanımını en aza indirmeye çalışıyorlar. Bu amaçla, biyokimya mühendisleri bitkilerde plastik yetiştirmenin yollarını aramaya başladılar. Bitkisel bazlı plastikler, yenilenebilir ve biyolojik olarak doğada parçalarına ayrılabilir oldukları için "yeşil" sayılıyorlar. Bitkilerden yararlanılarak üretilen tüm plastikler bu özellikleri taşıyor. Ancak, bunların bir kısmı sera etkisi gazları diye bilinen ve uluslararası mücadeleyle atmosfere salınımları azaltılmaya çalışılan karbon dioksit ve metan gazlarının açığa çıkmasına yol açıyor. Ayrıca plastiği bitkiden ayırabilmek için yine fosil yakıtlara gereksinim duyuluyor.

Alışık olduğumuz geleneksel plastiklerin yerine alternatif yöntemlerle üretilen plastikleri koyma çabasındaki biyoteknoloji ve tarım endüstrisi, bugüne değin üç yaklaşım benimsedi. Bunlardan ilki, bitkisel şekeri plastiğe çevirmek, ikincisi mikroorganizmalar içinde plastik üretmek ve üçüncüsü de mısır ya da başka ekinlerin içinde plastik yetiştirmek.

Birkaç yıl önce tarımsal ürünler devi Cargill ve en büyük kimya şirketlerinden biri olan Dow Chemical, mısır ve diğer ekinlerdeki şekeri polilaktid (PLA) adlı bir plastiğe dönüştürmek için kolları sıvadılar. Bunun için uyguladıkları yöntemde önce mikroorganizmalar şekeri laktik aside dönüştürüyor, daha sonra plastik zincirindeki laktik asit moleküllerini kimyasal bağlarla bir araya getirerek PET diye bildiğimiz polietilen tereftaleiti oluşturuyor.

Bu çalışmanın ardından diğer şirketler de boş durmayıp başka yollar denediler. Bunlardan biri de polihidroksilkanoyt (PHA) elde edilmesine yönelik. PHA da PLA gibi bitki şekerinden elde ediliyor ve biyolojik olarak parçalanabiliyor. Bu kimyasal işlemdeyse bir bakteri yardımıyla bitkideki şeker, plastiğe dönüştürülüyor.

Bu yöntemlere alternatif arayan araştırmacılar, PHA üretimi konusunda bir başka yola kanalize olmuş durumda: plastikleri bitkilerde yetiştirmek. Bitki şeker sentezi yapabilsin diye genetik olarak değişikliğe uğrattılıyor ve ürettiği şekeri fermente ederek plastiğe çeviriyor. Her ne kadar bitkilerden plastik elde etmek başlı başına çok etkileyici de olsa, gerçekte çok zor bir iş. Yapraklardaki kloroplast, plastik elde etmek için uygun bir ortam. Ancak, bu yeşil organeldeki yoğun plastik konsantrasyonu fotosentezi engelliyor ve ürün verimini azaltıyor. Bunun yanı sıra, bitkiden plastiği ayırtmak da pek kolay değil. Teoride kabul edilen birçok kolaylık, uygulamada başka sorunlar doğurabiliyor. Ancak, araştırmacılar için bu teknik engeller aşılamayacak boyutlarda değil.

Bitkisel bazlı plastiklerden ticari olanı şimdilik yalnızca Cargill Dow tarafından üretilen PLA. Bu üretim, petrol türevleri kullanılarak yapılanlardan % 20-50 arasında daha az fosil kaynak tüketimini gerektiriyor. Ancak bu oran bile hâlâ oldukça yüksek kabul ediliyor ve



bu enerji gereksinimini azaltmak için çalışmalar sürdürülüyor.

Petrokimyasal plastik üretimine alternatif olan, bitkilerden plastik üretme yönteminin bağımlı olduğu kaynaksa kömür ya da doğalgaz. Kimi uzmanlar bunun sürdürülebilirliğe doğru atılmış bir adım olduğu görüşündeler. Çünkü, mısır gibi hammaddelerden üretilen plastik yapımında fosil yakıtlar enerji sağlamak için kullanılırken, petrokimyasal işlemlerde fosil kaynağın büyük bir kısmı son ürün aşamasında yakılıyor. Fosil yakıt kullanımının artmasıysa sera etkisi gazlarının atmosfere daha çok yayılması ve çevresel sorunların büyümesi anlamına geliyor.

Araştırmacıların görüşüne göre, biyokütle enerjisinden yararlanmak ek enerji gereksinimini dengeleyecek. Bitkisel bazlı plastik üretimi yönteminde açığa çıkanlar, fosil karbon yakılmasıyla açığa çıkan CO<sub>2</sub>'den daha az zararlı. Bitki saplarındaki karbonun yakılması da atmosferdeki net CO<sub>2</sub> oranını artırmıyor. Çünkü teoride, gelecek baharda yetişen bitkiler aynı miktarda gazı absorbe edecek.

Bu teorik analizden yola çıkan bir grup araştırmacı, plastiği ayırttırdıktan sonra kalan mısır saplarını elektrik ve buhar elde etmek için yakmayı akil ettiler. Bu senaryoda, biyokütle türevli elektrik, PHA'yı ayırttırmada çok daha verimli. Ayırttırma sonrasında artan enerji de elektrik üretiminde fosil yakıt yerine kullanılabilir. Bu sayede sera etkisi gazlarının yayılımı da azaltılmış olur.

Ne yazık ki hem çevresel, hem teknik, hem de ekonomik sorunların hepsine birden çare olabilecek tek bir stra-

teji geliştirmek şimdilik pek olası görünmüyor. Geleneksel plastikler, fosil yakıtlara hammadde olarak gereksinim duyarken, PLA ve PHA duymuyor. Geleneksel plastikler, PLA ve PHA'ya göre daha çok çeşit olanağı sunarken biyolojik olarak parçalanabilir değiller. Biyolojik olarak parçalanabilme, katı atık sorununa çözüm getirirken, sera etkisi gazları açığa çıkarıyor. Fermentasyonla elde edilen bitkisel PLA ve PHA üretimi, mısır içinde PHA üretmekten teknik olarak daha kolay olsa da tarım alanlarının diğer gereksinimler için kullanılmasını güçleştiriyor. Ayrıca, PLA üretimi, petrokimyasal rakiplerinden daha az fosil kaynağa gerek duysa da, üretim sırasında hâlâ sera gazı açığa çıkaran enerjiye gereksinim duyuyor.

Plastik endüstrisi için atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını azaltmak şimdilik bir lüks olabilir. Ancak, yalnızca plastik üretimi değil, herhangi bir üretim işleminde yenilenebilir hammadde ve enerjiden yararlanılabilir. Her şeye karşın, yenilenebilir enerji, sürdürülebilir ekonomideki en önemli bileşenlerden biri ve gerçekten "yeşil" plastikler üretmede öncelikle aşılması gereken bir engel.

Kimi çevreler yeşil kimya anlayışını pek ciddiye almasalar da yeşil kimyacılar yeni moleküller, yeni yapılar ve tepkimeler geliştirerek kimyasal üretimin hem ucuzlamasına, hem de önemli boyutlarda kirlilik doğuran sevimsiz yünün değiştirilmesine uğraşıyorlar.

Elif Yılmaz

**Kaynaklar**  
Adam, D., "Clean and Green... But Are They Mean?", Nature, 26 Ekim 2000  
Gerngross, T., Slater, S., "How Green Are Green Plastics?", Scientific American, Ağustos 2000  
Pollakoff, M., Anastas, P., "A Principled Stance", Nature, 20 Eylül 2001