

**FENOL FORMALDEHİT TUTKALININ ODUNUN
PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN BİYOYAĞ İLE
MODİFİKASYONU VE MODİFİYE EDİLEN
TUTKALLARININ YAPIŞMA
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

**2016
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ**

Metin ASLAN

**FENOL FORMALDEHİT TUTKALININ ODUNUN PİROLİZİNDEN ELDE
EDİLEN BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU VE MODİFİYE EDİLEN
TUTKALARININ YAPIŞMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

Metin ASLAN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Ocak 2016**

Metin ASLAN tarafından hazırlanan “FENOL FORMALDEHİT TUTKALININ ODUNUN PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU VE MODİFİYE EDİLEN TUTKALLARININ YAPIŞMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Günay ÖZBAY

Tez Danışmanı, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 28/01/2016

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ (İÜ)

Üye : Doç. Dr. Şeref KURT (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Günay ÖZBAY (KBÜ)

İmzası



...../...../2016

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Metin ASLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENOL FORMALDEHİT TUTKALININ ODUNUN PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU VE MODİFİYE EDİLEN TUTKALLARININ YAPIŞMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Metin ASLAN

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Günay ÖZBAY

Ocak 2016, 42 sayfa

Bu çalışmada, farklı oranlarda biyoyağ ile modifiye edilen Fenol Formaldehit (FF) tutkallarının yapışma performansı araştırılmıştır. FF tutkalına fiziksel olarak karıştırılan biyoyağın karışım oranı % 10'dan % 30'a kadar arttırılmıştır. Biyobazlı fenolik tutkal üretiminde hammadde kaynağı olarak Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) talaşın kullanılmıştır. Biyoyağ karışım oranının üretilen tutkalların kürlenme, kimyasal, morfolojik ve yapışma özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Biyoyağ ile modifiye edilen FF tutkalının yapışma direncine kuru ve ıslak şartların etkisi araştırılmıştır. Biyoyağın kimyasal kompozisyonu bazı kromatografik ve spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir. Daha sonra biyoyağ ile modifiye edilen FF tutkallarının yapısal analizi Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile analiz edilmiştir. Biyoyağın ve modifiye tutkalların moleküler yapısı FF tutkalına

benzer olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak lignoselülozik atıklardan elde edilen biyoyağlar petrol esaslı FF reçinesini kısmen ikame edebilir.

Anahtar Kelimeler : Biyokütle, biyoyağ, fenol formaldehit, piroliz, yapışma direnci.

Bilim Kodu : 1204.5.025

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE MODIFICATION OF PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE WITH BIO-OIL OBTAINED FROM PYROLYSIS OF WOOD AND DETERMINATION OF BONDING PERFORMANCES OF MODIFIED ADHESIVES

Metin ASLAN

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Günay ÖZBAY

January 2016, 42 page

This study investigated the bonding performance phenol-formaldehyde (PF) adhesive containing different amounts of pyrolysis bio-oil. The amount of bio-oil in the PF adhesive was gradually increased to 30 wt %. Pine wood sawdust was converted into renewable chemical feedstock for the production of bio-based phenolic adhesive. The effect of substitution level of the bio-oil on the chemical, curing, morphological (SEM), and bonding characteristics of the PF resin was determined. The tensile shear strength of single lap-joint wood specimens bonded with the modified PF was investigated under indoor and outdoor exposure conditions. The chemical composition of the bio-oil was investigated using some chromatographic and spectroscopic techniques. Further structural analysis of bio-oil modified PF resin was determined using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. The bio-oil

resol had a similar molecular structure to commercial pure phenol resol resin. The bio-oil could partially substitute for the petroleum-based phenolic commercial phenolic resins with inexpensive phenols derived from lignocellulosic wastes.

Key Words : Biomass, bio-oil, phenol-formaldehyde, pyrolysis, shear strength.

Science Code : 1204.5.025

TEŞEKKÜR

“FENOL FORMALDEHİT TUTKALININ ODUNUN PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU VE MODİFİYE EDİLEN TUTKALIN YAPIŞMA PERFORMANSININ BELİRLENMESİ” adlı bu çalışma Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Günay ÖZBAY’a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında vermiş oldukları katkılarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ’a, Doç. Dr. Şeref KURT’a, Yrd. Doç. Dr. Suat ALTUN’a, Arş. Gör. Erkan Sami KÖKTEN’e, Orman Fakültesinin diğer akademik ve idari personeline teşekkür ederim. Ayrıca tezimin hazırlanmasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1. BİYOKÜTLE	3
2.2. BİYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI	3
2.2.1. Selülozlar	4
2.2.2. Hemiselülozlar	5
2.2.3. Lignin.....	5
2.2.4. Ekstraktif Maddeler	5
2.3. PİROLİZ.....	6
2.3.1. Piroliz ürünleri	6
2.3.1.1. Sıvı Ürün.....	7
2.3.1.2. Katı Ürün	8
2.3.1.3. Gaz Ürün.....	9
2.4. TUTKALLAR	9
2.4.1. Üre Formaldehit Tutkalı (ÜF)	9
2.4.2. Melamin-Üre Formaldehit Tutkal(MÜF)	10

2.4.3. Fenol Formaldehit Tutkalı (FF)	11
BÖLÜM 3	13
MATERYAL ve METOT	13
3.1. BIYOKÜTLE.....	13
3.1.1 Sarıçam (<i>pinus sylvestris</i> L.).....	13
3.2. YAPIŞMA NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI.....	14
3.3. FENOL FORMALDEHİT (FF) TUTKALI.....	15
3.4. BİYOYAĞ ÜRETİMİ	15
3.5. BİYOYAĞIN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU.....	16
3.6. FF TUTKALININ BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU	17
3.7. FT-IR ANALİZLERİ.....	17
3.8. VİZKOZİTE, PH VE JELLEŞME SÜRESİ ANALİZLERİ.....	17
3.9. YAPIŞMA TESTLERİ	18
3.10. SEM ANALİZLERİ.....	21
BÖLÜM 4	22
BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. BİYOYAĞI'NIN KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI.....	22
4.2. FF VE FF/BİYOYAĞ KARIŞIM TUTKALLARIN FT-IR ANALİZLERİ .	25
4.3. BİYOYAĞ/FF VE FF TUTKALLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	26
4.4. BİYOYAĞ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ PF TUTKALININ YAPIŞMA PERFORMANSI.....	28
BÖLÜM 5	35
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Selülozun stereo-kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2. Biyokütleden pirolizinden elde edilen biyoyağın görüntüsü	8
Şekil 3.1. Piroliz deney düzeneği.....	16
Şekil 3.2. Yapışma testi deney örneği.....	21
Şekil 4.1. Biyoyağı'nın GC/MS kromotogramı	23
Şekil 4.2. ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.3. Farklı oranlarda biyoyağ ile modifiye edilen FF tutkalların ve FF tutkalının FT-IR spektrumları.....	26
Şekil 4.4. FF tutkalına ait SEM görüntüleri	30
Şekil 4.5. FF/biyoyağ % 10 tutkalına ait SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.6. FF/biyoyağ % 20 tutkalına ait SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.7. FF/biyoyağ % 30 tutkalına ait SEM görüntüleri.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Fenol Formaldehit (FF) Tutkalının teknik özellikleri	15
Çizelge 3.2. FF tutkalı ile biyoyağ Karışımları oranları	17
Çizelge 3.3. Dayanıklık sınıflarının tanımı	19
Çizelge 3.4. İnce bağlanma hatları için yapıştırıcı mukavemetinin asgari değerleri	20
Çizelge 4.1. Biyoyağın GC/MS analiz sonuçları	23
Çizelge 4.2. Modifiye tutkalların fiziksel özellikleri	27
Çizelge 4.3. Yapışma direnci değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler ve Duncan testi sonuçları.	29

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- α : Alfa
 β : Beta
CDCl₃ : Dötorokloroform
CH₄ : Metan
Ca : Kalsiyum
CaCl₂ : Kalsiyum Klorür
CO : Karbon Monoksit
CO₂ : Karbondioksit
H₂ : Hidrojen Gazı
H₂O : Su
NaOH : Sodyum Hidroksit

KISALTMALAR

- ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu)
PD : Polimerleşme Derecesi
DSC : Dynamic Stability Control (Differansiyel Taramalı Kalorimetre)
GC : Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
GC/MS : Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre)
¹H-NMR : Proton Nuclear Magnetic Resonance (Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi)
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi)
mg : Miligram

ml : Mililitre

PAH : Polisiklik Aromatik Hidrokabon

eV : Electron Volt (Elektron Volt)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çevresel kaygılar ve endüstrisinin gelişimine bağlı olarak enerji ve kimyasal hammadde üretiminde fosil kaynakların tüketimini sınırlandırabilecek yenilenebilir kaynakların kullanımına yönelik ülkemizde önemli araştırmalar yapılmaktadır.

Biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır (Goyal, 2008).

Biyokütle eski zamanlardan beri önemli enerji kaynağıdır. Günümüzde dünya enerji tedarikinin yaklaşık % 10-14'ü biyokütle den karşılanmaktadır. Biyokütle kaynakları bitkiler ve hayvansal artıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıklar olarak sıralanabilir (Saxena, 2009; Önal, 2007).

Biyokütle; termokimyasal kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler ile biyoyakıtlara dönüştürülebilir. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz yöntemi ile katı, sıvı, gaz ürün elde edilebilmesi nedeni ile en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Yüksek ısı değere sahip sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olmasına bağlı olarak genelde hedeflenen üründür. Sıvı ürün iyileştirmeler sonrasında yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca, sıvı ürün iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır (Jahirul vd. 2012; Qi vd. 2007).

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün; pirolitik sıvı, piroliz yağı, biyoyağ, biyo-ham-petrol, biyoyakıt, odun sıvısı ve odun yağı gibi isimlerle adlandırılır. Sıvı ürün koyu kahve renkli, akışkan ve belirgin bir is kokusuna sahiptir. Kimyasal olarak oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlar ve sudan oluşan bir karışımdır. Biyoyağlar; selüloz, hemiselülozlar ve ligninin bozunma reaksiyonlarıyla ortaya çıkan farklı

boyutlardaki moleküllerden oluşmuş bir karışımdır. Biyoyağların elementel yapısı petrol esaslı yağlardan çok biyokütlenin elementel yapısına benzer biyoyağları oluşturan organik bileşikler su, 2-metoksifenoller, katekoller, siringoller, vanilin, furankarboksialdehitler, ojenoller ve izoojenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, hidroksialdehitler, hidroksiketonlar ve fenolik bileşikler sıvı ürünün kimyasal yapısının büyük bir kısmını oluşturur. Sıvı üründe bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir bölümü ligninin, geriye kalan kısmı ise selülozun ve hemiselülozların pirolizi sonucunda oluşur (Bridgwater, 2004; Mohan, 2006; Yanık vd. 2007).

Fenol formaldehit tutkalının (FF) temel bileşenleri, fenol ve formaldehittir. Fenol'ün temel bileşenleri tolüen ve benzendir. Fenol ham petrolden elde edilir. Bağlayıcı özelliği ve suya karşı dayanıklı olması gibi özelliklerinden dolayı kontrplak, yonga levha, lif levha, plywood ve OSB (Oriented Strand Board) gibi odun esaslı kompozit levhalar üretimde kullanılan tutkaldır (Uysal ve Kurt, 2005; Sellers, 1996).

Sınırlı petrol kaynaklarının artan fiyatlarına bağlı olarak FF gibi sentetik tutkalların da girdi maliyetleri sürekli artış göstermektedir. Ekonomik endişelerin yanında ekolojiye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri de göz önüne alındığında sentetik tutkallara alternatif olabilecek bir yöntem olarak biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyağların tutkal (Bio-based adhesive) üretiminde kullanılmasına yönelik önemli çalışmalar yapılmaktadır (Akesson vd. 2006; Çetin ve Özmen, 2002).

Bu çalışmada, biyokütle kaynağı olarak seçilen sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun talaşı 500 °C'de sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen biyoyağın GC/MS (Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre) ve ¹H-NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) ile kimyasal analizleri yapılmıştır. Fenol formaldehit (FF) tutkalı fiziksel karışım ile farklı miktarlarda (% 10-30) biyoyağ ikame edilmiştir. Elde edilen tutkalların kürlenme, morfolojik ve yapıştırma özelliklerinde biyoyağ'ın ikame seviyesinin etkisi belirlenmiştir. Farklı karışımlarda biyoyağ/FF tutkalı ile yapıştırılmış numunelerinin yapışma direnci BS-EN 205 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. BİYOKÜTLE

Biyokütle genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan biyolojik kökenli organik madde kütlesi olarak tanımlanabilir. Biyokütle; ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle olarak değerlendirilir. Bazı biyoküteller inorganik maddelerin değişik türlerini içerebilir. Biyokütle tipine bağlı olarak inorganik madde miktarı % 1 ile % 15 arasında değişiklik göstermektedir. Biyokütleden elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır (Yaman, 2004).

Biyokütle kaynakları; odun ve odun atıklarını, tarımsal ürünleri ve bu atıkların yan ürünlerini, kentsel katı atıkları, hayvansal atıkları, gıda sanayi atıklarını, su bitkilerini ve algleri içerir. Biyokütle enerjisinin önemli kısmı odun ve odun atıklarından, kentsel katı atıklardan ve tarımsal atıklardan üretilmektedir (Epstein ve Kostrin, 1978).

Biyokütle; elektrik ve ısınmada, ulaşım sektörü ile kimyasal hammadde olarak kullanılmak üzere üç ana tip ürüne (katı, sıvı ve gaz) dönüştürülebilir. Biyokütle günümüzde dünya enerji arzının yaklaşık % 10-14'ünü karşılamaktadır (Saxena vd. 2009).

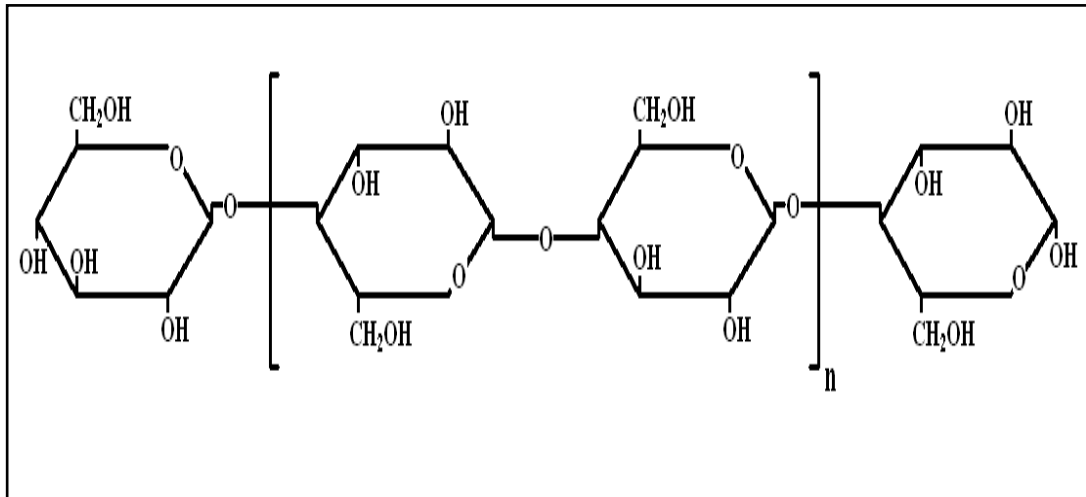
2.2. BİYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI

Bitkisel kaynaklı biyokütlenin lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselülozlar, % 20-25 lignin temel bileşenlerdir. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı organik ve inorganik ekstraktifler odunsu biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 ara

sında değişen oranlarda bulunur ve % 1-5 kül içermektedir (Mohan vd. 2006; Mc Kendry, 2002).

2.2.1. Selüloz

Selüloz, biyokütlenin yapısındaki glikoz polimeridir. Genellikle lifsel yapı oluşturan bileşiklerde olduğu gibi, molekül yapısı bakımından lineer bir polimerdir. Zincir biçimindeki moleküllerden oluşmaktadır. Selüloz molekülünün yapı taşları glukoz anhidrit birimleridir. Bu birimler birbirlerine 1,4- β -glikozidik bağlarla birleşmiştir. İki glukoz birimi C₁ ve C₄ karbonlarındaki hidroksil grupları arasındaki bir molekül suyun uzaklaşmasıyla bağ yaparlar. Selülozun stereo-kimyasal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir (Deniz, 2012).



Şekil 2.1. Selülozun stereo-kimyasal yapısı.

2.2.2. Hemiselülozlar

Hemiselülozlar genellikle kuru odunda % 25-35, yumuşak odunda % 28 ve sert odunda % 35 oranında bulunmaktadır. Hemiselülozlar glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz, gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir karışımıdır. Hemiselülozlar, selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Sakkarit monomerlerinin tekrar sayısı selüloza kıyasla oldukça azdır. Hemiselülozlar 200-260 °C arasında bozunarak, selüloza göre daha uçucu olduğundan daha az katı ürün ve katran oluşturmaktadır (Calkins, 2009).

2.2.3. Lignin

Odunun üçüncü ana birleşeni olan lignin kütlege % 23-33 yumuşak odunda, % 16-25 oranında sert odunda bulunmaktadır. Lignin 280-500 °C arasında bozunmaktadır. Ligninin dehidrasyonu selüloz ve hemiselülozlara göre daha zordur (Kuduban, 1996).

Lignin guayasil lignini ve guayasil-siringil lignin olarak iki ana gruba ayrılır. Guayasil lignini iğne yapraklı ağaçlarda bulunan guayasilpropan, p-hidroksifenilpropan ve siringilpropan ünitelerinden oluşur. Guayasil-siringil lignin ise siringilpropan ile guayasilpropan ünitelerinden oluşur. Yıllık bitkilerde bulunan lignin, yapraklı ağaçlardaki lignine benzemektedir (Kırcı, 2000).

2.2.4. Ekstraktif Maddeler

Ekstraktif maddeler genellikle odun ağırlığının % 3-8'ini oluşturur ekstraktif maddeler tutkal, vaks, yağ, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein ve organik asitler bulunur. Ekstraktif maddeler hücre çeperinde değil, daha çok hücre boşluklarında şeklinde bulunur (Akgün, 2005).

Ekstraktif bileşenler arasında önemli bir yere sahip olan fenolik bileşenler odunun dayanıklılığını olumlu yönde etkilemekte, yapı maddesi olarak kullanılabilme

özelliğini arttırmaktadır. Tanenler doğal olarak bitkilerin kabuk, odun, meyve ve yapraklarında değişik oranlarda bulunurlar Başlıca yapıtaşı polifenollerdir. Yani çok sayıda OH gruplarını taşıyan benzen türevlerini ihtiva ederler. Yüksek oranlarda serbest fenolik gruplarda değişen derecelerde kondenzasyon ve polimerizasyon gösteren maddelerden oluşurlar (Şen vd. 2002).

2.3. PİROLİZ

Piroliz oksijensiz ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda termal bozundurma işlemidir. Piroliz, biyokütleden yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Saklanması, depolanması zor olan biyokütle kaynakları; taşınması ve depolanması daha kolay olan sıvı ürünlere piroliz yoluyla dönüştürülebilmektedir (Bridgwater ve Bridge, 1991).

Pirolizi sonucunda üç ana ürün elde edilmektedir. Bunlar yarı koklaşmış katı ürün bio-çar, yağ ve gazdır. Piroliz işlem sayesinde, değerlendirilemeyen atıklar katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilmektedir (Tiftik, 2006)

Katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri piroliz yöntemine ve piroliz parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemleri yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere iki ana grupta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi yüksek düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün hedeflendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır (Bridgwater ve Bridge, 1991).

2.3.1. Piroliz Ürünleri

Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarda yakıt olarak ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılmaktadır (Bridgwater ve Bridge, 1991).

2.3.1.1. Sıvı Ürün

Sıvı ürün yaygın kullanım alanı nedeniyle piroliz ürünleri arasında en fazla tercih edilenidir. Depolama ve taşınma maliyeti düşüktür. Sıvı ürün elementel bileşim olarak biyokütle ile benzerlik gösterir. Biyoyağ koyu kahverengi, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır ve polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağasitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar içerir. Detaylı incelenecek olursa katranı oluşturan organik bileşikler su, guaiacoller, kathekoller, syringoller, vanilin, furankarboksi aldehitler, eugenol ve izoeugenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler olarak sıralanabilir. Ayrıca, hidroksialdehitler, hidroksiketonlar ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluşturur. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı selülozun pirolizi sonucunda oluşurlar (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2004; Sharma ve Bakhshi, 1991; Qi vd, 2007).

Oluşan oligomerik bileşiklerin molekül ağırlıklarının dağılımı ısıtma hızı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, sıcaklık ve kullanılan biyokütleyle göre farklılık göstermekle birlikte genellikle 60 ile 300 arasında değişir. Katranın kimyasal analizinin tam olarak yapılabilmesi imkansızdır. GC/MS oluşan bileşiklerin dağılımlarının belirlenmesi için kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir (Branca, vd., 2003; Özbay, 2012).

Özbay, 2015’de yaptığı çalışmada sarıçam odununun pirolizinden elde edilen biyoyağı GC/MS analizi ile karakterize etmiştir. Biyoyağın yaklaşık 90 adet farklı bileşikten oluştuğunu ve furanlar, aldehitler, ketonlar, fenoller, organik asitler, benzenler, alkoller, alkanlar ve poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) olmak üzere 9 ana gruptan oluştuğunu belirtmiştir. Fenollerin biyoyağın içerisinde baskın bileşikler olduğunu ve fenolik bileşiklerin 2-metil-fenol, 2-metoksi-fenol, 2,3-dimetil- fenol, 2-metoksi-4-metil- fenol, 2- metoksi -4-metil- fenol, 2- metoksi -4-vinil fenol, 2-metoksi -4-vinil fenol and 2- metoksi-4-propenli- fenol gibi fenolik bileşiklerden oluştuğunu rapor etmiştir (Özbay, 2012).

Oksijen miktarının yüksek olması biyoyağların geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Oksijen; organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde bulunur. Geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edebilmek için oksijenin yükseltgenmesi, suyun uzaklaştırılması gerekir. Biyoyağın pH değerleri düşüktür. Bunun nedeni bileşimlerinde organik asit (formik asit ve asetik asit) bulunmasıdır (Tsai vd., 2007; Bridgwater ve Bridge, 1991).



Şekil 2.2. Biyokütleden pirolizinden elde edilen biyoyağın görüntüsü.

2.3.1.2. Katı Ürün

Karbonca zengin katı ürün, kok veya (char) olarak da adlandırılmaktadır. Katı piroliz ürünlerine yönelik ilgi, dumansız yakıt üretimine bağlı olarak gelişmiştir (Sungur Ceylan, 2006).

2.3.1.3. Gaz Ürün

Gaz ürün karmaşık parçalanma süreçlerinden elde edilen, CH₄, H₂O, CO, CO₂, doymuş ve doymamış hidrokarbonları içermektedir. Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde, biyokütlenin kurutulmasında kullanılmaktadır (Bridgwater ve Bridge, 1991).

2.4. TUTKALLAR

Tutkallar, yüzeylerini birleştirmek suretiyle değişik maddeleri birbirine bağlayan, inorganik veya organik, doğal veya sentetik maddeler olarak tanımlamaktadır (TS 93 1994).

Sentetik tutkallar, genellikle bir, iki veya daha fazla basit bileşiğin kondenzasyonu veya polimerizasyonu ile üretilen maddeler olarak tanımlamaktadır. Bu tanım aynı zamanda kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal tutkallar için de geçerlidir. Sentetik tutkalların özellikleri, temel hammadde oranlarına ve imalat şartlarına bağlı olarak değişebilir. Bütün sentetik tutkallar, genel olarak termoplastik ve termoset olarak iki sınıfa ayrılır (TS 93 1994).

Orman endüstrisinde kullanılan termoset tutkallar genellikle üre formaldehit (ÜF), fenol formaldehit (FF) ve melamin üre formaldehit (MÜF) tutkallarıdır.

2.4.1. Üre Formaldehit Tutkalı (ÜF)

Üre formaldehit tutkalları aminoresin tutkallar sınıfında en önemli tutkallardan birisidir. ÜF tutkalları, üre ile formaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan bir kondenzasyon ürünüdür. Üreden üretilen sıcakta sertleşen amino tutkalları, polimerlerin kondenzasyonu ile elde edilir (Pizzi, 1994; Çavuş, 2008).

Üre formaldehit tutkalının odun kökenli levha üretiminde kullanımının kolay, sıcak presleme sırasında sertleşme süresinin kısa, fiyatının ucuz ve bu tutkaldan üretilen levhaların kalitesinin yeterli olması nedeniyle kullanımı yaygındır. Üre formaldehit

tutkalı sahip olduğu bu avantajlardan ayrı olarak bazı dezavantajları da vardır. Örneğin; suya karşı dirençlerinin az olması, dış hava şartlarına dayanıklı levhaların üretiminde kullanılmamakta ve zamanla ham levhalardan serbest formaldehit ayrışması meydana gelmektedir. Bu nedenlerinden dolayı üre formaldehit tutkalı sadece iç ortamlarda kullanılmaktadır (Ayrılmış, 2000; Pizzi, 1994; Çavuş 2008).

Üre formaldehit tutkalının özelliklerini; sıcaklık, reaksiyon süresi, pH değeri ve üre ile formaldehitin molar oranı etkilemektedir. Ürenin formaldehite mol oranının azaltılması, serbest formaldehit ayrışmasını düşürmekte, ancak sertleşme süresinin uzamasına neden olmaktadır. Üre formaldehit tutkalının sertleşmesi için mutlaka bir asit gereklidir. Aynı zamanda ısı etkisi de olursa sertleşme çok daha hızlanmaktadır. Ancak, ısı tek başına sertleştirme ve suda çözünmezlik için yeterli olmamaktadır. Levha üretiminde kullanılan odun türlerinin pH değerlerine göre tutkal içindeki sertleştirici oranı belirlenebilmektedir. Odun türünün pH değeri düşük (asidik) ise sertleştirici oranı azaltılır. Aksi takdirde, tutkal sıcak prese gelmeden ön sertleşmeye uğrar. Üre formaldehit tutkalı kullanıldığı takdirde son sertleşme için taslak orta kısmının 100 °C olması gerekmektedir. Bunun yanında odunun türü ve rutubeti, pres sıcaklığı ve katkı maddeleri de etkili olan diğer faktörlerdir (Ayrılmış, 2000; Çavuş, 2008).

2.4.2. Melamin-Üre Formaldehit Tutkalı

MÜF tutkalı, sıcak pres tutkallarının özel bir grubudur. Kuru toz halindeki üre ve melamin tutkallarının karışımıyla veya iki ayrı tutkallarının solüsyon halindeki karışımıyla üretilmektedir. Su, dış hava şartlarına ve rutubetli iç mekân şartlarına karşı ÜF tutkallarına göre daha dirençli bir tutkaldır (Pizzi, 1994).

MÜF tutkalı üretiminde yaklaşık % 90 melamin, tutkal üretimine katılır. Tutkal üç aşamada üretilir. Birinci aşama olarak melamin 6 mol formaldehit ile reaksiyona girer. İkinci aşamada melamin, ÜF ile reaksiyona girerek büyük moleküllü bağlar oluşturur. Üçüncü aşamada ise son kez üre ilavesi yapılır ve tutkal ÜF' ye benzer. Son ürenin ilave edilmesiyle molar oranı, serbest formaldehit miktarı, viskozite ve

formaldehit emisyonu azalır. MÜF tutkalının formaldehit emisyonu ÜF tutkalından daha düşüktür ve daha fazla su itici özelliğe sahiptir (Kalaycıoğlu ve Özen, 2009).

2.4.3. Fenol Formaldehit Tutkalı (FF)

Fenolik tutkallar esas olarak fenol (C_6H_5OH) ile formaldehitin (CH_2O) kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerdir. Farklı özellikler kazandırmak üzere fenolik tutkallar fenol yerine metil ve dimetil fenol, kresoller, paraalkil fenoller veya diğer fenol bileşikleri, formaldehit yerine para formaldehit ve diğer yüksek aldehitler veya bunların karışımlarını kullanarak da sentezlemek mümkündür (Pişkin, 1999).

Fenol ve formaldehitin kondenzasyonu asidik veya alkali ortamda gerçekleşir ve sonuçta novalak ve resol adı verilen tutkallar oluşur. Formaldehit/Fenol<1 olmak üzere fenol ile formaldehit'in asidik katalizörler yardımı ile kondense edilmesinden elde edilen fenol tutkalına novalak adı verilmekte olup, organik alkali çözücülerde çözünmektedir ve kullanılacağı zaman paraformaldehit katılmaktadır. Formaldehit/Fenol>1 (1,5-2) olmak üzere fenol ile formaldehit'in alkali katalizörler yardımı ile kondense edilmesinden elde edilen fenol tutkalına ise resol adı verilmektedir. Fenol ve formaldehit belirtilen oranlarda karıştırıldıktan sonra reaksiyona başlayabilmesi için çözeltinin pH değerinin çok yüksek olması gerekir ki bu genellikle çözeltiliye NaOH ilavesi ile sağlanır. Reaksiyon hızı, yükselen pH değeri ile artar ve kondenzasyon üç aşamada tamamlanır (Pizzi, 1994; Özen, 1980; Nemli, 2003; Bozkurt ve Göker, 1990; Kalaycıoğlu vd., 2003).

Formaldehit fenolik tutkalların üretiminde kullanılan en önemli aldehit türüdür. % 30–60 ağırlığında değişen konsantrasyonlarda formaldehit içeren sulu çözeltiler kullanılır. Bu çözelti aynı zamanda formik asit ve metanol de içerir. Metanol fenolik tutkal üretim sırasında yüksek molekül ağırlıklı polioksümetilenlerin oluşup çökmesini engeller. Ancak yan reaksiyonların oluşmasını önlemek için metanol konsantrasyonu mümkün olduğunca düşük tutmalı ve miktarı önceden bilinmelidir.

Genel olarak fenolik tutkallar her türlü koşullar altında yüksek direnç özelliğine sahip bulunmaktadır. Uzun zaman açık hava şartlarına maruz kalmaları halinde dahi gözle görülen herhangi bir bozulma ve değişiklik meydana gelmemektedir (Huş, 1977).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. BİYOKÜTLE

Biyoyağ üretimi için Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun talaşı biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Ortalama 1-2 mm parçacık boyutundaki örnekler piroliz deneyleri öncesinde 12 saat süre 100–105 °C sıcaklık aralığında kurutulmuştur.

3.1.1. Sarıçam (*Pinus silvestris* L.)

Sarıçam ülkemizde çam türleri içerisinde en geniş yayılımı olan türdür. Ülkemizde Eskişehir'in Yeşildağ'dan başlayıp doğuya doğru Kuzey Anadolu'nun yüksek kesimlerini kaplayarak Sarıkamış üzerinden Kafkas'lara geçen sarıçam, Karadeniz Bölgesinde Of, Sürmene dolaylarında deniz kıyısına iner. Sarıçamın Türkiye'deki yayılışı genellikle kışları uzun, karlı ve soğuk geçen dağlık alanlarda yaygındır (Atay, 1977).

Sarıçamın yıllık halka sınırları belirgin olup, yaz odunu traheidleri radyal yönde çok yassılaştırmış, kalın çeperli ve dar lümenlidir. İlkbahar odunu traheidleri geniş lümenli ve ince çeperlidir. Traheidlerin teğet çapı 10–50 µ'dur. İlkbahar odunundan yaz odununa geçiş oldukça hızlıdır. İlkbahar odunu traheidlerinin radyal çeperlerinde kenarlı geçitler büyük ve tek sıralıdır (Bozkurt ve Erdin, 1992).

Değerli bir oduna sahip olan sarıçamda diri odun sarımsı soluk kahverenginde, öz odunu ise belirgin kırmızıdır. Özellikle öz odunlarında çok sayıda tutkal kanalı mevcuttur. Ticarete kırmızı odun olarak bilinen odunlarından, telgraf ve telefon direkleri, demiryolu traversleri olmak üzere inşaat alanında, döşemecilikte, çatı ve

döşeme kirişi, marangoz ve doğramacılıkta, kâğıtçılıkta yararlanılmaktadır (Berkel, 1970; Bozkurt ve Erdin, 1997).

Ayrıca binalarda ağaç malzemenin kullanılabilceği her yerde kullanılabilir. Dar yıllık halkalı malzemenen doğramacılıkta yararlanır. Bundan başka mobilya yapımında kontrplak yapımında, dekoratif amaçlar için kesme kaplama levha üretiminde, tornacılıkta, kimyasal odun hamuru eldesinde kullanılır (Bozkurt ve Erdin, 1992).

Sarıçam odunu % 74,3 holoselülozlar, % 52,2 selüloz, % 26,3 lignin ve % 8,2 pentozan ihtiva etmektedir (Fengel ve Wegener 1984). Tutuş ve arkadaşları, sarıçam odununun (*Pinus silvestris* L.) kimyasal analizi ve termal özelliklerini inceledikleri çalışmada holoselüloz, selüloz, α -selüloz, lignin, kül, soğuk su, sıcak su, % 1'lik NaOH ve alkol-benzen çözünürlüklerinin yüzdelik oranları sırasıyla % 73,67, % 46,85, % 68,19, % 28,57, % 0,4, % 3,42, % 3,82, % 16,28 ve % 6,71 olarak belirlemişlerdir. Daha sonra bu kalıntının ana bileşenleri; TGA cihazında termal özellikleri araştırmışlardır. Sarıçam odunu ve odun bileşenlerinin termal bozunmalarının 300-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Tutuş vd., 2006).

3.2. YAPIŞMA NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

Deney örneklerinin hazırlanmasında kullanılan 30cm x 10cm x 400 cm boyutlarında ve sulamalı halde yaklaşık 600 dm³ hacmindeki sarıçam kerestesi, Karabük ilindeki kereste işletmelerinden tesadüfi metotla temin edilmiştir. Ağaç malzemenin seçiminde, kerestelerinin kusursuz, liflerinin düzgün, budaksız, normal büyüme göstermiş, reaksiyon odunu bulunmayan, böcek ve mantar zararlarına uğramamış olmasına özen gösterilmiştir. Deney örnekleri, ağaç malzemenin diri odun kısmından alınmıştır. Lameller, 5mm x 20 mm x 150 mm boyutlarında plakalardan hazırlanmıştır. Tüm lameller yapıştırma öncesi pürüzsüz ve düz yüzeyler sağlamak için önce planya edilmiş daha sonra 120'lik kum zımpara ile zımparalanmıştır. Ahşap lameller, klima odasında 20 °C ve % 65 bağıl nem şartlarında % 12'lik rutubete ulaşıncaya kadar bekletilmiştir.

3.3. FENOL FORMALDEHİT (FF) TUTKALI

FF tutkalı Polisan A.Ş.'den temin edilmiştir. Üretici firma tarafından tutkalın teknik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fenol Formaldehit (FF) Tutkalının teknik özellikleri.

Tutkal	Yoğunluk (20 °C) (g/cm ³)	pH (20 °C)	Viskozite (20 °C) (cPs)	Katı madde miktarı (2 h, 120 °C) (%)
PF	1.201	11	350	47.10

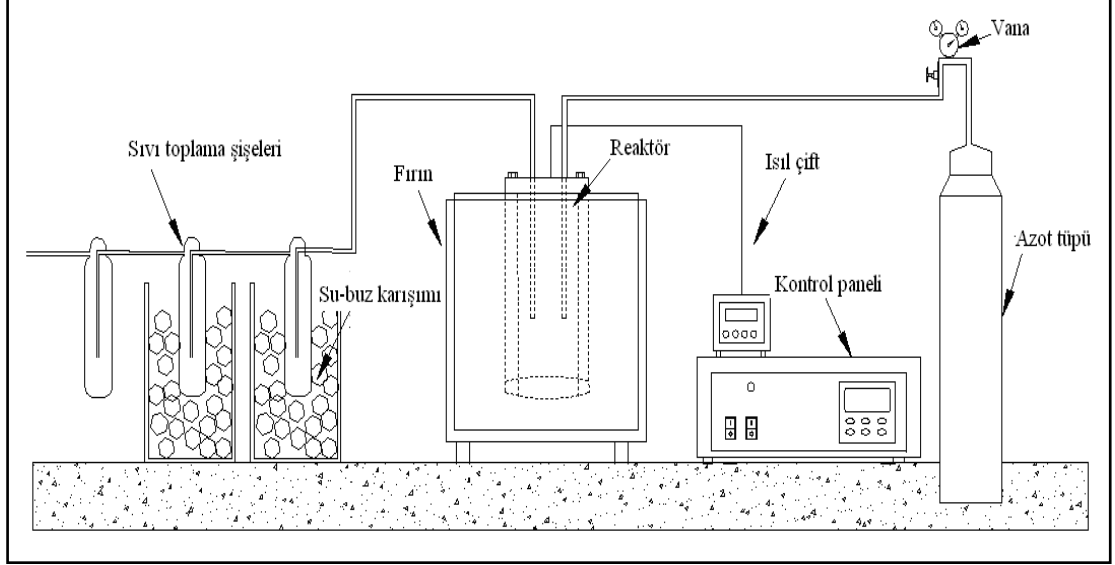
3.4. BİYOYAĞ ÜRETİMİ

Sarıçam talaşının pirolizinden elde edilen biyoyağın üretiminde kullanılan piroliz deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.1'de verilmiştir. Reaktör 2000 cm³ hacminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı elektrikli fırın bulunmaktadır. Piroliz sıcaklık sistemine bağlı ısı çifti ile ölçülmüştür.

Her piroliz işlemi için 250 gr talaş reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör 15 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 500 °C piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir. Piroliz işlemi sırasında oluşan uçucu ürünler, 30 ml/dk akış hızındaki azot gazı ile buz banyosu içinde bulunan sıvı toplama şişelerine süpürülmüştür. Yoğunlaşmayan uçucu ürünler (gaz ürün) atmosfere verilmiştir. Reaktör, piroliz işlemi sonrası azot gaz akışı devam ederken oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, sıvı-sıvı (dieter) ekstraksiyonuna tabii tutulmuş ve organik faz ayrımı yapılmıştır. Organik faz vakum altında ve 25 °C

sıcaklıkta döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak dietil eter uzaklaştırılmış ve fenolce zengin biyoyağ elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Piroliz deney düzeneği.

3.5. BİYOYAĞIN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Elde edilen biyoyağların kimyasal karakterizasyonu, GC/MS ve ¹H-NMR analizleri ile incelenmiştir.

GC/MS analizleri Düzce Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent 6890 N Network GC bağlı Agilent 7890A GC model cihazında yapılmıştır. 30 m uzunluğunda, 0,25 µm iç çapı ve 0,25 mm film kalınlığında HP-5 tipi kapiler kolonda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak dakikada 1,2 ml akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. 40 °C'den 175 °C'ye dakikada 2 °C sıcaklık artışıyla ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 175 °C'den 200 °C'ye 1 °C/dk, 200 °C'den 250 °C'ye 4 °C/dk sıcaklık artış hızıyla ulaşılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir.

Biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ analizi Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde, Bruker Ultrashield 300 MHz NMR cihazında yapılmıştır. Çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

3.6. FF TUTKALININ BİYOYAĞ İLE MODİFİKASYONU

FF tutkalı ile biyoyağ ağırlıkça karışım oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2'de verilen deney tasarımına göre FF tutkalının ve biyoyağın çeşitli miktarlarda fiziksel karışımla hazırlanmıştır. Mikser yardımıyla homojen karışım elde edilmiştir. Karışım 10 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Çizelge 3.2. FF tutkalı ile biyoyağın karışım oranları

Karışım oranı (%)	FF Tutkalı (%)	Biyoyağ(%)
FF (Kontrol)	100	0
FF/biyoyağ (90/10)	90	10
FF/biyoyağ (80/20)	80	20
FF/biyoyağ (70/30)	70	30

3.7. FT-IR ANALİZLERİ

FF ve biyoyağ ile ikame edilmiş FF tutkallarına ait fonksiyonel gruplar, Düzce Üniversitesi, Bilimsel ve Teknoloji araştırmalar merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu IR Prestige 21 serisi FT-IR spektrum cihazında tespit edilmiştir. Her spektrum için 8 cm^{-1} çözünürlüğünde 16-12 tarama hızında 400 ile 4000 cm^{-1} spektral aralığında yapılmıştır.

3.8. VİZKOZİTE, PH VE JELLEŞME SÜRESİ ANALİZLERİ

FF ve modifiye tutkalların pH değerleri dijital pH metre (TES-1380) pH metre ile ölçülmüştür. Cihazdan alınan pH değerleri kaydedilmiştir. Her pH ölçülmesi 3'er kez tekrarlanmıştır.

Tutkalların viskoziteleri ASTM D1084-08 standardına göre belirlenmiştir. Tutkalların viskoziteleri dijital viskometre (Brookfield dijital viskometre, model:DV-IPrimer) cihazında ölçülmüştür.

Karışımların jel süreleri 100 °C sıcaklıkta ölçülmüştür. Hazırlanan tutkal karışımları 5 g bir tüpe doldurulmuş ve bu tüp birlikte kaynar suya daldırılmıştır. Daha sonra sabit bir karıştırma hızında karıştırma işlemi mümkün olmadığı bir noktaya kadar geçen süre karışımın jelleşme süresi olarak tanımlanmıştır.

3.9. YAPIŞMA TESTLERİ

Yapışma performansı testleri BS EN 205 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir (BS EN 205). Buna göre hazırlanan ahşap lameller farklı oranlarda hazırlanmış FF/biyoyağ tutkalları ile yapıştırılmıştır. Karışım, her bir deney örneğine 180 g/m² olacak şekilde fırça ile sürülmüştür. Pres işlemi, 130 °C sıcaklıkta, 10 dakika süre ile 1,6 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Yapışma sonrası 10 mm x 20 mm x 150 mm. Ölçüsünde kesilmiştir (Şekil 3.2.). Yapışma testlerine başlanmadan önce deney numuneleri iklimlendirme dolabında % 65 ±5 bağıl nem ve 20°C±2 sıcaklık şartlarında değişmez ağırlık değerine ulaşmaya kadar bekletilmiştir. Her bir karışım ve kontrol grubu için 30'ar adet deney numunesi hazırlanmış olup, 3 alt gruba ayrılmıştır. İlk grup hava kurusu, % 65 nem ve 20 °C şartlarda 7 gün süre ile; ikinci grup 24 saat soğuk suda bekletilip ardından % 65 nem ve 20°C' de 7 gün süre ile bekletilmiştir. Üçüncü grup ise; 3 saat kaynayan suya ardından 2 saat soğuk suya konularak muamele edilmiştir. Daha sonra hava kurusu örneklerinden başlanarak yapışma testlerine geçilmiştir. Yapışma testleri sonucunda her bir şartta elde edilen veriler EN 12765. standardına göre sınıflandırılmıştır. EN 12765 standardına ait sınıflandırma değerleri Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Dayanıklık sınıflarının tanımı.

Dayanıklık sınıfları	İklim şartlarının ve uygulama alanlarının örnekleri
C1	Ahşap rutubet içeriğinin %15'i geçmediği iç mekanlar
C2	Zaman zaman kısa sürede akan veya yoğuşan suya maruz kalınan veya ahşabın nem içeriği %18'i geçmemek kaydıyla zaman zaman yüksek nemli havaya maruz kalınan iç mekanlar.
C3	Sık sık kısa sürede yağın veya yoğuşan suya maruz kalınan veya yüksek nemli havaya maruz kalınan iç mekanlar.
C4	Sık sık uzun sürelerde yağın veya yoğuşan suya maruz kalınan iç mekanlar.Dış mekanlarda uygun yüzey kaplaması ile korunaklı hava şartlarına maruz bırakılabilir.

Çizelge 3.4. İnce bağlanma hatları için yapıştırıcı mukavemetinin asgari değerleri.

Şartlandırma serisi		Yapıştırıcı Mukavemeti (N/mm ²) Dayanıklılık sınıfları			
Seri numarası	Süre ve koşul	C1 ⁽³⁾	C2 ⁽³⁾	C3 ⁽³⁾	C4 ⁽³⁾
1	7 Gün standard atmosferde	≥10	≥10	≥10	≥10
2	7 Gün standard atmosferde 1 Gün (20 ±5) C° 'deki suda		≥7	≥7	≥7
3	7 Gün standard atmosferde 3 saat (67 ±2) C° 'deki suda 2 saat (20 ±5) C° 'deki suda			≥4	
4	7 Gün standard atmosferde 3 saat kaynayan suda 2 saat (20 ±5) C° 'deki suda				≥4
Not 1 Yapışma ve deney arasında daha uzun şartlandırma süresinin gerekli olabileceği yapıştırıcı imalatçıları tarafından tavsiye edilmektedir.					
Not 2 İşaretlemede kullanılan numaralar kalite göstergesi değildir. Bir yapıştırıcı birden fazla dayanıklılık sınıfına dahi olabilir.					
1 gün 24 saat (20 ±5) C° ve % (65 ±5) C° bağıl nemli hava ya da (23 ±2) C° ve % (50 ±5) C° bağıl nemli hava deney gerekmektedir. C1-C4 dayanıklılık sınıflarının kolonlarında göstermiş tüm asgari değerler yapıştırıcının sınıflandırılmasında ortalama değer olarak elde edilmelidir.(örneğin C4 için şartlandırma serisi 1,2 ve 4'tür.)					

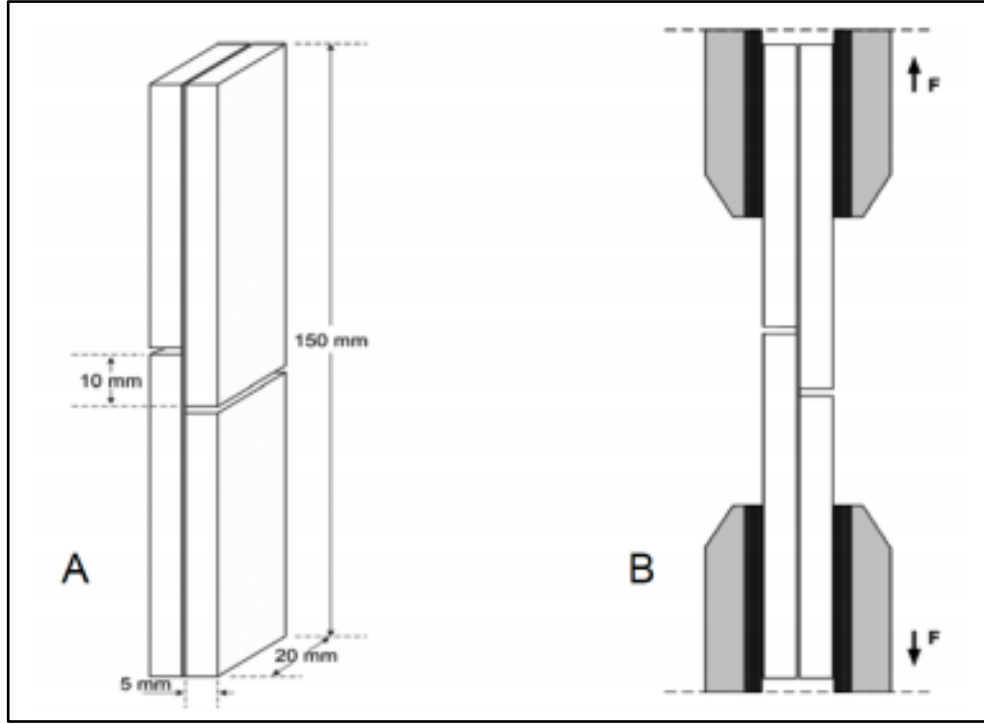
Deneyler Zwick/Z005 universal test cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın statik yükleme hızı 5 mm / dk olacak şekilde ayarlanmış olup deney, tutkal hattı tamamen kopana kadar sürdürülmüştür. Birimi Newton (N) olan kopma anındaki maksimum yük (Fmax), yapışma yüzey alanına (mm²) bölünerek yapışma direnci değerleri (N/mm²) elde edilmiştir. Formülde verilmiştir.

$$Y_d = F_{max} / A$$

$$Y_d = \text{Yapışma direnci (N/mm}^2\text{)},$$

$$F_{max} = \text{Kopma anındaki maksimum yük(N)},$$

$$A = \text{Yapışma yüzey alanı (mm}^2\text{)}.$$



Şekil 3.2. Yapışma testi deney örneği.

Gerçekleştirilen yapışma testi verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde SPSS paket programı kullanılmıştır. Çalışmada, elde edilen sonuçların anlamlı olup olmadığını belirleyebilmek amacıyla % 95 güven düzeyinde bağımsız örneklem t-testi kullanılmıştır. Farklılıkların boyutunu belirlemede ise Duncan testi kullanılmıştır.

3.10. SEM ANALİZLERİ

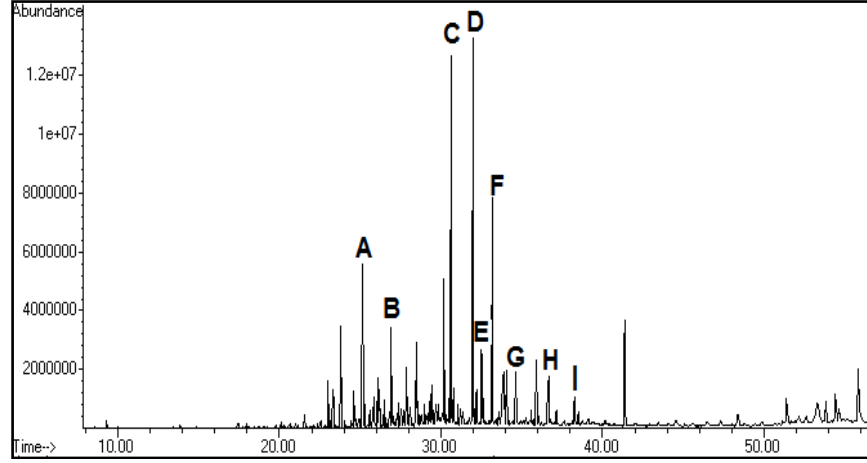
FF ve FF/biyoyag tutkalları ile hazırlanan örneklerin SEM analizleri FEI, Quanta FEG 250 model cihaz ile 30 kV'luk voltaj artışı altında gerçekleştirilmiştir. Örnekler tarama öncesinde vakum ortamında altınla kaplanmıştır. SEM görüntüleri deney örneklerinin yapışma katmanından alınmış olup, tutkalın yapışma yüzeyindeki görünümü ve dağılımı incelenmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BİYOYAĞI'NIN KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Sarıçam odun talaşının 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen biyoyağı'nın kimyasal yapısı GC/MS ve ¹N-NMR analizleri ile karakterize edilmiştir. GC/MS analiz sonuçları Çizelge 4.1'de GC/MS kromotogramı ise Şekil 4.1'de verilmiştir. GC/MS analizi göre, biyoyağ yaklaşık 30 kimyasal bileşikten oluşmuştur. Biyoyağ; aldehitler, ketonlar, fenoller, organik asitler, benzenler, alkoller gibi çok çeşitli bileşikler içerdiği tespit edilmiştir. Biyoyağı'nın kimyasal bileşiminde en bakan bileşik fenollerdir. Biyoyağ içeriğinde fenol; 2-metoksi-fenol, 2-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol ve 2-metoksi 4-propenil-fenol olarak belirlenmiştir. Bu bileşikler esas olarak ligninin termal bozunması ile elde edilen ürünlerdir. Fenolik bileşikler özellikle petrolden üretilen sayısız endüstriyel ürünlerde bulunan endüstriyel önemi olan kimyasal bileşikleridir. GC/MS analiz sonuçları sarıçam odun talaşının pirolizinden elde edilen biyoyağı'nın kimyasal bileşimi daha önce farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimleri ile benzer olduğu belirlenmiştir (Özbay, 2015; Bu vd., 2012; Kim vd., 2014; Ingemarsson vd., 1998).



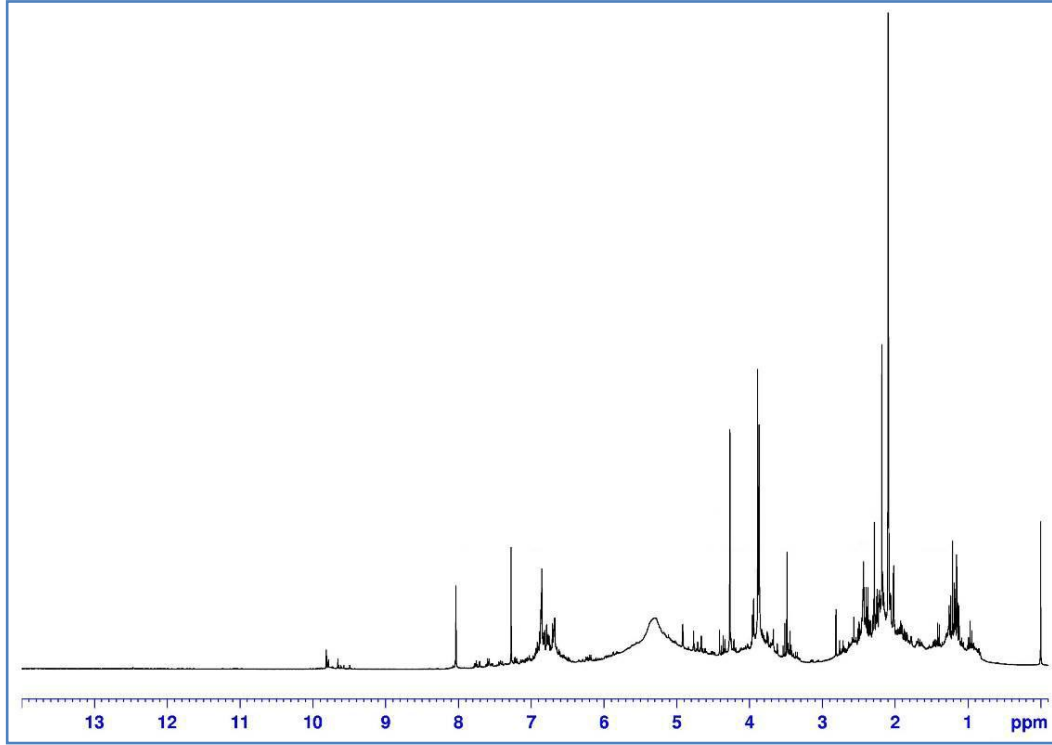
Şekil 4.1. Biyoyağı'nın GC/MS kromotogramı (A: furfural, B: 2- furanmetanol, C:2-metoksi-fenol, D: 2-methoxy-4-methyl-phenol, E: phenol, F: 4-ethyl-2-methoxy-phenol, G: 4-methyl-phenol, H: 2-methoxy-4-vinylphenol, I: 2-methoxy-4-(1-propenyl)phenol).

Çizelge 4.1. Biyoyağının GC/MS analiz sonuçları.

RT (dk)	Bileşik adı	BİYOYAĞ	
		(Alan %)	Sınıf
23.03	2- siklopenten -1-one	1.46	Ketonlar
23.31	2-metil-2- siklopenten -1-one	0.83	Ketonlar
24.70	3- Etil -2- hidroksi -2- siklopenten -1-one	1.79	Ketonlar
25.14	Furfural	4.11	Aldehit
25.54	2,3- dimetil -2- siklopenten -1-one	0.88	Ketonlar
25.85	1-(Furfural)- etanon	1.24	Ketonlar
26.21	3- Metil -2- siklopenten -1-one	1.31	Ketonlar
26.52	2,3- dimetil -2- siklopenten -1-one	0.82	Ketonlar
26.93	5- Metil -furfural	1.93	Aldehit
27.67	Metil Benzoat	0.38	Asit ve Ester
27.89	2- furanmetanol	4.11	Alkoller
28.62	borneol	0.26	Alkoller
28.82	1,2-Di metoksi -benzen	0.55	Benzen Türevleri
29.42	5- Metil -2(3H)- furanon	0.80	Ketonlar
29.83	3,4- Dimetoksitolüen	0.66	Benzen Türevleri
30.19	3- Metil -1,2- siklopentandion	4.13	Ketonlar
30.62	2- metoksi - fenol	9.53	Fenoller
30.77	2- metoksi -3- Metil - fenol	0.99	Fenoller
32.00	2- metoksi -4- Metil - fenol	15.80	Fenoller
31.20	2,6 dimetil - fenol	4.18	Fenoller
31.79	2- metoksi -5- metilfenol	0.25	Fenoller
32.23	3- hidroksi -2- Metil -4H-pyran-4-one	1.14	Ketonlar
32.50	2- Metil - fenol	2.21	Fenoller
32.58	fenol	2.50	Fenoller
33.18	4- Etil -2- metoksi - fenol	7.46	Fenoller
33.87	dimetil - fenol	1.85	Fenoller
33.94	4- Metil - fenol	4.31	Fenoller
34.66	4-Allyl-2- metoksi - fenol	1.92	Fenoller
36.09	3- Etil - fenol	0.69	Fenoller
36.67	2- metoksi -4-vinil fenol	2.06	Fenoller

Çizelge 4.1. (devam ediyor).

38.28	2- metoksi -4-(prop-1-en-1-yl) fenol	12.87	Fenoller
51.39	Vanilin	0.99	Aldehit
55.81	benzendiol	3.72	Alkoller
58.56	4- Metil -1,2- benzendiol	3.04	Alkoller
65,09	n- heksadekanoik asit	2.49	Asit ve Ester

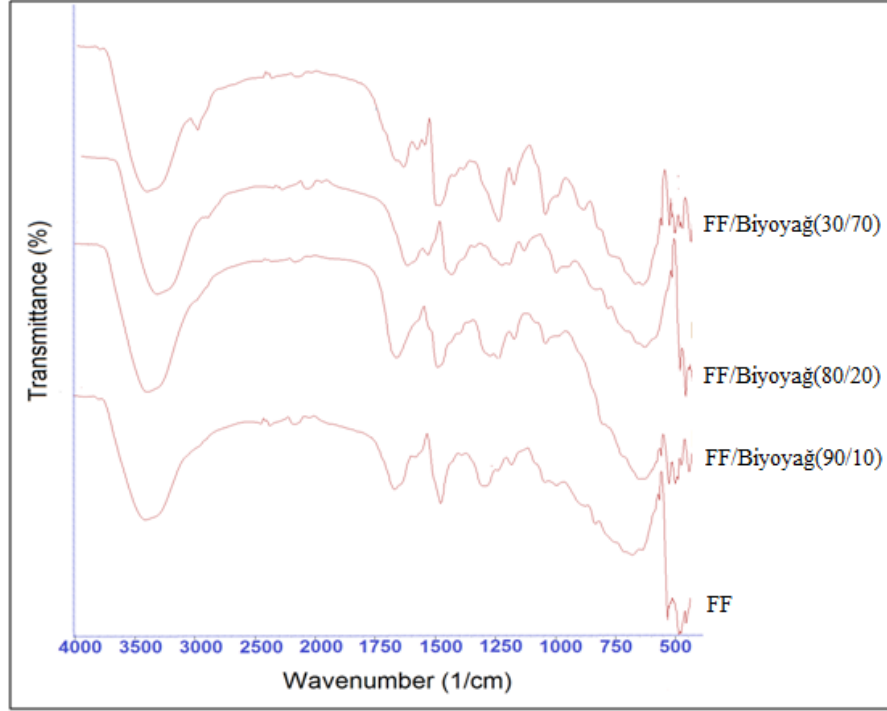


Şekil 4.2. ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR analizlerine göre 6,5-9,0 ppm aralığında gizlenen pikler aromatik yapıyı temsil etmektedir. 5-6,5 ppm aralığında fenolik ve olefinik yapılara ait pikler, 3,3-4,5 ppm aralığında görülen piklerin ise halka birleştiren metilen gruplarının varlığını göstermektedir. 2,0-3,3 ppm aralığında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda CH₃, CH₂, CH protonlarına ait olduğu söylenebilir. Biyoyağı'nın ağırlıklı olarak aromatik bileşiklerden oluştuğu belirtilebilir. ¹H-NMR spektrum sonuçları da GC/MS sonuçları ile uyşmaktadır.

4.2. FF VE FF/BİYOYAĞ KARIŞIM TUTKALLARIN FT-IR ANALİZLERİ

Biyoyağı'nın % 10-30 oranında FF tutkalına karışımı ile elde edilen modifiye tutkallar ile FF tutkalının FT-IR spektrumları Şekil 4,3'te verilmiştir. FT-IR analizlerine göre; 3600-3200 cm^{-1} arasında gözlenen pikler aromatik ve alifatik OH grupların temsil etmektedir. C = C aromatik halka titreşimlerinin pikleri 1475 ve 1605 cm^{-1} titreşim aralığına karşılık gelmektedir. FF ve FF/biyoyağ tutkallarının FT-IR spektrumları arasında benzerlik gözlenmiştir. FF tutkalının spektrumunda görünen bağların birçoğu FF/biyoyağ tutkalının spektrumlarında da gözlenmiştir. % 20-30 biyoyağ katkılı modifiye tutkalın FT-IR spektrumlarında gözlenen 2950 ve 2800 cm^{-1} aralığında oluşan pik alkan grupların varlığına bağlanmıştır. Ancak bu pike % 10 biyoyağ ve FF tutkalı ile modifiye PF tutkal spektrumunda rastlanmamıştır. Ayrıca, % 30 biyoyağ katkılı FF tutkalının FT-IR spektrumunda yaklaşık 1700 cm^{-1} titreşim bandında yeni piklerin olduğu gözlenmiştir. Bu pik FF spektrumlarında mevcut olmadığından FF tutkalı içindeki biyoyağ varlığı ile açıklanabilir. FF tutkalının % 10 biyoyağ katkılı FF tutkalının, % 30 biyoyağ katkılı FF tutkalından daha karmaşık fonksiyonel gruplara sahip olduğu söylenebilir. Wang vd., 2006 çalışmalarında biyoyağ ile fenol tutkalının FT-IR spektrumuna ve benzer moleküler yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. (Wang vd., 2006) Başka bir çalışmada ise, Lignoselülozik maddelerden elde edilen biyo-fenolün sentetik FF tutkalının fenolün yerine kullanılabilceği rapor edilmiştir. bir kısmının yerine kullanılmak üzere mümkün kılan daha fazla fenolik hidroksil grubuna sahip olan yapısal olarak benzer olduğu rapor edilmiştir. (Zhang vd., 2013) FT-IR spektrumlarından elde edilen bulgular daha önce konu ile ilgili yapılan çalışmalar ile uyumludur.



Şekil 4.3. Farklı oranlarda biyoyağ ile modifiye edilen FF tutkalların ve FF tutkalının FT-IR spektrumları.

4.3. BİYOYAĞ/FF VE FF TUTKALARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Biyoyağ/FF farklı oranları ile FF tutkalının viskozitesi, jel süresi ve Ph değeri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Biyoyağ miktarının artmasıyla FF tutkalının viskozitesi önemli ölçüde artmıştır. Viskozitesi biyoyağ için 2125 cPs bulunmuş iken, FF tutkalının viskozitesi 310 cPs olarak belirlenmiştir. Biyoyağın yüksek viskozitesi GC/MS analizi ile belirlenen yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklere bağlanabilir. Yüksek viskozite aynı zamanda biyoyağ moleküllerine bağlı yan zincirlerin sürüklenme etkisi ile açıklanabilir.

FF tutkalının jelleşme süresi 16 dk. iken % 10 biyoyağ katkılı FF tutkalının jelleşme süresi 14 dk dır. % 20-% 30 biyoyağ ilavesiyle bu süre tekrar 16 dk ya yükselmiştir. Jelleşme süresinin azalması tutkalın molekül ağırlığı artmasıyla açıklanabilir. Yüksek molekül ağırlıklı tutkalların daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyacı vardır. Jelleşme süresindeki azalma FF tutkalının düşük porimerizasyonundan kaynaklandığı ve toplam fenol içeriği ile belirlenenden daha düşük bir reaktivite etkisi olduğu

açıklanabilir. Biyoyağın fenol tutkalı içerisinde önemli bir madde haline geldiği ve reaktif alanlarda artış olduğu varsayılmıştır.

FF tutkalının pH değeri biyoyağ içeriğinin artmasıyla az miktarda düşmüştür. pH değeri biyoyağ için 2,2 olarak bulunurken, FF tutkalının pH değeri 11 olarak tespit edilmiştir. Biyoyağ miktarı ağırlıkça % 10'dan % 30'a kadar arttırıldığında pH değeri 10,80 den 10,08'e düşmüştür. pH değerindeki azalma biyoyağın içeriğindeki organik asitlere ile açıklanabilir. (Junming vd., 2010) Biyoyağ ile farklı konsantrasyonlarda (% 10, % 20 ve % 30) sentezlenen novalak fenol tutkalının kurlenme özelliklerini inceledikleri çalışmada biyoyağ oranı arttıkça tutkalların kurlenme özelliklerinde önemli düşüşler meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.2. Modifiye tutkalların fiziksel özellikleri.

Tutkal karışımı	Ağırlıkça tutkal karışımı		Tutkal karışımlarının karakterizasyonu		
	fenol-formaldehit (% wt)	Biyoyağ (%)	pH (25 °C)	Viskozite (20 °C, cPs)	Jelleşme süresi (dk)
biyoyağ	0	100	2,20 (0.054)	2125 (5.2)	
FF	100	0	11.00 (0.09)	310 (1.4)	16 (0.5)
FF/ biyoyağ (90/10)	90	10	10.80 (0.37)	345 (4.8)	14 (0.5)
FF/ biyoyağ (80/20)	80	20	10.71 (0.22)	416 (4.4)	16 (0.8)
FF/ biyoyağ (70/30)	70	30	10.34 (0.36)	507 (5.1)	16 (0.6)

4.4. BİYOYAĞ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ FF TUTKALININ YAPIŞMA PERFORMANSI

Çizelge 4.2'de deney numunelerinin yapışma direnci değerleri verilmiştir. Hava kurusu şartları altında, % 10 biyoyağ katkılı FF tutkalı ile yapıştırılan örneklerin yapışma direnci değerleri (9,8 N/mm²), istatistiksel olarak % 95 düzeyinde kayda değer bulunmamış olsa da FF tutkalı kullanılarak hazırlanan örneklerin yapışma direnci değerinden (9,4 N/mm²) % 4,25 oranında daha yüksek bulunmuştur. Bu artışın başlıca nedeni olarak biyoyağdaki zengin fenol içeriği gösterilebilir. Özçiftçi, 2006, yaptığı çalışmada kızılçam odun örneklerini FF tutkalı ile yapıştırmış ve hava kurusu şartlarda yapışma direncini belirlemiştir. Kızılçam odununun yapışma direnci 8,90 N/mm² olduğunu bildirmiştir (Özçiftçi, 2006). Çalışmada elde edilen bulgular daha önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Nakos vd., 2001; Chaouch vd., 2014; Hu vd., 2013).

Biyoyağ ağırlıkça % 20 oranında arttırıldığında ise örneklerin yapışma direnci değerleri 9,8 N/mm²'den 8,9 N/mm²'ye düşmüştür. Ancak bu azalma miktarı yapışma direnci 9,4 N/mm² olan FF tutkalına göre % 95 güven düzeyinde kayda değer bulunmamıştır (p-değeri: 0,097>0,05). Ağırlıkça % 30 biyoyağ içeren tutkallarda ise Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi yapışma direncinde kayda değer azalmalar belirlenmiştir (p-değeri: 0,032<0,05). Karışım tutkallarda biyoyağ oranı ağırlıkça % 20 ve % 30 oranlarında yapışma direncinin düşmesinin nedenlerinden biri olarak biyoyağın yüksek vizkosinin permabiliteyi güçleştirmesi ile açıklanabilir. Çizelge 3.4' te verilen standartlarda minimum yapışma direnci değerinin 10 N/mm² olmasından dolayı, ağırlıkça % 10 biyoyağ kullanılarak modifiye edilen fenol formaldehit tutkalı örneklerinin yapışma direnci değerlerinde EN 12765 C1 sınıfının minimum standartlara yaklaşılmasına rağmen diğer tüm örnek gruplarında minimum standart değerlere ulaşamamıştır.

Örneklerin yapışma direnci değerlerinin 24 saat suda bekletme ve kaynatma işlemlerinden sonra azaldığı tespit edilmiştir. 24 saat suda bekletme şartlarında FF tutkalındaki biyoyağ katılım oranı % 30 kadar arttırıldığında yapışma direnci değerleri 7,2 N/mm²'den 5,3 N/mm²'ye düştüğü belirlenmiştir (p-değeri:

0,021<0,05). Ancak 24 saat suya daldırma ön işlemi sonrası biyoyağ katkılı tutkalların tamamı C2 dayanıklılık sınıfındaki minimum standartları sağlayamadığı belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda 3 saat boyunca kaynayan suyun içinde ve daha sonra 2 saat boyunca soğuk suyun içinde bekletilen ağırlıkça % 10 ve % 20 oranlarında biyoyağ içeren FF tutkalları dayanıklılık sınıfı C3'ün üstünde bulunmuştur. Ancak bu standardı ağırlıkça % 30 biyoyağ içeren FF tutkalı karşılayamamıştır. Özellikle, ön işlemde sonra biyoyağ katkılı tutkalların yapışma direnci önemli ölçüde azalmıştır (Çizelge 4.3).

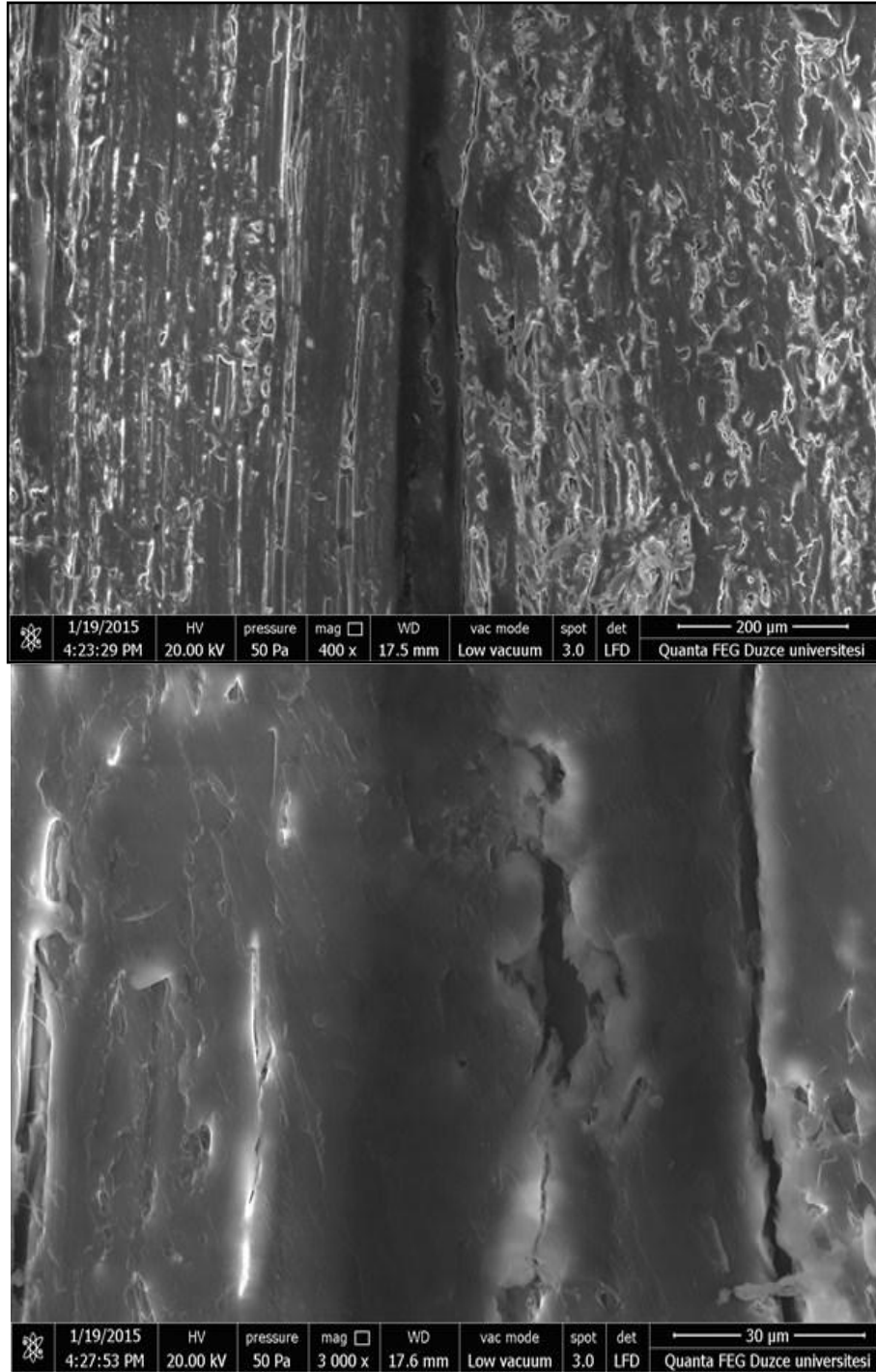
Moubarik vd., 2009, yaptıkları çalışmada mısır ve ağaç kabuğu ve tanenden elde edilen biyobazlı fenol tutkalı ile ürettikleri plywood ile ticari fenol formaldehit tutkalı ile üretilen plywood panellerin mekanik ve fiziksel özelliklerini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak; (% 15: % 5: % 80) oranında karışımla elde edilen biyobazlı fenol tutkalı ile üretilen plywood panelin ticari fenol formaldehit tutkalı ile üretilen plywood panelden fiziksel ve mekanik özelliklerinin daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir (Moubarik vd., 2009).

Çizelge 4.3. Yapışma direnci değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler ve Duncan testi sonuçları.

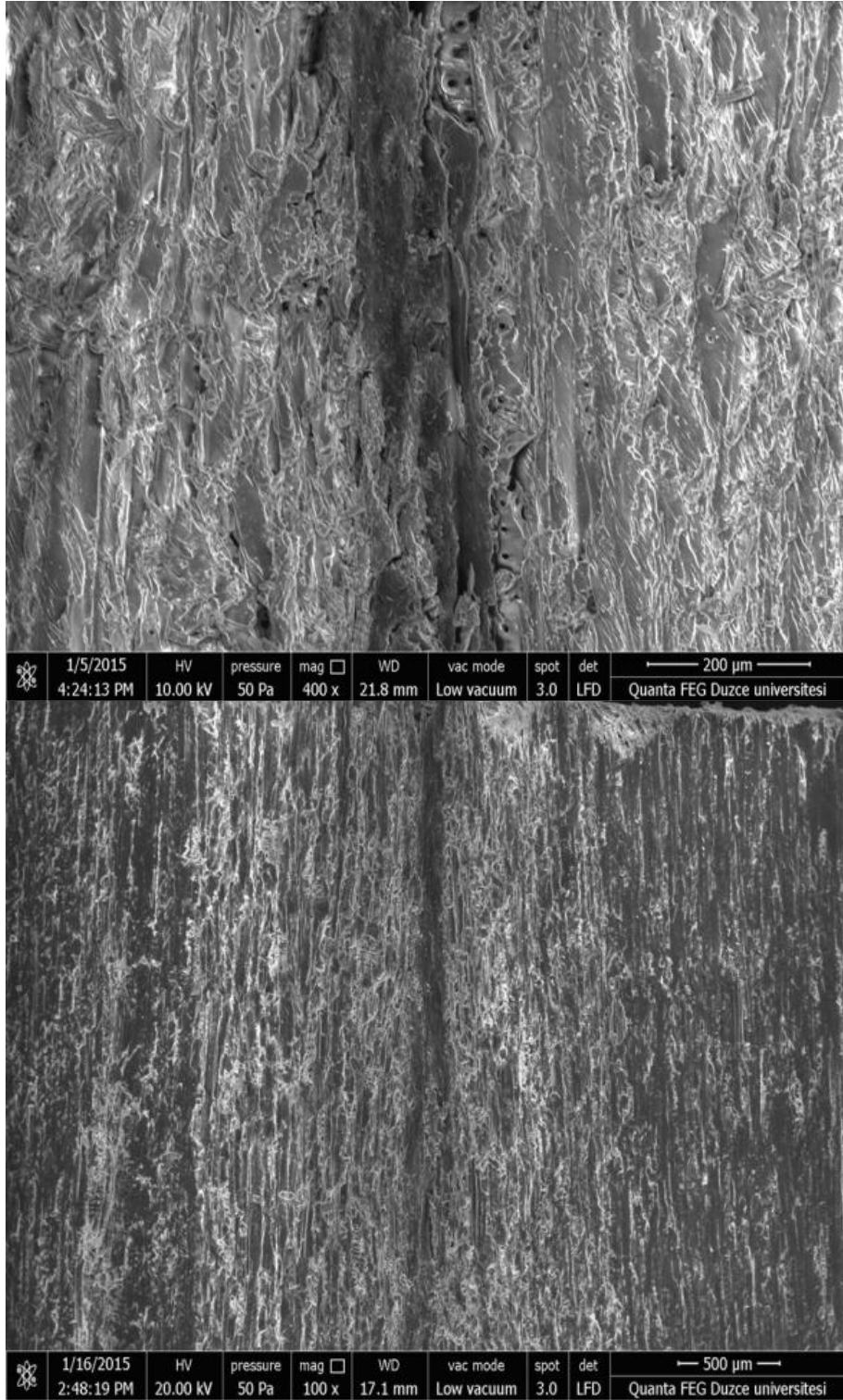
Tutkal	Yapışma direnci (N/mm ²)											
	Hava kurusu şartları				24-h Suda bekletme				3-h kaynatma 2-h suda bekletme			
	A.O.	S.S.	P.D.	*Eş Gruplar	A.O.	S.S.	P.D.	*Eş Gruplar	A.O.	S.S.	P.D.	*Eş Gruplar
biyoyağ												
FF (Kontrol)	9.4	0.41	-	A	7.2	0.53	-	A	5.7	0.48	-	A
FF/ biyoyağ (90/10)	9.8	0.24	0,084	A	6.5	0.44	0,043	B	5.1	0.37	0,074	AB
FF/ biyoyağ (80/20)	8.9	0.38	0,097	AB	5.8	0.52	0,029	C	4.4	0.45	0,042	B
FF/ biyoyağ (70/30)	7.6	0.23	0,032	B	5.3	0.55	0,021	C	2.9	0.59	0,011	C

* : Duncan Testi Sonuçları, A.O.: Aritmetik Ortalama S.S. : Standart sapma
P.D. : P-Değeri (% 95 güven düzeyinde bağımsız örneklem t-testi).

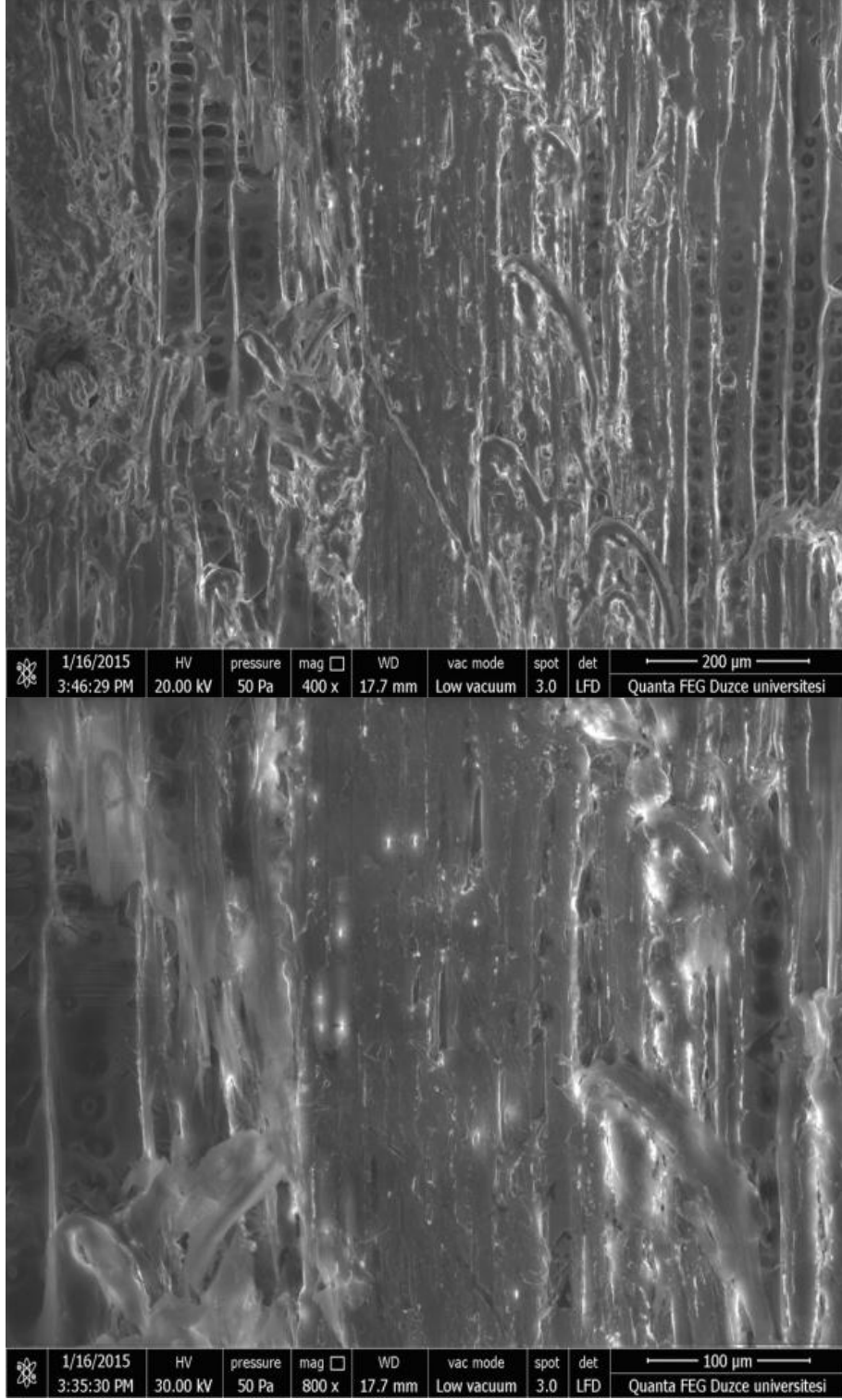
Örneklerin yapışma yüzeyinin SEM görüntüleri incelendiğinde FF tutkalına ağırlıkça % 20'den fazla biyoyağ katılıminın FF ve % 10 biyoyağ/FF ile kıyaslandığında kurlenme sonrası yapışma kaybı ve tutkal hattında çatlaklar tesbit edilmiştir (Şekil 4.4).



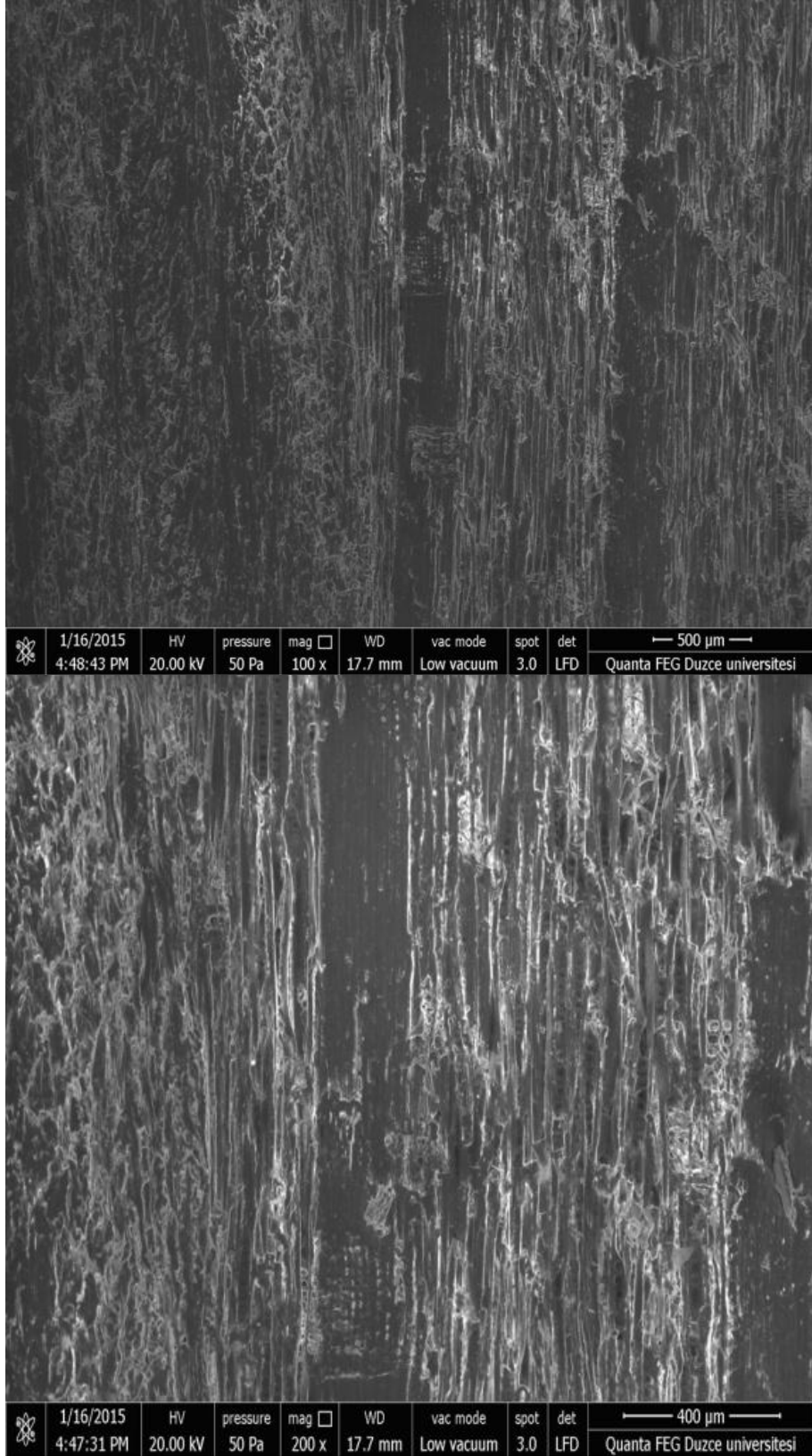
Şekil 4.4. FF tutkalına ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.5. FF/biyoyağ % 10 tutkalına ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.6. FF/biyoyağ % 20 tutkalına ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.7. FF/biyoyağ % 30 tutkalına ait SEM görüntüleri.

FF tutkalı ile hazırlanan örnekler ile kıyaslandığında, % 10 oranında biyoyağ ile modifiye edilmiş numunelerde daha güçlü yapışma gözlemlenmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Fakat daha yüksek oranlardaki biyoyağ içeriğinde yapışma yüzeyinde kırıklar ve çatlaklara rastlanmıştır (Şekil 4.7).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, biyokütle kaynağı olarak seçilen sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun talaşının yaklaşık 500 °C'de sabit yataklı reaktörde kullanılarak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri ile elde edilen biyoyağın GC/MS ve ¹H-NMR analizleri ile kimyasal karakterizasyonu belirlenmiştir. FF tutkal ile farklı miktarlarda (% 10-30) biyoyağ fiziksel olarak karıştırılarak FF tutkalına ikame edilmiştir. Elde edilen tutkalların, kürlenme, morfolojik ve yapışma dirençlerinde biyoyağın ikame seviyesinin etkisi belirlenmiştir. Farklı karışımlarda FF/biyoyağ tutkalı ile yapılandırılmış numunelerinin yapışma direnci BS-EN 205 standardına göre belirlenmiştir.

GC/MS analiz sonuçlarına göre; biyoyağ yaklaşık 30 adet kimyasal bileşikten oluşmuştur. Biyoyağ; aldehitler, ketonlar, fenoller, organik asitler, benzenler, alkoller gibi çok çeşitli bileşikler içerdiği tespit edilmiştir. Biyoyağın kimyasal bileşiminde en baskın bileşik grubu fenollerdir. Biyoyağ içeriğinde fenol; 2-metoksi-fenol, 2-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol ve 2-metoksi 4-propenil-fenol olarak belirlenmiştir.

FF ve FF/biyoyağ tutkallarının FT-IR spektrumları arasında benzerlik gözlenmiştir. FF tutkalının spektrumunda görünen bağların birçoğu FF/biyoyağ tutkallarının spektrumlarında da gözlenmiştir. % 30 biyoyağ katkılı FF tutkalının FT-IR spektrumunda yaklaşık 1700 cm⁻¹ titreşim bandında yeni piklerin olduğu gözlenmiştir. Bu pik FF spektrumlarında mevcut olmadığından FF tutkalın içinde biyoyağ varlığıyla açıklanmıştır. FF tutkalı % 10 biyoyağ katkılı FF tutkalı, % 30 biyoyağ katkılı FF tutkalından daha karmaşık fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirlenmiştir.

FF tutkalında biyoyağ içeriğinin artmasıyla birlikte tutkalların vizkozitesi önemli ölçüde artmıştır. Viskozite değeri biyoyağ için 2125 cPs olarak tespit edilirken, FF tutkalında ise 310 cPs olarak belirlenmiştir. Biyoyağ'ın yüksek viskozitesi GC/MS analizi ile belirlenen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere bağlanabilir.

Biyoyağ içeriği ağırlıkça % 10'dan % 30'a arttırıldığında pH değeri 10,80'den 10.08'e düştüğü belirlenmiştir. pH değerindeki bu azalmanın biyoyağın içeriğindeki organik asitlerin neden olduğu düşünülmektedir.

Yapışma direnci sonuçları incelendiğinde hava kurusu şartlarında % 10 biyoyağ katkılı FF tutkalıyla yapıştırılan örneklerin yapışma direnci değerleri FF tutkalı ile yapıştırılan yapışma direncinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun başlıca nedeni olarak biyoyağ içerisindeki zengin fenolik bileşikler gösterilebilir. Ağırlıkça % 30 biyoyağ katkılı tutkalda ise yapışma direncinde kayda değer bir azalma tespit edilmiştir. Karışım tutkallarda biyoyağ oranı ağırlıkça % 20 ve % 30 oranlarında yapışma direncinin düşmesinin nedenlerinden biri olarak biyoyağın yüksek vizkosinin permabiliteyi güçleştirmesi ile açıklanabilir.

Örneklerin yapışma direnci değerlerinin 24 saat suda bekletme ve kaynatma işlemlerinden sonra azaldığı tespit edilmiştir. 24 saat suda bekletme şartlarında FF tutkalındaki biyoyağ katılım oranı % 30 kadar arttırıldığında yapışma direnci değerleri düştüğü belirlenmiştir.

3 saat kaynayan suyun içinde ve daha sonra 2 saat boyunca soğuk suyun içinde bekletilen ağırlıkça % 10 ve % 20 oranlarında biyoyağ içeren FF tutkalları dayanıklılık sınıfı C3'ün üstünde bulunmuştur. Ancak bu standardı ağırlıkça % 30 biyoyağ içeren FF tutkalı karşılayamamıştır.

Sonuç olarak hava kurusu şartlarında FF tutkalına biyoyağ eklenmesi sonucu elde edilen tutkalların yapışma direnci değerlerinde artış belirlenmiştir. Bu durum biyoyağın içerisindeki yüksek oranda bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Atık lignoselülozik kaynakların pirolizinden elde edilen biyoyağ değerli kimyasalların üretiminde petrolden üretilen kimyasalların yerine ikame edilebilir. Kimyasal sentez ile bu tutkalların daha yüksek mekanik dirençler sağlanması beklenebilir.

Bu çalışma kimyasal üretiminde biyo bazlı yeni kimyasalların üretilmesinin önemini ortaya koymuştur. Bu bağlamda atık maddelerin katma değeri yüksek kimyasallara dönüştürülmesi konusunda özel sektör üniversite iş birliğinin gerekliliğine inanılmaktadır.

KAYNAKLAR

Akesson, D., Skrifvars, M., Seppala, J.V., and Walkenstrom, P., "Preparation of natural fibre composites from bio-based thermoset resins", *In the Proceedings of the 27th Riso International Symposium on Materials Science*, published by the Riso National Laboratory Roskilde Denmark, 365-370 (2006).

Ayrılmış, N., "Mdf'nin teknolojik özellikleri üzerine ağaç türünün etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2000).

ASTM D1084-08. Standard test methods for viscosity of adhesives, *ASTM Int*, Westv Conshohocken, PA (2008).

Bridgwater, A. V., "Biomass fast pyrolysis", *Thermal Science*, 8 (2): 21-49 (2004).

Bridgwater, A.V., and Bridge, S.A., "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization," p.11, Eds. Bridgwater, A.V. and Grassi, G., *Elsevier Applied Science*, New York (1991).

Branca, C., Giudicianni, P. and Di Blasi, C., "GC/MS characterization of liquid generated from low-temperature pyrolysis of wood", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (14): 3190-3202 (2003).

Bozkurt, A. Y. ve Göker, Y. "Yongalevha Endüstrisi Ders Kitabı", *İstanbul Üniversitesi*, Yayın No: 3614, O.F. Yayın No: 413, İstanbul, 19-32 (1990).

Berkel, A ., "Ağaç Malzeme Teknolojisi," Cilt 1. *İ.Ü. Orman Fakültesi*, İstanbul. Yayın No: 147 (1970).

BS EN 205:2003, "Adhesives, Wood adhesives for nonstructural applications. Determination of tensile shear strength of lap joints", *BS EN* (2003).

Bu, Q., Lei, H., Wang, L., Zhang, Q., Tang, J. and Ruan, R. "Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass." *Bioresource Technology*, 108: 274-279 (2012).

Bozkurt, Y. ve Erdin, N., "Odun anatomisi", *İ.Ü. Orman Fakültesi*, İstanbul, 68-69 (1992).

Calkins, M., "Materials for Sustainable Sites", *John Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, New Jersey, 14-24 (2009).

Chaouch, M., Diouf, P. N., Laghdir, A., and Yin, S., "Bio oil from whole-tree feedstock in resol - type phenolic resins." *J. Appl. Polym. Sci.*131:2916–2921 (2014).

Çetin, N. S., and Ozmen, N., “Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production-II. Particleboard production and properties”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (6): 477-480 (2002).

Çavuş, V., “I-214 (populus x euramericana) melez kavak klonundan fenol formaldehit ve üre formaldehit tutkalı kullanılarak üretilmiş paralel şerit kerestelerinin (pşk) bazı fiziksel ve mekanik özellikleri”, Yüksek Lisans tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 9-10 (2008).

Deniz, İ., “Odun Kimyası Ders Notu”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, 53–65 (2012).

Epstein, E., Kostrin, H. and Alpert, J., “ In Energy from Biomass and Wastes,” Eds. Klass, D.L. and Waterman, W.W., *Institute of Gas Technology*, Chicago, 1–8 (1978).

Goyal, H. B., Seal, D. and Saxena, R. C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2): 504-517 (2008).

Huş, S., “Ağaç Malzeme Tutkalları.” *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi*, İ.Ü. Yayın No: 2337, O.F. Yayın No: 242, İstanbul, 7-39 (1977).

Hu, X., Wang, Y., Mourant, D., Gunawan, R., Lievens, C., Chaiwat, W., Gholizadeh, M., Wu, L., Ingemarsson, A., Nilsson, U., Nilsson, M., Pedersen, J. R. and Olsson, J. O., “Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID.” *Chemosphere*, 36 (14): 2879-2889 (1998).

Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., and Ashwath, N., “Biofuels production through Biomass pyrolysis-A technological review”, *Energies* 5: 4952-5001.

Junming X ., Jianchun J. and Wei L., “Preparation Of Novolacs Using Phenolic Rich Components As Partial Substitute Of Phenol From Biomass Pyrolysis Oils”, *Printed in Ethiopia*, (24(2):251-257 (2010).

Kuduban, E., “Anadolu kestanesi (*Castanea sativa* Mill.) odun ve kabuğunun kimyasal bileşimi”, Yüksek Lisans Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 8-47 (1996).

Kırcı, H., “Kağıt hamuru endüstrisi ders notları”, *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Trabzon, 6-80 (2000).

Kalaycıoğlu, H., “ Odun Levha Ürünleri Ders Notları.” *Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları*, Yayın No: 69, Trabzon, s:2-11 (2003).

Kalaycıoğlu, H. ve Özen, R “Yonga levha ders notları.” *K.T.Ü Orman Fakültesi*, Trabzon, yayın no:89 (2009).

Kalaycıoğlu, H., olakođlu, G. ve Nemli, G.,“Orman endüstrisine giriş ders notları”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları*, Trabzon, (2003).

Kim, J. W., Lee, H. W., Lee, I.-G., Jeon, J.-K., Ryu, C., Park, S. H., Jung, S.-C. and Park, Y.-K.,“Influence of reaction conditions on bio-oil production from pyrolysis of construction waste wood.” *Renewable Energy*, 65: 41-48 (2014).

Li X, Li CZ., “Polymerization on heating up of bio-oil.” *A model compound study*. *Atche J.* 2013;59:888-900.

Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H., “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil” A critical review, *Energy Fuels*, 20 (3): 848-889 (2006).

Mc Kendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresouce Tech.*, 83,37-46 (2002).

Moubarik, A., Pizzi A., Allal A., Charrier F. and Charrier B., “Cornstarch and tannin in phenol–formaldehyde resins for plywood production”, *Industrial Crops and Products*, (64053):(2009).

Nemli, G., ”Sentetik Laminat Endüstrisi.” *KTÜ Orman Fakültesi Yayınları*, Ders Teksirleri Serisi No: 71, Trabzon, s:91-111 (2003).

Nakos P, Tsiantzi S, Athanassiadou E., “Wood resins made with pyrolysis oils.” In: Proceedings of 3rd European, *Wood-Based Panel Symposium*, 12–14 September 2001,

Önal, E, “Farklı biyokütellerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 21-25 (2007).

Özbyay, G., “Odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının termal ve katalitik piroliz yöntemi ile sıvılaştırılması”, Doktora tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 30-32 (2012).

Özbyay, G., “Pyrolysis of Firwood (*Abies bornmülleriana* Mattf.)Sawdust: Characterization of Bio-Oil and Bio-Char”, *Drvna Industrija*, (66(2)): 105-114 (2015).

Özen, R.,“ Yongalevha Endüstrisi Ders Kitabı”, *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Trabzon, Yayın No:30, (1980).

Özçifçi, A., “ Effects of boron compounds on the bonding strength of phenol-formaldehyde and melamine-formaldehyde adhesives to impregnated wood material”. *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20:(10), 1147–1153 (2006).

Pizzi, A.,“ Advanced Wood Adhesives Technology, Marcel Dekker,” New York, 10-120, (1994).

Piskin, E., “Mühendislik Polimerleri II.”, *Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü*, s: 53–65 (1999).

Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X., “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, *Energy Conversion and Management*, 48 (1): 87-92 (2007).

Saxena, R. C., Adhikari, D. K. and Goyal, H. B., “Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (1): 167-178 (2009).

Sharma, R. K. and Bakhshi, N. N., “Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (5): 1071-1081 (1991).

Sellers, T. 1996. “Technical And Market Opportunities For Glued Wood Products”, *Adhesives Age*, 39: 6-9.

Sungur Ceylan, M., “Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (dype) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi”, Yüksek Lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28-32 (2006).

Şensöz, S., Angın, D. ve Demiral, İ., “Kızılcım odun kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi”, *Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir, 147-151 (2001).

Şen, S., Hafizoğlu, H., Dığrak, M., “Bazı Bitkisel Ekstraktların Fungisit Olarak Odun Koruyucu Etkilerinin Araştırılması”. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 5(1) 2002.

Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M. H. ve Meriç, H., “Sarıçam odununun kimyasal analizi ve termal özellikleri”, *3. Ulusal Karadeniz Ormanlık Kongresi*, 5: 1845-1851 (2010).

TS 93 1994. Yapıştırıcılar – Sentetik reçineli (Fenolik ve Aminoplastik)- Rutubete dayanıklı (MR) –Ahşap malzemeler için *TS 93*, 1-5 (1994).

Tsai, W. T., Lee, M. K. and Chang, Y. M., “Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, 98 (1): 22-28 (2007).

Tiftik, B, E, “Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 31-32 (2006).

Uysal, B., ve Kurt, Ş., “Dimensional stability of Laminated veneer lumbers manufactured by using different adhesives after the steam test”. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (4): 681-691 (2005).

Yanık, J., Kornmayer, C., Sağlam, M. and Yüksel, M., “Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products”, *Fuel Processing Technology*, 88 (10): 942-947 (2007).

Yaman Acaroğlu, M., “Alternatif enerji kaynakları”, *Biyokütle Enerjisi*, 74-107, 2003. 16 (2004).

Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Min, F., Zhang, S., Ren, Z. and Yan, Y., “Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass”, *Thermochimica Acta*, 444 (1): 110-114 (2006).

Zhang W, Ma Y, Wang C, Li S, Zhang M, Chu F. “Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass.” *Ind. Crop. Prod.* 43:326–333 (2013).

ÖZGEÇMİŞ

25.07.1988 tarihinde Bitlis’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bitlis’te tamamladı. 2007 yılında Bursa İnegöl’de Yunus Emre Lisesi Fen Bilimler bölümünü bitirdi. 2009 yılında Karabük Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Öğretmenliği lisans programına yerleşti. Şu an Karabük Üniversitesi, 2013 yılının eylül ayında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendislik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Gazi Osman Paşa Mahallesi
6. Sokak No: 31 Daire: 8
Merkez/ YALOVA

Tel : (532) 268 32 77

E-post : yelken1677@hotmail.com.tr