

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FISTIKÇAMI KABUK TANENİ VE VALEKS TANENİ İLE HAZIRLANAN
BİYOTUTKALLARIN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ekim Elçin SOYTÜRK

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FISTIKÇAMI KABUK TANENİ VE VALEKS TANENİ İLE HAZIRLANAN
BİYOTUTKALLARIN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ekim Elçin SOYTÜRK
(171080707)**

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ

ARALIK 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171080707 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ekim Elçin SOYTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Fıstıkçamı Kabuk Taneni ve Valeks Taneni ile Hazırlanan Biyotutkalların Özelliklerinin Belirlenmesi" adlı yüksek lisans tezini aşağıda belirtilen jüri üyelerinin önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Evren TERZİ**
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Savunma Tarihi : 20 Aralık 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Ekim Elçin SOYTÜRK



ÖNSÖZ

“Fıstıkçamı Kabuk Taneni ve Valeks Taneni ile Hazırlanan Biyotutkalların Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışmanın tüm aşamaları Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın fikir aşamasından gerçekleştirilmesine ve hazırlanmasına kadar olan zorlu süreçte bilgi ve birikimleri ile yoluma ışık tutmasının yanında bir akademisyen olarak yetişmemdeki özverisine minnettar olduğum, yüksek etik anlayışı ve üstün çalışkanlığı ile akademik hayatımda her daim rol modeli olarak benimseyeceğim değerli hocam Sn. Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ’a zarif bir teşekkürü borç bilirim. Değerli yorumlarını, ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Sn. Prof. Dr. Coşkun KÖSE’ye ve Sn. Prof. Dr. Mualla Balaban UÇAR’a da ayrıca teşekkür ederim.

Bünyesinden pek çok kazanımla ayrıldığım Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi akademisyenlerine lisansüstü eğitim sürecime ve akademik hayatıma sundukları katkılardan ötürü minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Çalışmamın yazım aşamasındaki destekleri için başta kıymetli hocam Sn. Doç. Dr. Evren TERZİ olmak üzere Arş. Gör. Alper Gün ÖZTURNA’ya ve Arş. Gör. Fatma Diğdem TUNCER’e teşekkür etmek isterim.

Son olarak yüksek lisans eğitimim boyunca en güçlü motivasyon kaynağım olan aileme, dostlarıma ve değerli mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

Aralık 2019

Ekim Elçin SOYTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1 Kabuk	4
2.1.1 Kabuğun anatomik yapısı.....	4
2.1.2 Kabuğun kimyasal yapısı	6
2.1.3 Kabuk kullanım alanları.....	10
2.2 Meşe Palamudu	12
2.2.1 Meşe palamudunun anatomik yapısı.....	13
2.2.2 Meşe palamudunun kimyasal yapısı	14
2.2.3 Meşe palamudu kullanım alanları	14
2.3 Tanenler.....	15
2.3.1 Tanen kimyası ve sınıflandırılması	17
2.3.2 Hidrolize tanenler.....	18
2.3.3 Kondanse tanenler.....	19
2.3.4 Tanen kullanım alanları	21
2.4 Ahşap Endüstrisinde Tutkallar	23
2.4.1 Sentetik tutkallar	24
2.4.1.1 Üre formaldehit tutkalı (UF)	26
2.4.1.2 Fenol formaldehit tutkalı (PF).....	28
2.4.1.3 Melamin formaldehit tutkalı (MF).....	28
2.4.1.4 Rezorsinol formaldehit tutkalı (RF).....	29
2.4.1.5 PVA tutkalı	30
2.4.1.6 Diğer sentetik tutkallar	31
2.4.2 Doğal tutkallar.....	31
2.5 Tanen Bazlı Biyotutkallar	33
3. LİTERATÜR ÖZETİ	36
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
4.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama.....	39
4.2 Sulu Çözelti Ekstraktı Hazırlama ve Tanen Üretimi.....	40
4.3 Biyotutkal Formülasyonlarının Hazırlanması	43
4.4 Biyotutkalın Özelliklerinin Belirlenmesi	45
4.4.1 Katı madde miktarının belirlenmesi.....	46

4.4.2 pH'ın belirlenmesi.....	46
4.4.3 Viskozitenin belirlenmesi	46
4.4.4 Yoğunluğun belirlenmesi.....	47
4.4.5 Jelleşme zamanı tayini	47
4.4.6 Lap-Shear yapışma testi	48
4.5 ATR-FTIR Analizi	50
4.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)	52
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
5.1 Tanen Tutkalı Üretimi Sonuçları.....	53
5.2 Biyotutkalın Özellikleri.....	56
5.2.1 Katı madde sonuçları	56
5.2.2 pH sonuçları	57
5.2.3 Viskozite sonuçları.....	59
5.2.4 Yoğunluk sonuçları	61
5.2.5 Jelleşme zamanı sonuçları.....	62
5.2.6 Yapışma testi sonuçları	64
5.3 ATR-FTIR Sonuçları.....	67
5.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	70
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
7. KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
A.Ş.	: Anonim Şirketi
ATR	: Attenuated total reflectance
BA	: Benzaldehit
CT	: Kondanse tanen
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü
FA	: Formaldehit
FTIR	: Fourier-transform infrared spectroscopy
FU	: Furfural
Gox	: Glioksal
HHDP	: Hekzahidroksidifenol
HT	: Hidrolize tanen
Hx	: Hegzamin
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
MDF	: Orta yoğunluklu lif levha
MJ	: Megajoules
MT	: Mimoza taneni
MUF	: Melamin-üre formaldehit
n.d.	: Not defined
O.G.M.	: Orman Genel Müdürlüğü
OSB	: Yönlendirilmiş yonga levha
PA	: Proantosiyanadin
pFA	: Paraformaldehit
pMDI	: Polimerik metilen di-izosiyanat
PT	: Çam taneni
RPM	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Subsp.	: Alt tür
TGA	: Termogravimetrik analiz
UF	: Üre formaldehit
UV	: Ultraviyole
VCT	: Valeks ticari taneni
VT	: Valeks taneni
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

SEMBOLLER

atm	: Atmosfer
C	: Karbon
cm	: Santimetre
cm²	: Santimetrekare
cP	: Centipoise
dk.	: Dakika
g	: Gram
g/cm³	: Gram / santimetreküp
Hg	: Civa
Kg	: Kilogram
L	: Litre
m³	: Metreküp
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmHg	: Milimetre civa
N	: Azot
NaOH	: Sodyum hidroksit
N/mm²	: Newton / milimetrekare
nm	: Nanometre
OH	: Hidroksit
pH	: Hidrojen gücü
ppm	: Milyonda bir birim
sa	: Saat
sn	: Saniye
µm	: Mikrometre
yy	: Yüzyıl
>	: Büyüktür
≥	: Büyük eşittir
%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Havada bulunma oranlarına göre formaldehit salınımının insan sağlığına zararlı etkileri (National Center for Biotechnology Information, 2019; Özsoylu, 2016).	2
Çizelge 2.1: Temel bileşenlerin odun ve kabukta bulunma oranları (Harkin ve Rowe, 1971).	7
Çizelge 2.2: Kabuk ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler ve uzaklaştırdığı madde grupları (Sjöström, 1981).	9
Çizelge 2.3: Ülkemizde yetişen bazı iğne yapraklı ağaç kabuklarının kimyasal analiz değerleri (%) (Özdemir, 2010).	9
Çizelge 2.4: Bazı ağaç türlerinin tanen içeren kısımları (Özgünay, 2005).	17
Çizelge 2.5: Tutkalların sınıflandırılması (Gürboy, 2004).	25
Çizelge 4.1: Biyotutkal formülasyonlarında kullanılan sertleştiricilerin listesi.	43
Çizelge 4.2: Valeks biyotutkallarının formülasyonu.	44
Çizelge 4.3: Fıstıkçamı biyotutkallarının formülasyonları.	45
Çizelge 4.4: Kontrol örneklerine ait formülasyonlar.	45
Çizelge 5.1: Valeks taneni ile hazırlanmış biyotutkalların özellikleri.	53
Çizelge 5.2: Fıstıkçamı taneni ile hazırlanmış biyotutkalların ve kontrol örneklerinin özellikleri.	54
Çizelge 5.3: Biyotutkal yoğunlukları (g/cm ³).	61
Çizelge 5.4: Valeks biyotutkallarına ait jel zamanları (sn).	62
Çizelge 5.5: Fıstıkçamı biyotutkalları için jelleşme zamanı (sn).	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kabuk tabakaları (Rankin, 2017).	5
Şekil 2.2: <i>Quercus ithaburensis</i> türüne ait palamut ve kadehleri taşıyan sürgün ve yaprak şekilleri (Bozkurt ve diğ., 1982).	12
Şekil 2.3: (a) Tırnak (b) Kadeh (c) Kadeh üzerinde meşe palamudu.	13
Şekil 2.4: Hidrolize tanen yapıtaşları (Gönültaş, 2008).	18
Şekil 2.5: Ellagaik asit oluşumu (Fengel ve Wegener, 1984).	19
Şekil 2.6: Kondanse tanen yapıtaşları (Balaban, 2003).	20
Şekil 2.7: Katesin birimi (Balaban, 2003).	20
Şekil 2.8: Tutkalın tarihçesi.	23
Şekil 2.9: Tanenin formaldehit ile reaksiyon mekanizması (Zhou ve Du, 2019).	34
Şekil 4.1: (a) Fıstıkçamı kabuğu (b) Meşe palamudu kadehi.	39
Şekil 4.2: Laboratuvar tipi değirmen/öğütücü.	40
Şekil 4.3: Ultrasonik su banyosu.	40
Şekil 4.4: Süzme işlemi.	41
Şekil 4.5: Ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi.	42
Şekil 4.6: Ekstraktif çözelti buharlaştırma işlemi.	42
Şekil 4.7: Biyotutkalların hazırlanması.	43
Şekil 4.8: pH metre.	46
Şekil 4.9: Viskozimetre cihazı.	47
Şekil 4.10: Jelleşme zamanı tayini.	47
Şekil 4.11: Lap-shear örnek ve tutkal alan boyutları.	48
Şekil 4.12: Lap-shear örneklerine biyotutkal uygulaması.	48
Şekil 4.13: Sıcak pres uygulaması.	49
Şekil 4.14: a) Islak dayanım için suda bekleme aşaması b) Örneklerin fazla sudan arındırılma aşaması.	49
Şekil 4.15: Çekme testinin uygulanışı.	50
Şekil 4.16: Çekme testi uygulanmış lap-shear örneklerinin gruplandırılmış görünüşü.	50
Şekil 4.17: FTIR analizi için örnek hazırlama.	51
Şekil 4.18: FTIR analiz cihazı genel görüntüsü.	51
Şekil 4.19: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.	52
Şekil 5.1: Benzaldehit - fıstıkçamı taneni reaksiyonundaki kısmi jelleşme.	56
Şekil 5.2: Valeks biyotutkallarına ait pH grafiği.	58
Şekil 5.3: Fıstıkçamı biyotutkallarına ait pH grafiği.	58
Şekil 5.4: Sertleştirici olarak FA kullanılan test örneklerinin pH grafiği.	59
Şekil 5.5: Benzaldehit-fıstıkçamı taneni reaksiyonuna ait jelleşme.	60
Şekil 5.6: Üretilen biyotutkalların viskozitelerinin karşılaştırılması.	60
Şekil 5.7: Fıstıkçamı taneni biyotutkalları ıslak dayanımları.	64
Şekil 5.8: Valeks taneni biyotutkalları ıslak dayanımları.	65
Şekil 5.9: Valeks taneni biyotutkallarının lap-shear yapışma test sonuçları.	65

Şekil 5.10: Fıstıkçanı biyotutkallarının lap-shear yapışma test sonuçları.	66
Şekil 5.11: Valeks taneni biyotutkallarına ait FTIR spektrumu.	67
Şekil 5.12: Fıstıkçanı taneni biyotutkallarına ait FTIR spektrumu.	69
Şekil 5.13: Sertleştirilmiş valeks biyotutkallarının TGA sonuçları.	70
Şekil 5.14: Sertleşmiş Valeks biyotutkallarının DTG türev eğrileri.	70
Şekil 5.15: Sertleştirilmiş fıstıkçanı biyotutkallarının TGA sonuçları.	71
Şekil 5.16: Sertleşmiş fıstıkçanı biyotutkallarının DTG türev eğrileri.	71



FISTIKÇAMI KABUK TANENİ VE VALEKS TANENİ İLE HAZIRLANAN BIYOTUTKALLARIN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında tanen tutkallarının formaldehit içeren sentetik alternatifleri ile karşılaştırmalı olarak çeşitli performans özellikleri araştırılmıştır. Araştırmada, genellikle atık konumunda bulunan fakat önemli bir odun dışı orman ürünü kaynağı olan kabuk ve meşe palamudunun potansiyelinin ortaya konması hedeflenmiştir. Bunun için fıstıkçami kabuk taneni ve meşe palamudu kadehinden elde edilen valeks taneni kullanılarak üretilen tanen tutkallarının bazı özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan meşe palamudu kadehleri Manisa ilinde faaliyet gösteren AR-TU Kimya ve Ticaret A.Ş.'den, fıstıkçami kabukları ise Bergama bölgesindeki orman işletmelerinin kesim artıklardan temin edilmiştir.

Çalışma kapsamında önce kadeh ve kabuk örneklerinden su ile tanen ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kabuk ve kadeh tozları etil alkol ve saf su kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon çözeltileri süzülmuş ve elde edilen sulu tanen çözeltileri buharlaştırılarak uygun katı madde oranına getirilmiştir. Elde edilen sıvı tanen çözeltileri sekiz çeşit sertleştirici ile değişik oranlarda reaksiyona sokularak biyotutkal üretim denemeleri yapılmıştır. Sentezlenen biyotutkalların jelleşme zamanı, viskozite, pH, yoğunluk, katı madde oranı ve yapışma direnç kuvvetleri, mimoza ticari taneni ve ticari üre formaldehit tutkalı ile karşılaştırılmıştır. Tüm tutkal örneklerinin ıslak ve kuru yapışma kuvvet değerlerini belirlemek için 3 mm kalınlığındaki kayın kaplamalardan lap-shear örnekleri hazırlanmıştır. Son olarak biyotutkalların TGA ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda üretilen biyotutkallara ait en yüksek pH değerinin sertleştirici olarak tris (hidroksimetil) nitrometan kullanılan örnekler için olduğu belirlenmiştir. Viskozite değerleri incelendiğinde ise valeks taneni biyotutkallarının hegzamin kullanılan formülasyonlarında yüksek viskozite görülmüştür. Fıstıkçami tanen biyotutkallarında ise yüksek viskoziteden ötürü formaldehit ve paraformaldehit kullanılan örneklerde jelleşme gerçekleşmiştir. En yüksek jelleşme zamanı 1800 sn. ile fıstıkçami tanenin benzaldehitli formülasyonuna aitken, en düşük jelleşme zamanı formaldehit kullanılan fıstıkçami biyotutkalında 55 sn. olarak kaydedilmiştir. Yapılan testler ticari UF tutkalına en yakın kuru yapışma direncinin fıstıkçami biyotutkalının formaldehitli formülasyonunda olduğunu ortaya koymuştur. Paraformaldehit kullanılarak hazırlanan fıstıkçami biyotutkal örneğinin ıslak çekme direnci ise UF tutkalından daha yüksektir. Valeks biyotutkalları ıslak dayanım göstermemiş olup en yüksek kuru yapışma dayanımı valeks ticari taneninde gözlenmiştir. Son olarak, üretilen biyotutkalların termal olarak UF tutkalından daha kararlı olduğu termogravimetrik analizler ile ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Biyotutkal, tanen, fıstıkçami, valeks, kabuk, formaldehit.

DETERMINATION OF PROPERTIES OF STONE PINE BARK TANNIN AND VALONIA TANNIN BASED BIOADHESIVES

SUMMARY

In this master thesis, various performance properties of tannin based adhesives were comparatively was investigated with synthetic alternatives which contain formaldehyde. In this research, it is also aimed to reveal the use potential of bark and acorn cup (cupule) which are important non-wood forest products generally considered as waste. For this purpose, some properties of tannin based adhesives produced by using stone pine bark tannin and valex tannin obtained from cupule were determined. The cupules used in the study were obtained from “AR-TU Kimya ve Ticaret A.S.” operating in Manisa province in Turkey and stone pine barks were obtained from the cut residues of forest enterprises in Bergama region of Turkey.

Within the scope of the study, tannin extraction of acorn cup and bark samples with water was first carried out. The acorn cup and bark powders were then extracted by using ethyl alcohol and distilled water. The extraction solutions were filtered, and the resulting aqueous tannin solutions were evaporated to obtain an appropriate solid matter ratio. The obtained liquid tannin solutions were reacted with eight kinds of hardener at different ratios and bioadhesive production experiments were performed. The gelling time, viscosity, pH, density, solid matter content and bonding strength parameters of the synthesized bioadhesives were compared with mimosa commercial tannin, valex commercial tannin and commercial urea formaldehyde adhesive. Lap-shear samples were prepared from beech veneers of 3 mm thickness to determine wet and dry adhesion strength values of all adhesive samples. Finally, TGA and FTIR analyses of bioadhesives were performed.

As a result of the study, the highest pH value of the bioadhesives was seen in the adhesives produced from the samples used tris (hydroxymethyl) nitromethane as hardener. When viscosity values were examined, it was observed that high viscosity was found in hexamine formulations of valex tannin-based bioadhesives. Gelling of stonepine bark tannin-based bioadhesives was obtained by using high viscosity formaldehyde and paraformaldehyde. While the highest gelling time of 1800 sec. was obtained in stone pine bark tannin formulation with benzaldehyde, the lowest gelling time of 55 sec. was recorded for stone pine bark tannin bioadhesive with formaldehyde. Tests showed that the dry bonding strength closest to the commercial UF adhesive was in the formaldehyde formulation of stone pine. The wet strength of the stone pine bioadhesive sample prepared using paraformaldehyde is higher than UF adhesive. Valex bioadhesives don't have wet strength while the highest dry strength was observed in VCT. Finally, it was demonstrated by thermogravimetric analysis that the bioadhesives produced were thermally more stable than UF adhesive.

Keywords: Bioadhesive, tannin, stone pine, valonia, bark, formaldehyde.

1. GİRİŞ

Ahşap, tarih boyunca insanların yaşamında yer alan temel malzemelerden birisi olmuştur. Nüfus artışı, hızlı sanayileşme, teknolojik gelişmeler ve kaynakların kıtlığı dikkate alındığında ağaç malzemeden ekonomik, verimli ve daha geniş yelpazede yararlanmak maksadı ile kaplama, levha ve kompozit malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Yapıştırıcı faktörü, ağaç malzemenin çeşitli yöntemler kullanılarak bir araya getirildiği bu ürünlerin üretiminde büyük bir önem arz etmektedir. Günümüzde ahşabın kullanıldığı neredeyse tüm alanlarda; yer döşemelerinden mobilyalara, teknelerden kapılara, gıda nakliyatında kullanılan kasalardan bebek oyuncaklarına kadar birçok ahşap kompozit ve levha ürünlerinde yapıştırıcı kullanılmaktadır. Yüksek yapışma direnci ve düşük maliyeti gibi avantajlarından ötürü ahşap esaslı ürün yapıştırıcılarında matris olarak formaldehit kullanımı oldukça yaygındır.

Formaldehit, insan sağlığına bilinen yüksek toksik etkisi dışında çevre için de oldukça zararlı etkilere sahip, renksiz, keskin ve kötü kokuya sahip bir kimyasal maddedir. Günümüzde formaldehitin kompozit malzemeler dışında saç boyaları, tekstil, sigara üretimi, kumaş ve kozmetik ürünler gibi oldukça yaygın bir alanda kullanımı ile birlikte insanlar günlük hayatta sıkça formaldehite maruz kalmaktadır. Son yıllarda artan çevre bilinci nedeni ile geri dönüşüm kavramının önem kazandığı düşünülürse, formaldehit gibi zararlı kimyasallar içeren atıkların hatalı olarak geri dönüştürülmesi bu maddelerin zararlılık etkisinin sürdürülmesine yol açabilmektedir. Atık konumunda dahi olsa özellikle levha ürünlerinde bağlayıcı olarak endüstride kabul gören üre formaldehit, melamin formaldehit, fenol formaldehit gibi formaldehit esaslı tutkalların kullanılması havaya serbest formaldehitin salınmasına sebep olmaktadır. Formaldehit emisyonu olarak da ifade edilen bu salınım insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Bu etkiler, formaldehit emisyonunu azaltmak veya kısmen engellemek üzere ve insan sağlığını ve çevreyi korumak amacı ile bazı sınırlamalara uyulması zorunluluğunu beraberinde getirmiştir. Bu zorunluluktan hareketle formaldehit salınımını azaltacak ya da önleyecek birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların bir kısmında tanen ekstraktının kullanılması ile formaldehit salınımının büyük oranda engellendiği veya azaldığı ortaya konmuştur.

Orman ürünleri endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olan formaldehit esaslı yapıştırıcılar, günlük hayatta sıkça kullanılan ürünlerin birçoğunda yer almaktadır. Fakat üretim aşamasındaki çeşitli yanlış uygulamalar sebebi ile bu yapıştırıcılar son kullanım alanlarında formaldehit gazı salınmasına sebep olmaktadır. Bu salınımın konsantrasyonu havada belli bir oran üzerine çıktığında ise canlı sağlığına ciddi zararlar verebilmektedir (Çizelge 1.1) (National Center for Biotechnology Information, 2019; Özsoylu, 2016).

Çizelge 1.1: Havada bulunma oranlarına göre formaldehit salınımının insan sağlığına zararlı etkileri (National Center for Biotechnology Information, 2019; Özsoylu, 2016).

ppm*	Zararlı Etki
0.05 - 1.0	Kötü koku
0.01 - 2.0	Gözde ve solunum yollarında iritasyon
0.10 - 11	Üst solunum yollarında (burun ve boğaz gibi) tahriş
5 - 30	Alt solunum yolları iritasyonları (öksürük, hırıltı, görüş sıkışması)
>10	Ciddi gözyaşı, göz ve solunum yolunda yanma, nefes almada güçlük
10 - 50	Öksürük, kalp sorunları, solunum yollarında ve gözde şiddetli yanma
50 - 100	Ölümcül akciğer ödemi, inflamasyon, pnömani
>100	Ölüm

ppm* parts per million

2004 yılında Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) bağlı Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından yapılan değerlendirmede formaldehit, kanserojen madde olarak kabul edilmiştir. Bu kanserojen etki, özellikle formaldehit esaslı tutkallarla üretilmiş ürünlerin kapalı alanda kullanılması ile kalıcı sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Özellikle bebeklerin ve çocukların temas alanlarında (yataklar, kıyafetlerin depolandığı kapalı gardroplar, oyun ve gezinme alanları, oyuncaklar, yer döşemeleri) bu zararlı kimyasalların kullanıldığı ürünler, yeni nesillerin sağlığını kalıtsal olarak risk altına almaktadır. Yukarıda bahsedilen etkiler nedeniyle, ahşap esaslı ürünlerde formaldehit emisyonunu standart değerlerin altına çekmek üzere bazı yasal düzenlemeler yapılmıştır.

2000'li yıllardan itibaren gösterdiği hızlı gelişme ile Türkiye, ahşap esaslı levha üretiminde dünyanın önde gelen pazarları arasında yer almaktadır. OAİB (2015) verilerine göre Türkiye, dünyanın 5. Avrupa'nın ise 2. en büyük pazarını oluşturmaktadır. Veriler aynı zamanda Türkiye'nin MDF/HDF üretiminde Avrupa

birincisi ve dünya ikincisi olduğunu da göstermektedir. Bir diğer yaygın kullanıma sahip ahşap esaslı levha ürünü olan yonga levha sektörü incelendiğinde ise Türkiye'nin Avrupa'da 3. dünyada ise 5. sırada yer aldığı görülmektedir. Aynı yıl sıralamasında Türkiye'nin laminat parke üretiminde Avrupanın 2. ve dünyanın 3. büyük üretim hacmine sahip olan ülke olduğu bildirilmiştir (OAİB, 2015). Levha pazarının ihracat payı incelendiğinde 2010 yılında gerçekleştirdiği 6.796.000 m³ üretimini 2015 yılında yaklaşık %40 arttırarak 9.489.000 m³'e çıkartan Türkiye, 139 ihracat ülkesi arasında 21. sırada yer almıştır (İstek ve diğ, 2017). Bu bilgiler ışığında Türkiye'de önemli büyüklüğe sahip ağaç işleme ve levha üretim işletmelerinin üretim işlemlerinde tercih edilmeyen fakat önemli bir yenilenebilir odun dışı orman ürünü kaynağı olan kabuk maddesinin büyük miktarlarda atık şeklinde ortaya çıktığı söylenebilir.

Bu çalışmanın amacı endüstriyel atık konumundaki kabuk maddesine içeriğindeki doğal fenolik maddeleri kullanarak katmadeğer kazandırmak amacı ile kabuk ekstraktiflerinden biri olan tanen maddesinin formaldehit içermeyen biyotutkal üretiminde kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktır. Böylelikle atık konumundaki biyopolimerler sadece değerlendirilip ülke ekonomisine kazandırılmaz, aynı zamanda dünyada önemli miktarlarda üretilen, Türkiye'nin ise iç pazarı rahatlıkla karşıladığı ahşap esaslı levha ürünlerinden çevreye ve insanlara zararlı formaldehit salınımı da engellenebilir sağlıklı nesillerin yetişmesine hizmet edebilecektir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 Kabuk

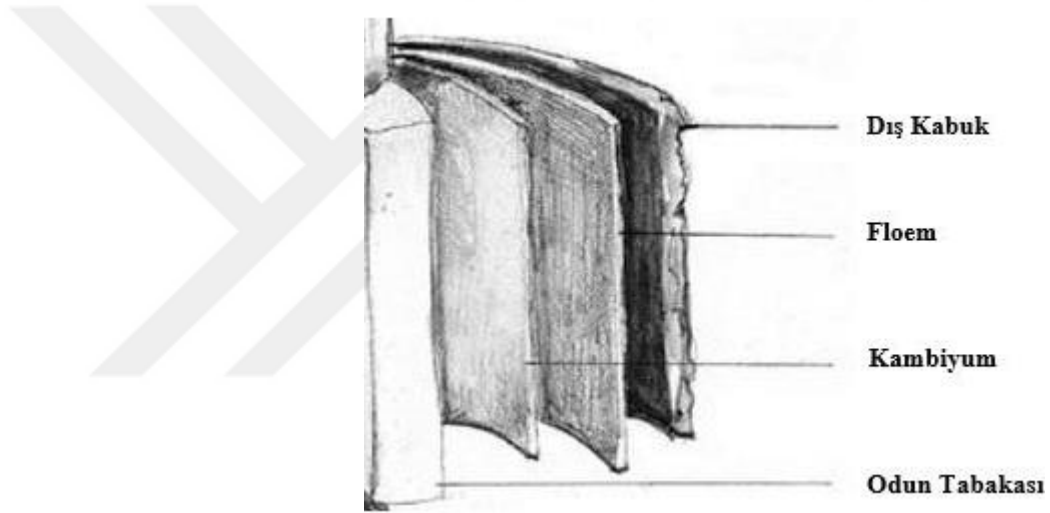
Ağaçta kök, gövde ve dalları saran ve kambiyumun dışında kalan kabuk bölgesi ağacın dış etmenlere karşı korunması görevini üstlenmektedir. Kabuk, bu görevi odun gövdesinden farklılaşan kimyasal bileşimi yardımıyla yerine getirmektedir. Kimyasal bileşimde görülen bu farklılık odunun işlenmesinde çeşitli sorunlara yol açtığından kabuk, odun işleyen endüstrilerde bir atık olarak kabul edilmektedir. Ağaç türü ile beraber değişkenlik göstermekle birlikte dikili ağaç ağırlığının yaklaşık %15'ini oluşturan kabuk, önemli bir biyokütle kaynağıdır (Durmaz ve diğ, 2018). Endüstriyel işletmelerde genelde yakma sureti ile enerji döngüsüne katılan kabuk orman işletmelerinde ise çoğu zaman kesim artığı olarak çürümeye terk edilmektedir. Ne var ki içerdiği değerli fenolik bileşenler düşünüldüğünde ekonomiye kazandırılabilmesi mümkündür. Son yıllarda atık kabuğun doğru yöntemler ile biyokütle kaynağı olarak kullanılması ve ekonomiye katma değeri yüksek bir malzeme olarak kazandırılması fikri önem kazanmıştır.

Odun işleyen endüstrilerde çoğunlukla ağacın gövde kısmından yararlanılmakta ve kabuk tercih edilmemektedir. Dolayısı ile dünya pazarında önemli bir payı olan levha endüstrisi gibi büyük pazarlar da dâhil odun işleyen endüstrilerde kabuk bir atık malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. Türkiye'de ortalama olarak 2 milyon m³ ağaç kabuğu odun işleyen endüstrilerce atık olarak üretilmektedir (Kurt ve Mengeloğlu, 2006). Önemli bir odun dışı orman ürünü kaynağı olan kabuğun anatomik ve kimyasal yapısının incelendiği birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar kabuğun ekonomiye daha güçlü bir şekilde kazandırılmasına yönelik çalışmalara da ışık tutmaktadır.

2.1.1 Kabuğun anatomik yapısı

Normal bir odun gövdesinin enine kesiti yuvarlak olup bu kesitte içten dışa doğru öz, odun ve kabuk olarak isimlendirilen üç kesit görülebilmektedir. Kabuk yüksek bitkiler olan ağaç ve çalılara özgü organik hücreli bir yapıdır. Odun ve kabuk arasında yer

alan ve yalnızca mikroskop ile görülebilen dokuya kambiyum adı verilmektedir. Kambiyumun dışında yer alan kabuk, dış kabuk (retidom) ve iç kabuktan (floemden) oluşmakta ve içe doğru yeni odun hücreleri, dışa doğru ise yeni iç kabuk hücreleri (floem) oluşturmaktadır. Kabuk tabakası ağacı dış koşullardan; yağmur, soğuk, sıcak, kar ve don gibi iklimsel etkilerden, zararlı güneş ışınlarından ve zehirli gazlardan koruması sebebiyle oldukça önemlidir. Aynı zamanda yabani hayvanların vereceği mekanik zararlara, böceklerin, mantarların ve bakterilerin yapacağı olumsuz etkilere karşı ağacı ve kambiyum dokusunu korumaktadır (Demetçi, 1982; Sakai, 2001). Kabuğun bir diğer önemli etkisi ise ağacın su kaybetmesini önlemesidir. Kabuğun anatomik yapısını dıştan içe doğru dış kabuk, floem ve kambiyum oluşturmaktadır. (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Kabuk tabakaları (Rankin, 2017).

Kabuğun yapısı ve elemanları aynı türün odunundan farklıdır. Floem temel olarak elek hücreleri veya elek tüpleri, yardımcı hücreler, ışınılardaki parankimi hücreleri ve floem parankimi, floem lifleri ve skleidlerden oluşur. Elek boruları su ve özsu taşıma işlevini yerine getirirken, parankime hücreleri ve lifleri sırası ile besinlerin depolanmasından ve destek görevinden sorumludur. İç ve dış kabuğun elemanları da yapısal olarak oldukça farklıdır. İç kabuk (ikincil floem) elek tüpü elemanları, lifler, skleidler, parankim hücreleri gibi hücrelerden meydana gelirken dış kabuk (retidom) yaşlı floem ve periderm hücrelerinden oluşmaktadır (Patel, 1974; Bowyer ve diğ, 2003; Gupta, 2009).

Odundakinden ayrı olarak, kabukta bulunan kambiyum tabakası (fellogen), kabuk kambiyumu olarak adlandırılır. Bu kambiyum içe doğru fellodermi oluştururken, dışa doğru da mantar tabakasını (fellem) oluşturur. Fellogen, felloderm ve fellem

peridermisi oluşturmaktadır. Bazı türlerde iç kabuk ile dış kabuğu birbirinden ayırmak kolay değildir. Çoğu ağaçta iç kabuk canlı skleranşimatik ve paranzimatik hücreler içerir. Buradaki canlı ve bölünebilir hücreler yapraklardan gelen fotosentez ürünlerini alırlar (Sakai, 2001). İğne yapraklı ağaç kabuklarında iletim elemanı kalbur hücreleridir. Skleranşimatik hücreler, kalın çeperli ve değişik yapılarda taş hücreleri olup ligninleşmiştir. Paranzim hücreleri ise boyuna veya bantlar halinde kalbur hücreleri arasında dağılmıştır (Fengel ve Wegener, 2003). İğne yapraklı ağaç kabuğunda iletim görevini kalburlu hücreler, destek görevini ise floem lifleri ve vasküler kambiyumca üretilen paranzim hücrelerinden meydana getirilen taş hücreleri yapmaktadır. Geniş yapraklı ağaç kabuklarında ise iğne yapraklı ağaç kabuğunda yer alan kalburlu hücrelerin yerine odunda trahelerin gerçekleştirdiği iletim görevini yerine getiren kalburlu borular bulunmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1997). Dış kabuk ise başlıca ölü hücrelerden oluşmuş olup, ağacı su kaybı ve mikrobiyal saldırılara karşı koruyan çeşitli depo edilmiş kimyasal maddeleri içerir (tanen, reçine vb.). Bu tabaka kabuk kambiyumu faaliyetini durdurduktan sonra oluşur. Bir süre sonra yeni bir kabuk kambiyumu oluşur. Bu süreç ağacın yaşamı boyunca yenilenir ve dış kabuk kalınlaşır (Vaucher, 1997).

Kabuk morfolojisi türe bağlı olarak değişir ve kabuk kalınlığı türler arasında oldukça farklılık gösterir. Kabuk oranı; ağaç türü, ağacın yetişme yeri ve yaş faktörü ile değişmekle birlikte ağacın ortalama %8-14'tür. Kabukları kalın ağaçlar için bu oran odun miktarının %10'una tekabül etmektedir (Öktem, 1976). İnce kabuklu ağaçlarda ise kabuk miktarı nispeten daha düşüktür (Taşkın, 1973). Ağaçtaki kabuk miktarı dallar ve ağacın üst kısımlarında artış göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Ağaç yaşı ve türü ağacı dışardan çevreleyen kabuğun makroskobik görünüşü üzerinde etkilidir. Bu görünüş ağaç türü ile değişmekle birlikte düzgün veya çatlaklı bir görünümde olabilir. Bazen ağaç kabuğu lifli bir görünümde de olabilir. Tür teşhisinde de dış kabuk görünüşü önemli bir anahtar rolündedir (Bozkurt ve Erdin, 1997).

2.1.2 Kabuğun kimyasal yapısı

Kabuğun kimyasal yapısı, ağacın yetişme ortamına, yaşına, bulunduğu yere, türüne göre içeriğindeki kimyasal bileşikler ve ekstraktif sınıfları çeşitlilik göstermesi sebebi ile oduna kıyasla çok daha heterojen ve karmaşıktır. Odunda olduğu gibi kabukta da başlıca bileşenler selüloz, lignin, polyoz ve ekstraktiflerdir (Sakai, 2001; Dönmez ve

Dönmez, 2013). Çizelge 2.1’de iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odun temel bileşenlerinin odun ve kabuklara göre dağılımı gösterilmiştir (Harkin ve Rowe, 1971).

Çizelge 2.1: Temel bileşenlerin odun ve kabukta bulunma oranları (Harkin ve Rowe, 1971).

Kimyasal Bileşik	İğne Yapraklı Ağaçlar		Geniş Yapraklı Ağaçlar	
	Odun (%)	Kabuk (%)	Odun (%)	Kabuk (%)
Lignin	25-30	40-55	18-25	40-50
Polisakkaritler	66-72	30-48	74-80	32-45
Ekstraktifler	2-9	2-25	2-5	5-10

Kimyasal bileşim bakımından kabuğun önemli farkları şunlardır:

1. Kabuğa özgü süberin ve polifenoller bileşenlerinin bulunması,
2. Odunda bulunan temel bileşenlerin kabukta daha farklı oranlarda yer alması.

Aromatik bileşenler ve polisakkarit madde miktarındaki değişim kabuk ve kabuk dışı lignoselülozik maddeler (gövde odunu vb.) arasındaki önemli farklardır (Durmaz ve diğ., 2018). Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi polisakkarit oranı da kabukta oldukça azalmaktadır. İç kabuk ve dış kabuk kimyasal bileşim bakımından farklar gösterir. İç kabuktan dış kabuğa doğru gidildikçe ekstraktif madde ve polisakkarit oranı azalırken, polifenolik bileşikler ve lignin miktarı artmaktadır (Fengel ve Wegener, 2003).

Selüloz odunda olduğu gibi kabuk yapısında da önemli bir bileşendir. Kabuğun asit hidrolizinde en fazla bulunan şeker glukozdur. Kabuğun yapısında türe göre değişkenlik göstermekle birlikte ortalama %15-40 oranında glukoz bulunmaktadır. Yalnız dış kabuktaki glukoz oranı iç kabuktan yüksek olmakla birlikte kabuk selülozu oduna kıyasla daha düşük oranda bulunmakta ve bu oranlar ağaç türlerine göre değişiklik göstermektedir (Gönültaş, 2013). Kabuk selülozunun odun selülozuna nazaran polimerizasyon derecesi daha düşük ve kristallik derecesi daha azdır. Kabuk selülozunun bir diğer farkı da odun selülozuna kıyasla daha yüksek bir polidispersite göstermesidir (Fengel ve Wegener, 2003).

Polyozlar kabuk tabakasında da bulunur ve yine oduna kıyasla daha az orandadır. İğne yapraklı odununda galaktoglukomannan bulunur, kabukta da yine aynı polyoz türü vardır ancak daha az orandadır (Fengel ve Wegener, 2003). Kabuktaki polyozların kimyasal bileşiminin odun polyozlarından katılım oranlarındaki ve bazı

varyasyonlarındaki ayrılma dışında belirgin bir farkı olmadığı belirtilmiştir (Fengel ve Wegener, 1984).

Kabuk dokusu odun dokusuna kıyasla daha fazla lignin içermekle birlikte bazı kabuk ekstraktifleri yapısında lignin türevleri barındırmaktadır (Gönültaş, 2013). Kabuktaki lif ve sklareid hücreler ligninleşmiştir. Kimyasal bileşim bakımından kabuk, oduna benzer lignin bileşikleri içermektedir. Kabuk ve odun lignini kıyaslayan çalışmada kabuk lignininde siringil/guayasil oranının azaldığı belirlenmiştir (Harkin ve Rowe, 1971).

İğne yapraklı ağaç kabuğunda oduna kıyasla daha yüksek oranda p-hidroksifenil grubu içerdiği ortaya konmuştur (Fengel ve Wegener, 2003). Kabuk dokusu, odun dokusuna kıyasla daha fazla lignin içermekle birlikte fenolik yapıdaki bazı kabuk ekstraktifleri lignin tayininde ligninle birlikte çökmekte, kalıntı lignin miktarının daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

Kabuğun kimyasal yapısı ile odunun kimyasal yapısı arasındaki en belirgin fark ekstraktif maddelerin ve özellikle pektin, süberin ve polifenol oranlarının kabukta yüksek oranda bulunmasıdır. Kabuk tabakalarından iç kabuk ve dış kabuk anatomik yapıları gereği ayrıldığı gibi kimyasal bileşenlerinde de farklılıklar göstermektedir. Ekstraktif madde oranları kabuğun iç tabakalarında daha çoktur. Buna karşılık polifenoller ve lignin oranı iç kabuktan dış kabuğa doğru artmaktadır (Gönültaş, 2013).

Kabukta polifenoller olarak başlıca flavan yapısındaki bileşikler yer almaktadır. Bu bileşikler kondanse tanenler olarak da adlandırılır, molekül büyüklükleri ve çözünürlüklerine göre gruplandırılırlar (Sakai, 2001).

Dış kabuğun çözünmez bileşeni olan süberin özellikle mantar hücrelerinde bulunur. Doğal bir poliestere olan süberinin yapısında uzun zincirli dikarboksilli hidroksi ve epoksi yağ asitleri, fenolik bileşiklerle (ferulik asit, sinapik asit vb.) esterleşmiş olarak yer alır (Fengel ve Wegener, 2003).

Kabuktaki ekstraktif maddeler suda ve yağda çözünebilir bileşenler olarak gruplandırılabilir. Hidrofilik bileşenler, su ve polar organik çözücülerde çözünürken, lipofilik bileşenler apolar çözücüler ile izole edilebilir (Çizelge 2.2). Kabuğun kuru ağırlığına oranla bu lipofilik ve hidrofilik bileşenler içeren ekstraktif maddelerin oranı yaklaşık %20-40 kadardır. (Sjöström, 1981).

Çizelge 2.2: Kabuk ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler ve uzaklaştırdığı madde grupları (Sjöström, 1981).

Çözücü	Kısmen veya tamamen uzaklaştırılan maddeler
Dietil ether, kloroform, petrol ether	Terpen ve türevleri, yağlar, vakslar, alkoller, reçineler, serbest yağ asitleri ve reçineler
Alkol, aseton	Basit polifenoller ve glikozitleri, tanenler, mono ve dissakkaritler
Su	Disakkaritler, nişasta, pektin, tanen ve reçineler
Sulu alkali çözelti	Flobafenler, fenolik asitler, kabuk kalıntı lignini, polyozlar, suberin monomerleri
Asit hidrolizi	Polisakkaritlerden hidroliz olan basit şekerler ve üronik asitler

Özdemir (2010) tarafından yapılan bir araştırmada ülkemizde yetişen üç farklı iğne yapraklı ağaç türüne ait kabukların içerdiği ekstraktif madde miktarı değişik çözücülerle ekstrakte edilerek belirlenmiştir (Çizelge 2.3). Bu verilenlerden de anlaşılacağı üzere kabuklar kendi odun türlerine kıyasla oldukça yüksek oranda ekstraktif madde içermektedir.

Çizelge 2.3: Ülkemizde yetişen bazı iğne yapraklı ağaç kabuklarının kimyasal analiz değerleri (%) (Özdemir, 2010).

Analiz		<i>Pinus brutia</i>	<i>Picea orientalis</i>	<i>Cedrus libani</i>
Kül		1,08	3,1	3,16
Ekstraktif madde	1.Alkol-sikloheksan çöz.	19,44	18,44	12,71
(Ardışık ekstraksiyon	2.Alkol çöz.	13,15	2,17	1,62
1,2,3.)	3. %1 lik NaOH çöz.	49,44	39,06	35,88
Sıcak su çöz.		39,35	24,45	20,37
Metanol-su (4:1) çöz.		25,72	20,56	13,83
Kalıntı Lignin		57,79	35,56	40,63
%1 NaOH sonrası kalıntı lignin		22,12	16,31	11,7

Kabuk, gövde odununa kıyasla yüksek oranda anorganik madde içermektedir. Bu oran bazı türlerde odun anorganik madde oranının 10 katına kadar çıkabilir. Kabuktaki

anorganik maddeler arasında en yüksek oranda bulunan kalsiyumdur. Magnezyum ve potasyum ise oransal olarak kalsiyumu takip etmektedir. Bu üç anorganik madde dışında kalan anorganik maddelerin bütünü bileşime ancak %1 oranında katılmaktadır. Kimyasal bileşenlerinden dolayı kabuk, oduna kıyasla daha düşük pH değerine sahiptir (Gönültaş ve Uçar, 2017).

2.1.3 Kabuk kullanım alanları

Kabuk çok eski çağlardan beri insanoğlu tarafından değişik amaçlar için örneğin çatı kaplama malzemesi, ses ve ısı yalıtımı gibi birçok farklı şekilde kullanılmıştır. Meksika'nın değişik bölgelerinde 1400 yıl önce geleneksel yöntemlerle kauçuk (*Ficus spp.*) ve dut (*Morus spp.*) kabuklarından kağıt üretimi yapıldığı bilinmektedir. Üretim, kambiyum faaliyete geçtiği zaman kabuğun soyularak çıkartılması, bu şekilde iç kabuk-dış kabuk tabakalarının ayrılması işlemleri ile başlamaktadır. Lifli yapıdaki iç kabuğun uzun süre suda kaynatılarak ve taşla ezilerek yumuşatılması aşamasından sonra oluşturulan kabuk sahifelerinin güneşte kurutulması ile işlem sonlandırılmaktadır (Peters ve diğ, 1987).

Kuzey İsveç'teki Samiler'in sarıçamın iç kabuğunu yaz mevsiminde soyarak yedikleri belirlenmiştir (Rautio ve diğ, 2014). Benzer bir durumu Anadolu'da yaşayan insanlarda da görmek mümkündür. Onlar da taze kesilmiş gürgen, kayın vb. ağaç kabuklarının iç kısmını (iç kabuk) yemektir. Bu kısım şekerli bir yapıda olduğu için besleyici özelliğe sahiptir. Bu besleyici özelliği nedeniyle eski çağlarda da insanoğlunun ağaç kabuklarını yiyecek olarak tükettiği bilinmektedir (Kain, 2016).

Ağaç malzeme kabuklarından çok eski zamanlardan bu yana farklı ürünlerin yapımında yararlanılmaktadır. Harkin ve Rowe (2005)'e göre huş ağacı kabuklarının Amerika yerlileri tarafından kano ve "taba" olarak adlandırılan özel bir tür kıyafet yapımında kullanıldığı bildirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kabuk kullanılarak bir takım ecza ve gıda ürünlerinden ok zehirlerine, şişe mantarlarından kauçuğa kadar uzanan bir yelpazede yararlanılabildiği ortaya konmuştur. Türkiye yerelinde de çokça gözlemlenebileceği gibi kümes altlıklarında ve ahırlarda, toprağın ıslah edilmesinde, çevre düzenlemelerine dair çeşitli uygulamalarda, örtücü bir materyal olarak saha zeminlerinde, izolasyon maksatlı kompozit malzemelerde, levha endüstrisinde bir miktar, su kaynaklarından zehir izole edilmesinde absorbant olarak, zengin ekstraktif madde oranının değerlendirilebileceği boyar madde, tanenli maddeler, sakız, reçine,

değerli yağlar ve aromatik esansların üretiminde, biyo bazı tutkal üretiminde, mangal kömüründe, sepilemede, patikalarda, plastiklere katılmak sureti ile ambalaj malzemesi olarak değerlendirmek üzere ve bazı hayvan yemlerine katkı maddesi olarak geniş bir alanda kabuk kullanılmaktadır (Kantay ve Köse, 2006).

Kabuğun ayrıca toprak islahı, fidan çevreleme işlemlerinde, orman yollarında gerçekleşen donmayı geciktirici bir malzeme olarak, erozyon kontrolünde ve havza suyunun kalitesinin artırılması için ormancılıkta; yine toprak ıslahını sağlamak, drenajı iyileştirmek, kompost üretimi, ahır ve kümeslerde altlık olarak ve çamurlaşmayı önlemek maksadı ile, malçlamada, tarım ilaçlarının üretiminde ve ticari gübre hazırlamada değerlendirilmek üzere tarımda; levha üretim prosesinde bir miktar kullanılmak sureti ile, sepileyici madde ve yakıt olarak endüstride; ek olarak çeşitli alanlarda zemin maddesinde, foseptik drenler için dolgu malzemesinde, zehirli ve kirli suların temizliğinde, izolasyon malzemesi yapımında kullanıldığı belirtilmiştir (Görcelioğlu, 1973; Kantay ve Köse, 2006).

Kabuk kullanılarak yonga levha ve lif levha da üretilmiş ancak oduna kıyasla daha düşük direnç özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir (Nemli ve Çolakoğlu, 2005; Xing ve diğ., 2006). Çeşitli kabuk unlarının dolgu maddesi olarak kontrplaklarda kullanıldığı bir çalışmada bazı tür ağaç kabuklarının kontrplak üretiminde formaldehit bağlayıcı etkisi ortaya konulmuştur (Aydın ve diğ., 2010). Ayrıca kabuk ekstratlarından ve lignin stabilizerlerinden sentezlenen kimyasallar ısıtma işlemi uygulanmış odunların üzerine uygulanacak akrilik poliüretan kaplamalarda kullanılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir (Dilmaç, 2018).

Dünyada kabuk daha çok yakılarak değerlendirilmektedir. Tam kuru kabuğun enerji değeri 17-22 MJ/Kg arasında olup, oduna kıyasla daha yüksek bir değerdir (Vaucher, 1997). Finlandiya'da huş kabuğu enerji üretim santrellerinde yakılmaktadır. Değerli bir odun dışı orman ürünü kaynağı olan kabuğun yakılmasındaki en büyük sorunlardan biri ise, içeriğindeki kül oranının fazla olmasıdır (Kain, 2016).

Kabuğu farklı biyokimyasallara dönüştürme işlemleri günümüzde atık yönetimi ve atık konumundaki ürüne katma değer kazandırmak açısından oldukça önem kazanmıştır. Kabuktan kimyasal olarak yararlanmada ise en çok kullanılan yöntem tanen izolasyonudur.

2.2 Meşe Palamudu

Türkiye’de yaklaşık 30 türünün yetiştiği meşe cinsinin meyveleri genel olarak palamut olarak adlandırılır. Meşe meyvesi olan palamut eski zamanlardan beri hayvanlar ve ilk insanlar tarafından besin olarak tüketildiği gibi günümüzde de çeşitli alanlarda kullanımı devam etmektedir. Ekonomik olarak en önemli palamut türleri *Quercus cerris*, *Quercus ithaburensis* (palamut meşesi) ve *Quercus robur* (saplı meşe) olarak bilinmektedir. Meyvelerinin ekonomik olarak en sık kullanıldığı tür ise palamut meşesi olarak da bilinen *Quercus ithaburensis* Decne subsp. *macrolepis* (Kotschy) Hedge et Yalt. (*Fagaceae*) türüdür (Li ve diğ., 2017). *Quercus ithaburensis*’in palamut ve kupulalarını taşıyan sürgün ve değişik yaprak şekillerine ait bir çizim Şekil 2.2’de görülmektedir (Bozkurt ve diğ., 1982).



Şekil 2.2: *Quercus ithaburensis* türüne ait palamut ve kadehleri taşıyan sürgün ve yaprak şekilleri (Bozkurt ve diğ., 1982).

Türkiye’de Ege, Doğu Anadolu, Güney Doğu Anadolu bölgelerinde yoğun, Marmara Trakya ve İç Anadolu bölgelerinde ise kısmen yayılış gösteren palamut meşesinin doğal yayılışı ise daha geniş bir coğrafyada neredeyse tüm doğu Akdeniz ülkelerini kapsayacak şekilde Balkanlar, Suriye ve Ürdün’e uzanmaktadır. Meşe palamudu dünya üzerindeki en geniş yayılışını 260 bin hektardan fazla alan ile Türkiye’de göstermektedir (Bozkurt ve Göker, 1986). Türkiye’de palamut meşeleri iklimsel şartlara göre yaz ortası ilkbahar başlangıcı arasında olgunlaşıp toplanmaktadır. Yağmur sonrası toplanan palamutlarda tanen oranı düşmekte, renklerinde ise koyulaşma meydana gelmektedir. Olgun bir meşe ağacı ortalama 400 ila 600 kg arası

palamut vermektedir (Uçar, 2003). Palamut gibi, ülkemizde önemli birer odun dışı orman ürünü olan palamut kadehi ve palamut tırnağının ihracatı uzun yıllardan beri yapılmaktadır. Ticarete palamut meyveleri, kadeh ve tırnakları ayrı ayrı kullanıldığından bu kısımlar toplandıktan sonra ayrı ayrı depolanıp, piyasaya sunulmaktadır.

2.2.1 Meşe palamudunun anatomik yapısı

Meşe palamudunu dış kısımdan kısmi veya tamamen saran kapçık bölgesi kadeh, kupula veya valonya olarak isimlendirilmektedir. Kupulanın dış kısmındaki tırnaklar ise trillo olarak adlandırılır. “Palamut” veya “pelit” ise kupulanın iç kısmında bulunan meyveye verilen addır. Pelit kısmı tanence zengin olmadığından genellikle yem maksadı ile kullanılır. Kadeh kısmı ise basitçe, peliti çıkarılmış kabuktur. Tırnaklar palamut kadehinden ayrılan morfolojik olarak pul şeklindeki yapraklardır. Palamut tırnaklarının birleştiği bölgenin genişliği palamutun ticari değerini yükselten bir faktördür.

Palamut kadehi ve tırnağının elde edildiği *Quercus ithaburensis* (palamut meşesi), *Fagaceae* familyasına ait bir “kırmızı meşe” türü olup, Türkiye’de doğal yayılış göstermektedir. Bu tür ayrıca odun ve meyve özellikleri açısından incelendiğinde “kırmızı meşeler” grubunda yer almaktadır. Bu grupta yer alan meşe palamutları (pelitleri) yuvarlak, yarı yuvarlak veya elips şeklinde bulunan büyük bir kadeh (kupula) içerisinde bulunmaktadır. Kadeh içerisinde bulunan palamutların olgunlaşma süresi yaklaşık iki yıl kadardır. Kadeh yapıları incelendiğinde uzun ve ince şeritler halinde bulunan oldukça gelişmiş tırnaklarla (trillo) kaplı olduğu kolaylıkla gözlemlenebilmektedir (Koyuncu ve Gavcar, 1992; Hasdemir, 1970; Bozkurt ve diğ., 1982). Şekil 2.3’de *Quercus ithaburensis* meyvesine ait anatomik kısımlar görülmektedir.



Şekil 2.3: (a) Tırnak (b) Kadeh (c) Kadeh üzerinde meşe palamudu.

Ağacın meyveleri elips şeklindeki, yuvarlak veya oval biçimde olan kadeh kısmının içerisinde yer almakta ve yaklaşık iki yılda olgunlaşmaktadır. Bu kadehler genellikle oldukça gelişmiş ince ve uzun tırnaklar ile kaplı bulunmaktadır (Bozkurt ve diğ, 1982).

2.2.2 Meşe palamudunun kimyasal yapısı

Meşe kadehleri kimyasal bileşim olarak %48-50 oranında nişasta, %2-5 oranında protein, düşük oranda yağ, yüksek oranda fenolik bileşenden oluşmaktadır. Tanenler ve flavanoidler bunların başlıcalarıdır. Meşe palamudu ağırlıklı olarak hidrolize tanen içermektedir. Bu sebeple yapılarında gallik asit bulunmaktadır. Glukozdaki beş adet hidroksil grubu ile gallik asit esterleşme reaksiyonu göstermektedir. Meşe palamudu kadehinden elde edilen valeks taneninde yapılan kimyasal analizlerde ellag asidi ve digallik asit belirlenmiştir. Valeks tanenin kimyasal bileşimini ortaya koymaya çalışan bir çalışmada bileşimin büyük oranda hidrolize tanenden meydana geldiği, hidrolize tanenin de gallik asit birimlerinden oluşan pantagalloil glukoz, ellag asitlerinden oluşan izomer bileşikler olan veskalagin/kastalagin, veskavalonik asit ve serbest gallik asit içerdiği belirlenmiştir. Meşe palamudu lipofilik bileşik olarak en fazla oleik, palmitik ve linoleik asit barındırmaktadır. Meşe palamutlarında ayrıca steroller de bulunmakta ve başlıcaları beta-sitosterol, kampesterol ve sitosterol olarak belirtilmiştir. İlâveten palamutlarda yüksek moleküllü alkollere rastlamak mümkündür. Meşe palamudundaki provitamin A ve E vitaminleri varlığı yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Uçar, 2003).

Palamut meşesinin meyveleri incelendiğinde kadeh ve tırnak olarak ifade edilen yapıların tanence zengin olduğu anlaşılmaktadır. Tanen miktarı palamut meşesi için kadehte %33 civarı olup bu miktar tırnak bölgesinde %41,5'a kadar çıkabilmektedir. Türkiyede yetişen palamut meşelerindeki tanen miktarı Türkiye dışında yetişen meşe palamutlarına oranla daha yüksek bulunmuştur (Bozkurt ve diğ, 1982).

Koyu renkli ve toz bir yapıda olan meşe palamut ekstraktının %70 oranında tanen, %7,5 oranında su, %4 oranında glikoz ve %1,5 oranında sakkaroz içerdiği bildirilmiştir (Sarı, 2000).

2.2.3 Meşe palamudu kullanım alanları

Palamut meşesi kupulası daha önce de belirtildiği gibi içeriğindeki karbonhidrat, protein, yağ bileşenleri sebebi ile binlerce yıl boyunca yiyeceklere katkı maddesi

olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte hayvan yemlerine de katılmak sureti ile kullanımı devam etmektedir. Pelit, kestane gibi yemiş olarak, fazla nişasta oranı sebebi ile una katılarak veya un şeklinde kullanılarak, içeriğindeki yağ pişirmek üzere değerlendirilerek gıdalarda kullanılabilir. Meşe palamudu ununun normal una ilave olarak katılarak ekmek yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Bir yanı ile da meşe palamudu, gluten oranı düşük olduğu için bir takım ön işlemlerden sonra çölyak hastalarının tüketmesinde sakınca olmayan ekmekler üretilmesine imkân vermektedir. Son yıllarda yaban domuzu besin maddesi olarak kullanılan meşe palamudu ayrıca gıda alanında yağ üretiminde de kullanılmaktadır. Gıda alanında kullanımından başka meşe palamudu bazı doğu ülkelerinde yanma ve incinmelerde tedavi edici krem yapımı maksadı ile de değerlendirilmektedir. Bir yandan içeriğindeki yüksek oranda bulunan fenolik bileşenlerden yola çıkarak yapılan bir çalışmada fenol formaldehit tutkalının içeriğindeki fenole ikame olarak valeskten elde edilen tutkallar kullanılmış (%50 oranında) ve üretilen yonga levhalarında oldukça iyi sonuçlar alınmıştır (Abdalla ve diğ., 2015; Uçar, 2003).

Meşe palamudundan üretilen tanenler uzun yıllardır dericilikte sepileme maddesi olarak kullanılmaktadır. Sepicilikten artan atık durumundaki tanen maddesinin kompost haline getirilerek *Pleurotus ostreatus* (istridye mantarı) üretimi için kullanılabilceği ortaya konmuştur (Şen ve Yalçın, 2011).

Meşe palamudu farmakoloji ve boyacılık açısından da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle boyacılıkta ipek özlü kumaşlara siyah rengini vermede meşe palamudundan yararlanılmaktadır (Bozkurt ve diğ., 1982).

2.3 Tanenler

Tanenler beyazdan kahverenginin açık tonlarına kadar çeşitli renklerde olabilen karakteristik kokuda ve buruk bir tadda amorf toz yapılı doğal fenolik maddelerdir. Eski Avrupa'da kullanılan bir dil olan Celtic dilinde (Keltçe) tanen sözcüğünün karşılığı meşedir (Gönültaş, 2013). Günümüzde ise Fransızca'dan türemiş olan tanen sözcüğü bir dizi polifenoller için kullanılmaktadır (Falbe ve Regitz, 1997). Antik zamanlardan beri bir takım organik maddelerin tabaklama özelliklerinin olduğu ve hayvan derisini deri malzeme oluşturmak üzere sepileyebildikleri bilinmektedir. Tarih öncesi kabileler avlanan hayvan yağlarını kullanarak sepilemeyi bilmekte ve kullanmakta ise de sepileme işlemi sırasında derinin nasıl bir reaksiyon gösterdiği

ancak 20. yy. başlarında modern analitik teknikler yardımı ile açıklığa kavuşmuştur. Gerçek tanenleme derinin kollejen zincirleri ile çapraz bağlanmasını, kısmi tanenleme ise deri zincirindeki boşlukların tanence dolmasını ifade etmektedir (Khanbabaee ve Ree, 2001).

Adını sepilime yoluyla ham haldeki hayvan derisinin hayvansal proteini çökerterek bilinen deriye dönüştürme işleminden almakta olan tanen, molekül ağırlığı 500 ile 3000 arasında değişen alkolid, jelatin ve diğer proteinler ile çökme eğilimi gösteren, su ile çözünebilen fenolik yapıdaki bileşikler olarak tanımlanmıştır (Hagerman, 2002; Bate-Smith, 1962). Bir başka araştırmacı ise tanen molekül ağırlığının 20.000 değerine kadar ulaşabileceğini belirterek protein, alkolid ve bazı polisakkaritler ile karmaşık bir yapı oluşturabileceğini ortaya koymuştur (Haslam, 1989).

Bazı araştırmacılar tarafından tanen yerine polifenol teriminin kullanıldığı da literatüre geçmiştir (Khanbabaee ve Ree, 2001; Haslam, 1989).

Neredeyse tüm bitkisel yapılarda veya ağaçlarda değişik formları bulunabilen tanenlerin çoğu glikozitlenmiş maddeler olup, değişik hoş kokulu yapıların karışımından meydana gelmişlerdir. Hücre içerisinde eriyik halinde, amorf yapıdaki tanecikler olarak veya kümeler halinde sitoplazmaya yayılmış durumda bulunabildikleri gibi bazı durumlarda hücre çeperi ile nüfuz halinde de olabilmektedir. Bitkisel canlıların çeşitli dokularında bulunabilen tanenler koruyucu doku olarak nitelendirilen mantar yapılarında da çok yüksek oranda görülebilmektedir (Özdemir, 2010).

Bitkilerin özünde, kök, meyve tohumları ve meyvelerinde, yapraklarında, meyve veya odunları gibi değişik kısımlarında bulunabilen tanenler bu dokulardaki gelişimi düzenleme rolü oynamaktadır. Örneğin tomurcuk kısımlarında bitki içeriğindeki tanen bitkiyi donmaya karşı korumaktadır. Buna karşılık tanen varlığı yaprakların lezzetini buruk tadı ile olumsuz etkileyerek otla beslenen hayvanlara karşı bir koruma sağlamaktadır. Tanen maddesinin tohumdaki varlığı allelopatik (bitkiler ve/veya mikroorganizmalar arası etkileşim) ve bakterisid etkileri neticesinde bitki türünün korunmasına ve devamlılığının sağlanmasına hizmet etmektedir. Benzer sebepten tanen maddesi köklerdeki mevcudiyedi ile patojenlere karşı bitki köklerini korumaktadır (Aydın ve Üstün, 2007). Bazı yaygın bitkiler için tanence yoğun bölgeler Çizelge 2.4'de belirtilmiştir (Özgünay, 2005).

Çizelge 2.4: Bazı ağaç türlerinin tanen içeren kısımları (Özgünay, 2005).

Kabuk Bölgesi	Gövde Odunu	Ağaç Meyvesi	Yapraklar	Kök
<i>Acacia sp.</i> (Mimoza)	<i>Cestanea sp.</i> (Kestane)	<i>Quercus</i> <i>ithaburensis</i> <i>macrolepis</i> (Valonya)	<i>Rhus Sp.</i> (Sumak)	<i>Limonium</i> (Deniz lavantası)
<i>Quercus sp.</i> (Meşe)	<i>Schinopsis sp.</i> (Kebraho)	<i>Quercus sp.</i> (Meşe)		
<i>Pinus sp.</i> (Çam)	<i>Quercus sp.</i> (Meşe)			

2.3.1 Tanen kimyası ve sınıflandırılması

Molekül yapılarına bakılarak tanenleri kondanse tanenler olarak bilinen proantosiyanidin (PA) ve hidrolize tanenler (HT) olarak iki gruba ayırmak mümkündür (Aydın ve Üstün, 2007). Bu gruplandırmada molar kütlesi 1000'in altındaki monomerik tanenlerin yok sayılmakta olduğu bildirilmiştir (Gönültaş, 2013). Bitki polifenollerini iki geniş yapısal temaya göre sınıflandırılmaktadır. Bunlardan ilki galloil ve heksahidroksifenoil esterleri ve bunların türevleri olarak belirtilmiştir. İkincisi ise kondanse proantosiyanidinlerdir. Galloil ve heksahidroksifenoil esterler ve bunların türevleri haricen bir çok geniş kategoride tasniflendirilmiştir. Bunlar;

- 1- Basit esterler
- 2- Dış metabolitler (gallotanenler)
- 3- Heksahidroksifenoil ve dehidroheksahidroksifenoil esterleri (ellag taneni)
 - a. D-glukozun 4C_1 dizilimi
 - b. D-Glukozun 1C_4 dizilimi
 - c. D-Glukozun açık zincir türevleri
- 4- Monomerlerin oksitadif eşleşmesi ile oluşan dimerler ve daha yüksek oligomerler (Haslam ve Cai, 1994; Gönültaş, 2013).

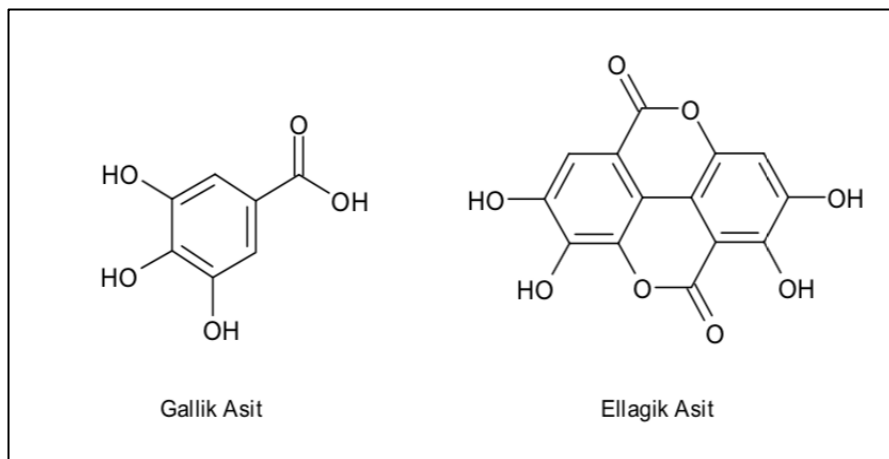
Yapılan çalışmaların bir kısmında kompleks tanenlerden bahsedilmemişken başka bir çalışmada tanenler, kondanse tanenler ve kompleks tanenler olarak iki sınıfta ayrıntılı olarak kategorize edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise tanenler genellikle flavonoid türevli kondanse tanenlere ve hidrolize olabilen tanenlere ayrılmaktadır. Bunlardan

hidrolize olabiller kendi içinde meta-depitler içeren gallotanenlere ve ellagtanenlerine ayrılmaktadır (Khanbabaee ve Ree, 2001).

Tanenler fenolik yapılarına bakılarak iki farklı kimyasal sınıfta incelenmektedir: hidrolize tanenler ve kondanse tanenler, bilinen diğer adı ile proantosiyanidinler, Bunlardan hidrolize tanenler şekerin gallik asit üniteleriyle esterleşme reaksiyonunun bir ürünüken kondanse tanenler iki ya da daha fazla kateşin türevini polimerize ederek karmaşık bir yapı oluşturmaktadır (Demarque ve diğ., 2018).

2.3.2 Hidrolize tanenler

Bitkisel dokularda geniş bir yer kaplayan polifenollerin büyük bir kısmını hidrolize tanenler oluşturmaktadır. Hidrolize tanen olarak ifade edilen tanenler, gallik asit esterleri olan gallotanenler ya da heksahidroksifenik asit esterleri ile D-glukoz türev veya esterleridir. Glikoz çekirdeği en çok beş adet galloil grubu ile esterleşerek gallotanen öncüsü olarak tanımlanan bir bileşik oluşturur. Galloil biriminin pentagalloglukopiranoz çekirdeğine meta-depit bir bağ ile bağlanması ile oluşan heksagalloglukopiranoz aynı zamanda oluşan ilk gerçek gallotanendir. Ellag tanenleri ise pentagalloglukopiranozun komşu galloil grupları ile oksidatif C-C eşleşme yolu ile heksahidroksidifenol (HHDP) birimleri oluşturmak sureti ile meydana gelmektedir (Kılıçarıslan, 2011). Şekil 2.4'te yapıtaşları verilen hidrolize tanenler, gerçekleştirdikleri hidroliz sonrası ortamda gallik asit ortaya çıkıyorsa gallotanenler olarak, ellagik asit ortaya çıkıyorsa ellag taneni olarak isimlendirilir (Gönültaş, 2008).

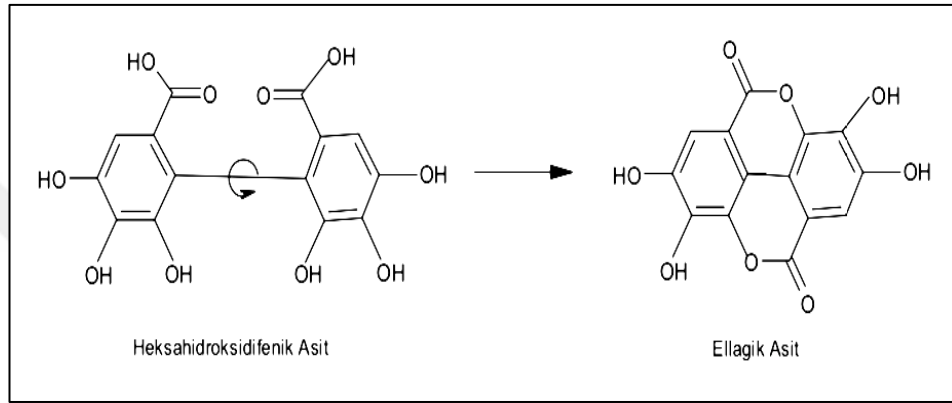


Şekil 2.4: Hidrolize tanen yapıtaşları (Gönültaş, 2008).

Gallo tanenler hidrolizi en basit olarak gerçekleşen tanenlerdir. Hidrolizin kolay olmasının sebebi kendini oluşturan despit bağların eter bağlarından daha kolay hidrolize olma özelliğinden ileri gelmektedir. Metanol ortamında kuvvetli olmayan bir

asit varlığında gerçekleşen parçalanma reaksiyonunda ester bağları dayanıklılığını korurken depit bağlarında parçalanma gerçekleşmektedir. Ortam asidik seviyesi yükseltildiğinde ise hidroliz reaksiyonu sonucu şeker ve gallik asit meydana gelmektedir (Balaban, 2003).

Özellikle meşe ve kestane türlerine ait odun ve kabuklarda bol miktarda bulunan ellag taneni ise gallo tanenlerdeki galloil gruplarının yükseltgenmesi ile oluşmaktadır. Heksahidroksidifenil asitin esterleridirler. Ellagaik asit oluşumu Şekil 2.5’de verilmiştir (Fengel ve Wegener, 1984).



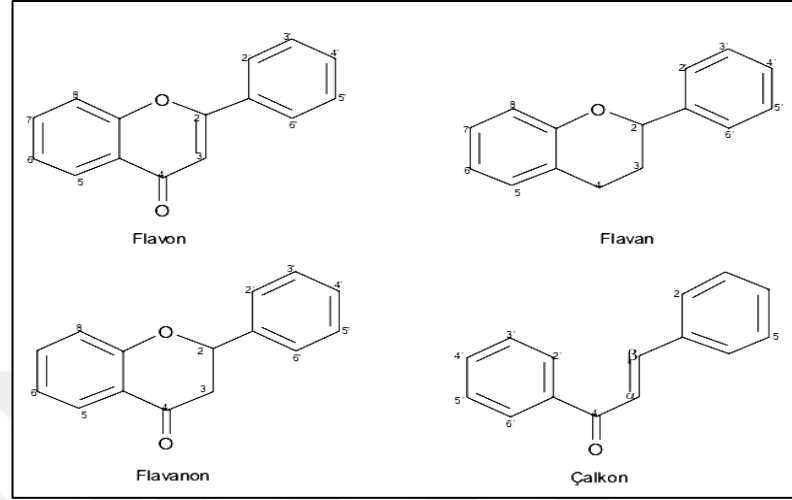
Şekil 2.5: Ellagaik asit oluşumu (Fengel ve Wegener, 1984).

Valeks taneni, kestane ve sumak bitkilerine ait tanenleri içine alan ve yapısında oldukça yüksek oranda organik asit, şeker ve tuz barındıran hidrolize tanen grubu enzimlerin ve asitlerin yardımı ile daha küçük moleküllere parçalanma özelliğine sahiptir. Hidrolize tanenlerin pH değerleri 3,5’un altında olmakla beraber fotodegradasyona dayanıklıdır (Kılıçarıslan, 2011).

2.3.3 Kondanse tanenler

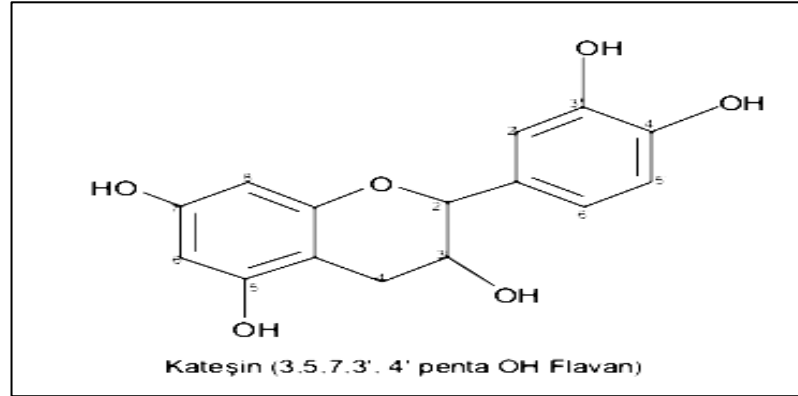
Kondanse tanenler aynı zamanda proantosiyanidin olarak literatürde isimlendirilmiştir. Alkolün asidik çözeltilerinde kırmızı antosiyanidinler asit katalizörlü oksidasyon reaksiyonu neticesinde proantosiyanidinlerden ısıtılarak elde edilmekte ve bu sebeple kondanse tanenler aynı zamanda proantosiyanidin olarak literatürde yerini almaktadır. Flavan-3-ol (kateşin) gibi C-C bağı ile birbirine kuvvetlice bağlanmış flavonoid birimlerin ya oligomeri ya da polimeri olarak meydana gelen kondanse tanenler hidrolitik etkiye oldukça dayanıklı olmakla beraber hidrolize tanenlere kıyasla daha geniş bir yayılım göstermektedirler (Kılıçarıslan, 2011).

Kondanse taneni oluşturan bileşen flavonoid grubuna dahildir. Bu grup içerisinde yapısal değişiklikleri bulunan flavan, flavon, flavanon, izoflavon ve çalkon (açık piron halkası içeren flavonoid grubu) gibi alt gruplara ayrılmaktadır. (Şekil 2.6) (Balaban, 2003).



Şekil 2.6: Kondanse tanen yapıtaşları (Balaban, 2003).

Kateşinlerin (Şekil 2.7) kondanse tanen oluşumundaki en etkili bileşen olduğu düşünülmektedir (Balaban, 2003). Kızıлчаam kabuğunun moleküler karakteristiğini ve bileşimini analiz eden bir çalışmada kateşin birimlerinin *Pinus brutia* türünün monomerik bileşenlerini oluşturduğu saptanmıştır (Uçar ve diğ, 2013).



Şekil 2.7: Kateşin birimi (Balaban, 2003).

Mimoza taneni ve kebraho tanenini içine alan kondanse tanen grubu yapısında yer alan düşük orandaki tuz, şeker, asit ve reds olarak isimlendirilen çözünmez yapıdaki maddelere karşılık içeriğinde mevcut olan mineral asit-a da yükseltgen maddelerin etkisi ile hidrolize olması güç büyük moleküllü maddeler oluşturmaktadır. Kondanse tanenlerin ortamın pH değişimlerine karşı dayanıklı olmadığı, böylesi değişimlerle çökme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir. Kondanse tanenlerin pH değerleri 4,5-5,0

arasında yer almakla birlikte bu gruptaki tanenlerde tanene özgü buruk tat biraz daha tatlı aromalıdır. Hidrolize tanenlerin aksine kondanse tanenler fotodegradasyona karşı hassas olup, ışık varlığında kararma eğilimi göstermektedirler (Kılıçarıslan, 2011).

2.3.4 Tanen kullanım alanları

Kabuğa özgü en önemli bileşenlerden biri olan tanen maddesi antik zamanlardan beri bilinmekte olup en yaygın kullanımı sepi maddesi olarak dericilikte olmuştur. Tanen maddesi deri ile etkileşime girdiğinde hayvansal proteinleri çökertmektedir. Böylelikle elde edilen deri bakteri etkisi ile oluşacak ya da çürüme yapısal olarak ortaya çıkabilecek bozunmalara karşı dirençli ve malzeme olarak esnek bir yapı kazanarak kullanıma elverişli hale gelmektedir (Gönültaş ve Uçar, 2012). Kondanse tanenler başlığında da belirtildiği gibi flavoid birimlerinin oksidatif etkisi yüksektir. Bu sebeple sepilenen deriler güneş ışığına maruz kaldığında deriye kendine has kızılımsı bir renk kazandırmaktadır (Covington, 2009). Meşe palamudundan elde edilen valeks tanenin başlıca kullanım alanı deri sanayi olmasına karşın içeriğinde hidrolize tanen sebebi ile tek başına kullanıldığında derideki kolejenlerle kuvvetli bir bağ yapamaması dolayısı ile deriye iyi nüfus edememesi sonucu sert ve çatlaması kolay bir deri oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bu gibi sorunları bertaraf etmek amacı ile valeks taneni dericilikte kondanse tanen içeriği yüksek olan çam kabuğu taneni ile 1/3 oranında karıştırılarak kullanılmaktadır. Özellikle gallo tanen oranı yüksek başka bir tanen kaynağı olan sumak yaprağının dericilikte kullanılması ise açık renkli deri isteğini karşılamının yanında ince deriye uygulanarak ona kendine has bir yumuşaklık kazandırmaktadır (Uçar, 2017).

Kondanse tanence zengin bitkilerin geleneksel olarak ishal, gastrit, ülser tedavisi için kullanıldığı bilinmektedir (Demarque ve diğ., 2018). Zira tanen maddesinin antiparaziter, antioksidan, antibakteriyel, antifungal etkilerinin olduğu daha önceki çalışmalarda araştırılmış ve olumlu sonuçlar gözlemlenmiştir (Aydın ve Üstün, 2007).

Çeşitli maksatlarla üretilen doğal içerikli boyar maddelerde meşe kabuğu, mimosa, kebraho bitkileri, sumak yaprakları ve çam ağacından elde edilen tanenler kullanılmakta ve son ürüne sarı, mavi, kahverengi, kırmızı, gri ve siyah rengini kazandırmaktadır. Bahsedilen doğal boya maddelerinin kullanımı özellikle tekstil endüstrisinde dikkat çekmektedir. Bu yönelim sentetik içerikli boyar maddelerin insan başta olmak üzere temasta bulunan canlılara verdiği tıbbi zararlarıdır. Alerji,

kanserojen etki, toksik maddelere uzun süre maruz kalmaktan ötürü doğabilecek kronik rahatsızlıklar bunlardan başlıcalarıdır. Aynı zamanda bu toksik etkiler ekosistem ve çevre için de tehdit oluşturmaktadır. Tanen bazlı biyolojik temelli boyar maddelerin bu zararlı etkileri elimine etmesinin yanında tanene özgü antimikrobiyel etki sayesinde tekstil ürünlerinde koruma sağladığı ve hidrolize tanen içeriği yüksek olduğunda UV radyasyonuna dirençli olduğu ortaya konmuştur (Shadid ve diğ, 2013). Antikansorejen, kalp damar tıkanıklığını önleyici, felç riskini azaltıcı, UV dayanımı sayesinde solmayı geciktirici etkileri gibi avantajlı özellikleri sayesinde tanen bazlı biyo-boyar maddelerin kullanımı tekstille sınırlı kalmamış, gıda, saç boyaları ve güneş enerjisi panel kaplama boyalarında da tercih edilmesine sebep olmuştur (Shadid ve diğ, 2013; Dario ve diğ, 2013; Espinosa ve diğ, 2005).

Ülkemizin ekonomik pastasında önemli bir yere sahip başka bir endüstriyel alan olan şarap endüstrisinde de tanenler koruyucu ve aroma verici olarak kullanılmaktadır. Tarihte kimyasal analiz olarak ortaya konulmadan evvel meşe odunlarından fiçı üretilmiş ve bu fiçılarda bekletilen şarapların daha lezzetli ve renk bakımından kaliteli olduğu ortaya konmuştur (Uçar, 2017). Şarabın bozunduruca etmenlerden korunarak yıllandırılmasında, kendine has renginin oluşmasında, ağızda bıraktığı tadda tanenler önemli bir rol üstlenmektedir (Uçar, 2017; Çelen, 2010; Canbaş, 2005).

Tanenler reaktivitesi gereği suda safsızlık olarak oluşturan maddeleri ve ağır metalleri çözünmez yapıdaki tanen jel veya köpüklerine dönüştürüldükten sonra absorplama yeteneğine sahiptir. Bu sebeple tanenlerin biyo-bazlı absorblayıcı madde üretiminde kullanıldığı da literature geçmiştir (Uçar, 2017). Valex taneni kullanılarak atık sulardan bor maddesinin giderilmesine ilişkin bir çalışma 2018 yılında İstanbul Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir (Barutçu, 2018).

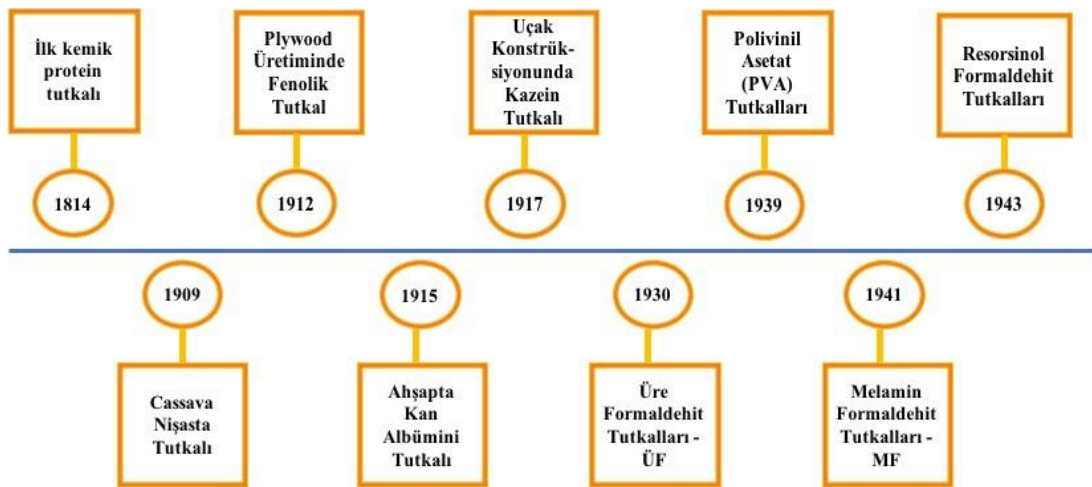
Valeks, meşe, tara ve kestane tanenleri kullanarak Tomak ve Gönültaş'ın (2018) tanenlerin antifungal özelliklerini incelemek üzere gerçekleştirdiği bir araştırmada bazı tür esmer çürüklük mantarlarına karşı özellikle valex ve kestane tanenlerinin etkili olduğu bildirilmiştir. Ağaç malzemenin dış ortam korumasında da tanen kullanımı umut vaatmektedir (Yazıcı, 2019).

Tanenlerin özellikle son yıllarda oldukça önem kazanan kullanım alanlarından birisi de biyo-bazlı doğal ağaç malzeme yapıştırıcısı olarak değerlendirilmesidir. Ağaç malzeme tutkallarında Kullanılan fenol formaldehit tutkalı yerine belirli bir oranda

kullanılmaktadır. Tanen kullanılarak üterilen tutkalların ticari alternatiflerine kıyasla çok daha az hatta sıfır formaldehit emisyonuna sahip olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur. Bir diğer önemli üstünlüğü ise tutkalda kullanılan tanenlerin doğal bir malzeme olan ağaç kabuğu ya da meyvelerinden elde edilmesi ve biyoatık konumunda olan malzemelerden katme değer yaratabilmesidir. Tanen içeren tutkallar “Tanen Bazlı Biyotutkallar” başlığında ayrıntılı bir şekilde irdelenecektir.

2.4 Ahşap Endüstrisinde Tutkallar

Ahşap esaslı panel ürünlerinin imalatında, başka bir deyişle “ahşap ünitelerin hazırlanması ve birleştirilmesi” işleminde ahşap yapıştırıcıları çok önemli bir rol oynamaktadır. Yapıştırıcı kalitesi nihai ürünün kullanım yeri performansını doğrudan etkilediği için yapıştırıcılar ağaç işlemede hayati bir rol oynamaktadır (Zhou ve Du, 2019). Ağaç endüstrisinde en sık kullanılan yapıştırıcılar sentetik ve doğal reçinelerdir. Üre formaldehit reçinesi, fenolik reçine, melamin formaldehit reçinesi, fenol üre formaldehit reçinesi (PUF) ve melamin üre formaldehit reçinesi (MUF) bazı sentetik reçinelere örnek verilebilir. Bazı doğal reçinelere ise soya proteini yapıştırıcısı, nişasta yapıştırıcısı ve çevre dostu reçineler olan tanen reçinesi ve lignin yapıştırıcısı örnek gösterilebilir (Zhou ve Du, 2019). Doğal yapıştırıcı maddeler uzun yıllardır kullanılmakta olup endüstriyel gelişmelerin hızlandığı 19. yy’dan itibaren doğal kaynaklı tutkal maddelerinin yetersiz kalması ve yapıştırıcıya talebin hızla artması konu ile ilgili bilimsel ve teknik araştırmaların yapılmasını neredeyse zorunlu hale getirmiştir. Tutkalın endüstriyel gelişmeler çizgisinde zaman içerisindeki gelişimi Şekil 2.8’de şematik olarak özetlenmiştir (Keimel, 2003).



Şekil 2.8: Tutkalın tarihçesi.

Başta mobilya ve levha olmak üzere orman ürünleri endüstrisinde ahşap yapıştırıcıları ağaç malzeme teknolojisinin gelişmesinde ve odunun verimli kullanılmasında önemli rol oynamıştır. Orman ürünleri endüstrisinin en önemli ve en sık kullanılan girdisi tutkal malzemesidir. Kontplak, lif levha, yonga levha, OSB, ahşap kapılar, pencere ve çerçeveler, odun kompozitleri, biyokompozit malzemeler başta olmak üzere yapısal malzemeler kontrol edildiğinde temel matris olan yapıştırıcıların önemi göze çarpmaktadır. Yer döşemelerinden mutfak tezgâhlarına kadar günlük hayatta sıkça kullanılan paneller önemli oranda tutkal ihtiva etmektedir. Bu panellere ek olarak yapısal olmayan otomobil döşemesi ve aksesuarlarda da önemli miktarlarda yapıştırıcı kullanılmaktadır. Endüstrideki hızlı gelişmeler ile doğru orantılı olarak bugünün koşullarında arza yetişmek için hızlı üretim oldukça önem kazanmıştır (Ülker, 2016). Bu sebeple özellikle endüstriyel uygulamalarda düşük maliyetleri ve sertleşme hızları sebebiyle sentetik tutkallar 20.yy ortalarından beri tercih edilmektedir. Ne var ki sentetik tutkalların ekosistem, insan ve diğer canlıların yanında çevre için oluşturduğu zararlar uzun yıllardır araştırılmaktadır. Günümüzde dünyada ahşap esaslı ürünlerin %70'inden fazlasının üretim süreçlerine bu yapıştırıcılar katılmaktadır. (Ülker, 2016). Doğal ve sentetik yapıştırıcılara ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.4.1 Sentetik tutkallar

1930'lu yıllardan itibaren doğal tutkalların yerine tercih edilmeye başlanan sentetik polimerler, ağaç malzemenin kendi direnç özelliklerinden daha güçlü, daha sert ve daha dayanıklı hale getirilebilmektedir. Bu polimerler aynı zamanda doğal polimerlere kıyasla suya karşı çok daha yüksek bir direnç sağlayabilmektedir (Frihart ve Hunt, 2010). Her ne kadar sentetik reçineler yüksek yıpranma direncine ve yüksek mekanik mukavemete sahip olsa da, uçucu ve pahalı olan ve aynı zamanda yenilenemeyen petrokimyasal hammadde ürünlerinden elde edilmektedir. Ek olarak, bu ürünler toksik ve kanserojen etkisi olan formaldehit yaymaktadır (Zhou ve Du, 2019).

Sentetik polimerler işlevleri çok değişken yapıştırma prosesleri için formüle edilmekte ve kimyasal olarak tasarlanmaktadır. Kullanılan polimer bazının termoplastik veya termoset oluşu yapıştırıcının son kullanımındaki performansını değerlendirmede önemli bir parametredir. Termoplastik polimerler ısıda akışkan, yumuşak yapılı, uzun zincirli ve soğutulduğunda sertleşen maddeler olup termoset polimerler ise uğradıkları kimyasal değişimden ötürü akmaz ve ısı ile yumuşamaz bir özelliktedir. Bu özellikleri

çapraz bağlanmış termoset polimer ile üretilen yapıştırıcıların mukavemet özelliklerinin daha yüksek, rutumet ve kimyasal etki ve ısıya karşı oldukça dirençli olmasının yanında statik yükler altında da uzun zamanlı stabilizasyon sağlamasını sağlamıştır. Literatürde ve ticarete rastlanan termoset ve termoplastik özellikli bazı sentetik tutkallar Çizelge 2.5’de sınıflandırılmıştır. Fenolik, resorsinol, melamin, üre, epoksi reçineleri ısı ile sertleşen termoset polimer bazlı ahşap yapıştırıcılara, PVA ve PVC tutkalları ise termoplastik yapıştırıcılara örnek verilebilir (Wick, 1999).

Çizelge 2.5: Tutkalların sınıflandırılması (Gürboy, 2004).

Termoplastik Tutkallar		Termoset Tutkallar	
Etilen-Vinil Polimerleri	PVA PVC	Aminoplastlar	Üre Formaldehit Melamin Formaldehit Disiyan-Diamin
Butadien Polimerleri	Doğal Kauçuk Sentetik Kauçuk	Fenoplastlar	Fenol Formaldehit Rezorsin Formaldehit
Kumaron-İndon Reçinesi		Poliadisyon Tutkalları	Poliüretan Reçinesi
		Diğer Sentetik Reçineler	Poliamidler Poliester Reçineleri Epoksi Reçineleri

Yapıştırıcı fonksiyonlarından hareketle bazı çalışmalarda tutkal sınıflandırmasında selüloz türevleri yarı sentetik reçineler olarak yer almaktadır. Yarı sentetik yapıştırıcılar olarak literature geçmiş selüloz türevlerinin üretiminde odundan az ya da çok safsızlıkla izole edilmiş selüloz kullanılmaktadır. Selüloz türevleri termoplastik polimerlerdir. Termoplastikler normal şartlar altında katı formda bulunan, ısı uygulandığında herhangi bir kimyasal değişikliğe uğramaksızın yumuşama veya erime eğilimi gösteren, dolayısı ile soğutulduğunda eski formunu geri kazanma ve başlangıç özelliklerini koruma yeteneği olan maddelerdir. Yarı sentetik yapıştırıcılar selüloz nitratlar ve selüloz eterleri olarak iki gruba ayrılmaktadır. Selüloz nitrat pamuk bitkisinden elde edilen selüloz bileşeninin sülfirik asit ve nitrik asit ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu elde edilmektedir. Selüloz nitratın şeffaf rengi gün ışığının etkisi ile

koyulaşmaktadır. Su ve yağa dirençli esnek yapıda bir yapıştırıcı olmasına karşın asidin zayıf çözeltilerinde, alkalilerde, organik çözücülerde ılımlı sıcaklıkta bozunma eğilimlidirler. Şeffaflık aranan kullanım yerlerinde, kağıt, deri, tekstil ürünleri ve yapısal ürünlerde kullanılan selüloz nitrata en güzel ticari örnek olarak “uhu hart” gösterilebilir (Çetin, 2018; Kaya, 2004).

Selüloz eterler ise genellikle NaOH’ın kullanıldığı bir alkali ortam içerisinde elverişli bir alkol ile klor tuzu veya sülfat ile etkileşimi sonucu ticari olarak elde edilip, ara ürün olarak alkali selüloz oluşturmaktadır (Kırcı ve diğ, 2001). Piyasada organik çözücü olarak veyahut solvent olarak satılmaktadır. Yapıştırıcı olarak genellikle duvar kâğıtlarında, film folyo ve kaplamalarda kullanılır, yapısal güç istenen kullanım yerleri için uygun değildir (Kırcı ve diğ, 2001; Ülker, 2016).

2.4.1.1 Üre formaldehit tutkalı (UF)

Dünya çapında üretilen amino reçinelerin %80’ine karşılık gelen üre formaldehit (UF) reçineleri aminoplast reçinelerin en önemli türü olup üre ve formaldehit monomerlerinin reaksiyonuna dayanmaktadır. UF reçineleri termoset duromerler olmasına karşın yapısında her zaman bir miktar monomer içeren lineer veya dallı yapıda oligomerik ve polimerik molekküller barındırmaktadır. Reaksiyona girmemiş haldeki üre özellikle depolama sırasında daha uzun stabiliteye sahip olma gibi bazı özel özellikler elde etmek için faydalıdır. Fakat serbest formaldehitin varlığı kararsız yapıdadır. Sertleşme reaksiyonunu başlatmak için üre ile formaldehit reaksiyona sokulmalıdır. Sertleşen UF reçineleri sertleşme sonrası çözünmeyecek bir üç boyutlu bağ oluşturarak tekrar eritemez veya ısı ile şekillendirilemez, yine de uygulama esnasında UF reçineleri, suda veya spray-dried tozu formunda çözülme ve dağılma özelliğine sahiptir (Kumar ve Pizzi, 2019; Dunky, 1998).

UF reçineleri nispeten ucuz olup, renksizdir. Bu nedenle açık renkli dekoratif ahşap ürünleri ve kaplamalarda sakıncalı bir renk değişikliğine sebep olmazlar. UF reçineleri ayrıca kolayca kullanım özelliğine sahiptir. UF reçineleri kendiliğinden kürlenmez, ancak agresif koşullarda zamanla birlikte viskozitede hızlı bir şekilde artabilmektedir. Normal şartlarda sıvı halde UF reçinesini üç boyutlu çapraz bağlanmış ve sertleşmiş bir termosete dönüştürmek için bir sertleştirici kullanımına ihtiyaç vardır. UF reçineleri, fenolik ve melamin formaldehit reçinelerinden daha düşük bir su direncine sahiptir. Bu durum özellikle kontrplak ve lif levha gibi UF reçinelerinin sık kullanıldığı

ahşap ürünlerinin yüksek rutubetli alanlarda ve dış ortamda kullanımı açısından sorun yaratılmaktadır. UF reçinelerinin önemli bir dezavantajı ise yapısındaki amino- metilen bağlarının düşük stabilitesinden ötürü havaya formaldehit yaymasıdır (Kumar ve Pizzi, 2019).

Serbest formaldehitin varlığı bir takım olumlu ve olumsuz etkiler doğurmaktadır. Bir yandan sertleşme reaksiyonunun indüklenmesi gerekirken, bir diğer yandan reçine sertleşmesi, sıcak pres aşamalarında önemli bir miktarda formaldehit salınımına sebep olur. Reçinenin sertleştiği durumlarda bile çoğu zaman levhalardan formaldehit salını az miktarda da olsa devam edebilmektedir. Bu durum özellikle son 30 yıldır UF reçinelerinin bileşimini ve formülasyonunu önemli ölçüde değiştirmiştir (Dunky, 2003).

Nitekim üre formaldehit özelliklerini belirleyen en önemli faktörler:

- 1- Üre ve formaldehitin nispi molar oranları
- 2- Reaksiyon sıcaklığı
- 3- Kondenzasyonun gerçekleştiği çeşitli pH değerleridir (Pizzi, 1994).

Yukarıda sıralanan faktörler, reçine moleküler ağırlığının zaman içerisindeki artış oranını etkilemektedir. Bu nedenle, özellikle çözünürlük, viskozite, su toleransı, sertleşme hızı gibi özellikler reaksiyon ürününün kondenzasyon seviyesinin düşük ya da yüksek oluşuna dolayısı ile molar ağırlığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Widmer, 1965).

Tek bir pH ortamında gerçekleşen (alkali) fenolik reçine üretiminin aksine UF reçinelerinin kondenzasyonu için reaksiyon ortam pH'sının iyi oluşturulmuş bir protokolle ardışık olarak değiştirilmesi gerekmektedir. Böylesi bir sentez için iki ana strateji aşağıda belirtilmiştir:

A. Üç adımlı ilk işlem

- 1- Bir alkaline metilleme
- 2- Asit kondenzasyonu (zincir uzatma)
- 3- Nötralizasyon ve işlemi sonlandırıcı üre ilavesi

B. Dört adımlı ikinci işlem

- 1- Kuvvetli asit ortamında ilk kondenzasyon
- 2- Alkaline kondenzasyonu
- 3- Asit kondenzasyonu
- 4- Nötralizasyon

Bu formülasyonlar uzun süredir ticari olarak, F/U oranı 1,45-1,65 arasında üretilen UF reçineleri için büyük başarı ile kullanılmıştır (Kumar ve Pizzi, 2019).

UF yapıştırıcılarından:

- 1- Oligomer, monomer ve fonksiyonel grup içeriğinin optimal olması
- 2- Yüksek stabilite, optimum kürlenme oranı ve minimum formaldehit emisyonu
- 3- Kabul edilebilir mekanik özellikleri sağlaması gibi özellikler beklenmektedir.

2.4.1.2 Fenol formaldehit tutkalı (PF)

Termoset tutkalların kullanımı en eskiye dayananlarından biri olan fenol formaldehit tutkalı saf fenolün alkali bir ortamda formaldehit ile reaksiyona sokulması ile oluşmakta, formaldehit oranının artması ile tutkal kıvamına ulaşmaktadır. Başlangıçta ısı gerektiren bu reaksiyon daha sonraları egzotermik bir hal almaktadır (Gürboy, 2004).

Ahşap ve ahşap panel ürünlerini yapıştırmak için yapıştırıcı olarak fenolik reçinenin yaygın kullanımı, bu reçinelerin iyi ısı direnci, su direnci ve kürlenmiş fenolik reçinelerin iyi mekanik özellikleri gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır (Kumar ve Pizzi, 2019). Fenolik reçineler kimyasal olarak iki tipte hazırlanabilir. İlk olarak adlandırılan novolaklar, formaldehit üzerinde bir molar fazla fenol ile asit katalizi altında hazırlanan fenolik reçinelerdir. Asit olarak normalde oksalik asit, hidroklorik asit veya sülfonik asitler kullanılır Novolak reçinelerin polimerizasyonu (veya kürlenmesi), ilave formaldehit, hegzamin veya paraformaldehit gibi formaldehit çıkarıcı ajanların eklenmesini gerektirmektedir. Resoller olarak bilinen ikinci tip fenolik reçineler, alkali koşullar altında fenol üzerinde molar olarak fazla miktarda formaldehit kullanılarak hazırlanan reçinelerdir. Burada formaldehit: fenol molar oranı 1'den büyük, genelde 1,5'tur. Novolak reçinelerin aksine, formaldehit zaten fazla olduğundan kürlenmeyi etkilemek için ilave formaldehit ilave etmeye gerek yoktur. Resoller, ısıtılarak veyahut *p*-toluen sülfonik asit gibi asit katalizörleri eklenerek sertleştirilir (Kumar ve Pizzi, 2019).

2.4.1.3 Melamin formaldehit tutkalı (MF)

Melamin bazlı reçineler, aminoplastik reçinelerin sınıfına aittir ve formaldehitin esas olarak melamin ile reaksiyona sokulması ile veya üre, fenol veya diğer bileşenlerin eş monomer olarak kullanılması ile yapılır. Melamin yapıştırıcılar, çoğunlukla yonga levha, orta yoğunluklu lif levha (MDF), yönlendirilmiş yonga levha (OSB), kontrplak

(plywood), kontrtabla (blockboard) ve bunlar gibi ahşap panel ürünlerinde yapıştırıcı olarak kullanılır. İlâveten, melamin bazlı yapıştırıcılar kağıt laminatların üretiminde de kullanılır. Nadir durumlarda, reçineler ve bu reçineler kullanılarak üretilmiş paneller mobilya endüstrisinde de kullanılır. Çoğu ahşap yapıştırma uygulamasında melamin reçineleri sıvı haldedir. Özel uygulamalar için, toz haline getirilmiş (püskürtülerek kurutulmuş) türleri de kullanılmaktadır. Reçineler, sulu bir çözeltideki doğrusal veya dallanmış oligomerik ve polimerik moleküllerden ve bazen de sulu fazdaki moleküllerin bir dispersiyonu olarak oluşmaktadır. Reçineler, üç boyutlu sertleştirilmiş ağlara yol açan bir termoset davranışı göstermektedir (Kumar ve Pizzi, 2019).

Melamin formaldehit tutkalları melamin ve formaldehitin kondensasyon ürünüdür. Formaldehit ve melamin arasındaki reaksiyonda, melamin (2, 4, 6 - triamino- 1, 3, 5-triazin), amin grubuna katılan farklı sayıda metil grubu içeren türevler verir. Metil gruplarının sayısı altıya kadar olabilmektedir. Suda çözünür metil melamin bir metilen veya eter köprüleri ile yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanarak formaldehit reçinesine dönüşmektedir (Ülker, 2016). Melamin formaldehit tutkalları toz halinde 1 yıl boyunca raf ömrünü koruyabilmektedir. Setleşme süresi UF tutkallarına göre daha kısa olmakla birlikte daha kolay bir şekilde, 90-100°C sıcaklıkta sertleşebilmektedir. Sertleştirici olarak amonyum tuzları, organik asit tuzları, potasyum persülfat kullanılmakla beraber sıvı tutkallara %0,1-1 oranında NH₄Cl ilavesiyle de olumlu sonuçlar alınabilmektedir. Melamin formaldehit tutkalları genellikle kalın ağaç malzemenin yapıştırılması maksadı ile kullanılmakta, açık rengi ve kaynamaya dayanıklılığı sebebiyle özellikle kontrplak üretiminde fenollere karşı endüstride üstünlük taşımaktadır. Ne var ki fiyat olarak aynı avantaja sahip olmamakta bu sebepten kullanımını sınırlanmaktadır. Saf melamin tutkallarının hava şartlarına karşı gösterdiği direnç oldukça yüksektir.

Melamin aynı zamanda üreye katılarak melamin-üre tutkalları (MUF) olarak kullanıldığında formülasyon oranı ile doğru orantılı olarak suya direnci değişmektedir. MUF tutkalları 60 yılı aşkındır kaynama ve yanma dayanımının istendiği kullanım yerlerinde ve lamine yük taşıyıcı konstrüksiyonlarda kullanılmaktadır (Gürboy, 2004).

2.4.1.4 Rezorsinol formaldehit tutkalı (RF)

Rezorsinol ve formaldehit (RF) reaksiyonu fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyondan çok daha hızlıdır. Baz veya asit katalizörlü rezorsinol formaldehit (RF)

reaksiyonlarının, řu anda ahşap yapıştırıcıları ve kompozitleri olarak kullanılan polimerik reçineleri oluşturabileceği bilinmektedir. RF fenol rezorsinol formaldehit (PRF) reçinesi ortam sıcaklıklarında sertleşebilir. Bu nedenle, saf fenol formaldehit (PF) reçinesi üzerinde bir avantaja sahiptir. Bu nedenle RF ve PRF reçineleri, dış cephe glulam ve fingerjoint üretmek için idealdir. Saf RF reçinelerinin yüksek maliyetleri nedeniyle genellikle ahşap yapıştırıcısı olarak kullanılmadığı belirtilmelidir. Bu maliyetleri sınırlamak için, resorsinol, PF çözeltileri ile birlikte reaksiyona sokularak PRF reçineleri elde edilmektedir. Rezorsinol ve formaldehit arasındaki reaksiyon, resorsinolün formaldehite oranı 1: 1 veya daha az ise, doğrusal polimer oluşumuna yol açabilir (Kumar ve Pizzi, 2019).

2.4.1.5 PVA tutkalı

Poli (vinil asetat) (PVA) yapıştırıcılar, özellikle mobilya imalatında ve marangozlukta kullanılan önemli bir termoplastik yapıştırıcı türüdür. Tutkal içeriğindeki su, yapıştırılan ahşap yüzey tarafından absorbe edilmekte ve böylelikle fiziksel olarak yapışma hattı oluşmaktadır (Dunky, 2003). PVA yapıştırıcısının kullanılması için en uygun sıcaklık yaklaşık 20°C'dir. PVA reçineleri normal oda sıcaklıklarına sahiptir. Kullanıcılar depoda buharlaşma veya donmadan kaçınmalıdır. Ambalajlar serin kalmaları için değiştirilmelidir. Uzun sürmesi için seyreltilirler. PVA yapıştırıcılar süt beyazı sıvılar şeklinde tedarik edilir. Emülsiyon filmleri su geçirmezdir, genellikle hızlı uygulanır, kokmaz ve tadı değiştirmez. Makine kullanımına dayanıklı ve yağa dayanıklıdır (Ülker, 2016). PVAC (terim hem homopolimeri hem de kopolimerleri kapsamaktadır), yapıştırıcıların doğaldan sentetik yapıştırıcılara geğişi ön planda olmuştur. Genel homopolimer artı kopolimer tüketimi, 1975–1987 döneminde iki katına çıkarken, kopolimer yapıştırıcıları %250 oranında çarpıcı bir artış göstermiştir. Tercih edilen komonomerler etilen akrilat esterlerdir. Ambalajlamada, yapısal kullanımda ve tekstilde kullanılan PVAc polimerin %80'ini, bileşik kullanımının %95'ini oluşturmaktadır. PVAc bir çok yapısal uygulamada kullanılmakta olup bunlardan en sık olanı alçıpan hazırlamak için kullanılan hazır karışımlı derz çimentosudur. Bunlar %3 polimer içerikli olup oldukça yoğun formülasyonlardır. PVAc içeren beton yapıştırıcılar yeni betonu eskiye bağlamaya yarar. Vinil asetat- etilen, sunta alçıpan ve diğer yüzeylere vinil ve kağıt laminasyon için tercih edilen malzemedir (Ülker, 2016).

2.4.1.6 Diğer sentetik tutkallar

Ahşap endüstrisinde kullanılan en önemli yapıştırıcılar önceki bölümlerde verilmiştir. Ancak bunların dışında ahşap endüstrisinde çeşitli başka yapıştırıcılar da kullanılmaktadır. Örneğin kaplamalarda ve ambalaj endüstrisinde yaygın kullanılan yapıştırıcılardan birisi hot melt yapıştırıcıdır. Hot melt yapıştırıcılar ortam sıcaklığında katılaştıran termoplastik malzemelerdir. Hot melt yapıştırıcıların doğru ekipmanlarla kolay hızlı uygulanabilme, uygulanma süresinde kısa bir zaman içerisinde güçlü bir bağ oluşturabilme, manuel işleme kolaylığı, yapısında yüksek uçucu ve yanıcı nitelikteki bileşen bulundurmaması, iyi yapışma direnci, formülasyonlarında yapılan değişikliklerle kullanım yerine göre sağlanabilen (renk, viskozite vb.) esneklik, %100 katı içerikli olduğundan atık olarak sorun yaratmaması ve ekonomik olarak erişilebilir olması gibi avantajları vardır. Bu avantajlar nedeni ile ambalajlama, mobilya, tekstil ve ayakkabı gibi endüstrilerde geleneksel solvent bazlı yapıştırıcılara karşı ekonomik ve çevre dostu bir alternative olarak kullanılmaktadır. Yüksek hızlı ve sürekli tutkallama hatları için bu özellik oldukça elverişlidir (Heerlich ve diğ., 2019; Pizzi ve Mital, 2003; Gönültaş, 2013). Etilen-vinil asetat (EVA) kopolimeri esaslı yapıştırıcılar hot melt yapıştırıcılar arasında geniş bir yer kaplamakta ve tüm hot melt yapıştırıcıların üçte ikisini kapsamaktadır. Tüm EVA tutkallarının yaklaşık olarak yarısı ise paketleme uygulamaları için kullanılmaktadır. EVA bazlı hot melt yapıştırıcılar için diğer uygulamalar tekstil ürünleri, tek kullanımlık (bebek bezleri gibi) ürünler, halı, kitap ciltleme, ahşap işleri (kenar bandı gibi), filtre montajı, otomotiv (ses yalıtım pedleri gibi), film kaplamaları, mobilya montajı elemanları ve ayakkabıdır. EVA polimerleri ayrıca kriyojenik öğütme yolu ile düşük tanecik boyutuna getirilebilmekte ve çeşitli ısı yalıtımı uygulamaları için suda dağılılabılır hale getirilebilmektedir. (Rolando, 1998).

2.4.2 Doğal tutkallar

İlk insanlar göçebe yaşam tarzından yerleşik düzene geçtiklerinde yapılarda ve mobilyalarda kalıcılık aranmaya başlanmıştır. İlk zamanlarda mekanik bağlayıcılar kullanarak üretilen bu yapısal malzemelerin üretimine zaman içerisinde doğal kaynaklı yapıştırıcılar dahil olmuştur (Frihart, 2015). 1930'lu yıllardan önce mobilyalarda hayvansal ve bitkisel kaynaklı yapıştırıcılar kullanılmıştır. Bunlardan hayvansal kökenli olanlar mezbahalardan elde edilen kanla üretilen kan albümini tutkalı, cilt,

kemik ve balık atıklarından elde edilen jelatin veya hayvan tutkalı, hayvansal süt proteininden üretilen kazein tutkalı en yaygın kullanılanlardandır (Ülker, 2016). Protein bazlı tutkallardan hayvansal kaynaklı olanlar dışında soya tutkalı ve protein karışımından üretilen tutkallar da geçmişte üretilmiştir. Kan albümini kan serumu içerisinde bulunan çözülmüş durumdaki bir protein olup genellikle sığır kanından elde edilmekte idi. Kontrplak endüstrisinde sıklıkla kullanılmış olan kan albümini tutkalından suya karşı direncinin yüksek oluşuna rağmen kullanıldığı malzemeye yoğun sinek arız oluşu, kötü ve keskin kokusu ve köpük oluşturması sebebi ile vazgeçilmiştir. Jelatin tutkalında etken madde albüminden elde edilen glutin olup bir takım karmaşık reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Jelatin tutkalı suda şişmesi ve sıcaklıkta çözünmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bir başka protein kaynaklı tutkal olan hayvan tutkalı başka bir deyişle adi tutkal kolajenden oluşmaktadır. Sütteki proteinlerden elde edilen kazein tutkalı I. Dünya Savaşı sırasında önem kazanmış olup sentetik reçinelerin icad edilmesine kadar uzun yıllar kullanılmıştır. Doğal kaynaklı yapıştırıcılar arasında suya direnci en yüksek tutkal çeşidi olarak bilinmesine karşın modern standartlara göre değerlendirildiğinde yeterli su direnci göstermemektedir. Kazein tutkallarının kullanımı özellikle tabakalı ağaç malzeme konstrüksiyonlarında dikkat çekmiştir. Lipofilik bileşenleri ekstrakte edilmiş soya fasülyesinden üretilen soya tutkalı kontrplak üretiminde soğuk ya da sıcak olarak kullanılabilmesine karşın içeriğindeki alkali maddelerin odun rengini soldurduğu tespit edilmiş, bu sebeple özellikle ince tabakalı malzemelerin yapıştırılması için uygun bulunmamıştır. Protein çeşitleri birbirine karıştırılarak kazein-kan albümini, kan albümini-soya protein gibi yapıştırıcılar hazırlanması mümkündür (Gürboy, 2004).

Bitkisel kaynaklı yapıştırıcılar ise nişasta kullanılarak ve selüloz kullanılarak üretilenler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Nişasta bazlı yapıştırıcıların nişasta kaynağı patates, prinç, mısır, buğday, tapyoko ve sago gibi bitkilerden elde edilmiş ve bu tutkallar kağıt torba, etiket yapışkanları, oluklu mukavva üretiminde yüzey kağıtlarının yapıştırılması, kitap ciltleme ve karton kutu üretiminde kullanılmıştır. Selüloz bazlı yapıştırılarda ise ağaç, çalı, muz gibi kaynaklardan elde edilen selüloz tutkalları özellikle cam etiketlerinde kullanılmıştır (Gürboy, 2004; Ülker, 2016).

Doğal tutkalların bazı başarılı uygulamalarına karşın 1930'lu yıllardan itibaren kullanım kolaylığı, ekonomik etmenler, suya dayanımın daha yüksek olması gibi

endüstrinin aradığı özellikler neticesinde sentetik reçinelerin kullanılması önem kazanmıştır (Frihart, 2015).

Biyomalzeme kaynaklı tanen ve lignin tutkalları da özellikle son yıllarda oldukça çok çalışılmakta ve kullanılmaktadır. Lignin, p-kumaril alkol, koniferil ve sinapil olarak adlandırılan üç fenilpropanoid monomerin kopolimerizasyonundan kaynaklanan bir amorf, polifenolik malzeme olarak tanımlanabilir. Bu yapılar, birkaç tür eter ve karbon-karbon bağı içeren çok sayıda birleşik bağ ile bağlanır (Mansouri ve Salvado, 2006). Ağaç malzeme yapıştırıcılarını hazırlamak için lignin kullanımı ile ilgili çok geniş bir literatür olmakla birlikte araştırmacıların çoğu fenol formaldehit (PF) reçinelerine ya da üre formaldehit reçinelerine lignin eklemeye odaklanmaktadır (Qiao ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2013; Danielson ve Simonson, 1998).

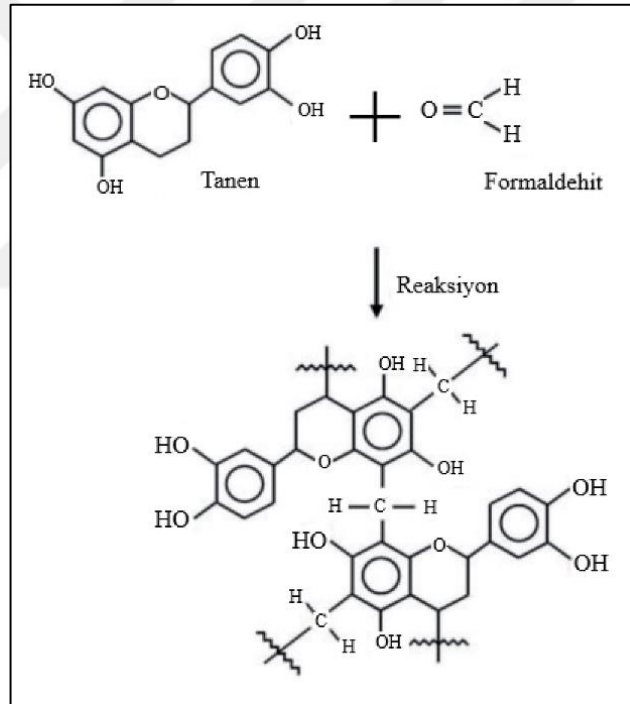
2.5 Tanen Bazlı Biyotutkallar

Çevre koruma ve kişisel sağlık bilinci son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Bu nedenle, üretim işlemlerinde kullanılan hammaddeler büyük miktarda dikkat çektiği için yenilenebilir kaynaklara sahip doğal reçineler tercih edilmeye başlanmıştır. Tanen reçinesinin araştırılması ve uygulanması bazı ülkelerde oldukça başarılı olmuştur çünkü fenolik yapısı yapıştırıcı olarak kullanılmasına imkân vermekte ve yapıştırıcılar içindeki fenoller için kısmi veya tam bir ikame maddesi olarak kullanılabilir (Zhou ve Du, 2019). Bu bakış açısı ile tanen içerikli yapıştırıcılar ilk defa 1970'li yılların başında Güney Afrika kıtasında başarı ile ticarileştirilmiştir. Akabinde mimoza taneni kullanılarak dış maksatlı ve deniz uygulamaları için sunta ve kontrplak üretiminde fenolik yapıştırıcılara ikame yaratılmıştır. Bu tarz yapıştırıcılar Avustralya, Zimbabve, Şili, Arjantin, Brezilya ve Yeni Zelanda'da kullanılmışlardır. (Dunky ve Pizzi, 2002). Avrupa'da çam ve ladin kabuklarından elde edilen tanenlerden biyotutkal üretiminde, özellikle akasya ağaç kabuğundan elde edilen tanenlerle üretilen tutkallar özellikle 50 yıldır yonga levha üretiminde kullanılmaktadır (Uçar, 2017).

Basit fenolik yapısı gereği hidrolize tanenler formaldehit ile düşük reaktivite vermekte ve bu durum hidrolize tanenlerin ahşap endüstrisindeki kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu durum hidrolize edilebilir tanenlerin, düşük nükleofiliklik ve düşük fenol ikamesi seviyesine sahip basit fenollerin karışımları olmalarından ileri gelmektedir (Pizzi, 2006). Tanen ekstratları genellikle şeker ve zambak içermektedir. Ticari olarak temin edilebilen ve sert ağaçtan elde edilen tanen özleri tipik olarak

%70-80 oranında doğal fenolik polimer içermektedir. Çam türlerinden elde edilen tanenler ise yalnızca %50-60 oranında doğal fenolik polimer içermektedir. Şeker, gerçek katı madde oranını seyrelterek reçinelerin nihai özelliklerini etkilemektedir. Sakız, reçinenin gücünü ve yapıştırıcının su geçirmezliğini önemli ölçüde etkilemektedir. İnaktif tanen bileşenlerinin mevcudiyeti nedeniyle, modifiye edilmemiş tanen yapıştırıcısı, yüksek gereksinimli ahşap ürünlerinin üretimi için uygun olmadığından tanen yapıştırıcılarının çoğunlukla modifiye edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Zhou ve Du, 2019).

Doğada fenolik yapıda olan tanen maddesi, formaldehitin fenollerle verdiği asit-katalizli ve alkali-katalizli reaksiyonları verme kabiliyetine sahiptir. Alkali-katalizli reaksiyonlar endüstriyel kullanımı domine etmektedir. Tanen maddesinin formaldehit ile verdiği reaksiyon Şekil 2.9'da görülmektedir (Zhou ve Du, 2019).



Şekil 2.9: Tanenin formaldehit ile reaksiyon mekanizması (Zhou ve Du, 2019).

Tanenin sahip olduğu doğal fenolik yapı, tanen tutkallarının fenol formaldehit tutkalına benzer bir hazırlık işleminden geçmesini gerektirir. Kondanse tanenlerin fenolik çekirdekleri fenolden çok daha reaktiftir. Kondanse tanenin floroglisinaloik veya rezorsinolik A halkasının formaldehit ile reaksiyon hızı fenole kıyasla 10-50 kat daha yüksektir. Bu durum tanen tutkallarında raf ömrünü kısaltan bir faktördür. Raf ömrünü uzatmak için taneni modifiye etmek ya da sertleştirici olarak hegzametiltetramin, paraformaldehit gibi sertleştiriciler tercih edilebilir. Sıvı çözelti

ya da toz formunda bulunan tanen sertleştirici eklenmediği müddetçe inaktif yapıdadır. Bu haliyle uzun süre depolanma özelliğine sahiptir (Gönültaş, 2013). Kondanse içeriğin yüksek olduğu sıvı tanen çözeltilerinde görülen bir miktar yoğunlaşma ısı altında karıştırılmak suretiyle eski viskoz yapısına kavuşma eğilimindedir. Tanen tutkalları fenol formaldehit tutkallarından farklı olarak bir ön polimerizasyon işlemine ihtiyaç duymaz. Çok az miktarda formaldehit ilavesi tanenin baskın olduğu tanen formaldehit reaksiyonunun başlayıp polimerin kürleşmesi için yeterlidir. Tanen tutkallarının sahip olduğu bu yüksek reaktivite sonucu tanen bazlı biyotutkallarında kısa jelleşme süresi ve düşük pres süresine sebep olmaktadır (Pizzi, 1994).



3. LİTERATÜR ÖZETİ

Kızılçamdan (*Pinus brutia*) sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilen çam kabuk tanenlerinin kendi başına veya formaldehit ilavesi ile bağ mekanizması Ayla ve Parameswaran (1980) tarafından test edilmiştir. Çalışmada polifenollerin yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu, bu sebeple kürlenme için polifenol kullanımında formaldehitin düşük miktarlardaki ilavesi yeterli olacağı bildirilmiştir. Bu bilgi ışığında elde edilen çam tanen ekstraktına sertleştirici olarak %5-15 oranında pFA ve hegzametilentetraamin eklenerek tanen ve tanen-PF tutkalları elde edilmiştir. Elde edilen bu tutkallar kayın kaplamalar yardımı ile kontrplak üretiminde kullanılmış ve üretilen kontrplakların kaynayan sudaki dirençleri DIN 53254 ve DIN 68602 standartlarına göre test edilmiştir. Üretilen ahşap panellerdeki tanen bağının elektron mikroskobu ile yapılan mikroanalitik çalışmalar sonucunda ağaç malzemenin hücre çeperine kadar ilerlediği bildirilmiştir (Ayla ve Parameswaran, 1980). Benzer şekilde kızılçam kabuk taneni kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada lif levha üretimindeki PF reçinesi yerine tanen tutkalı kullanımı test edilmiştir. Test edilecek tanen tutkallarında sertleştirici olarak hegzamin ve pFA kullanımı tercih edilmiştir. Bu şekilde üretilen lif levhaların mekanik özelliklerinin ilgili standartları %60 oranında karşıladığı bildirilmiştir. Ticari PF reçinesi yerine tanen tutkalı ile üretilmiş lif levhaların formaldehit emisyonlarında ise %75 azalma gerçekleştiği perföratör metodu ile tespit edilmiştir (Özdemir, 2010).

Kebraho, mimoza, çam ve pekan ticari tanenlerinin kullanıldığı bir çalışmada katalizör olarak lignoselülozik substrat ve alkali slika kullanılmış, otokondenzasyon reaksiyonları ile içeriğinde formaldehit ve sentetik reçine barındırmayan tanen tutkalları üretilmiştir. Sıfır formaldehit emisyonuna sahip olan bu tanen tutkalları iç mekân kullanımı ile sınırlı yonga levhalarda denenmiştir. Test edilen tanen tutkallarından yalnızca çam ve pekan biyotutkalları kuru dayanımda standart değerleri sağlayabilmiştir (Pizzi ve diğ., 1995).

Tanen tutkalları ile ilgili gerçekleştirilen başka bir çalışmada yapraklı tropikal ağaç kontrplakları için akasya tanenini pFA reçinesi ile çapraz bağlamak suretiyle tanen

esaslı yapıştırıcı hazırlanmıştır. Üretilen tutkal formülasyonunda %80-90 akasya tanen ekstraktına karşılık %10 oranında PF ve %3 pFA kullanılmıştır. Bu yapıştırıcının ortaya çıkan bağlanma mukavemetinin iyi ıslak dayanımı olmadığı ve bu sebeple sadece iç mekân uygulamaları için uygun olduğu belirtilmiştir (Hoong ve diğ, 2009). Gönültaş (2013) tarafından yapılan bir çalışmada ladin ve meşe kabuklarından sülfite ekstraksiyonu ile elde edilen tanenler kullanılarak farklı oranlarda kullanılan değişik sertleştirici türleri ile biyotutkal üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyotutkallarda ladin taneni ile elde edilen biyotutkalların yapışma direnci olarak PF tutkalına benzer mukavemet özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada ladin ve meşe kabuklarının sülfite ekstraksiyonu ile elde edilen tanen çözeltileri kullanıldığında su ile ekstrakte edilen tanen çözeltilerine oranla jelleşme zamanının daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

Bir diğer çalışmada furfural alkol-aldehit reçineleri furfural alkolün formaldehit, glisokal ve glutaraldehit gibi üç farklı aldehit ile reaksiyona sokulması ile hazırlanmıştır. Çalışmada p-toluen sülfonik asit ve asit oto-nötralizasyon mekanizması kontrplak üretiminde yapışma performans tespiti için sertleştirici olarak kullanılmıştır. Yapılan analizler sonrası formaldehit ve glioksalın furfural alkol ile reaksiyonu sonrası mükemmel performansa sahip reçineler elde edilebileceği ortaya konmuştur. Bununla birlikte sertleştirici asiditesinin reçine bağlanma performansında büyük bir etkiye sahip olduğu da belirtilmiştir. Sertleştirici olarak asit oto-nötralizasyon sistemi kullanıldığı durumda dahi furfural alkol-glioksal (FAG) reçinesinin standartlardan ($\geq 0,7$ Mpa) daha yüksek bir yapışma direnci ve su dayanımı gösterdiği ortaya konmuştur. Bu direnç özelliklerine karşın içeriğinde formaldehit barındırmaması FAG reçinesinin üstünlüğü olarak gösterilmiştir (Xi ve diğ, 2018).

Yine Gönültaş (2018) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada kızılçam (*Pinus brutia*) kabuklarından elde edilen tanen tozları kullanılarak biyotutkal formülasyonları oluşturulmuş, içerisinde furfuralı da barındıran sekiz adet farklı sertleştirici ile yapıştırıcı formülasyonları hazırlanmıştır. Oluşturulan biyotutkallar arasında kuru yapışma direnci test sonuçları, UF reçinesine en yakın dirençlerin sırası ile pFA, FA, hegzamin ve pMDI sertleştiricilerinin kullanıldığı biyotutkallar olduğunu göstermiştir. Islak çekme dayanım testlerinde ise sertleştirici olarak furfural, tris ve benzaldehit kullanılan örneklerin ıslak dayanım vermediği ortaya konmuştur. Aynı çalışmada

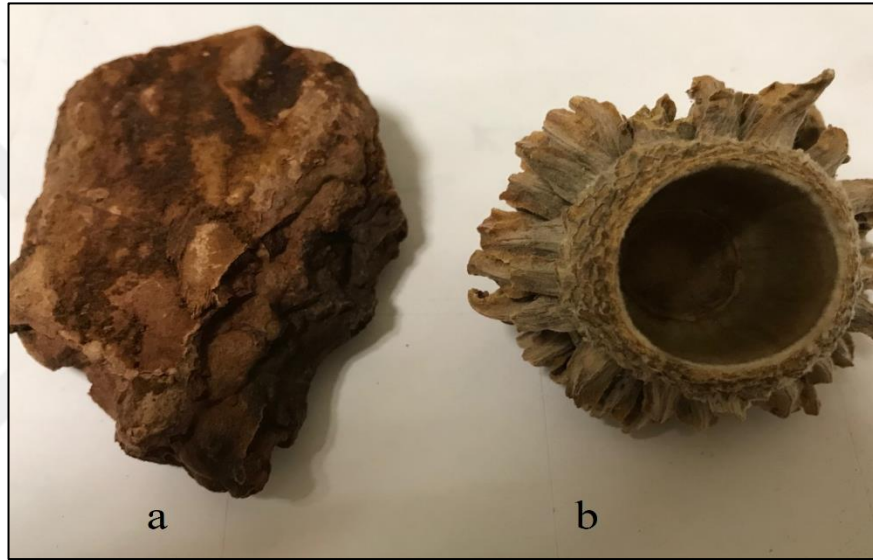
yapılan TGA analizleri tanen biyotutkallarının termal kararlılığının UF reçinesinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama

Bu yüksek lisans tez çalışmasında materyal olarak Bergama bölgesinden elde edilen fıstıkçami kabuk atıkları ve Manisa Salihli bölgesinde yer alan AR-TU Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen meşe palamudu kadehleri (kupula) kullanılmıştır.



Şekil 4.1: (a) Fıstıkçami kabuğu (b) Meşe palamudu kadehi.

Kabuk ve kupula örnekleri ilk olarak safsızlıklarından (yaprak, çöp, metal parçalar, meşe palamudu, dal parçaları, yosun, plastik ve kartonlar) arındırılarak 4-6 hafta arası oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle örneklerin hava kurusu (yaklaşık olarak %12) rutubete kadar kurumaları sağlanmıştır.

Kurutma işlemini takiben hava kurusu haldeki çam kabuğu ve meşe kadehi (kupulası) örnekleri öğütme öncesi parçalanarak, boyutları küçültülmüştür. Öğütme için uygun boyutlara getirilen parçalar, laboratuvar tipi değirmen/öğütücü (FRITSCH P19) ile öğütülmüştür (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Laboratuvar tipi değirmen/öğütücü.

Öğütme işlemi sonrası kabuk ve kadehlerden elde edilen toz halindeki örnekler etüvden çıkarılıp 2 hafta hava kurusu halde bekletilen kavanozlara ayrı ayrı konulup etiketlenmiştir.

4.2 Sulu Çözelti Ekstraktı Hazırlama ve Tanen Üretimi

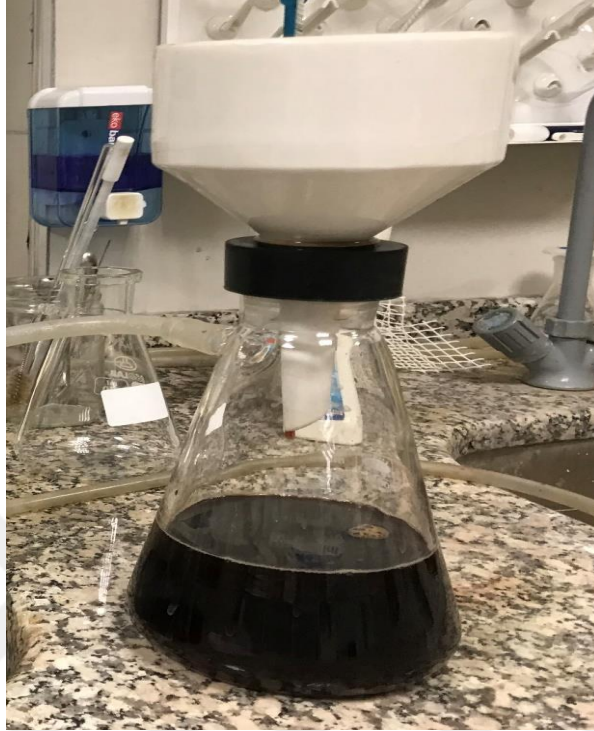
Öğütülmüş fıstıkçamı kabuğu ve meşe palamudu kadehleri su ve değişik oranlarda etanol-su çözeltileri ile ekstrakte edilerek tanen verimleri belirlenmiştir. Meşe palamudu kadehi için 1/4 etanol-su çözeltisi 1:8 katı madde oranında kullanılmıştır. Fıstıkçamı kabuğu ekstraksiyonu içinse 1/8 oranında katı madde ve su ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi için öncelikle %98'lik teknik kalite etil alkol kullanılarak etanol /saf su (1/4) oranında çözeltisi hazırlanmıştır. Öğütülmüş meşe palamudu kadehi 1/8 kadeh tozu:çözücü oranında olacak şekilde 1000 mL'lik erlene alınıp 60°C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex Digiplus DL5) % 100 frekansta 20 dk ekstrakte edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Ultrasonik su banyosu.

Süre sonunda erlenler vakum altında nüce erleninde (Şekil 4.4) kaba süzgeç kâğıdından süzölmüş, elde edilen süzöntü içinde tortu barındırmayacak şekilde tekrar süzölerek 1000 mL'lik cam behere aktarılmıştır.



Şekil 4.4: Süzme işlemi.

Hazırlanan valeks taneni sulu çözeltisi, manyetik ısıtıcı karıştırıcıda (Heidolph) sensör yardımı ile 70°C'ye sabitlenen sıcaklıkta 3 gün karıştırılarak buharlaştırılmıştır. Çözelti yaklaşık %50 katı madde oranına ulaştığında ise işleme son verilmiştir.

Fıstıkçanı kabuk örneklerinde ise etanol içeren sulu çözelti ile ekstraksiyon işleminde süzme problemi ortaya çıkmıştır. Bu sebeple fıstıkçanı kabuk tozları sadece su ile ekstrakte edilmiştir. Bunun için kabuk:saf su (1:8 oranında) 1000 mL'lik erlenlere alınıp 60°C sıcaklıktaki ve %100 frekanstaki ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex Digiplus DL5) 20 dakika ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). İşlem sonrası sulu çam taneni çözeltisi vakumlu nüce erleninde kaba süzgeç kâğıdından süzölmüştür.



Şekil 4.5: Ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi.

Valex tanen çözeltisine benzer şekilde *Pinus* (fıstıkçamı) taneni sulu çözeltisi de manyetik ısıtıcılı karıştırıcıda %40 katı madde oranına ulaşana kadar 70°C sıcaklıkta yaklaşık 3 gün buharlaştırılmak sureti ile yoğunlaştırılmış fıstıkçamı tanen çözeltisi elde edilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Ekstraktif çözelti buharlaştırma işlemi.

4.3 Biyotutkal Formülasyonlarının Hazırlanması

Hazırlanan tanen çözeltileri biyotutkal formülasyonlarında kullanılmak üzere ağız kapalı cam kavanozlara aktararak saklanmıştır. Biyotutkal formülasyonlarında hem çam kabuğu hem de valeks taneni için sekiz adet farklı sertleştirici değişik oranlarda kullanılmıştır. Sertleştiricilerin listesi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Biyotutkal formülasyonlarında kullanılan sertleştiricilerin listesi.

Numara	Sertleştiriler
1	Formaldehit (FA)
2	Paraformaldehit (pFA)
3	Benzaldehit (BA)
4	Glioksal (Gox)
5	Hegzamin (Hx)
6	Tris (hidroksimetil) nitrometan
7	Furfural (FU)
8	İzosiyanat pMDI-Poli [(fenil-izosiyanat)-co-formaldehit] (pMDI)

Valex biyotutkalı üretimi için, oda sıcaklığında muhafaza edilen yoğunlaştırılmış Valex tanen çözeltisinden 10-15 gram alınarak armudi balona aktarılmış, Çizelge 4.2’deki sertleştirici türleri değişik oranlarda çözeltiliye eklenmiş, akabinde 60°C sıcaklıkta 20 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmak sureti ile biyotutkallar hazırlanmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Biyotutkalların hazırlanması.

Pinus biyotutkal üretimi içinse, çalışılırken 40°C sıcaklıkta muhafaza edilen yoğunlaştırılmış fıstıkçanı tanen çözeltisinden 10-15 gram armudi balona alınarak içerisine Çizelge 4.3'deki sertleştirici türleri değişik oranlarda eklenip sıcaklık yükseltilmeden 20 dakika karıştırılmıştır. Fıstıkçanı taneni kullanılarak üretilen biyotutkalların ve valeks taneni kullanılarak üretilen biyotutkalların tutkal formülasyonlarına ek olarak, kontrol örneği olarak hazırlanmış mimoza taneni, ticari valeks tanen tozu ve ticari üre formaldehit tutkal formülasyonları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelgede valeks biyotutkalları “V” harfi ile fıstıkçanı biyotutkalları “P” harfi ile gösterilmiş olup “MT” mimoza taneni ile elde edilen biyotutkalı, “VCT” ticari valeks taneni ile üretilmiş biyotutkalı, “UF” ise ticari üre formaldehit tutkalını temsil etmektedir.

Çizelge 4.2: Valeks biyotutkallarının formülasyonu.

Grup	Formülasyon
V1	%50 Valeks tanen çözeltisi + %8 Formaldehit
V2	%50 Valeks tanen çözeltisi + %4 Formaldehit
V3	%50 Valeks tanen çözeltisi + %8 Paraformaldehit
V4	%50 Valeks tanen çözeltisi + %4 Paraformaldehit
V5	%50 Valeks tanen çözeltisi + %20 Benzaldehit
V6	%50 Valeks tanen çözeltisi + %10 Benzaldehit
V7	%50 Valeks tanen çözeltisi + %18 Glioksal
V8	%50 Valeks tanen çözeltisi + %12 Glioksal
V9	%50 Valeks tanen çözeltisi + %10 Hegzamin
V10	%50 Valeks tanen çözeltisi + %5 Hegzamin
V11	%50 Valeks tanen çözeltisi + %18 Tris (hidroksimetil) nitrometan
V12	%50 Valeks tanen çözeltisi + %12 Tris (hidroksimetil) nitrometan
V13	%50 Valeks tanen çözeltisi + %20 Furfural
V14	%50 Valeks tanen çözeltisi + %10 Furfural
V15	%50 Valeks tanen çözeltisi + %20 İzosiyanat pMDI-Poli [(fenil-izosiyanat)-co-formaldehit]
V16	%50 Valeks tanen çözeltisi + %10 İzosiyanat pMDI-Poli [(fenil-izosiyanat)-co-formaldehit]

Çizelge 4.3: Fıstıkçamu biyotutkallarının formülasyonları.

Grup	Formülasyon
P1	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %8 Formaldehit
P2	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %4 Formaldehit
P3	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %8 Paraformaldehit
P4	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %4 Paraformaldehit
P5	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %20 Benzaldehit
P6	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %10 Benzaldehit
P7	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %18 Glioksal
P8	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %12 Glioksal
P9	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %10 Hegzamin
P10	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %5 Hegzamin
P11	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %18 Tris (hidroksimetil) nitrometan
P12	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %12 Tris (hidroksimetil) nitrometan
P13	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %20 Furfural
P14	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %10 Furfural
P15	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %20 İzosiyanat pMDI-Poli [(fenil-izosiyanat)-co-formaldehit]
P16	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %10 İzosiyanat pMDI-Poli [(fenil-izosiyanat)-co-formaldehit]
P17	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %5 Benzaldehit
P18	%35 Fıstıkçamu tanen çözeltisi + %2 Formaldehit

Çizelge 4.4: Kontrol örneklerine ait formülasyonlar.

Grup	Formülasyon
MT	%35 Mimoza tanen çözeltisi + %8 Formaldehit
UF	Ticari üre formaldehit tutkalı
VCT	%35 Ticari valeks tanen çözeltisi + %8 Formaldehit

4.4 Biyotutkalın Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan biyotutkalların pH, viskozite, yoğunluk, katı madde oranı ve jelleşme zamanı belirlenmiştir. Ayrıca tutkal örneklerinin yapışma direnç değerleri lap shear testi ile ortaya konulmuştur.

4.4.1 Katı madde miktarının belirlenmesi

Biyotutkalların katı madde oranı BS 5350-B2'ye göre $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde bekletilerek belirlenmiştir. Bunun için daha önceden fırın kurusu ağırlığı belirlenmiş olan cam vezin kaplarına yaklaşık 0,5-1 g biyotutkal örneği pastör pipet yardımı ile eklenmiş ve $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde değişmez ağırlık elde edilinceye kadar bekletilmiştir. Ağırlık farkından gidilerek katı madde oranı hesaplanmıştır.

4.4.2 pH'ın belirlenmesi

Biyotutkalın pH tayini Şekil 4.8'de gösterilen pH metre cihazı (Hanna HI 255) ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için elde edilen biyotutkalların hazırlandığı armudi balonun içersine doğrudan elektrot yerleştirilmiş ve pH değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.8: pH metre.

4.4.3 Viskozitenin belirlenmesi

Hazırlanan biyotutkalların Brookfield DV2TRVCJ0 marka viskozimetre cihazında (Şekil 4.9) 25°C sıcaklıkta ve CZ-52 cone spindle kullanılarak 0,5 mL biyotutkal kullanılarak 50 rpm hızında viskoziteleri belirlenmiştir.



Şekil 4.9: Viskozimetre cihazı.

4.4.4 Yoğunluğun belirlenmesi

Biyotutkalların yoğunlukları 5 mL'lik kalibre edilmiş piknometre ile belirlenmiştir. Ölçüm hassasiyeti açısından piknometre kapağındaki hacmin tam dolmasına ve piknometre dış yüzeyinde bulaşma olmamasına dikkat edilmiştir.

4.4.5 Jelleşme zamanı tayini

Hazırlanan tutkal formülasyonlarının jelleşme zamanı tutkallar manyetik karıştırıcı ısıtıcıda (Heidolph-EKT) (Şekil 4.10) 95°C sıcaklıkta karıştırılırken, örneklerin bulunduğu balona bir cam baget daldırılarak belirlenmiştir (Pizzi ve Stephanou, 1994).

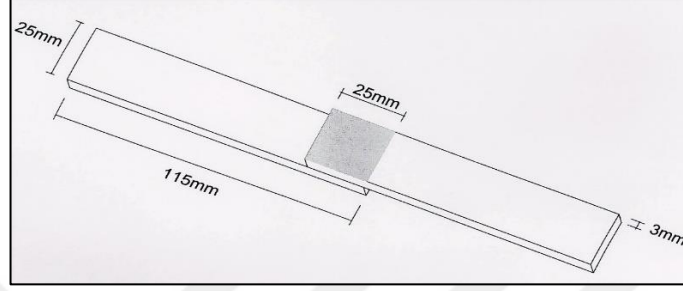


Şekil 4.10: Jelleşme zamanı tayini.

Isı altında karıştırma başlangıcından jelleşmenin gözlemlendiği zamana kadar geçen süre bir kronometre yardımı ile kaydedilmiştir.

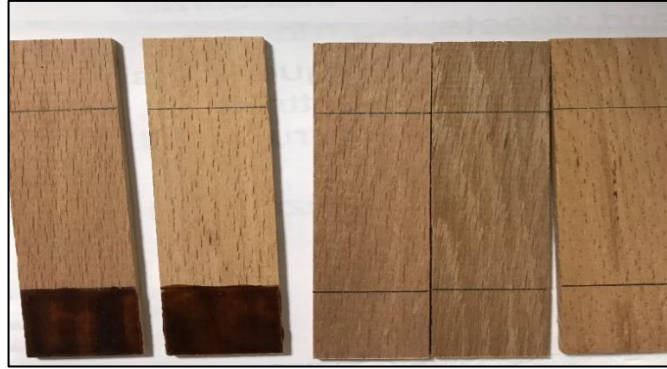
4.4.6 Lap-Shear yapışma testi

Çeşitli sertleştiricilerin değişik oranlarında hazırlanan fıstıkçanı ve valeks biyotutkallarının yapışma performansları önceki çalışmalarda gerçekleştirildiği gibi lap-shear testi ile belirlenmiştir (Gönültaş, 2018; Moubarik, ve diğ, 2009; Zhao, ve diğ, 2010). Şekil 4.11’de kullanılan kayın (*Fagus orientalis*) lap-shear örnek boyutları, birleştirilme şekli ve tutkal tatbik alanı gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Lap-shear örnek ve tutkal alan boyutları.

Hazırlanan biyotutkal formülasyonları, bir fırça yardımı ile önceden özel olarak boyutlandırılmış 3 mm kalınlığında 25 mm genişliğinde ve 115 mm uzunluğundaki kayın lap-shear örneklerinin işaretlenmiş 2,5 cm²'lik bölgesine 0,19-0,27 g/cm² olarak tatbik edilmiştir. Kontrol örneği olarak ticari üre formaldehit tutkalı kullanılan örnekler aynı şartlarda hazırlanmıştır.



Şekil 4.12: Lap-shear örneklerine biyotutkal uygulaması.

Biyotutkal tatbikinin ardından birinin tek yüzeyine tutkal uyulanmış iki adet lap-shear örneği birleştirilmiştir. Birleştirilen ve yanlarına 4,5 mm kalınlığındaki metal plakalar yerleştirilen lap-shear örnekleri, 140°C sıcaklıktaki laboratuvar tipi hidrolik preste (Carver 3639) 5 MPa basınç altında 4 dakika boyunca bekletilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13: Sıcak pres uygulaması.

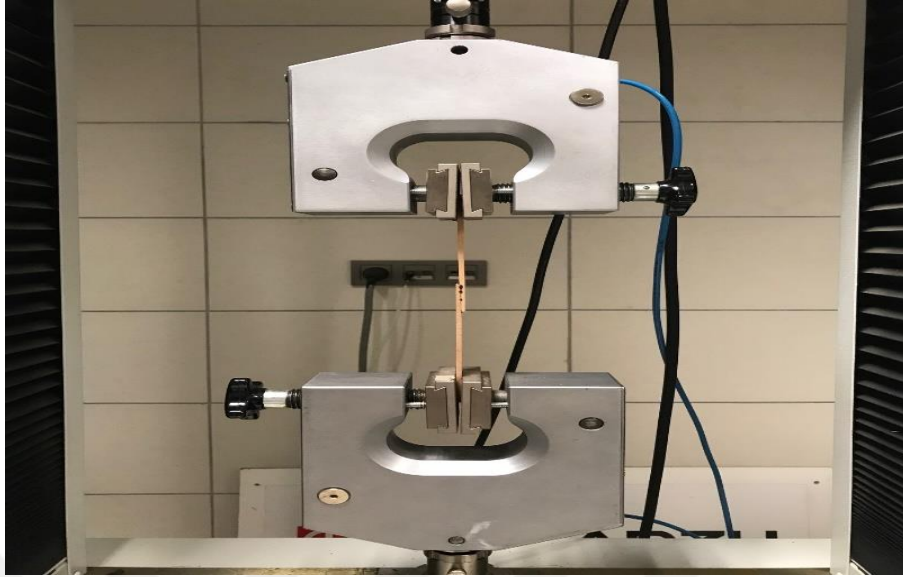
Her tutkal formülasyonu için 10 adet lap-shear örneği hazırlanmış olup bunlardan 5 adeti kuru dayanım için, geri kalan 5 örnek ise ıslak yapışma dayanımı testleri için ayrılmıştır. Hazırlanan tutkal formülasyonları ile yapıştırılmış örneklerin ıslak dayanımını belirlemek için suda bekletilen lap-shear örneklerinin yüzmesini engellemek ve suyun tüm yüzeylere homojen etki etmesini sağlamak maksadı ile örnek üzerlerine ağırlıklar yerleştirilmiştir (Şekil 4.14a). 24 saat 20°C sıcaklıkta saf suda bekleyen örneklerin süre sonunda üzerlerindeki su kağıt havlu yardımı ile uzaklaştırılmış (Şekil 4.14b) ardından çekme testine alınmıştır.



Şekil 4.14: a) Islak dayanım için suda bekleme aşaması b) Örneklerin fazla sudan arındırılma aşaması.

Kuru yapışma dayanım değerlerini belirlemek üzere şartlandırma odasında %65 bağıl nemde ve 20°C sıcaklıkta bir hafta bekletilen lap-shear örneklerine daha sonra

mekanik test cihazında (Shimadzu AG-IC) 3 mm/dk hızında çekme geriliminde çekme testi uygulanmıştır.



Şekil 4.15: Çekme testinin uygulanışı.

Çekme testi sonrası lap-shear örnekleri kendi içlerinde gruplandırılarak istiflenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: Çekme testi uygulanmış lap-shear örneklerinin gruplandırılmış görünüşü.

4.5 ATR-FTIR Analizi

70°C sıcaklıkta 12 saat boyuca etüvde bekletilen sertleştirilmiş tutkal örnekleri steril havanda toz haline getirildikten sonra FTIR analizi için kullanılmak üzere gruplandırılmıştır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17: FTIR analizi için örnek hazırlama.

Gruplandırılan sertleştirilmiş tutkal örneklerinin fonksiyonel grupları belirlenmek üzere FTIR cihazında (Bruker Optics Tensor37) spektrumları alınmıştır. FTIR çekimleri ATR modunda, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga aralığında, 4 cm^{-1} kararlılıkta, 32 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Spektrum değerlendirilmesi Bruker OPUS yazılımı (version 7.2) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: FTIR analiz cihazı genel görüntüsü.

4.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yöntemi ile fıstıkçanı ve valeks taneni ile hazırlanan biyotutkalların termal degradasyonu ve termal stabilitesi belirlenmiştir. Biyotutkal örneklerinin TGA Analizi Hitachi STA 7200 TG/DTA marka TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. İşlem azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.

Analiz için 12 saat boyuca 70°C sıcaklıkta etüvde bekletilen sertleştirilmiş tutkal örnekleri steril havanda toz haline getirildikten sonra gruplandırılmıştır. Gruplandırılan tutkal örneklerinden 10mg alınarak TGA analizlerinde kullanılmıştır. Analizin ısıtma hızı 10°C olup işlem 30-800°C arasında 200 mL/dk akış hızına sahip N gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan araştırmada Bergama bölgesinden elde edilen fıstıkçanı kabuk örnekleri ve Manisa bölgesinde yer alan AR-TU Kimya Ticaret A.Ş.'den temin edilen meşe palamudu örneklerinin kupulaları kullanılmıştır. Test örneği olarak ise mimoza taneni (MT) ve ticari üre formaldehit (UF) tozu ile hazırlanan çözeltilerin özellikleri incelenmiştir. Ticari UF tutkalına sertleştirici olarak %20'lik NH₄Cl (amonyum klorür) eklenmiştir. Mimoza taneni sıvı çözeltilerinde ise sertleştirici olarak %8 FA kullanılmıştır. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi hazırlanan bu çözelti örnekleri kullanılarak üretilen biyotutkalların özellikleri, gerçekleştirilen FTIR ve TGA analizlerinden elde edilen sonuçlar ve kullanılan biyotutkallar ile yapılandırılmış kayın lap-shearlerin çekme direnci test sonuçları bu kısımda verilmiştir.

5.1 Tanen Tutkalı Üretimi Sonuçları

Çeşitli sertleştirici türlerinin değişik oranları kullanılarak üretilen valeks taneni ile hazırlanmış biyotutkalların özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Valeks taneni ile hazırlanmış biyotutkalların özellikleri.

Grup	Katı Madde (%)	Viskozite(cP)	pH	Yoğunluk(g/cm ³)	Jelleşme Zamanı (sn)
V1	50,5	438	3,71	1,1014	992
V2	51,88	525	3,56	1,1612	1198
V3	54,27	1316	3,09	1,1907	89
V4	55,74	1226	3,45	1,1893	1052
V5	55,17	1081	3,97	1,2458	348
V6	53,71	611	3,15	1,2586	1109
V7	51,82	547	3,5	1,2582	288
V8	51,20	436	3,56	1,2426	443
V9	50,27	5884	4,57	1,2825	237
V10	55,19	3656	4,58	1,1603	207
V11	57,03	1746	6,88	1,2696	245
V12	55,66	1024	5,22	1,2439	422
V13	54,83	496	3,58	1,2691	582
V14	53,49	523	3,18	1,2432	359
V15	57,22	1851	3,61	1,2403	144
V16	52,42	914	3,51	1,2288	231
VCT	32,1	182,6	3,62	1,1586	1773

Valeks tanen çözeltisi ile hazırlanan biyotutkalların katı madde oranlarının %50,27 ile %57,22 arasında değiştiği belirlenmiştir. Reaktivitesi daha düşük olan hidrolize tanence zengin olduğu bilinen valeks tanen çözeltisi stabil ve düşük viskozitesi sebebiyle %50'lik konsantrasyonda hazırlanmıştır. Fakat kontrol örneği olarak hazırlanan valeks ticari toz taneni ile hazırlanan formülasyonda katı madde oranı %30 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde hidrolize tanence zengin olduğundan ötürü daha düşük viskoziteye sahip valeks tanen çözeltisi ile hazırlanan biyotutkalların, daha yüksek katı madde oranında hazırlanmasına karşın daha stabil sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre valeks biyotutkalı için en düşük jelleşme zamanı 89 sn ile V3 örneğine ait iken en yüksek jelleşme zamanı 1198 sn ile V2 örneğine aittir. Valeks taneni ve farklı sertleştiricilerle hazırlanan formülasyonlarda pH aralığı genellikle 3,09- 3,97 arasında seyrederken V9, V10, V11 ve V12 örneklerinde daha yüksek belirlendiği ortaya çıkmıştır. Bu örneklerde sertleştirici olarak tris ve hegzamin değişik oranlarda kullanılmıştır. Buradan hareketle tris ve hegzaminin tanen ile yaptığı reaksiyon sonrası tutkal pH'ını yükselttiği varsayılabilir. Zira benzer bir pH artışı fıstıkçanı tanen çözeltisi ile üretilen biyotutkallarda da görülecektir. Fıstıkçanı taneni ile hazırlanmış biyotutkalların ve kontrol tutkal örneklerinin özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2: Fıstıkçanı taneni ile hazırlanmış biyotutkalların ve kontrol örneklerinin özellikleri.

Grup	Katı Madde (%)	Viskozite (cP)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Jelleşme Zamanı (sn)
P1	32,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P2	33,75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P3	33,24	283,1	3,44	2,0895	98
P4	26,73	71,44	3,66	1,1217	112
P5	32,73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P6	21,93	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P7	33,70	109,1	3,23	1,1439	130
P8	33,23	113,1	3,28	1,1609	181
P9	35,76	105,2	5,28	1,1852	77
P10	34,45	206,4	4,8	1,1345	108
P11	36,48	1328	8,16	1,1773	1047
P12	35,52	2302	7,84	1,1679	1075
P13	32,14	9,92	3,41	1,072	159
P14	24,49	5,95	3,37	1,0944	194
P15	37,97	7174	3,32	1,1453	441
P16	36,64	1002	3,34	1,156	717
P17	32,61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P18	34,9	182,6	3,4	1,1349	55
MT	31,51	19,84	4,41	1,1317	753
UF	54,39	89,30	6,92	1,2234	158

Yapılan testlere göre fıstıkçanı taneni ile üretilen biyotutkallar arasında tespit edilebilen en kısa jelleşme zamanı 55 sn ile sertleştirici olarak %2 oranında formaldehit kullanımı ile elde edilen P18 numaralı biyotutkala aitken, en yüksek jelleşme zamanı 1075 sn ile sertleştirici olarak %12 oranında tris kullanımı ile elde edilen P12 numaralı örneğe aittir. Benzer bir şekilde Gönültaş (2018) tarafından gerçekleştirilem çalışmada test edilen biyotutkallarda en kısa jelleşme zamanı 52 sn ile %40 *Pinus* tanen çözeltisine sertleştirici olarak eklenmiş %8 FA ile hazırlanan biyotutkal olmuştur. En yüksek jelleşme zamanı ise bu çalışmadakine benzer bir şekilde 1083 sn ile sertleştirici olarak %12 oranında tris (hidroksimetil)nitrometan kullanılan biyotutkala ait olarak belirlenmiştir (Gönültaş, 2018). Çam tanenlerinin floroglusinol A halkası ile yüksek reaksiyon verebildiği bilinmektedir (Pizzi ve Mittal, 2003). P1 ve P2 numaraları örneklerde oda sıcaklığında gerçekleşen jelleşme sonucu optimizasyon çalışmaları yapılmış fakat reaktivite zamanının stabil olmamasından ötürü tam tespit gerçekleştirilemiştir. Bunun üzerine biyotutkal standarındaki FA oranı çalışılan en düşük FA oranının yarısına, %2'ye çekilmiştir. Ancak bu koşulda jelleşme zamanı tespit edilebilmiş ve en kısa zel zamanı olarak P18 örneğinde kaydedilmiştir. P1 ve P2 örneklerine dair sonuçlar ile P18 örneğinde tespit edilen kısa jel süresinin bu yüksek reaktiviteden ileri geldiği sanılmaktadır.

Kabuk tanenlerinden tutkal üretiminde bir başka sorun da %40'ın üzerindeki tanen konsantrasyonları için viskozitenin çok yüksek olmasıdır (Pizzi ve Mital, 2003). Bu sebeple fıstıkçamının %35 konsantrasyondaki tanen çözeltisi ile çalışılmış, yine de yüksek viskozite sorunu gözlemlenmiştir. Nitekim P1, P2, P5, P6 ve P17 örneklerinde viskozite belirlenememiş, P3, P12, P15 ve P16 örneklerinde ise çok yüksek olan viskozite düşük devir sayısında (rpm) güçlkle tespit edilebilmiştir. Viskozitenin yüksek oluşu tutkalın çalışma alanını sınırlandırmaktadır.

Fıstıkçanı tanen çözeltisi ile hazırlanan tutkal örneklerinin katı madde oranları %21,93 ile %37,97 arasında tespit edilmiştir. Buna karşılık ticari UF tutkalının katı madde oranı %54,39 olarak kaydedilmiştir. Buradan hareketle yüksek viskozitesi ve yüksek katı madde oranından ötürü fıstıkçanı tanen çözeltisi ile hazırlanan biyotutkalın katı madde oranının ticari UF tutkalından daha düşük olduğu görülmüştür.

Fıstıkçanı taneni ile biyotutkal üretimi esnasında valeks taneninde olduğu gibi değişik sertleştiricilerden yararlanılmıştır. Bunlardan sertleştirici olarak %8 ve %4 formaldehit kullanılan biyotutkallarda viskozite, pH, yoğunluk ve jelleşme zamanı oda ısısında

hızlı jelleşmeden ötürü belirlenememiştir. Bunun üzere daha düşük bir oranda formaldehit katılarak %2 formaldehit sertleştirici oranı ile biyotutkal üretimi denenmiş ve bu değer ile başarılı sonuç vermiştir. Sertleştirici olarak benzaldehit kullanılan P5, P6 örneklerinde de kısmi jelleşme gözlemlenmiş ve viskozite, pH, yoğunluk, jelleşme zamanı bu örneklerde tespit edilememiştir. Bunun üzerine benzaldehitin daha düşük bir oranı ile biyotutkal üretimi denenmiş fakat jelleşme konusundaki sorunun devam ettiği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında kısmi jelleşme gösteren (Şekil 5.1) benzaldehit içerikli biyotutkallar ısıtıldığında kısmi jelleşme görülmesine rağmen tam bir jelleşme tespit edilmiştir.



Şekil 5.1: Benzaldehit - fıstıkçanı taneni reaksiyonundaki kısmi jelleşme.

5.2 Biyotutkalın Özellikleri

Fıstıkçanı ve valeks tanen çözeltileri ile farklı sertleştiricilerin kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda sertleştirici oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerde değişiklikler denenmiştir. Oluşturulan bu formülasyonların katı madde oranı, pH, viskozite, yoğunluk, jelleşme zamanları, yapışma direnci gibi özellikleri araştırılmış ve her bir formülasyon için ortaya çıkan sonuçlar incelenmiştir.

5.2.1 Katı madde sonuçları

Valeks biyotutkalları için ortalama katı madde oranı %53,77 olarak belirlenmiştir. V5, V6, V7, V8, V11, V12, V13, V14, V15 ve V16 örneklerinde sertleştirici olarak benzaldehit, glioksal, tris, furfural ve izosiyanat kullanıldığında sertleştirici oranlarının düşmesi ile katı madde oranlarında da bir azalma olduğu saptanmıştır. V1, V2, V3, V4, V9 ve V10 örneklerinde ise sertleştirici olarak formaldehit, paraformaldehit ve

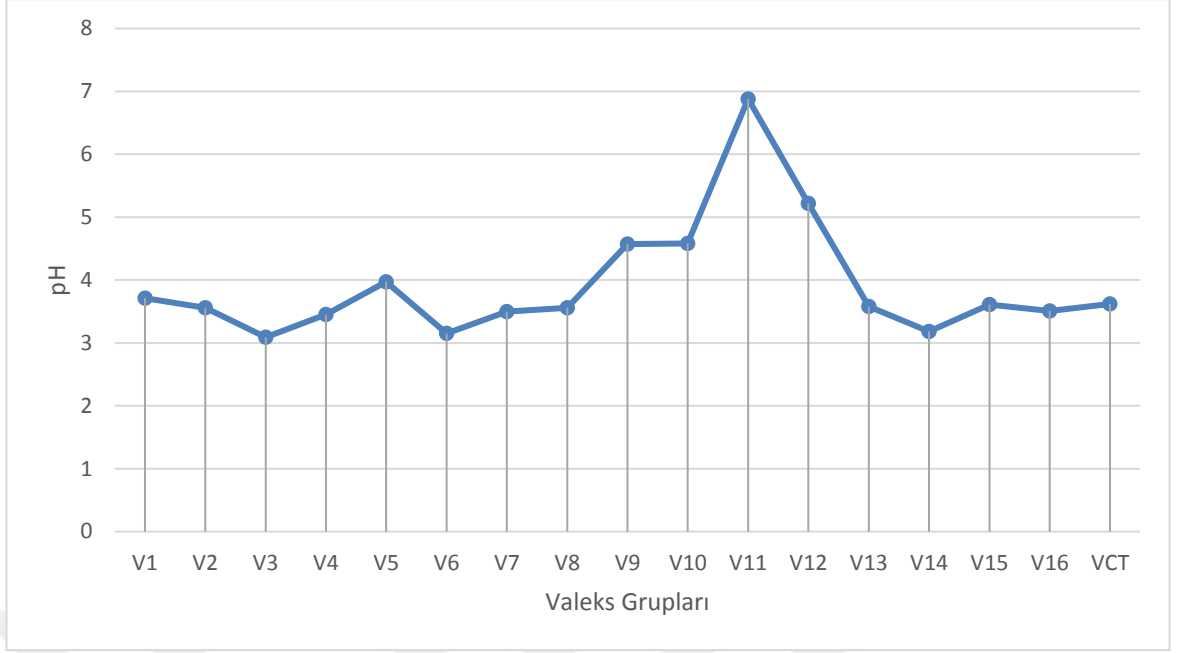
hegzamin kullanıldığında sertleştirici oranının düşmesi ile katı madde oranında artış gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Fıstıkçanı biyotutkallarına ait katı madde oranlarının ortalaması ise %32,68 olup valeks biyotutkalından farklı olarak P3, P4, P9 ve P10 örneklerindeki paraformaldehit ve hegzamin oranındaki azalma ile katı madde oranında azalma gerçekleşmiştir.

Valeks taneni kullanılarak üretilen biyotutkalların katı madde oranı fıstıkçanı taneni kullanılarak üretilen biyotutkallardan daha yüksek belirlenmiştir. Üretilen biyotutkallardan katı madde oranlarındaki temel farklılığın sebebi içeriklerindeki tanenin farklı olmasından meydana gelmektedir. Valeks taneni daha küçük monomerler ve basit fenolikler içerdiğinden yüksek katı madde oranlarında bile çalışılabilecek bir viskozitede çözelti oluşturulmasına imkan vermektedir. Fıstıkçanı taneni ise içeriğindeki yüksek oranda kondanse tanen barındırmakta, daha büyük flavonoid birimleri içermektedir. Bunun sonucunda %40 ve üzeri katı madde oranında çalışmaya elverişli olmayacak kadar yüksek viskozitede bir çözelti elde edilmektedir. Formülasyonların hazırlanmasındaki zorluklar sebebi ile fıstıkçanı taneni için daha düşük katı madde değerlerinde çalışılmıştır.

5.2.2 pH sonuçları

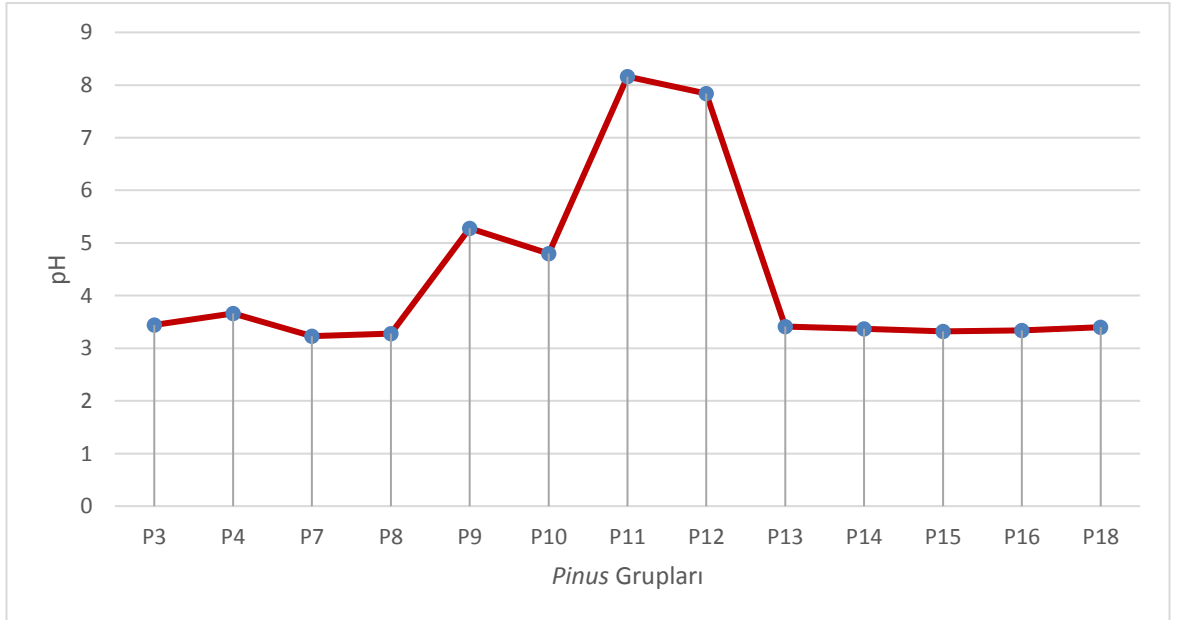
Uzun jelleşme zamanı ve raf ömrü biyotutkallarda pH 10-12 dolayında sağlanabildiğinden biyotutkal üretiminde pH'ın yüksek olması aranan bir özelliktir. Nitekim, Gönültaş ve Uçar (2019) tarafından yapılan bir çalışmada ladin ve meşe sülfid tanenleri ile tutkal formülasyonları denenmiş; pH 7 ile pH 13 arasında gerçekleştirilen denemeler sonucunda her iki tanen türü için en uygun pH değerinin 12 olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte ağaç malzeme tutkallarında yüksek asidite veya yüksek baziklik özelliği taşıyan tutkalların kullanılması arzu edilmemektedir (Gönültaş, 2013; Gönültaş ve Uçar, 2019). Valeks taneni kullanılarak üretilen biyotutkalların pH grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Valeks biyotutkallarına ait pH grafiği.

Valeks taneni kullanılarak hazırlanan biyotutkalların pH grafiği en yüksek pH'nın V11 ve V12 örneklerinde görüldüğünü göstermektedir. Bunu V9 ve V10 örnekleri takip etmektedir.

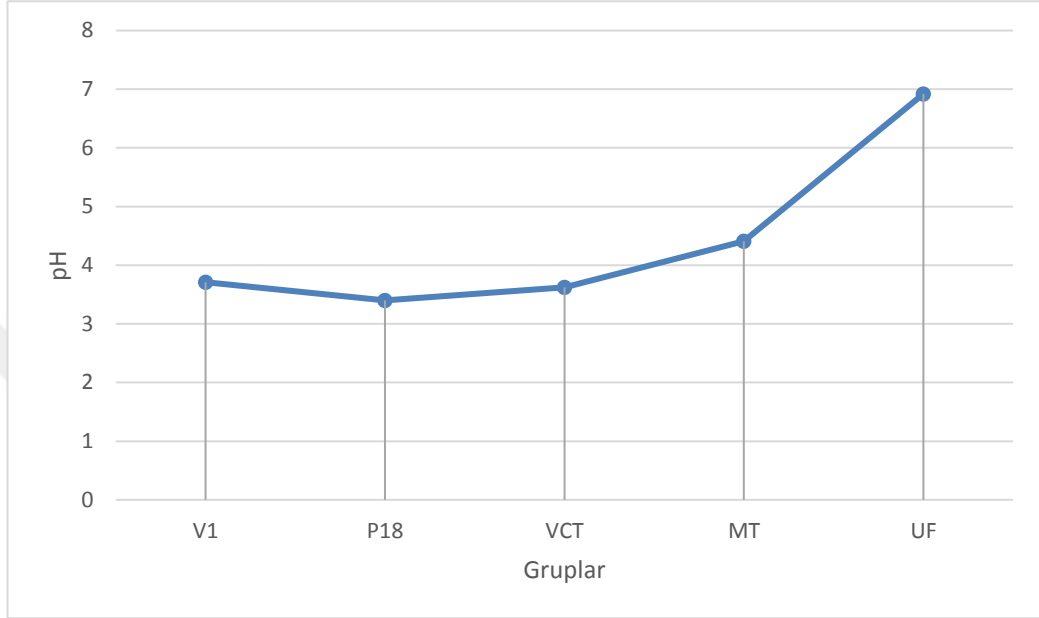
Fıstıkçanı taneni kullanılarak elde edilen biyotutkalların pH değerleri ise aşağıdaki grafikte belirtilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Fıstıkçanı biyotutkallarına ait pH grafiği.

P1, P2, P5 ve P6 örneklerine ait biyotutkalların pH'ı gösterdikleri jelleşme sebebiyle tespit edilememiştir. Bu sebeple pH değeri tespit edilemeyen örnekler grafikte ihmal

edilmiştir. Ancak elde edilen grafikte tespit edilebilen pH değerleri arasında en yüksek olanının vales biyotutkallarına benzer bir şekilde P11 ve P12 numaralı örneklere ait olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde P9 ve P10 örnekleri bunu takip etmektedir. Formaldehit kullanımı ile elde edilen tutkalların pH değerleri Şekil 5.4'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.4: Sertleştirici olarak FA kullanılan test örneklerinin pH grafiği.

Burada %8 FA ile hazırlanan P1 biyotutkalında pH değeri belirlenemediği için %2 FA kullanılarak elde edilen P18 örneği değerlendirilmede kullanılmıştır. Nitekim UF pH'sının üretilen tüm biyotutkallarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

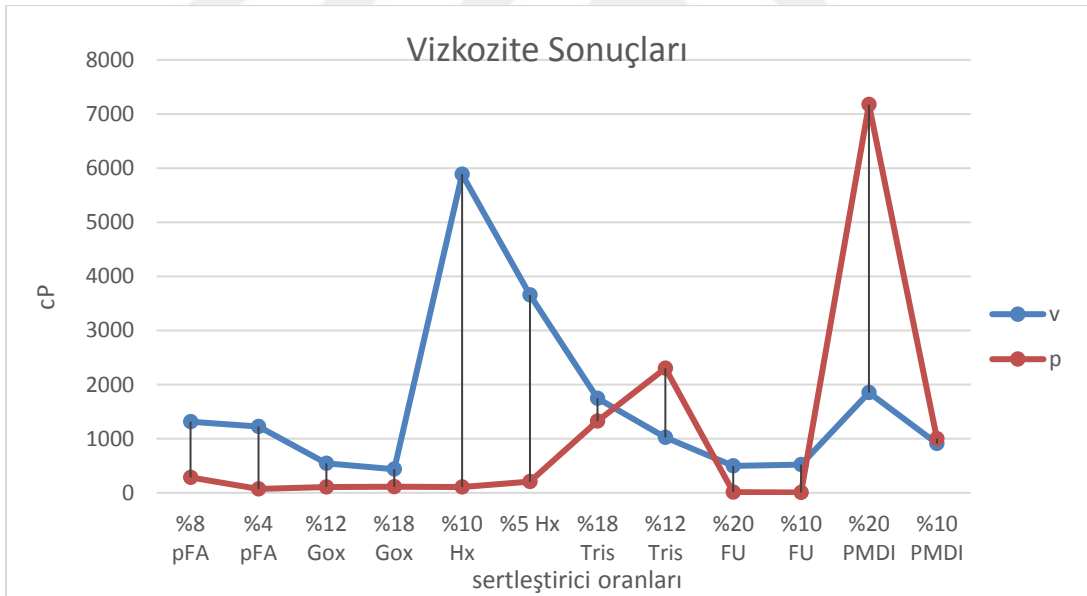
5.2.3 Viskozite sonuçları

Bazı biyotutkal örneklerinin yoğun yapısı nedeni ile viskoziteler 50 rpm'de belirlenememiş ve sıra ile 20 rpm, 10 rpm hızlarında tarama denenmiştir. Bu durum özellikle fıstıkçanı ile üretilen biyotutkallarda gözlemlenmiştir. Fıstıkçanı ile hazırlanan biyotutkal formülasyonlarından bazılarında ise oda ısısında gerçekleşen jelleşme sebebi ile viskozite belirlenememiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: Benzaldehit-fıstıkçanı taneni reaksiyonuna ait jelleşme.

Valeks biyotutkalları ile fıstıkçanı biyotutkallarının viskozite değerleri grafikte verilmiştir (Şekil 5.6). Sertleştirici olarak formaldehit ve benzaldehit kullanılan P1, P2, P5 ve P6 biyotutkal örnekleri viskozite değerleri belirlenemediği için grafikte verilmemiştir.



Şekil 5.6: Üretilen biyotutkalların viskozitelerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere valeks kullanılarak üretilen biyotutkallarda görülen en yüksek viskozite değeri sertleştirici olarak hegzamin kullanılan örneklerde belirlenmiştir. Fıstıkçanı taneninden elde edilen biyotutkallarda ise tris ve izosiyanat kullanılan örneklerde ortalamanın üzerinde bir viskozite gözlemlenmiştir. Fıstıkçanı tanenin formaldehitli formülasyonlarında viskozite tespit edilemeyecek kadar yüksek çıkmıştır. Aynı şekilde benzaldehit ile reaksiyona sokularak üretilen fıstıkçanı

biyotutkallarında aynı sonuç gözlemlenmiştir. En düşük viskozite 5,95 cP ile fıstıkçanı tanenin %10 furfuralla reaksiyonu ile elde edilen P14 biyotutkalında gözlemlenmiş olup valex için en düşük viskozite değeri 436 cP ile %18 glioksal kullanılan V8 biyotutkalında tespit edilmiştir.

Yapılan testlere göre tanen tutkallarından özellikle glioksal ve furfural ile hazırlanmış örneklerin vizkozitesinin daha stabil olduğu belirlenmiştir.

5.2.4 Yoğunluk sonuçları

Hazırlanan biyotutkalların yoğunluk değerleri piknometre yöntemi ile belirlenmiştir. Üretilen tüm örneklerin yoğunluk değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.3: Biyotutkal yoğunlukları (g/cm³).

Sertleştirici Oranı ve Türü	PT	VT	MT	VCT	UF
%20 NH ₄ Cl					1,2234
%8 FA	n.d.	1,1014	1,1317	1,1586	
%4 FA	n.d.	1,1612			
%8 pFA	2,0895	1,1907			
%4 pFA	1,1217	1,1893			
%20 Benzaldehit	n.d.	1,2458			
%10 Benzaldehit	n.d.	1,2586			
%18 Glioksal	1,1439	1,2582			
%12 Glioksal	1,1609	1,2426			
%10 Hegzamin	1,1852	1,2825			
%5 Hegzamin	1,1345	1,1603			
%18 Tris	1,1773	1,2696			
%12 Tris	1,1679	1,2439			
%20 Furfural	1,072	1,2691			
%10 Furfural	1,0944	1,2432			
%20 İzosiyanat	1,1453	1,2403			
%10 İzosiyanat	1,156	1,2288			
%2 FA	1,1349				
%5 Benzaldehit	n.d.				

*n.d. (not defined) : belirlenemedi.

Fıstıkçanı biyotutkal örneklerinden sertleştirici olarak formaldehit kullanılan P1, P2 ve benzaldehit kullanılan P5, P6 ve P17 örneklerinde yüksek yoğunluk değerleri tespit edilememiştir.

5.2.5 Jelleşme zamanı sonuçları

Üretilen biyotutkalların suyun kaynama sıcaklığındaki jelleşme süreleri belirlenmiştir. Özellikle fıstıkçanı taneni ile gerçekleştirilen biyotutkal formülasyonlarında bazı sertleştirici türlerinin kullandığı biyotutkal örneklerinde oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyon sonucu suyun kaynama sıcaklığında jelleşme zamanı süreleri belirlenememiştir.

Valeks tanen sıvı çözeltilisi kullanılarak üretilen biyotutkal formülasyonlarının jelleşme zamanı suyun kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4: Valeks biyotutkallarına ait jel zamanları (sn).

Gruplar	Sertleştirici oranı	Sertleştirici türü	Jelleşme Zamanı *
V1	%8	Formaldehit	992
V2	%4	Formaldehit	1198
V3	%8	Paraformaldehit	89
V4	%4	Paraformaldehit	1052
V5	%20	Benzaldehit	348
V6	%10	Benzaldehit	1109
V7	%18	Glioksal	288
V8	%12	Glioksal	443
V9	%10	Hegzamin	237
V10	%5	Hegzamin	207
V11	%18	Tris	245
V12	%12	Tris	422
V13	%20	Furfural	582
V14	%10	Furfural	359
V15	%20	İzosiyanat	144
V16	%10	İzosiyanat	231
VCT	%8	Formaldehit	1773

*Jelleşme zamanı 95°C'de tespit edilmiştir.

Valeks biyotutkal formülasyonlarında kullanılan sertleştirici oranların yüzdelerindeki artış genel olarak jelleşme sürelerinde bir azalma meydana getirmiştir. Fakat bu durum hegzamin ve furfural kullanılarak üretilen biyotutkalların jelleşme zamanlarında tam tersi bir etki göstermiştir. Valeks tanen çözeltilisinin sertleştirici olarak %5 oranında hegzamin eklenmiş formülasyonunda jelleşme zamanı 207 sn iken bu oran %10 hegzamin kullanımı ile 237 sn'ye çıkmış, jelleşme zamanında yaklaşık %14,5 bir artış gözlenmiştir. Aynı şekilde sertleştirici olarak furfural kullanımında da sertleştirici oranı ile doğru orantılı bir şekilde jelleşme süresi artmıştır. Sertleştirici oranı %10 olan

furfural-valeks taneni formülasyonunda jelleşme süresi 359 sn iken sertleştirici oranı %20'ye çıkartıldığında jelleşme zamanı da 582 sn'ye yükselmiştir.

Kullanılan sertleştiriciler arasında en düşük jelleşme zamanı 89 sn olarak %8 pFA kullanımında gözlemlenmiştir. En yüksek jelleşme zamanı ise ticari olarak kullanılan valeks toz taneni ile %30 katı madde oranında hazırlanmış valeks sıvı çözeltisinin %8 Kullanılan sertleştiriciler arasında en düşük jelleşme zamanı 89 sn olarak %8 pFA kullanımında gözlemlenmiştir. En yüksek jelleşme zamanı ise ticari olarak kullanılan valeks toz taneni ile %30 katı madde oranında hazırlanmış valeks sıvı çözeltisinin %8 formaldehit ile formülize edildiği biyotutkalda görülmüştür. Bu biyotutkalın tabloda görüldüğü üzere jelleşme zamanı 1773 sn olarak kaydedilmiştir.

Fıstıkçanı biyotutkallarına ait jelleşme zamanları ise Çizelge 5.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5: Fıstıkçanı biyotutkalları için jelleşme zamanı (sn).

Gruplar	Sertleştirici oranı	Sertleştirici türü	Jelleşme Zamanı
P1	%8	Formaldehit	n.d. ^a
P2	%4	Formaldehit	n.d. ^a
P3	%8	Paraformaldehit	98
P4	%4	Paraformaldehit	112
P5	%20	Benzaldehit	180 ^b
P6	%10	Benzaldehit	>1800 ^c
P7	%18	Glioksal	122
P8	%12	Glioksal	181
P9	%10	Hegzamin	77
P10	%5	Hegzamin	108
P11	%18	Tris	1047
P12	%12	Tris	1075
P13	%20	Furfural	159
P14	%10	Furfural	194
P15	%20	İzosiyanat	441 ^b
P16	%10	İzosiyanat	717 ^b
P17	%5	Benzaldehit	n.d. ^a
P18	%2	Formaldehit	55

a Biyotutkal üretim aşamasında oda sıcaklığında sertleştikten jelleşme zamanı tespit edilemedi.

b Kısmi jelleşme gözlemlendi.

c 30 dk sonra hala jelleşme başlangıcı gözlemlenemedi

Fıstıkçanı sıvı tanen çözeltisi ile elde edilen biyotutkalların özellikleri belirlenirken, özellikle jelleşme zamanı, viskozite, yoğunluk gibi özelliklerinin belirlenmesinde yapılan çalışmalarda reaktivitesi daha yüksek olan kondanse tanen içeriğinin yüksek olması sebebi ile stabil olmadığı tespit edilmiştir.

Fıstıkçanı sıvı tanen çözeltisinin %8 FA ile reaksiyonu ile gerçekleşen biyotutkal üretim aşamasında oda sıcaklığında yani dışardan harici bir ısı uygulaması olmaksızın biyotutkal 372 sn.de jelleşmiştir. Aynı şekilde %4 FA ile üretilen biyotutkalda üretim aşamasında oda sıcaklığında jelleşme meydana gelmiştir. Bu sebeplerle FA'nin daha düşük bir yüzdesi ile çalışılmış, %2 FA ilavesi ile üretilen biyotutkalın suyun kaynama noktasında 55 sn'de jelleşme gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Bunun dışında sertleştirici olarak %5 benzaldehit kullanılan P17 örneğinde de oda sıcaklığında biyotutkal üretimi sırasında jelleşme görülmüştür. Bunun üzerine sertleştirici oranı P6 örneğinde %10'a çıkarılmış fakat %10 benzaldehit varlığında da fıstıkçanı tanen çözeltisi ile üretilen biyotutkal örneği büyük oranda oda sıcaklığında jelleşme göstermiştir. Bu nedenle jelleşme zamanı tespit edilememiştir. Benzaldehitin %20 oranında sertleştirici olarak katıldığı P5 numaralı biyotutkal örneğinde jelleşme zamanı 180 sn olarak belirlenmiştir.

5.2.6 Yapışma testi sonuçları

Islak dayanımı belirlemek için 24 saat suda beklemiş fıstıkçanı biyotutkal örnekleri incelendiğinde bu örneklerin süre sonunda ayrılma göstermediği gözlenmiştir (Şekil 5.7). Daha sonra örnekler, fazla suyu giderilerek, çekme direnci testine tabii tutulmuştur.



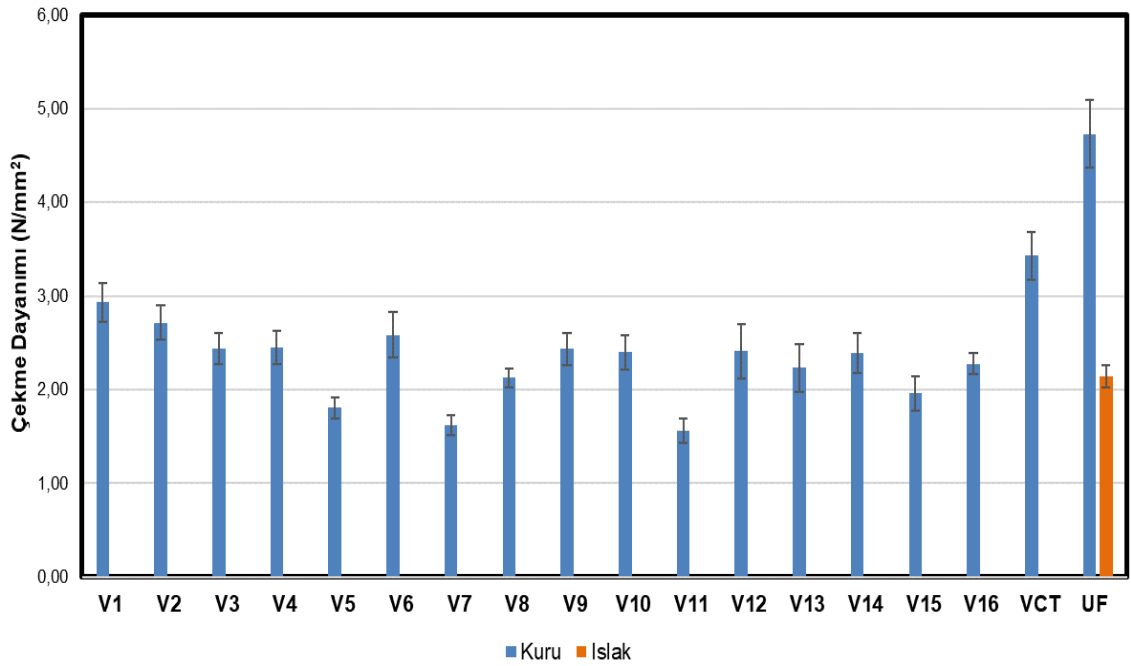
Şekil 5.7: Fıstıkçanı taneni biyotutkalları ıslak dayanımları.

Valeks biyotutkal örnekleri de ıslak dayanım testi için 24 saat suda bekletilmiştir. Fakat süre sonunda valeks biyotutkalları ile hazırlanmış örneklerin yapışma özelliklerini tamami ile kaybettikleri gözlenmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: Valeks taneni biyotutkalları ıslak dayanımları.

Aşağıda yer alan grafikte valeks taneni ile hazırlanan biyotutkalların kuru ve ıslak çekme dayanımları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.9).

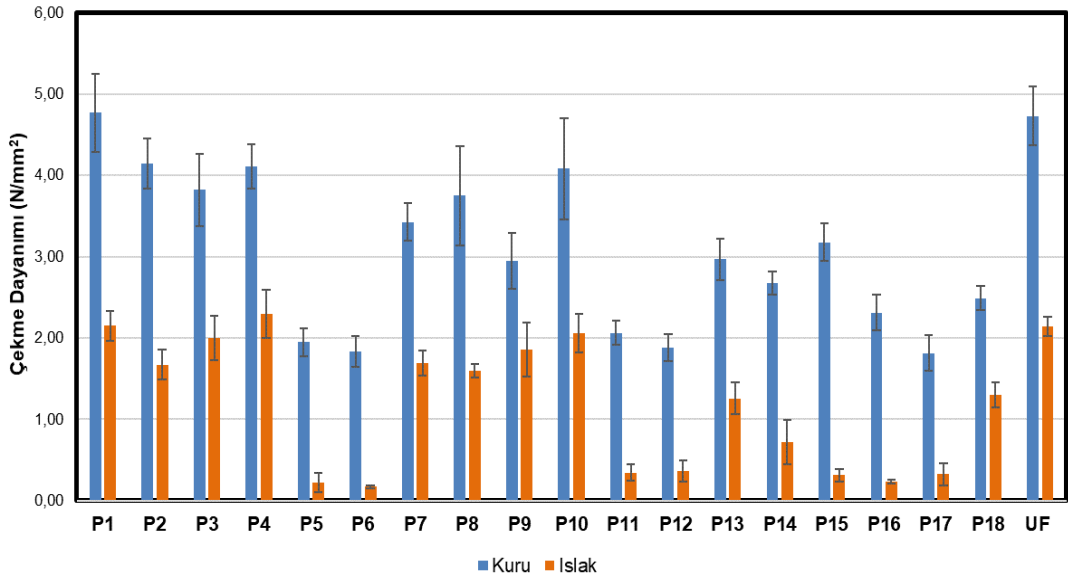


Şekil 5.9: Valeks taneni biyotutkallarının lap-shear yapışma test sonuçları

Valeks taneni ile hazırlanan örneklerin ıslak dayanımı bulunmamıştır. Üretilen valeks biyotutkallarının kuru çekme dayanımları kıyaslandığında UF tutkalına en yakın performansı ticari valeks taneni ile hazırlanan biyotutkal örneği sağlamıştır. Valeks taneni ile üretilen biyotutkallarda en düşük kuru çekme dayanımı ise sertleştirici olarak %18 tris kullanımı ile formüle edilen V11 numaralı ve ise sertleştirici olarak %18 gliksal kullanılan V7 numaralı örneklerde tespit edilmiştir. Bu örnekleri sertleştirici

olarak %20 benzaldehit kullanılan V5 örneği ile sertleştirici olarak %20 izosiyanat kullanılan V15 örneği takip etmiştir. Bahsi geçen örnekler dışında, üretilen tüm valeks biyotutkal örneklerinin kuru çekme dayanımlarının 2 N/mm² üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Fıstıkçami taneni ile hazırlanan biyotutkallarının kuru ve ıslak çekme dayanımları ise Şekil 5.10'da grafik olarak gösterilmiştir.

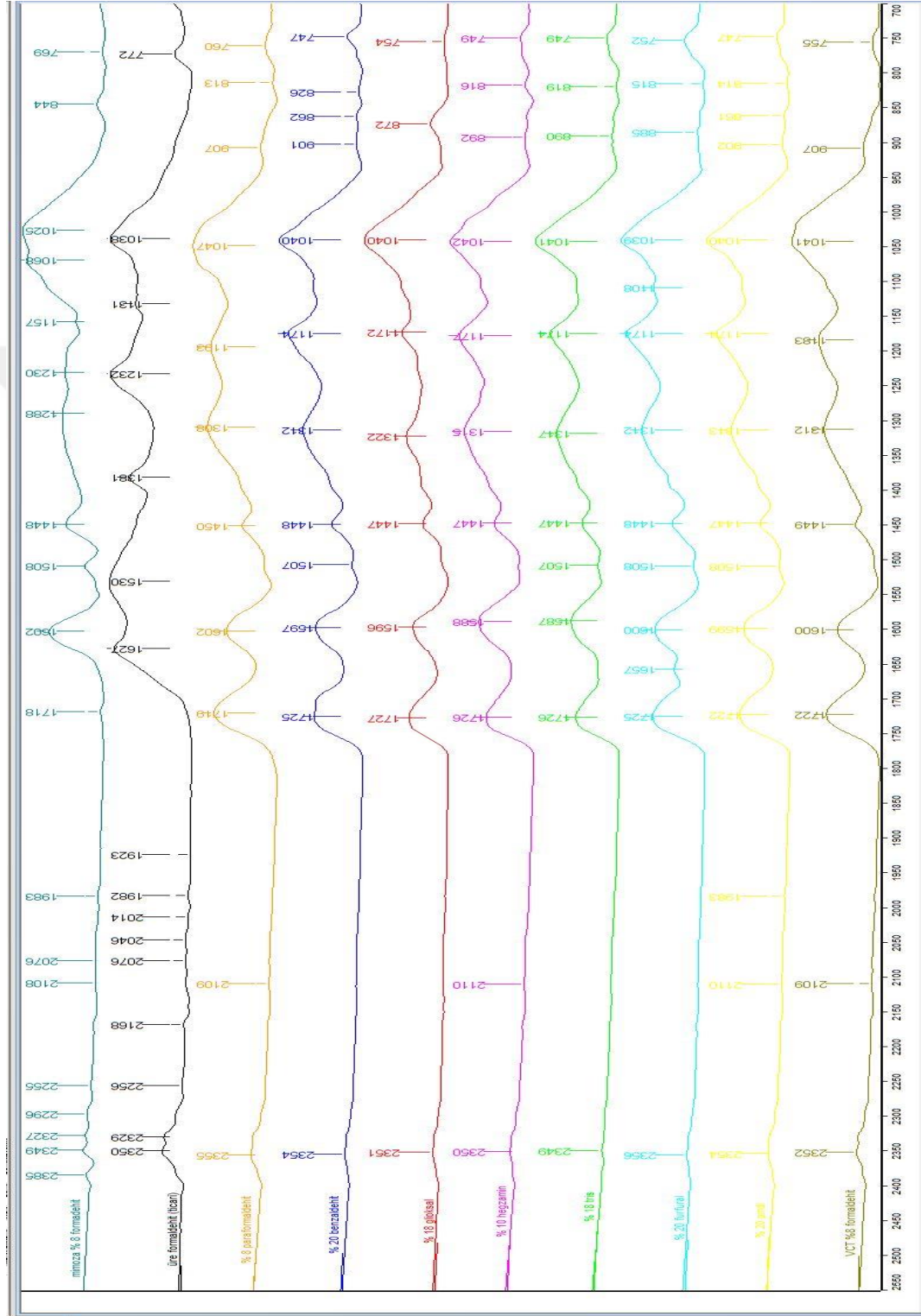


Şekil 5.10: Fıstıkçami biyotutkallarının lap-shear yapışma test sonuçları.

Grafikte görüldüğü üzere, fıstıkçami taneni ile hazırlanan formülasyonlarda P1, P2, P3, P4, P7, P8 ve P10 örneklerinde üre formaldehit tutkalı ile hazırlanan (UF) örneğe benzer kuru dayanım özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Gönültaş (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada UF tutkalına en yakın kuru yapışma direnci çam taneninin %8 oranında formaldehit ve %8 oranında paraformaldehit sertleştiricileri ile hazırlanan örneklerde belirlenmiştir. P5, P6, P12 ve P17 numaralı örnekler dışında üretilen tüm fıstıkçami biyotutkal örneklerinin kuru çekme dayanımları 2 N/mm² üzerinde sonuç göstermiştir. En düşük kuru çekme dayanımı sertleştirici olarak %5 benzaldehit içeren P17 örneğine aittir. Fıstıkçami taneni ile hazırlanan ıslak dayanım sonuçları incelendiğinde ise P1, P3, P4 ve P10 örneklerinde çalışma kapsamında elde edilen en yüksek değerler belirlenmiştir. Bunlardan sertleştirici olarak %4 paraformaldehit içeren P4 numaralı fıstıkçami biyotutkal örneğinin ticari UF tutkalından daha iyi ıslak dayanım gösterdiği tespit edilmiştir. En düşük ıslak dayanım ise P6 örneğine ait olup onu P5, P16, P15, P17, P11 ve P12 numaralı örnekler takip etmektedir.

5.3 ATR-FTIR Sonuçları

Valeks taneni biyotutkallarına ait infrared spektrumlar Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11: Valeks taneni biyotutkallarına ait FTIR spektrumu.

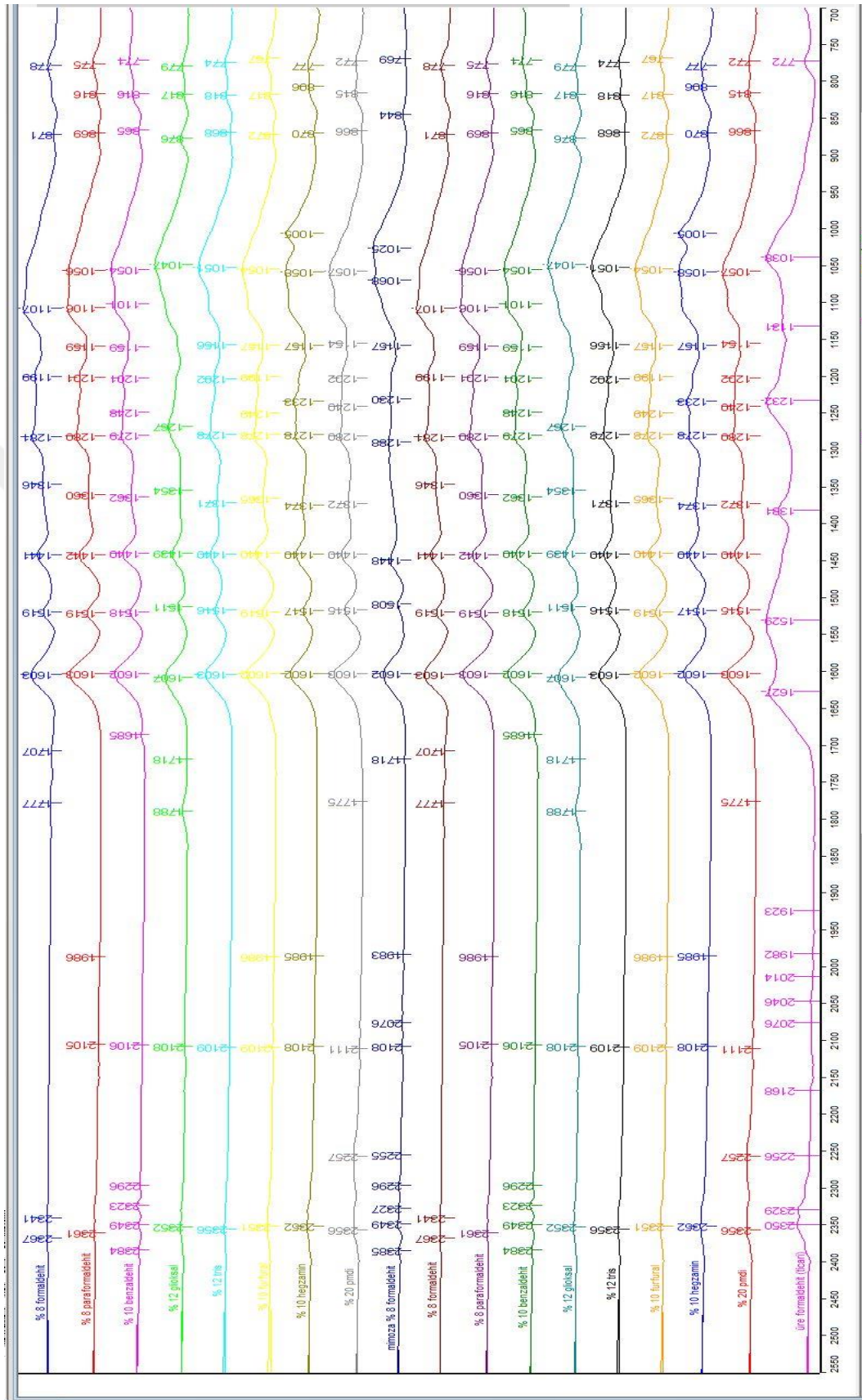
Valeks taneni esaslı biyotutkal örnekleri ve kontrol örneklerine ait infared spektrumları Şekil 5.11’de görülmektedir. MT, V1, V5, V7, V9, V11, V13, V15, VCT formülasyonlarında 1718-1736 cm^{-1} ’de keton piki belirlenmiştir. Fıstıkçanı kabuk taneni esaslı biyotutkallarda ise 1707-1718 cm^{-1} ’de P1 ve P8 örneklerinde bu pik gözlenmiştir. (Li ve diğ, 2016). Aromatik C=C bağları gerilimi valeks biyotutkalları için 1602-1447 cm^{-1} bölgesinde fıstıkçanı biyotutkalları için 1608-1439 cm^{-1} bölgesinde absorpsiyon bantları vermiştir. Fenolik gruplardaki C-C bağlarının vibrasyon deformasyonları ise valeks biyotutkallarının spektrumunda 1447-1450 cm^{-1} bölgesinde fıstıkçanı biyotutkallarına ait IR spektrumunda ise 1439-1448 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir (Li ve diğ, 2016; Özacar ve diğ, 2006; Tondi, 2017).

Fıstıkçanı taneni esaslı formülasyonların tamamında 1515 cm^{-1} bölgesinde görülen pik söz konusu tanende prosiyanidin yapısının baskın olduğu göstermektedir (Li ve diğ, 2016). Valeks taneni biyotutkallarında 1038-1047 cm^{-1} bandındaki piklerin tanen tutkallarında görülen reaktif metilol gruplarına ait (CH_2OH) köprü bağları olabileceği tahmin edilmektedir. Fıstıkçanı kabuğunda bulunan yüksek miktardaki kondanse tanenlerin komşu fenolik gruplar ile hızlı bir şekilde oluşturduğu tanen rezolü, UF tutkallarında da görülen bu pikin fıstıkçanı biyotutkallarına ait spektrumunda daha yüksek dalga boylarına kaymasına sebep olmuş olabilir (Li ve diğ, 2016; Tondi, 2017; Gönültaş, 2013; Gönültaş 2018).

Mimoza taneni ve fıstıkçanı taneni ile elde edilen biyotutkalların 2900-3000 cm^{-1} bölgesinde sertleştirici olarak formaldehit, glioksal, tris, furfural, hegzamin ve izosiyanat kullanımı ile gerçekleşen pikler görülmektedir. Fıstıkçanı tanen örneğinde 1607 cm^{-1} bölgesinde belirlenen pikin şiddeti P3 ve P6 örneklerinde önemli miktarda artış ve düşük dalga boylarına kayma gösterirken P15 formülasyonunda bu artış sınırlıdır. Bu durumun sertleştiriciler ile tanenin polikondenzasyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Fıstıkçanı biyotutkallarının yanı sıra UF tutkalında 1381-1346 cm^{-1} bandında görülen pikler MT ve valeks biyotutkallarında görülmemiştir. MT ve fıstıkçanı taneni örneklerinde görülen 1440 cm^{-1} piki diğer tutkal formülasyonlarında azalmış ve genişleyip yüksek dalga boyuna kaymıştır. Bu durum yeni CH_2 köprülerinin oluşumdan dolayı olduğu bildirilmektedir. 1047-1068 cm^{-1} bölgesindeki C-O bağı pikinin şiddeti P8 tutkal örneğinde artmakta ve pik düşük dalga boylarına kaymaktadır. Piklerdeki bu değişimin $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ bağlarının oluşmasından dolayı olabileceği bildirilmektedir (Li ve diğ, 2016; Zhang ve diğ, 2017; Gönültaş, 2018).

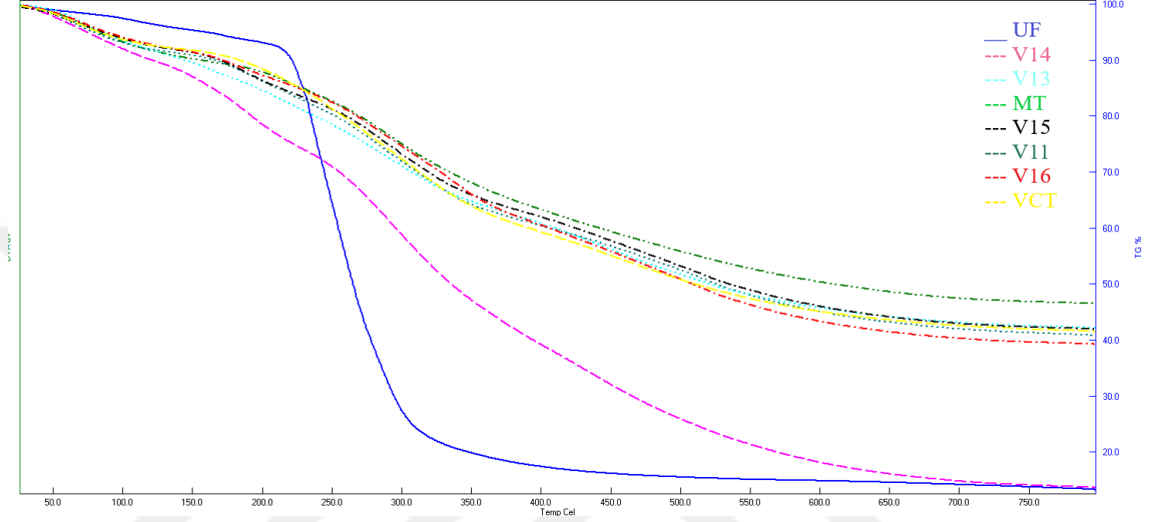
Fıstıkçami taneni biyotutkallarına ait infrared spektrumlar Şekil 5.12’de verilmiştir.



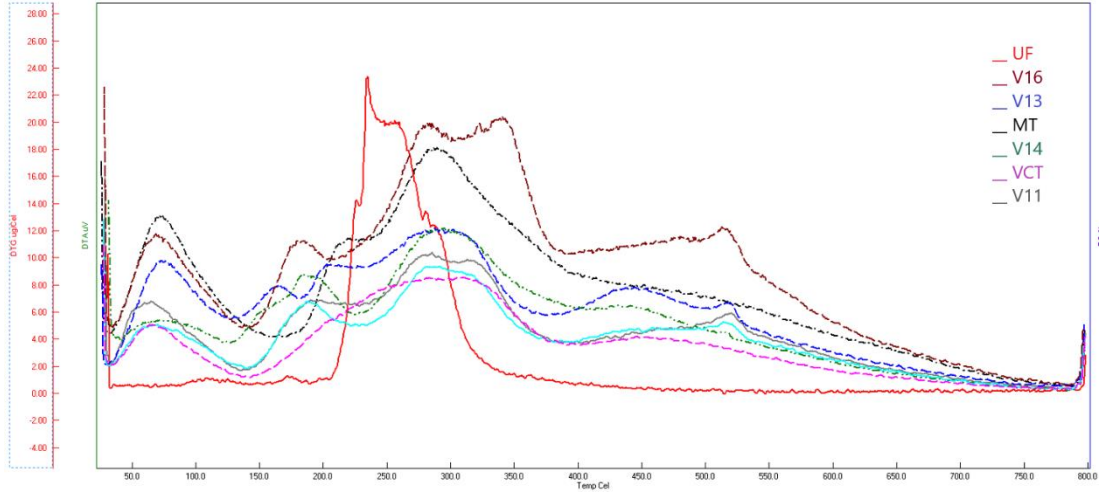
Şekil 5.12: Fıstıkçami taneni biyotutkallarına ait FTIR spektrumu.

5.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

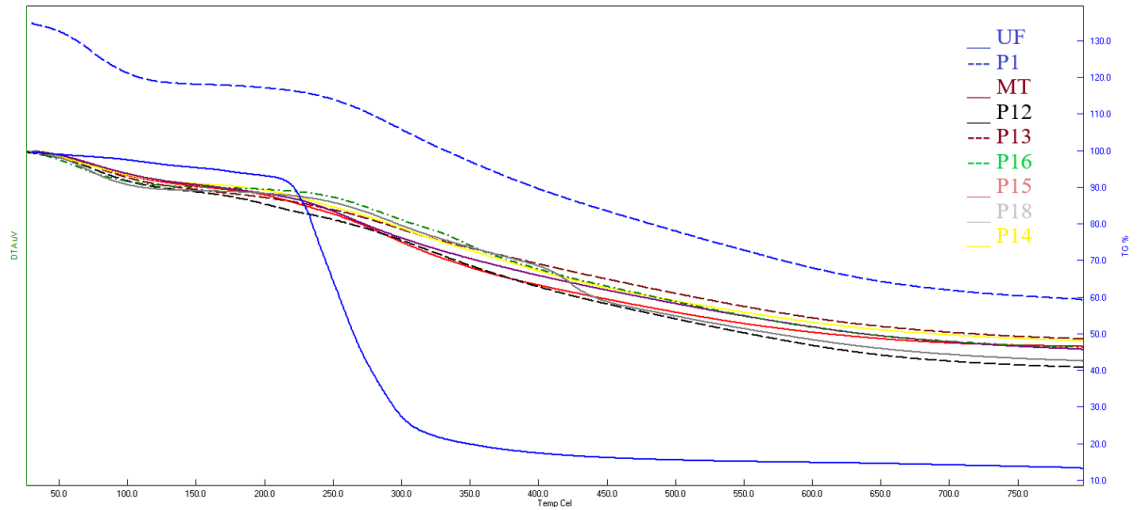
Tutkal örneklerinin termal bozunma ve stabilite özelliklerinin belirlenmesi için TGA analizi gerçekleştirilmiştir. TGA eğrisi ve onun türevi (DTG) azot atmosferinde 5°C/min ısıtma hızında belirlenmiş Şekil 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16'da verilmiştir. Örneklerde farklı bozunma süreçlerini daha iyi gösterdiği için % kütle kaybının türevi DTG eğrileri kullanılmıştır.



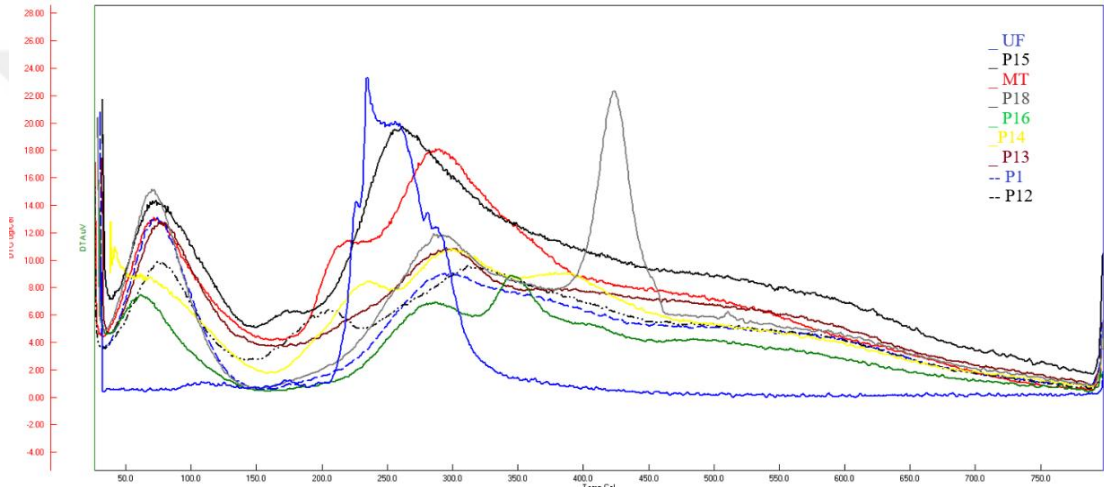
Şekil 5.13: Sertleştirilmiş valeks biyotutkallarının TGA sonuçları.



Şekil 5.14: Sertleşmiş Valeks biyotutkallarının DTG türev eğrileri.



Şekil 5.15: Sertleştirilmiş fıstıkçamı biyotutkallarının TGA sonuçları.



Şekil 5.16: Sertleşmiş fıstıkçamı biyotutkallarının DTG türev eğrileri.

DTG eğrisi incelendiğinde UF (üre formaldehit) kontrol örneğinin termal bozunması 225°C, 240°C ve 280°C sıcaklıklarda üç adımda gerçekleşirken tanen esaslı biyotutkal formülasyonlarında bu olay değişik aşamalarda gerçekleşmiştir. UF tutkalı 310°C sıcaklıkta %75-80 kütle kaybına uğrarken fıstıkçamı kabuk taneninin %8 formaldehit kullanılarak hazırlanan P1 örneğinde bu kayıp yaklaşık %50'dir. Örneklerde kütle kaybı %30-35 civarındadır. Mimoza taneni ile hazırlanan biyotutkal valesk esaslı biyotutkalların hemen hepsi ile benzer termal kararlılık göstermişken, sertleştirici olarak %10 furfural kullanılarak hazırlanan V14 numaralı valesk biyotutkal örneği keskin bozunma noktaları olmaksızın neredeyse tüm külesini kaybetmiştir. TGA analizleri sonucu grafikler fıstıkçamı kabuğu ile hazırlanan biyotutkallarının tüm örneklerden daha düşük bir seviyede (yaklaşık %50) kütle kaybına sahip olduğunu göstermektedir. Buradan hareketle fıstıkçamı kabuk taneni ile hazırlanan biyotutkalların termal kararlılıklarının valesk biyotutkalları ve ÜF tutkallarından daha yüksek olduğu söylenebilir. P1 örneği dışında tüm biyotutkal örnekleri ÜF tutkalına nazaran daha

düşük sıcaklarda kütle kaybetmeye başlamıştır. Tanen kullanılarak hazırlanan tutkal örneklerinin üre formaldehit kontrol örneğine göre dramatik şekilde daha iyi termal dayanım gösterdiği ortaya konulmuştur. Ayrıca 140°C presleme sıcaklığının tanenli tutkal formülasyonlarında degradasyon riski oluşturmadığı görülmüştür.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Üretilen biyotutkallardaki en düşük jelleşme süresi 55 sn ile fıstıkçamı kabuk taneninin %2 oranında formaldehit ile reaksiyona sokulduğu P18 örneğine aittir. VCT ile üretilen biyotutkallar kuru dayanımda UF tutkalından performansına en yakın yapışma direnci gösteren valeks biyotutkalı olmuştur. %8 formaldehit ile hazırlanan P1 numaralı fıstıkçamı biyotutkal örneğinin ise UF tutkalından daha yüksek kuru çekme dayanımı göstermiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde fıstıkçamı biyotutkallarına ait ıslak ve kuru yapışma dayanımlarının valeks biyotutkallarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fıstıkçamı biyotutkallarının formaldehitli formülasyonları UF ticari tutkalına benzer ya da daha iyi yapışma özellikleri göstermiştir. Islak yapışma direncinde ise paraformaldehit ile hazırlanan fıstıkçamı biyotutkalı UF tutkalına göre daha yüksek dayanım değerleri sağlamıştır. Tanen biyotutkallarının termal kararlılığının UF tutkalından daha yüksek olduğu termogravimetrik analizler ile ortaya konmuştur. Fıstıkçamı taneninde bulunan yüksek kondanse tanen içeriğinin, tanen sıvı çözeltilerinde yüksek viskoziteye sebep olduğu düşünülmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışması sonucunda elde edilen verilen incelendiğinde aşağıda önerilerin yapılması faydalı olabilecektir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında valeks tutkallarının ıslak dayanımı olmadığı belirlenmiştir. Ticari valeks tutkalı rutubet dayanımı gerektirmeyen iç kullanım alanlarında kolaylıkla kullanılabilir özelliktedir. Yine de valeks ile hazırlanan biyotutkal formülasyonlarına tutkalının ıslak dayanımını artırıcı bazı kimyasallar eklenerek formülasyonlar geliştirilebilir. Ayrıca valeks biyotutkalı sentetik üre formaldehit ve fenol formaldehit tutkalına karıştırılarak elde edilecek hibrit tutkal ile tutkal maliyeti düşürülebilir.

Fıstıkçamı taneni ile hazırlanan biyotutkal formülasyonlarından elde edilen sonuçlar UF kullanımına yakın performans göstermiştir. Bu özelliklerinin yanında yerli, doğal ve yenilenebilir hammadden üretilmesi, üretilirken çok daha düşük oranda formaldehit kullanılması sonucunda minimum salınım özellikleri göstermesi, kolay hazırlanma teknolojisi ve düşük maliyeti ile petrol esaslı tutkallara önemli bir alternatif durumundadır.

Fıstıkçanı taneni ile hazırlanan formülasyonlarda görülen yüksek viskozite problemleri özellikle tanenin sülfitlemesi ile çözlerek daha yüksek katı madde oranına sahip formülasyonlar geliştirilebilir. Ayrıca tanen ekstraksiyonu sonucu ortaya çıkan ekstraktif madde miktarı azaltılmış lignoselülozik kaynaklar olan kabuk ve kadeh (kupula) atıklarının levha ürünleri ya da biyokompozitlerin üretimi gibi alanlarda değerlendirilmesi mümkün olabilir.



7. KAYNAKLAR

Abdalla, S., Pizzi, A., Bahabri, F., Ganash, A. (2015). Analysis of Valonia Oak (*Quercus aegylops*) Acorn Tannin and Wood Adhesives Application, *BioResources*, 10(4), 7165-7177.

Aydın, İ., Demirkır, C., Çolak, S., Çolakoğlu, G. (2010). Çeşitli Ağaç Kabuğu Unlarının Kontrplaklarda Dolgu Maddesi Olarak Değerlendirilmesi, *III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi* (5), (ss. 1825-1833).

Aydın, S.S., Üstün, F. (2007). Tanenler I Kimyasal Yapıları, Farmakolojik Etkileri, Analiz Yöntemleri, *İstanbul Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 33 (1), 21-31.

Ayla, C., Parameswaran, N. (1980). Macro and Microtechnological Studies on Beechwood Panels Bonded with Pinus brutia Bark Tannin, *Holz als Roh- und Werkstoff* (38), 449-459.

Barutçu, G. (2018). *Vanlonya Tanen ile Atık Sulardan Bor Gideriminin İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bate-Smith, E.C. (1962). The Phenolic Constituents of Plants and Their Taxonomic Significance. I. Dicotyledons, *Botanical Journal of the Linnean Society*, 58 (371), 95-173.

Bowyer, J.L., R, Shmulsky., J, Haygreen. (2003). “*Forest Products and Wood Science: An Introduction*”. Chapter 7, Iowa State Press, Blackwell Publishing Company, Iowa.

Bozkurt, A. Y., Erdin, N. (1997). *Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı*. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın Nı:3998-445, İstanbul.

Bozkurt, Y., Göker, Y. (1986). *Orman Ürünlerinden Faydalanma Ders Kitabı*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın Nı:3402-379, İstanbul.

Bozkurt, Y., Yaltırık, F., Özdönmez, M. (1982). *Türkiye’de Orman Yan Ürünleri*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, 2845/302, p.30-36.

Canbaş, A. (2005). *Şarap Teknolojisi Ders Notu*. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 165. Adana.

Covington, A.D. (2009). *Tanning chemistry-the science of leather*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Çelen, G. (2010). *Tanenlerin Biyopolimerik Biyomalzemelerde Kullanımının Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). T.C. Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Muğla.

Çetin, C. (2018). *Basic Treatments on Conservation and Restoration of Stone, Lecture Notes*. Ankara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü, Ankara.

Danielson, B., Simonson, R. (1998). Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 2 Evaluation of a industrial trial. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12 (9), 923-939.

Dario, M.F., Pahl, R., Castro, J.R., Lima, F.S., Kaneko, T.M., Pinto, C.A.S.O., Baby, A.R., Velasco, V.M.R. (2013). Efficacy of Punica Granatum L. Hydroalcoholic Extract on Properties of Dyed Hair Exposed To UV Radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 120, 142,147.

Delmonte, J. (1947). *The Technology of Adhesives*. Reinhold, New York, USA.

Demarque, D.P., Callejon, D.R., Oliveira, G.G., Silva, D.B., Carollo, C.A., Lopes, N.P. (2018). The Role Of Tannins As Antiulcer Agents: A Fluorescence-İmaging Based Study. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, Elsevier Editore Ltda, 425-432.

Demetçi, E.Y. (1982). Ağaç Kabuklarından Yararlanma Olanakları. *Ormancılık Araştırma Estitüsü Dergisi*, 28 (55), 37-56.

Dilmaç, M.T. (2018). *Termal Modifikasyon ve Yüzey İşlemi Uygulanmış Ahşabın Abiyotik ve biyotik Etkenlere Karşı Performansı*. T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Dönmez, İ. E., Dönmez, Ş. (2013). Ağaç Kabuğunun Yapısı ve Yararlanma İmkânları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 14, 156-162.

Dunky, M. (1998). Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins For Wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18, 95-107. Austria.

Dunky, M. (2003). *Adhesive in the Wood Industry*. Handbook of Adhesive Technology. 3rd Edition (70), DOI: 10.1201/9780203912225.ch47.

Dunky, M., Pizzi, A. (2002). *Wood Adhesives*. Adhesion Science and Engineering, Volume 2, Chapter 23, 1039-1103.

Erdin, N., Bozkurt, Y. (2013). *Odun Anatomisi Ders Kitabı*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 5145. ISBN 978-975-404-932-9.

Espinosa, R., Zumeta, L., Santana, J.L., Martinez-Luzardo, F., Gonzales, B., Docteur, S., Vigil, E. (2005). Nanocrystalline TiO₂ Photosensitized With Natural Polymers With Enhanced Efficiency From 400 to 600 Nm. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (85), 359-369.

Falbe, J., Regitz, M. (1997). *Römp Lexikon Chemie [Römp dictionary of Chemistry]*. 10th ed. (CD-Version). Thieme, Stuttgart.

Fengel, D., Wegener G. (1984) *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.

Fengel, D., Wegener, G. (2003). *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Verlag Kessel, Remagen.

Frihart, C.R. (2015). Introduction to Special Issue, Wood Adhesives: Past, Present, and Future. *Forest Product Journal* (65), Madison, Wisconsin.

Frihart, C.R., Hunt, C.G. (2010). *Adhesives with wood materials: bond formation and performance*. Wood handbook: wood as an engineering material: chapter 10. Centennial ed. General technical report, 10.1-10.24.

Gönültaş, O. (2008). *Fıstık Çamı (Pinus pinea) Kozalak, Odun ve İbrelelerinin Kimyasal Karakterizasyonu*. T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Gönültaş, O. (2013). *Doğu Ladini (Picea orientalis) ve Meşe (Quercus spp.) Kabukları Tanenin Biyotutkal Üretiminde Kullanılması*. T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul.

Gönültaş, O., Uçar, M. B. (2012). Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) Kabuğunun Tanen Bileşimi. 1. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi Özel Sayı*, 80-84, Kahramanmaraş.

Gönültaş, O., Uçar, M, B. (2017). Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Meşe (*Quercus spp.*) Kabuklarının Kimyasal Bileşimi. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 18 (4), 321-327.

Gönültaş, O., Uçar, M, B. (2019). Doğu Ladini ve Meşe Kabuk Tanenin Biyotutkal Üretiminde Kullanılması. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 20 (4), 458-465.

Gönültaş, O. (2018). Properties of Pine Bark Tannin-based Adhesive Produced with Various Hardeners, *Bioresources* 13 (4), 9066-9078.

Görcelioğlu, E. (1973). Ağaç Kabuklarının Çeşitli Ormancılık ve Tarım Uygulamalarında, Endüstride ve Diğer Alanlarda Değerlendirilmesi Olanakları. *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, 23 (2).

Gupta, G.K. (2009). *Development of Bark-Based Environmental-Friendly Composite Panels*. (Master Thesis). Forestry Faculty of Forestry University of Toronto, Toronto.

Gürboy, B. (2004). *Tutkallar ve Yapıştırma Tekniği Ders Notları*. T.C. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, İstanbul.

Hagerman, A.E. (2002) *Tannin Handbook*. Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University.

Harkin, J.m., Rowe, J.W. (1971). *Bark and Its Possible Uses*. USDA Forest Service Research Note, FPL 091. USDA, Forest Service, Forest Product Laboratory, Midason, 56, Sjöström.

Hasdemir, R. (1970). “Türkiye’de Palamut Mahsülünün Değerlendirilmesi”. Orman Mühendisliği III. Teknik Kongresi, *Orman Mühendisleri Odası Yayını*, Ankara.

Haslam, E. (1989). *Plant Polyphenols*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

Haslam, E., Cai, Y. (1994). Plant Polyphenols (Vegetable Tannins) : Gallic Acid Metabolism. *Natural Product Reports*, 11, 41.

Heerlich, T., Steib, C., Herrmann, H.F., Lang, A. (2019). Ready-to-use Hot Melt Adhesive Having an Improved Property Profile. United States Patent Application Publication, *US2019/0225846 A1*.

Hoong, Y.B., Paridah, M.T., Luqman, C.A., Koh, M.P., Loh, Y.F. (2009). Fortification Of Sulfited Tannin From Bark of *Acacia mangium* with Phenol-Formaldehyde for Use as Plywood Adhesive. *Industrial Crops and Products*, 30 (3), 417-420.

İstek, A., Özsoylu, İ., Kızılkaya, A. (2017). Türkiye Ahşap Esaslı Levha Sektör Analizi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Bartın*.

Kain, G. (2016). *Design of Tree Bark Insulation Boards: Analysis of Material, Structure and Property Relationships*. (Doctorate Thesis). Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt Lehrstuhl für Holzwissenschaft.

Kantay R., Köse C. (2006). Türkiye’de Kabuk Konusunda Bugüne Kadar Yapılan Çalışmalar ve Değerlendirme. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 56 (1).

Kaya, F. (2004). *Ana Hatları ile Yapıştırıcılar*. Birsen Yayınları, 17. İstanbul.

Keimel, F.A. (2003). *Historical Development of Adhesives and Adhesive Bonding*. Marcel-Dekker, Inc; Taylor & Francis Group, LLC. Berkeley Heights, New Jersey, USA.

Khanbabaee, K., Ree T.V. (2001) *Tannins: Classification and Definiton*. Natural Product Reports, 18, 641-649.

Kılıçarışlan, Ç. (2011). *Ultrasound Yöntemi ile Meşe Palamudundan Tanen Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Tabaklayıcı Özelliklerine Etkisinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Kırcı, H., Ateş, S., Akgül, M. (2001). Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (2), 119-130.

Koyuncu, H., Gavcar, E. (1991). Kırmızı meşelerden “palamut kadehi” ve “tırnağı’nın” ihracaatı, *Yeşil Çerçeve Dergisi*, 12, 25-26.

Kurt, R., Mengeloğlu, F. (2006). Potential Utilization of Bark Residues in Turkey, *1st International Non-Wood Forest Products Symposium*.

Li, J., Li, C., Wang W., Zhang, W., Li, J. (2016). Reactivity of Larch and Valonia Tannins in Synthesis of Tannin-Formaldehyde Resins, *Bioresources 11* (1).

Li, C., Wang W., Mu, Y., Zhang, J., Zhang, S., Li, J., Zhang, W. (2017). Structural Properties and Copolycondensation Mechanism of Valonea Tannin Modified Phenol Formaldehyde Resin, *Journal of Polimer and Environment*, April.

Mansouri, N., Salvado, J. (2006). Structural Characterization of Technical Lignins for The Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda-Anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins, *Industrial Crops and Products*, 24 (1), 1-94.

Moubarik, A., Allal, A., Pizzi, A., Charrier, F., Charrier, B. (2009). Characterization of A Formaldehyde-Free Cornstarch-Tannin Wood Adhesive for Interior Plywood, *Holz als Roh- und Werkstoff Journal*, HRW-08-0096.R1.

National Center for Biotechnology Information. (2019). PubChem Database. Formaldehyde, Source: HSDB. Erişim : 18 Aralık 2019, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/164>

Nemli, G., Çolakoğlu, G. (2005). Effects of Mimosa Bark Usage on Some Properties of Particleboard, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 29 (3), 227–230.

OAİB. (2015). Yonga Levha Sanayi 2015 Sektör Raporu. Orta Anadolu İhtacatçı Birlikleri.

Öktem, E. (1976). Kabuktan Faydalanma Olanakları ve Yonga Levha Yapımında Kabuk, *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 22 (2).

Özacar, M., Soykan, C., Sengil, I.A. (2006). Studies and Synthesis Characterization and Metal Absorption of Mimosa and Valonia Tannin Resins, *Journal of Applied Polymer Science 102* (1), 786-797.

Özdemir, H. (2010). *Endüstride Önemli İbrelî Ağaç Kabuklarından Tanen Üretimi ve Üretilen Tanenlerin Lif Levhada Tutkal Olarak Değerlendirilmesi*. (Doktora Tezi). T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Özgünay, H. (2005). *Farklı Modifikasyon İşlemlerinin Valeks Yapısında Meydana Getirdiği Değişimlerin Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerle İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Özlüsoylu, İ. (2016). *Üre Formaldehit Tutkalının Sodyum-Karboksimetilselüloz ile Modifikasyonunun Yonga Levhaların Bazı Özellikleri Üzerine Etkisi*. T.C. Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Bartın.

Patel, R.N. (1974). Bark Anatomy of Radiata Pine, Corsican Pine and Douglas Fir Grown in New Zealand, *New Zealand Journal of Botany*, 13, 149-167.

Peters, C.M., Rosenthal, J., Urbina, T. (1987) Otomi Bark Paper in Mexico: Commercialization of a Pre-Hispanic Technology, *Economic Botany*, 41 (3), 423-432.

Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesive Technology*. Marcel-Dekker. New York.

Pizzi, A. (1998). Mechanism of viscosity variations during treatment of wattle tannins with hot NaOH, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 213-214.

Pizzi, A. (2006). Recent Developments in Eco-Efficient Bio-Based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8 (20), 829-846.

Pizzi, A., Meikleham, N., Dombo, B., Roll, W. (1995). Autocondensation-Based, Zero-Emission, Tannin Adhesives For Particleboard, *Holz als Roh- und Werkstoff*, (53), 201-204.

Pizzi, A., Mittal, K.L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology*. New York.

Qiao, W., Li, S., Guo, G., Han, S., Ren, S., Ma, Y. (2015). Synthesis and Characterization of Phenol-Formaldehyde Resin Using Enzymatic Hydrolysis Lignin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1417-1422.

Rankin, J. (2017). The Outside Story, Bark in Winter, *Northern Woodlands Magazine*. www.northernwoodlands.org

Rautio, A., Josefsson, T., Östlund, L. (2014). Sami Resource Utilization and Site Selection: Historical Harvesting of Inner Bark in Northern Sweden, *Human Ecology*, 42 (1), 137–146. doi: 10.1007/s10745-013-9624-6.

Rolando, T.E. (1998). Solvent-Free Adhesives, *Rapra Reweew Reports*, 9 (5), ISSN: 0889-3144. ISBN: 1-85957-133-6.

Sakai, K. (2001). *Chemistry of Bark in Wood and Cellulosic Chemistry*, 914. Edited by D. N.-S. Hon & N. Shiaishi. New York-Basel: Marcel Dekker.

Sarı, Ö. (2000). *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Ders Notu*. İzmir, basılmamış.

Shadid, M., Islam, S., Mohammad, F. (2013). Recent Advancement in Natural Dye Applications, *Journal of Cleaner Production* (53), 310-331.

Sjostrom, E. (1981). *Fundamentals and Applications*. Elsevier Science & Technology Books, 9780126474800.

Sowunmi, S., Ebewe, R.O., Peters, O., Conner, A.H. (2000). Differential Scanning Calorimetry of Hydrolysed Mangrove Tannin, *Polimer International*, 49, 574-578, Nigeria.

Şen, S., Yalçın, M. (2011). Meşe Palamudu (*Quercus ithaburensis Decne subsp macrolepis*) Atıklarının *Pleurotus ostreatus* Üretiminde Kullanımı. *Ekoloji*, 20 (78), 60-65.

Taşkın, O. (1973). Ağaç Kabuklarının Lif Levha Yapımında Kullanılması. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 19 (1).

Tomak, E.D., Gönültaş, O. (2018). *The Wood Preservative Potentials of Valonia, Chesnut, Tara and Sulphited Oak Tannins*. *Journal of Wood Chemistry and Technology* (38), 183-197.

Tondi, G. (2017). Tannin based copolymer resins: Synthesis and Characterization by Solid State ¹³C NMR and FT-IR Spectroscopy, *Polymers* 9 (6).

Uçar, M. B. (2003). *İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Odiş Dışı Orman Ürünleri Kimyası Ders Notu*, Basılmamış.

Uçar, M. B. (2017). *Orman Ürünleri Kimyası Ders Notu*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği, Basılmamış.

Uçar, M. B., Uçar, G., Pizzi, A., Gönültaş, A. (2013). Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and ¹³CNMR, *Industrial Crops and Products*, (49), 607-704.

Ülker, O. (2016). *Wood Adhesives and Bonding Theory, Adhesives Applications and Properties*, Edited by Anna Rudawska, IntechOpen,. doi:10.552/62603.

Vaucher, H. (1997). *Baumrinden: Aussehen, Struktur, Funktion, Eigenschaften*. Naturbuch-Verlag, Augsburg.

Wick, C.B. (1999). *Adhesive Bonding of Wood Materials*. Forest Products Laboratory, Wood handbook: Wood as an engineering material, 9.1-9.24. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, U.S.A.

Widmer, G. (1965). *Amino resins, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol-2 - Plastics, Resins, Rubbers, Fibers*. New York.

Xi, X., Wu, Z., Pizzi, A., Gerardin, C., Lei, H., Du, G. (2018). Furfuryl Alcohol-Aldehyde Plywood Adhesive Resins, *The Journal of Adhesion*. <https://doi.org/10.1080/00218464.2018.1519435>

Xing, C., Deng, J., Zhang, S.Y., Riedl, B., Cloutier A. (2006). Impact of Bark Content on The Properties of Medium Density Fiberboard (MDF) in Four Species Grown in Eastern Canada, *Forest Products Journal*, 56 (3), 64-69.

Yazıcı, Ö.A. (2019) *Ahşap Malzemenin Fotodegradasyona Karşı Dayanıklılığının Tanen ve Nano Metal Oksitler ile Arttırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Ürünleri Anabilim Dalı, Bursa.

Zhang, W., Ma, Y., Xu, Y., Wang, C., Chu, F. (2013). Lignocellulosic Ethanol Residue-Based Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 40, 11-18.

Zhang, W., Liang, J., Du, G., Zhou, X., Wang, H., Lei, H. (2017). Development and Characterization of a Bayberry Tannin Based Adhesive for Particleboard, *Bioresources*, 12 (3), 6082-6093.

Zhou, X., Du, G. (2019). *Application of Tannin Resin Adhesives in the Wood Industry*. Tannins- Structural Properties, Biological Properties and Current Knowledge, Edited by Dr. Alfredo Aires., doi: 10.5772/interchopen.86424.

Zhou, Y., Yan, N., Feng, M. (2010). Characterization of Phenol-Formaldehyde Resins Derived from Liquefied Lodgepole Pine Barks, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30 (8), 689-695.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ekim Elçin SOYTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 08.10.1988 Bakırköy
E-posta : ekim.soyturk@istanbul.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği
- **Lisans** : 2014, Embry-Riddle Aeronautical University, Embry-Riddle Language Institute (ERLI), USA.
- **Yüksek Lisans** : 2017, İstanbul Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme Yönetimi (İngilizce)
- **Yüksek Lisans** : 2019, Poznan University of Life Science, Wood Science, POLONYA. (Erasmus+)
- **Yüksek Lisans** : Tez aşaması, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D.

MESLEKİ DENEYİM:

- Araştırma Görevlisi, 2019 : İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Anabilim Dalı.