

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARGI (*Arundo donax* L.) YILLIK BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞIN
ODUN KORUMA MADDESİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Selçuk AKBAŞ

HAZİRAN 2011

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KARGI (*Arundo donax* L.) YILLIK BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞIN
ODUN KORUMA MADDESİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Orm. End. Müh. Selçuk AKBAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"ORMAN ENDÜSTRİ YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20/05/2011
Tezin Savunma Tarihi : 09/06/2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ali TEMİZ
İkinci Danışman : Doç. Dr. Sami İMAMOĞLU

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Selçuk AKBAŞ tarafından hazırlanan

**KARGI (*Arundo donax* L.) YILLIK BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞIN
ODUN KORUMA MADDESİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24 / 05 / 2011 gün ve 1406 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/ 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. İlhan DENİZ

Üye : Doç. Dr. Ali TEMİZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Engin Derya GEZER

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Kargı (*Arundo donax* L.) yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yağın odun koruma maddesi olarak etkinliğinin araştırılması” adlı bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Programında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek, her türlü çalışmanın yürütülmesi esnasında yardım ve desteklerini esirgemeyen gerek mesleki gerekse de kişilik açısından daima örnek alacağım Sayın Hocam Doç. Dr. Ali TEMİZ’e şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesi aşamasında, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Hakkı ALMA’ya, Prof. Dr. Nasko TERZİEV’e, Doç. Dr. Sami İMAMOĞLU’na, Dr. Dmitri PANOV’a, Dr. Dietrich MEIER’e, Dr. Uwe NOLDT’e, Dr. Martin OHLMEYER’e, Dr. Gerald KOCH’a, Dr. Eckhard MELCHER’e ve Dr. Salih PARLAK’a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Öğrenim gördüğüm Karadeniz Teknik Üniversitesi başta olmak üzere, laboratuvar imkânlarını hizmetime açan KSÜ Orman Fakültesi’ne, İsveç Orman Ürünleri Fakültesi’ne, Hamburg Üniversitesi’ne, vTI Enstitüsü’ne ve Artvin Çoruh Üniversitesi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım aşamasında büyük desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Bünyamin SARI’ya, Öğr. Gör. Mürşit TUFAN’a, Arş. Gör. Türker GÜLEÇ’e, Karadeniz Teknik Üniversitesi ile Artvin Çoruh Üniversitesi’nde bulunan tüm hoca ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Selçuk AKBAŞ

Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kargı (*Arundo donax* L.) Yıllık Bitkisinden Elde Edilen Biyo-yağın Odun Koruma Maddesi Olarak Etkinliğinin Araştırılması ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ali TEMİZ’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 20/05/2011

Selçuk AKBAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Küresel Isınma ve Enerji	2
1.2.1. Birincil Enerji Kaynakları	4
1.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	5
1.2.2.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi.....	7
1.2.2.2. Biyokütle Enerjisinin Genel Durumu	8
1.2.2.3. Biyokütle Potansiyeli	9
1.2.2.4. Biyokütle Kaynakları	11
1.2.2.5. Biyokütle Bileşenleri	12
1.2.2.5.1. Selüloz	12
1.2.2.5.2. Hemiselüloz	13
1.2.2.5.3. Lignin	15
1.2.2.5.4. Odun Ekstraktifleri	18
1.2.2.6. Biyokütlenin Ana Çevrim Teknolojileri	20
1.2.2.7. Biyokütlenin Isısal Parçalanması	21
1.2.2.7.1. Gazlaştırma	21

1.2.2.7.2.	Karbonlaştırma	23
1.2.2.7.3.	Piroliz	24
1.2.2.7.3.1.	Pirolizin Mekanizması	26
1.2.2.7.3.2.	Piroliz Evreleri	28
1.2.2.7.3.3.	Pirolizi Etkileyen Faktörler	29
1.2.2.7.3.4.	Piroliz Türevleri	29
1.2.2.7.3.5.	Pirolizden Elde Edilen Ürünler	30
1.2.2.7.3.5.1.	Piroliz Ürünü Olarak Biyo-yağ	30
1.2.2.7.3.5.2.	Odun Koruma Maddesi Olarak Biyo-yağ	32
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
2.1.	Deneme Materyali	33
2.1.2.	Deneme Materyalinin Kimyasal Analizi	36
2.1.2.1.	Rutubet Miktarı	36
2.1.2.2.	Alkol Benzen Çözünürlük Tayini	36
2.1.2.3.	Suda Çözünürlük	37
2.1.2.3.1.	Soğuk Su Çözünürlüğü	37
2.1.2.3.2.	Sıcak Su Çözünürlüğü	37
2.1.2.4.	%1'lik NaOH Çözünürlüğü	37
2.1.2.5.	Holoselüloz Tayini	38
2.1.2.6.	Selüloz Tayini	38
2.1.2.7.	Lignin Tayini	39
2.1.2.8.	Alfa Selüloz Tayini	40
2.1.2.9.	Kül Tayini	41
2.1.2.10.	Kargı Yıllık Bitkisinin Karbonhidrat Oranlarının Belirlenmesi	41
2.2.	Piroliz İşlemi	41
2.2.1.	Biyo-yağın Analizleri	43
2.2.1.1.	Karl Fisher Titrasyonu (KFT) ile Biyo-yağın İçerdiği Su Miktarı	43

2.2.1.2.	Biyo-yağın pH'ının Belirlenmesi ve Viskozite Ölçümü	44
2.2.1.3.	Elementel Analiz	44
2.2.1.4.	GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) Analizi	45
2.2.1.5.	GC/MS Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi	45
2.3.	Epoksitlendirilmiş Keten Yağının (ELO) Hazırlanması	46
2.4.	Emprenye Yöntemleri	48
2.5.	Yıkanma Testi	50
2.6.	Mantar Çürüklük Testi	51
2.7.	Su İticilik ve Boyutsal Kararlılık Testi	52
2.8.	Yıkanma Testi Sularının Analizleri	54
2.8.1.	Zehirlilik Testi (Inhibition Test)	53
2.8.2.	Yıkanma Sularının GC/MS Analizleri	54
2.9.	Termit Testi	55
2.10.	Mikroskop Altında Biyo-yağ ve ELO'nun Odun Hücreleri ile Olan İlişkileri	57
2.11.	Mekanik Testler	58
2.11.1.	Liflere Paralel Basınç Direnci	58
2.11.2.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Testleri	59
2.12.	İstatistiksel Yöntem	60
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	61
3.1.	Kargı Yıllık Bitkisinin Kimyasal Analizi	61
3.2.	Piroliz İşlemi	64
3.3.	Biyo-yağ Üzerine Yapılan Analizler	65
3.3.1.	Temel Sıvı Ürün Karakterizasyonu	65
3.3.2.	GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) Analizi	67
3.3.3.	GC/MS Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi	67
3.4.	Mantar Çürüklük Testi	72

3.5.	Su İticilik ve Boyutsal Kararlılık Testi	76
3.6.	Yıkanma Testi Sularının Analizleri	80
3.6.1.	Zehirlilik Testi (Inhibition Test)	80
3.6.2.	Yıkanma Sularının GC/MS Analizleri	83
3.7.	Termit Testi	85
3.8.	Mikroskop Altında Biyo-yağ ve ELO'nun Odun Hücreleri İle Olan İlişkileri	86
3.9.	Mekanik Testler	90
3.9.1.	Liflere Paralel Basınç Direnci	90
3.9.2.	Eğilme direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Testleri	92
4.	SONUÇLAR	94
5.	ÖNERİLER	100
6.	KAYNAKLAR	103
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans

ÖZET

KARGI (*Arundo donax* L.) YILLIK BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞIN
ODUN KORUMA MADDESİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Selçuk AKBAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali TEMİZ
2011, 112 Sayfa

Bu tez çalışmasında; kargı yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yağın odun koruma maddesi olarak etkinliği araştırılmıştır. Biyo-yağ, piroliz yöntemiyle (450-525°C) elde edilmiş olup ürün verimi % 45 sıvı, % 30 katı ve % 25 gaz olarak gerçekleşmiştir. GC/MS kullanılarak yapılan biyo-yağın analizinde başlıca bileşenler % 7,1 metoksi fenoller, % 5,87 lignin türevli fenoller, % 5,72 sringoller bulunmuştur. Biyo-yağın yıkanmasını önlemek için epoksitlendirilmiş keten yağı (ELO) kullanılmış olup empreye yöntemi olarak dolu ve boş hücre yöntemleri uygulanmıştır. Yıkanmış örnekler, EN 113 standardına göre beyaz (*Trametes versicolor*) ve esmer (*Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) çürüklük mantarlarına maruz bırakılmışlardır. Ağırlık kayıpları % 10 biyo-yağ grubu hariç olmak üzere, test örneklerinde % 3'ün altında gerçekleşmiştir. AWWA-E4 testinde; ELO ile ikinci defa muamele edilmiş olan örneklerdeki su alma miktarları (% 4-30) yarı yarıya azalmıştır. Yıkanan suların GC/MS analizinde, en az yıkanan grup, % 20 biyo-yağ+ELO örnekleri olmuştur. Yıkanan suların zehirlilik testinde % 10 biyo-yağda en yüksek mantar gelişimi, ikinci hafta sonunda *Trametes versicolor*'da (3 cm) olmuştur. Yapılan termit çalışmasında (*Reticulitermes flavipes*); test grubunda ağırlık kaybının oluşmadığı, kontrol grubunda ise ortalama % 82'lik bir termit etkinliği belirlenmiştir. Biyo-yağın odundaki mekanik dirençler üzerindeki etkisi araştırıldığında genel bir düşüş meydana geldiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Biyo-yağ, Mantar çürüklük, Termit, Su alma, Mekanik özellikler

Master Thesis

SUMMARY

EFFICIENCY OF BIO-OIL OBTAINED FROM GIANT REED (*Arundo donax* L.) AS A
WOOD PRESERVATIVE

Selçuk AKBAŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Forest Industrial Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Ali TEMİZ
2011, 112 Pages

In this thesis, It was aimed to determine the efficiency of bio-oil obtained from Giant reed (*Arundo donax*) as a wood preservative. Bio-oil was produced by pyrolysis process (450-525°C) which product yields were consist of 45 % liquid, 30 % solid, 25 % gas. The main components of bio-oil by using GC/MS were 7,1 % guaicolis (methoxy phenols), 5,87 % lignin-derived phenols, 5,72 % syringols (dimethoxy phenols). Samples were treated with epoxidized linseed oil (ELO) in order to prevent leaching of bio-oil. Full cell and empty cell methods were applied for treatment. Leached samples were exposed to white (*Trametes versicolor*) and brown (*Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) rot fungi according to the EN 113 standard. Weight losses of treated samples were found less than 3 % except for samples treated with 10 % bio-oil. According to dimensional stability test, the amount of water absorbed decreased (4-30 %) for the samples treated second time with ELO. The lowest leached group was determined for 20 % bio-oil+ELO through GC/MS analysis of leached water. As a result of inhibition test, the highest development of mycelium growth was found *Trametes versicolor* (3 cm) at the end of the second week. For termite test; no termite activity was found on the test samples, however 82 % of termite activity was determined for control samples. Regarding mechanical properties, bio-oil decreased the mechanical strength of the samples.

Key Words: Pyrolysis, Bio-oil, Wood decay, Termite, Water absorption, Mechanical properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Selülozun kısmi yapısı	13
Şekil 2. Yapraklı ağaç hemiselülozu: O-asetil-galaktaglukomannan	14
Şekil 3. İğne yapraklı ağaç hemiselülozu: Arabino-4-O-metilglukuronaksilan	14
Şekil 4. C-O-C ve C-C bağlarının oluşumu	16
Şekil 5. Lignin yapıtaşlarının kimyasal yapısı.....	16
Şekil 6. Lignini oluşturan yapısal birimler	17
Şekil 7. Lignin molekülü	18
Şekil 8. Odunda bulunan bazı ekstraktiflerin kimyasal yapıları	19
Şekil 9. Isısal parçalanma ve ürünler	21
Şekil 10. Yanma süreci içinde biyokütledeki değişimler	25
Şekil 11. Piroliz yağının uygulama alanları	31
Şekil 12. Kargı (<i>Arundo donax</i>) yıllık bitkisi	34
Şekil 13. Willey değirmeninde öğütülen Kargı (<i>Arundo donax</i>) materyali	35
Şekil 14. Elde edilen selüloz, holoselüloz, lignin bileşenleri	39
Şekil 15. Piroliz sistemi	42
Şekil 16. Piroliz eldesi olan biyo-yağ	43
Şekil 17. Epoksi ile odun bileşeni arasındaki bağ yapısı	47
Şekil 18. Epoksitlendirilmiş keten yağının hazırlanması	48
Şekil 19. Emprenye sistemi (dolu hücre yöntemi).....	49
Şekil 20. Emprenye sistemi (boş hücre metodu ile ELO muamelesi) ve desikatörde asetik asit uygulaması	50

Şekil 21.	Yıkanma testi	50
Şekil 22.	Boyutsal kararlılık testi	53
Şekil 23.	Zehirlilik testi uygulaması	54
Şekil 24.	Freeze dryer (dondurarak kurutma metodu) cihazı	55
Şekil 25.	Termit testi ve vermiculite mineral ortamı	56
Şekil 26.	PEG (polietilen glikol) ile preparatların mikrotomda hazırlanması	57
Şekil 27.	Üniversal test makinesinde liflere paralel basınç direnci	58
Şekil 28.	Üniversal test makinesinde mekanik testler	60
Şekil 29.	Kargı yıllık bitkisinde Glukoz ve Ksiloz oranları	63
Şekil 30.	Bileşenlerin grafiksel gösterimi	71
Şekil 31.	Su alma oranlarının grafiksel gösterimi	77
Şekil 32.	Gruplardaki teğet yöndeki değişimin grafiksel gösterimi	79
Şekil 33.	Petri kaplarındaki çözeltilerde mantar gelişimi	81
Şekil 34.	% 20 Biyo-yağ+ELO yıkanma sularının GC/MS analizleri	84
Şekil 35.	Termit testinde kontrol ve test örneği	86
Şekil 36.	% 20 biyo-yağ ile empenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü	88
Şekil 37.	% 10 biyo-yağ+ELO ile empenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü	88
Şekil 38.	ELO ile empenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü	89
Şekil 39.	Kontrol örneğinin mikroskop görüntüsü	90

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması	6
Tablo 2. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli	7
Tablo 3. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli	10
Tablo 4. Ülkemizde bulunan tarımsal atık potansiyeli	10
Tablo 5. İğne yapraklı ağaç hemiselülozlarının yapısal özellikleri	15
Tablo 6. Yapraklı ağaç hemiselülozlarının yapısal özellikleri	15
Tablo 7. Çam türlerimizin ekstrakt miktarları ve ekstrakt bileşimleri	19
Tablo 8. Biyokütle enerji çevrim yöntemi ve dönüşüm işlemleri	20
Tablo 9. Elde edilen yakıtlar	20
Tablo 10. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri	27
Tablo 11. Piroliz yağının fiziksel özellikleri	31
Tablo 12. Zehirlilik testinde kullanılan çözelti grupları ve mantar türleri	54
Tablo 13. Kargı (<i>Arundo donax</i> L.) yıllık bitkisinin Kimyasal analiz sonuçları	61
Tablo 14. Bazı lignoselülozik türler ve bileşenleri	62
Tablo 15. Kargı yıllık bitkisinin monosakkarit oranları	63
Tablo 16. Çeşitli lignoselülozik materyallerin karbonhidrat şeker oranları	64
Tablo 17. Piroliz sonucu elde edilen sıvı miktarları	64
Tablo 18. Elementel Analiz Sonuçları	66
Tablo 19. Yonga GPC analiz sonuçları	67
Tablo 20. GC/MS kromatografisi analiz sonuçları	68

Tablo 21. Çeşitli biyokütlelerin GC/MS analizleri	71
Tablo 22. <i>T. versicolor</i> mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular	72
Tablo 23. <i>P. placenta</i> mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular	73
Tablo 24. <i>G. trabeum</i> mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular	73
Tablo 25. <i>C. puteana</i> mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular	73
Tablo 26. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki su alma oranları	76
Tablo 27. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki teğet yönde şişme oranları	78
Tablo 28. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki radyal yönde şişme oranları	79
Tablo 29. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki boyuna yönde şişme oranları	80
Tablo 30. Zehirlilik testi bulguları	82
Tablo 31. Termit testi sonrası gerçekleşen ağırlık kayıpları	85
Tablo 32. Termit etkinliği	85
Tablo 33. Liflere paralel basınç direnci	91
Tablo 34. Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri	92

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Odun ve yıllık bitkilerin, tarih boyunca insan hayatında çok önemli bir rolü olmuştur. İlk çağlardan itibaren bu materyaller sığınak yapımında, yemeklerin pişirilmesinde, araç ve gereçlerin yapımında kullanılmıştır. İnsanoğlu bu malzemelerin avantajlarını, işlevselliklerini, gücünü, kolay işlenebilmesini ve estetik açıdan iyi olduğunu çabuk öğrenmiştir. Mısır piramitlerinde, az dayanıklı türlerden yapılmış malzemeler dahi binlerce yıldır kuru şartlar altında kaldığı için günümüze kadar ulaşabilmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi ağaç malzemenin kullanıldığı yapıların hala sağlam bir şekilde bulunmaları, malzemenin iyi korunması durumunda uzun yıllar hizmet verebileceğini göstermektedir. (Bozkurt vd., 1995; Rowell, 2001).

Ahşap malzemeler sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmakla birlikte biyotik (mantar, böcek, deniz zararlıları, termitler vb.) ve abiyotik faktörlerin (UV ışınları, yanma, vb.) bozunduruucu etkisi altında kalabilmektedir. Özellikle çürütücü mantarlar burada birinci derecede etkili olmaktadır. Diğer yandan birçok tropik bölgelerde termitler ciddi zararlar meydana getirmektedir. Bu etkilere karşı, ağaç malzemenin doğal haldeki dayanımı tek başına yeterli olmamaktadır. Tüm bunlar, ağaç malzemenin istenilmeyen ve önlem alınması ihtiyacı gösteren özellikleridir. Biyotik ve abiyotik faktörlere karşı önlem almak ve kullanım ömrünü uzatmak için ahşap malzemelerin koruyucu kimyasal maddelerle işlem görmesi gerekmektedir. Ahşap malzemelerin korunmasında; su bazlı, organik ve yağlı karakterdeki kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bakır içeren su bazlı emprenye maddeleri ile birlikte organik bazlı PCP (pentaklorofenol) ve yağlı karakterdeki kreozot en önemli odun koruma maddelerinin başında gelmektedir. CCA'nın yapısında bulunan arsenikten dolayı bu maddenin insanla temas eden yerlerde kullanılması Avrupa Birliği ve Amerika tarafından 2004 yılında alınan kararlarla yasaklanmıştır. CCA'nın kullanımının sınırlandırılması nedeniyle Tanalith E, ACQ, Bakır Sitrata gibi yeni nesil emprenye maddeleri odun koruma sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Geliştirilen bu formülasyonların yapılarında bakırın bulunması nedeniyle hala çevresel açıdan sorgulanmaktadırlar. Odun koruma alanında çevre dostu

formülasyonlar ve uygulama yöntemleri gittikçe popüler olmaktadır (Aslan, 1998; Yıldız, 2000; Yıldız, 2002; Temiz vd., 2004; Temiz vd., 2010).

Batı dünyası, 1920'lere kadar lignoselülozik materyalleri endüstride yoğun bir şekilde kullanmakla birlikte plastiğin sektöre girmesi ile birlikte bu oran hızlı bir azalma sürecine girmiştir. Artan dünya nüfusuna paralel olarak çevresel duyarlılıkların artması ve fosil yakıtlarının azalması nedeniyle yenilenebilir ve çevre dostu materyallere olan ihtiyaç artmaktadır. Bunun sonucu olarak da orman endüstri sektöründe yenilenebilir kaynaklar ve bu kaynaklardan elde edilecek ürünler dikkati çekmeye başlamaktadır (Rowell, 2001).

Bunun sonucunda, son yıllarda başta odun olmak üzere diğer bitkisel biyokütleden elde edilen enerji ve kimyasal madde üretimi araştırmaların ağırlık merkezini oluşturmaktadır. Modern dünyada araştırmaların birinci hedefi enerji üretiminde doğal dengenin korunması olacaktır (Alma, 2007).

Bu tez çalışmasında; biyokütleden enerji ve kimyasal madde üretimlerinde yaygın bir şekilde kullanılan piroliz yöntemi denenmiştir. Kargı (*Arundo donax* L.) yıllık bitkisinin pirolizi ile elde edilen biyo-yağın odun korumadaki etkinliği yapılan laboratuvar çalışmalarıyla ortaya konulmaya çalışılmıştır.

1.2. Küresel Isınma ve Enerji

Ekonomik ve sosyal kalkınmada en önemli girdilerden biri olan enerji, günümüzde kişi başına üretilen veya tüketilen enerji miktarları olarak ülkelerin refah düzeylerini belirlemektedir. Halen gelişmekte olan ülkelerin hızla büyüyen ekonomilerinin artan enerji ihtiyacı, dünya enerji talebindeki artışın önümüzdeki yıllarda da belirgin ölçüde devam edeceğini göstermektedir. Dünyanın enerjiye olan gereksiniminin sonucu olarak fosil yakıt tüketimi ve birim fiyatlar giderek artmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının % 34,8'ini karşılayan petrolün 41 yıl, % 21,1'ini karşılayan doğalgazın 62 yıl, % 23,5'ini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresinin bulunduğunu en son yapılan istatistikî veriler göstermiştir (Maniatis, 2004; Demiral vd, 2009; Tiftik, 2006). Bu sebeple çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlanabilecek ileri teknoloji enerji sistemleri bilimsel çalışmalarda incelenen araştırma konularının başında gelmektedir. Küresel ısınma kadar küresel ısınmaya neden olan faktörlerde önemlidir. Bu faktörlerden en önemlisi de fosil kaynaklı olanların (kömür, petrol ve doğal gaz), dünyada çok büyük bir oranda enerji

üretiminde kullanılması sonucu açığa çıkan sera gazları ve özellikle karbondioksit salınımlarıdır.

1850 ile 1998 döneminde fosil yakıt kullanımı ve çimento üretiminde kaynaklanan yaklaşık 270 Gt (gigaton), arazi kullanım değişikliği sonucunda ise 136 Gt karbon, karbondioksit (CO₂) olarak atmosfere salınmıştır. Sonuçta atmosferdeki karbondioksit içeriğinde 176 Gt karbonluk bir fazlalık meydana gelmiştir. Bunun sonucunda atmosferdeki karbon dioksit oranı 285 ppm'den 366 ppm'e yükselmiştir. Burada en büyük pay enerji üretimi için fosil yakıt kullanımı ve sanayi üretimine aittir. Depolanmış karbonun salınımindaki dengesizlik sonu hoş olmayan küresel iklim değişikliği süreci üzerindeki etkisi şimdilerde herkes tarafından kabul edilmektedir. 1989 ve 1998 yılları arasında tek başına fosil yakıtlarının kullanılması 6,3 Gt (veya 109 ton) karbondioksit salınımına neden olmuştur (Williamson, 2006; Alma, 2007).

Yapılan araştırmalara göre; her yıl insan kaynaklı net 3,2 milyar ton karbon atmosfere salınılmaktadır. Atmosfere salınan CO₂'in % 43'ü atmosferde kalmakta, geri kalan 230 Gt karbon okyanuslar ve kara ekosistemleri tarafından geri emilmiştir. Yeni ağaçlandırmalar ya da gençleştirilen ormanlar kurulduktan itibaren 20-50 yıl gibi bir sürede ancak havadaki karbonu emebilmektedirler (Alma, 2007).

İklim sistemi üzerine insanın etkisini ve baskısını azaltabilmek için Birleşmiş Milletler nezdinde hazırlanan 'İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi', 1992 yılında Rio' da düzenlenen Çevre ve Kalkınma Konferansı'nda ülkelerin imzasına açılmıştır. Gelişmiş ülkelerin 2000 yılında sera gazı emisyonlarını 1990 yılı seviyesine indirme şartı getirilmiştir. 1997'de Kyoto'da hazırlanan protokolde ülkelerin 1998-2012 yılları arasındaki sera gazı salınımlarını 1990 yılı seviyelerine göre en az % 5 azaltma yükümlülüğü getirilmiştir (TÇV, 2006).

Küresel ısınma tehlikesine karşı Kyoto anlaşmasını imzalayan ve gaz salınımına sınırlama getirmeyi kabul eden ülkeler, sanayi kuruluşlarında anlaşmaya uygun olacak düzenlemelerin yapılabilmesi amacıyla önemli maliyetlerle karşı karşıya kalmaktadırlar. Anlaşmaya taraf olan ülkeler arasında Avrupa Birliği ülkeleri ve birliğe aday konumda yer alan Türkiye'de bulunmaktadır. Anlaşmayı imzalayan ülkeler biyo-yakıtlar yardımıyla gaz salınımını azaltırken üretim güçlerinde oluşacak azalmaları engellemek ve sanayilerin katlanmak zorunda olacakları maliyetleri düşürmek istemektedirler. Bu nedenle orman ürünleri, lignoselülozik kaynaklar, biyo-atıklar gibi endüstriyel ürünleri fosil yakıtları

yerine kullanarak gaz salınımlarını azaltmak istemekte ve bu ürünlerin ticaretine yönelmektedirler (Şahin, 2010).

Biyokütle, iklim değişikliğini yavaşlatmada önemli rol üstlenmektedir. Biyokütle kullanımının artması ve enerji sektörüne entegrasyonu üç şekilde olabilecektir (Williamson, 2006):

1- Enerji kaynağı olarak fosil yakıtları yerine ahşap malzemenin kullanılması sera gazı emisyonunu azaltmaktadır. Biyokütle ürünlerinin enerjiye dönüştürülmesi için gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi yöntemlerin uygulanmasıyla karbondioksitin depolanması biyoürünler içinde devam etmektedir. Yenilenebilir biyokütle kaynağının üretiminde ve kullanılmasında neredeyse karbon emisyonu nötrdür.

2- Yakıt olarak kullanılmayıp farklı amaçlar için ormanların kullanılması halinde dahi atmosferi temizleyip karbon depolayabilmektedir. Buradaki problem, nüfusun artmasıyla ormanların yerini tarımsal alanların almasıdır. Böyle devam etmesi halinde ormanların depolama görevini yeterli şekilde sürdüremeyeceğini düşünülmektedir. Bu yüzden asıl çözümün 'biyokütleden yakıt elde etmenin yollarının aranması' olacağını göstermektedir.

3- Çelik, beton ve alüminyum gibi yüksek enerji gerektiren ürünleri kullanmak yerine odunsu materyallerin kullanılması karbon emisyonunu bertaraf edebilecektir.

Biyokütle enerji kaynağının dönüşüm sistemlerine doğrudan entegrasyonu, en önemli kalıcı çözümdür. Yapılan çalışmalar kW/saat başına yakılan odundaki karbon emisyonun, kömürden üretilen elektrik enerjisinin sadece % 5-10'u arasında olduğunu göstermiştir. Odundan üretilen etanolun ulaşımda benzin yerine kullanılması halinde 1,5 km başına sera gazı emisyonunu % 65 azaltabileceğini, benzine katılarak karışım halinde kullanılması halinde ise % 85 azaltabileceği ortaya çıkartılmıştır. Küresel biyokütle kaynağı 2050 yılında 100-400 EJ(ekza joule)/yıl'a çıkabilirse potansiyel olarak sera gazı etkisinin % 20 ila % 55 arasında bir düşüşün olacağı tahmin edilmektedir (Williamson, 2006).

1.2.1. Birincil Enerji Kaynakları

Günümüzde kullandığımız enerjinin çok büyük bir kısmını birincil enerji kaynakları olarak bilinen kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlarından sağlanmaktadır. Milyonlarca yıl bitkilerin ve hayvanların çürümesiyle oluşan bu kaynaklar artan nüfusa

paralel olarak 2000'li yıllarda 9285 Mtep (milyon ton eşdeğeri petrol) olmuştur. 2000 yılında dünya enerji tüketiminin 8089 Mtep'i petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlarından, 610 Mtep'i hidrolik enerjiden, 584 Mtep'i nükleer enerjiden karşılanmıştır. Fosil yakıtları, fiyatlarının her geçen gün artmasının yanı sıra yanmaları sonucu çevre üzerindeki zararlı etkileri, ülkelerin başa çıkması gereken ana problemlerden birisidir (TÇV, 2006).

1.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, birincil enerji kaynaklarının talebi karşılayamaması, karbon salınımının çevreye olan baskısı ve dünyadaki insan popülasyonunun artmasının bir sonucu olarak, büyük bir önem kazanmıştır.

Sera gazı salınımını azaltmada tarımsal ve ormancılık sektörünün rolü günden güne önem kazanmaktadır. Tarım ve ormancılık sektörü 1990 yılında Avrupa Birliği'nin başta CH₄ ve N₂O gazları olmak üzere sera gazı emisyonunu düşürmede % 11 katkısı olmuştur. Tarım ve ormancılık sektörü, 2000 yılı Mart ayı içinde eylem planına adapte edilerek komisyon tarafından Avrupa İklim Değişikliği Programına dahil edilmiştir. Bu alan sadece sera gazı emisyonunu azaltmanın önemini değil aynı zamanda endüstri sektörleri ve enerji için yenilenebilir materyallerin sağlayıcısı ve karbon bağlayıcılarının da önemini göz önüne çıkartmıştır (Bauen, 2005).

Yenilenebilir enerji kaynakları; enerjinin kaynağına göre, güneş kaynaklı, dünya kaynaklı ve ay kaynaklı olmak üzere Tablo 1'de gösterildiği gibi üç grupta incelenebilmektedir.

Tablo 1. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Ateş, 2001).

Ana kaynak	Birincil enerji kaynakları	Doğal enerji dönüşümü	Teknik enerji dönüşümü	Kullanım enerjisi
GÜNEŞ	Su	Buharlaştırma, Yağış	Su güç tesisleri (hidroelektrik Santralleri)	Elektrik enerjisi
	Rüzgâr	Atmosferdeki hava hareketi	Rüzgâr enerjisi tesisleri	Elektrik ve mekanik enerji
		Dalga hareketi	Dalga enerjisi tesisleri	Elektrik ve mekanik enerji
	Güneş ışınları	Yer ve atmosferin ısınması	Isı pompaları	Isı enerjisi
		Güneş ışınları	Toplayıcılar	Isı enerjisi
			Solar hücreler (güneş pilleri)	Elektrik enerjisi
	Biyokütle	Biyokütle üretimi	Isı güç tesisleri	Isı ve elektrik enerjisi
Dönüşüm tesisleri			Yakıt enerjisi	
DÜNYA	Yer merkezi ısısı	Jeotermal enerji	Jeotermal güç tesisleri	Isı ve elektrik enerjisi
AY	Ay çekimi gücü	Gel-git olayı	Gel-git güç santralleri	Elektrik enerjisi

Avrupa Birliği, enerjinin hidrolik, rüzgâr, güneş ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmesini teşvik etmek ve desteklemek için CO₂ emisyonu yaratan yakıtlara ek vergi getirilirken yenilenebilir kaynaklardan üretilen enerji için gerek çeşitli vergi muafiyetleri gerekse de yatırım destekleri uygulamaktadır (TÇV, 2006).

Petrol, doğalgaz ve kömür gibi birincil enerji kaynaklarının yerine alabilecek, çevreye olumsuz etkisi olmayacak, yenilenebilir enerji kaynaklarını; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, deniz dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi olarak sıralayabiliriz. Tablo 2’de Türkiye’nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli (Mtep) görülmektedir.

Tablo 2. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli (Mtep: Mega Ton Eşdeğeri Petrol), (Cebeci, 2005).

Yenilenebilir Enerji Türü		Kullanım Enerji Türü	Doğal Potansiyel	Teknik Potansiyel	Ekonomik Potansiyel
Güneş Enerjisi		Elek.Enj. (milyar kWh)	977000	6105	305
		Isı (Mtep)	80000	500	25
Hidrolik Enerji		Elek.Enj. (milyar kWh)	430	215	124,5
Rüzgâr Enerjisi	Direkt Rüzgar Enj. Karasal	Elek.Enj. (milyar kWh)	400	110	50
	Direkt Rüzgar Enj. Denizsel	Elek.Enj. (milyar kWh)	-	180	-
	Deniz Dalga Enj.	Elek.Enj. (milyar kWh)	150	18	-
Jeotermal Enerji		Elek.Enj. (milyar kWh)	-	-	1,4
		Isı (Mtep)	31500	7500	2843
Biyokütle Enerjisi		Yakıt (klasik Mtep)	30	10	7
		Yakıt (modern Mtep)	90	40	25

1.2.2.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır (Acaroğlu, 2008).

Günümüzde biyokütle enerjisi çok az CO₂ emisyonuna sahip üçüncü büyük yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Bunun anlamı, dünya enerji tüketiminin % 14-15'ini biyokütle enerjisi oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalara göre yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin enerji eşdeğeri 2880 EJ (65376 Mtep) olup bu değer 1997 yılı dünya enerji tüketiminin yaklaşık 8 katına eşittir. Bundan dolayı son gelişmelerle biyokütle enerjisinden yararlanma, fosil yakıtlarının azlığından oluşan baskıyı azaltıp çevre kirliliğine de çözüm olacağına inanılmaktadır (Dangzhen vd., 2009; Ertaş 2010).

Biyokütle, organik atıkların yanı sıra bitkisel yağ atıkları, tarımsal hasat atıkları, tarım ve orman ürünlerinden ve bu ürünlerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilen katı, sıvı ve gaz gibi yakıtların tümüne verilen isimdir. Biyokütle; esasen

fotosentez ile güneş enerjisinin toplandığı ve depolandığı ortamlardır. Dünya üzerinde yer alan biyokütlenin yaklaşık % 90'ı ormanlarda bulunmakta ve dünya ormanlarının yıllık net biyolojik üretimi yaklaşık 50x10¹⁹ ton olarak tahmin edilmektedir (OGM, 2008).

Odun (enerji ormanları, çeşitli hızlı büyüyen türler), yağlı tohum bitkileri (kolza, mısır, haşhaş, ayçiçeği, soya, vb.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, kepek, pancar, enginar, vb.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, vb.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday, vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, taç, saman, kök, kabuk, vb.), hayvansal atıklar ile şehirselleşen ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve mevcut yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlarına ulaşılmaktadır (Karaosmanoğlu, 2008).

1 kg taş kömürü için 15-17 m³, 1 kg kuru odun için ise 7- 9 m³ havaya ihtiyaç vardır. Bir ton taş kömürü ısınma amacıyla yakıldığında atmosfere ortalama 2,8 ton CO₂ salınmaktadır. Bir ton odunsu biyokütle yakıldığında ise atmosfere ortalama 0,73 ton CO₂ salınmaktadır. Yanma sonunda, odunun bıraktığı kül miktarı daha az olup ağırlığının % 1'i kadardır. Bu değer linyit için % 15, kok ve antrasit için % 5'tir (URL-1, 2009).

1.2.2.2. Biyokütle Enerjisinin Genel Durumu

Uygarlığın başlangıcından itibaren Dünya'daki enerji kaynağı olarak ana rolü üstlenen biyokütle, birçok ülkede endüstriyellemenin ilk aşamalarında temel dayanak noktası olmuştur. Dünya orman ürünlerinin en önemli kullanımı odundan enerji elde edilmesidir. Son 10 yıllık dönemde yıllık 3-3,5 milyar m³ odunun % 50'sinden fazlası yakıt olarak kullanılmıştır. Geriye kalan kısım marangoz (kereste atölyesi), kâğıt hamuru ve odun esaslı ürün (panel) üretimi için kullanılmaktadır. Bu işlemlerin her biri enerji üretimi için uygun atık oluşturmaktadır. Böylece odun işleyen sanayilerin, atıklardan elde ettikleri enerji de hesaba katılırsa tüm hasat edilen odunun % 60-70'i yakıt olarak kullanılmaktadır (Williamson, 2006; Silveria, 2005).

Biyokütleden elde edilen enerji dünyanın birincil enerji kaynağının yaklaşık % 14'ünü teşkil eder, bu yaklaşık 5 milyon nüfuslu gelişmiş küçük bir ülkenin enerji tüketimi kadardır (40 EJ/yıl). Toplam sürdürülebilir biyokütle enerjisi 100 EJ/yıl yada mevcut toplam enerji tüketiminin % 30'una denk gelmektedir. Buna rağmen 2050 yılında yaklaşık 400 EJ/yr biyokütle enerjisi olasıdır (tahmini dünya enerji talebinin % 50'si). Biyokütleyle olan talepte artış, fosil yakıtlara erişebilirlik ve onların maliyetine bağlıdır. Mevcut

durumda petrol, doğalgaz ve kömür ucuz fakat çevreye zarar veren enerji kaynaklarıdır. Gelişmiş ülkeler enerji için çok ciddi şekilde fosil yakıtlara bağımlıdır ve ülkeden ülkeye değişmekle birlikte, toplam enerji tüketimlerinin sadece % 2'si odundandır. Gelişmekte olan ülkelerde bunun aksine hane ve sanayi enerji kaynağının büyük kısmı odun ve kömürden temin etmektedir. 13 gelişmekte olan ülkede odun, toplam birincil enerji tüketiminin % 90'nını ve 21 ülkede ise % 70'inden fazlasını oluşturmaktadır. Toplamda gelişmekte olan ülkeler, dünyadaki toplam odun yakıtının % 75'ini tüketmektedir (Williamson, 2006).

Özellikle Orta ve Kuzey Avrupa ülkeleri biyoenerji kullanımında lider durumdadır. Toplam enerji gereksiniminin Finlandiya % 22'sini, İsveç % 18'ini, Avusturya % 14'ünü biyokütle santrallerinde odun ve bitki atıklarını yakarak /gazlaştırarak karşılayan ilk üç ülkedir (URL-2, 2009).

1.2.2.3. Biyokütle Potansiyeli

Biyokütle enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre süreklilik arz etmesi, depolanabilmesi gibi avantajları vardır. Dünyada biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerji, 1,120,000 MW'ı samandan, 500,000 MW'ı hayvan atıklarından, 1,360,000 MW'ı orman atıklarından, 2,400,000 MW'ı çöplerden ve 17,700,000 MW'ı şeker kamışı gibi lignoselülozik bitkilerden olmak üzere yaklaşık 23.080.000 MW civarında büyük bir potansiyele sahiptir (TÇV, 2006).

Devlet İstatistik Kurumu 2007 verilerine göre, ülkemiz tarım ve orman alanlarının % 27,2'sini orman, % 27,9'unu ekili tarım alanları, % 7'sini nadas alanları ve geriye kalan kısmını ise çayır ve mera arazileri, sebze ve meyve bahçeleri oluşturmaktadır. Bu arazilerden önemli miktarda biyokütle üretimi elde edilmektedir. Elde edilen ürünler asli kullanım alanlarında değerlendirildikten sonra önemli miktarlarda atıklar oluşmaktadır. (DİE,2007).

Ayrıca ülkemizde İç Anadolu, Güneydoğu Anadolu ve Çukurova gibi geniş alanlarda tarım yapılmaktadır. Bu alanlardan elde edilen tahıl ve tohumların üretimi yapıldıktan sonra bitkilerden geri kalan kısımlar yakılmakta ya da toprak altında kalmaktadır. Ülkemiz önemli miktarda buğday, tahıl sapsarı, kendir sapsarı ve diğer tarımsal atık potansiyeline sahiptir (Mengeloğlu vd., 2002).

Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli Tablo 3'te, tarımsal atık potansiyeli ise Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli (Saraçoğlu, 2008).

Biyokütle	Yıllık biyokütle (milyon ton)
Yıllık bitkiler	55
Çok yıllık bitkiler	16
Orman artıkları	18
Tarım endüstrisi atıkları	10
Odun endüstrisi atıkları	6
Diğer	7
Toplam	112

Tablo 4. Ülkemizde bulunan tarımsal atık potansiyeli (Deniz vd., 2010).

Türkiye'nin Lif Kaynakları	Kullanılabilir Sap Miktarı (milyon ton)
Buğday samanı	19
Arpa samanı	6
Mısır sapı	4
Pamuk çiçeği kabuğu	4
Ayçiçeği kabuğu	2.7
Şeker kamışı atığı	2.3
Fındık kabuğu	0.8
Yulaf samanı	0.5
Çavdar samanı	0.4
Pirinç kabuğu	0.9
Meyve kabukları	0.1
Asma çubuğu	0.6
Toplam	31,3

Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli yaklaşık 32 Mtoe (milyon ton petrol eşdeğeri)'dir. Toplam kullanılabilir biyoenerji potansiyeli ise yaklaşık 17,2 Mtoe olarak tahmin edilmektedir. Nüfus artışına paralel olarak orman kaynakları azalmaktadır. Bu yüzden hammaddenin rasyonel şekilde kullanımı, kullanılmış malzemelerin geri dönüşümü ve yeni hammadde kaynakları bulma önemli hale gelmiştir. Orman kaynakları bakımından zengin olan ülkelerde dahi orman endüstrisinin hızlı gelişmesiyle, odun atıklarına ve alternatif kaynaklara artan talepler mevcuttur (Mengeloğlu vd., 2002).

1.2.2.4. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılabilir biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz (URL-3, 2010).

A. Bitkisel Kaynaklar; orman ürünlerini, 5–10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa karşı daha dayanıklı olmakta ve fotosentetik verimleri daha yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir.

B. Hayvansal Atıklar; Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Herhangi bir atıktan metan meydana gelişi, bakteriler tarafından iki kademe gerçekleştirilir. Önce karmaşık organikler, asit bakterileri tarafından uçucu yağlı asitlere dönüştürülür. Sonra oluşan asitler metan bakterileri tarafından metan haline getirilir. Elde edilen gaz % 55–70 metan, % 30–45 karbondioksit, az miktarda hidrojen sülfür ve su bileşimine sahiptir. Biyogazın ısı değeri, karışımdaki metan yüzdesine bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m³ arasında değişmektedir.

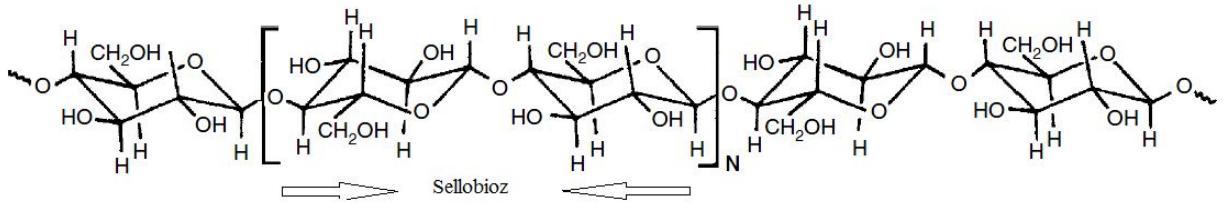
C. Şehir ve Endüstri Atıkları; Çöp depolanan yerlerde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülmektedir. Metan gazı aynı zamanda sera etkisinin oluşmasında en az karbondioksit ve su buharı kadar etkili olduğundan oluşumu kontrol altına alınarak değerlendirme yoluna gidilmelidir. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve gaz jeneratöründe elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya sanayinde saf metan haline getirilerek kullanma olarak sıralanabilmektedir.

1.2.2.5. Biyokütle Bileşenleri

Biyokütlenin temel yapısını selüloz, lignin, hemiselüloz ve anorganik maddeler oluşturmaktadır. Dallonmamış yapıdaki 1-4 β glikozidik bağlardan oluşmuş homopolisakkarit olan selüloz, biyokütlenin yapısındaki en yaygın glikoz biyo-polimeridir. Selülozun molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa bağlı olarak geniş bir aralıkta (50 bin-1.5 milyon) farklılık gösterir. Hemiselülozun molekül ağırlığı ise 30 bin'den küçük olup yapısında, beş karbonlu şekerler (D-ksiloz ve L- arabinoz) ve altı karbonlu şekerler (D-galaktoz, D-glukoz ve D-mannoz) ile üronik asit, 4-O metilglukuronik asit ve galakturonik asit kalıntıları bulunur. Lignin, diğer polisakkaritlerin aksine üç boyutlu bir polimerdir ve bu yapısı sayesinde bağlayıcılık görevini üstlenmektedir. Yapısında fenil-propan türü gruplar, koniferil ya da buna benzer propan birimlerini içermektedir (Fengel ve Wegener, 1984; Sinha vd., 2000; Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

1.2.2.5.1. Selüloz

Selüloz, genellikle lifsel yapı oluşturan bileşiklerde olduğu gibi, molekül yapısı bakımından lineer bir polimerdir. Zincir biçimindeki molekülardan oluşmaktadır. Odun hücre çeperinin en önemli bileşeni olan selüloz, β -D- glukopiranoz birimlerinin β -(1,4)-glikozidik bağlar ile birleşmesi sonucu meydana gelen bir homopolisakkarittir. Selüloz molekülü lineer bir yapıya sahiptir ve β -D- glukopiranoz zincir birimleri sandalye konfirmasyonu şeklinde bulunurlar. Selüloz molekülünde her bir glukoz birimi 180° dönerek oksijen köprüsüyle birbirlerine bağlandığından dolayı, selüloz molekülü gerilimsiz ve kimyasal ataklara karşı oldukça dirençli bir yapı sergilemektedir. Bir bitki selülozunun polimerizasyon derecesi (bir selüloz zincirindeki glukoz birimlerinin sayısı) normal olarak 7500-15000 arasındadır (Sjöström, 1993; Hafizoğlu ve Deniz,2011). Selülozun yapısı, Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Selülozun kısmi yapısı (Rowell, 2005).

10-25 nm çap aralığında mikrofibril denilen çok sıkı ve düzenli bir makromoleküler yapı oluşturmak için, molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanmasıyla selüloz zincirleri oluşmaktadır. Mikrofibriller, fibrilleri ve son olarakta selüloz molekülünü meydana getirmektedir. Lineer moleküller arasında meydana gelen hidrojen bağlardan dolayı, selüloz molekülü oldukça yüksek oranda kristalin bölgeye sahiptir. Bitkiler arasında, kristallik derecesi farklılık göstermektedir (Adam vd., 2005).

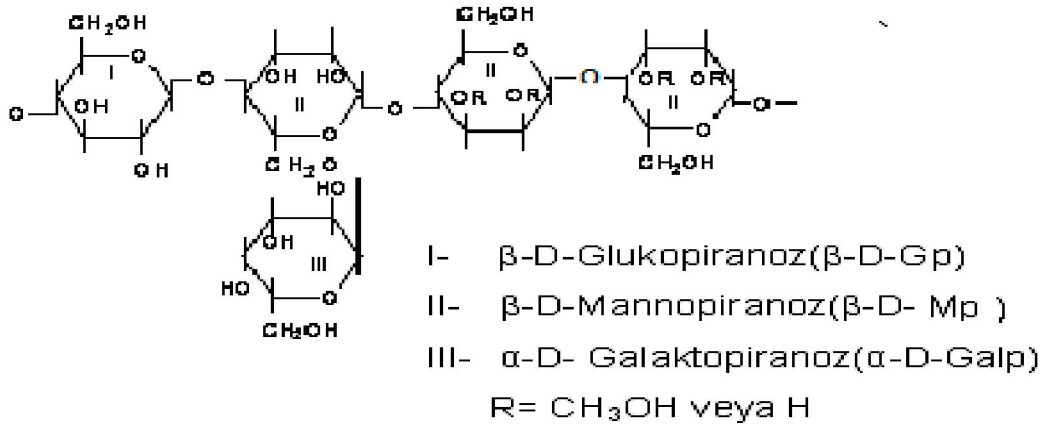
Selüloz miktarı, hücre çeperinde farklı şekilde dağılım göstermektedir. En fazla selüloz, sekonder çeperde S₂ tabakasında bulunur. Orta lamel ve kabarcıklı (siğilli) tabakada selüloz bulunmamasına rağmen, primer çeperde % 12'nin altında, sekonder çeperde % 48-66 civarında selüloz bulunabilmektedir. Yaz odununda, ilkbahar odununa göre daha fazla selüloz bulunur. Ayrıca yapraklı ağaçlarda reaksiyon odunu oluşumuna çekme odunu denilmekte, çekme odunu da normal oduna göre daha fazla selüloz içermektedir (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

1.2.2.5.2. Hemiselüloz

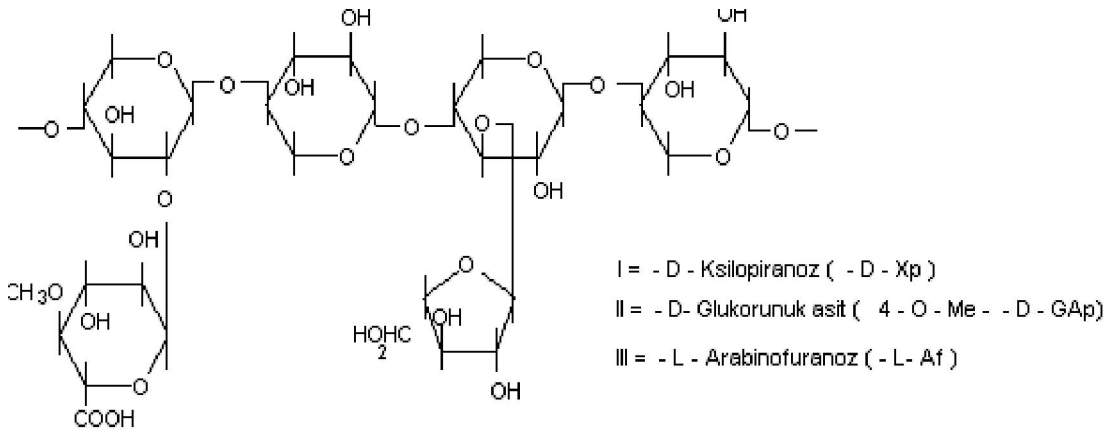
Hemiselüloz, dallanmış gruplar içeren amorf bir heteropolisakkarittir. En önemli şeker birimleri; ksiloz, arabinoz, mannoz, glukoz, glukuronik asit ve galaktozdur. Hemiselüloz, lignin ve selüloz arasında bağlanma rolü oynamaktadır. Amorf bir yapıya sahiptir ve selülozanlar ve poliüronidler olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadırlar. Selülozanlar; mannan, galaktan ve glukozan gibi heksozanların ve ksilan, arabinan gibi pentozanların olduğu tek şekerli monomerlerden oluşmaktadır. Poliüronidler ise fazla miktarda heksuronik asit ve bazı metoksil, asetil, serbest karboksilik gruplar içeren hemiselülozlardır. Hemiselülozların bileşimi, özellikle yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinde olmak üzere oldukça farklıdır. Yapraklı ağaçlardaki hemiselüloz ksilan içeriği bakımından oldukça zengindir ve az miktarda da mannan içermektedir. İğne yapraklı

ağaçların hemiselülozu ise mannan şeker birimince zengin olup, önemli miktarda da ksilan içermektedir (Adam, 2005).

Şekil 2'de yapraklı ağaç hemiselülozünün yapısı ve Şekil 3'te de iğne yapraklı ağaç hemiselülozünün yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2. Yapraklı ağaç hemiselülozu: O-asetil-galaktaglukomannan (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).



Şekil 3. İğne yapraklı ağaç hemiselülozu: Arabino-4-O-metilglukuronaksilan (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

İğne yapraklı ağaçların hemiselülozlarının yapısal özellikleri Tablo 5'te, yapraklı ağaçların hemiselülozlarının yapısal özellikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 5. İğne yapraklı ağaç hemiselülozlarının yapısal özellikleri (Rowell, 2005).

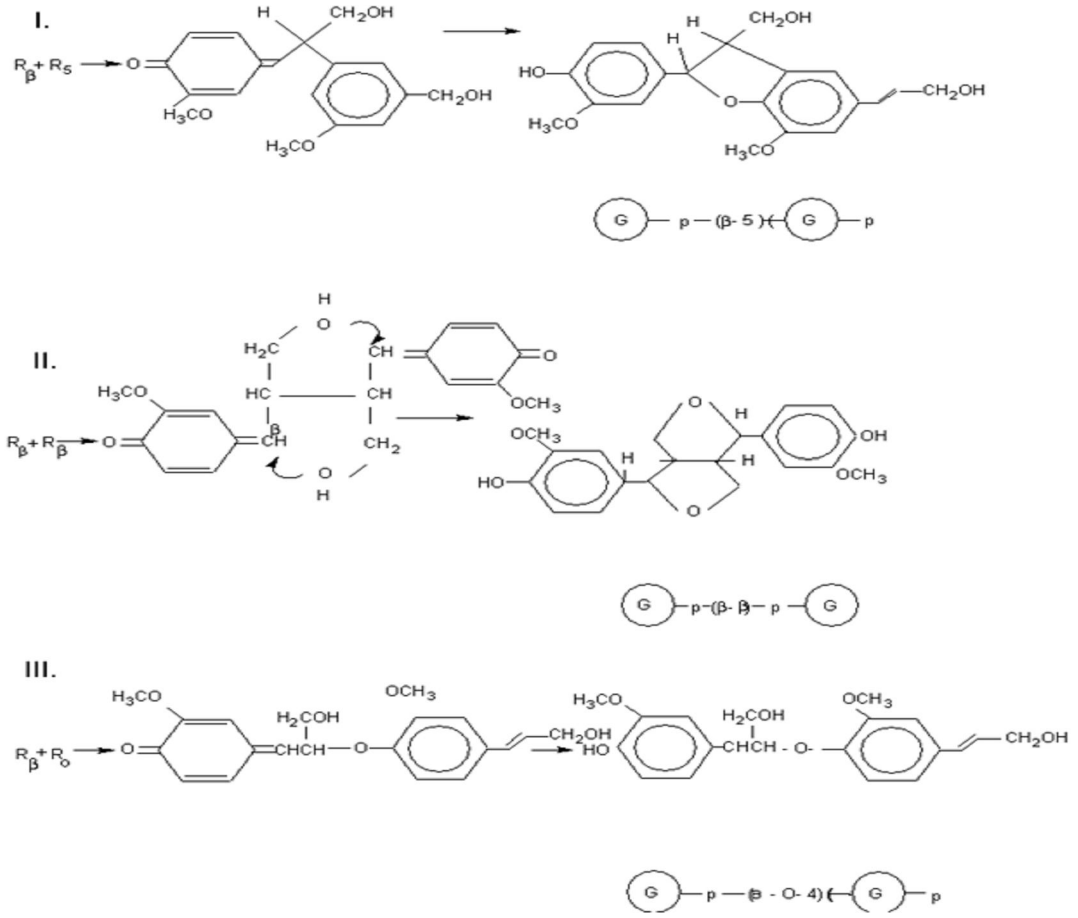
Hemiselüloz Tipi	Odunun %'si	Bileşimi		
		Yapı taşları	Mol oranı	Bağ
Galaktoglukomannan	5-8	β -D-Manp	3	1→4
		β -D-Glup	1	1→4
		α -D-Galp	1	1→6
Galaktoglukomannan	10-15	β -D-Manp	4	1→4
		β -D-Glup	1	1→4
		α -D-Galp	0.1	1→6
		Asetil	1	
Arabinoglukuronoksilan	7-10	β -D-Xylp	10	1→4
		4-O-Me- α -D-GlupA	2	1→2
		α -L-Araf	1.3	1→2
Arabinogalaktan (Larix)	5-35	β -D-Galp	6	1→4
				1→6
		α -L-Araf	2-3	1→6
		β -D-Arap	1-3	1→3
		β -D-GlupA	Eser miktar	1→6

Tablo 6. Yapraklı ağaç hemiselülozlarının yapısal özellikleri (Rowell, 2005).

Hemiselüloz Tipi	Odunun %'si	Bileşimi		
		Yapı taşları	Mol oranı	Bağ
Glukuronoksilan	15-30	β -D-Xylp	10	1→4
		4-O-Me- α -D-GlupA	1	1→2
		Asetil	7	
Glukomannan	2-5	β -D-Manp	1-2	1→4
		β -D-Glup	1	1→4

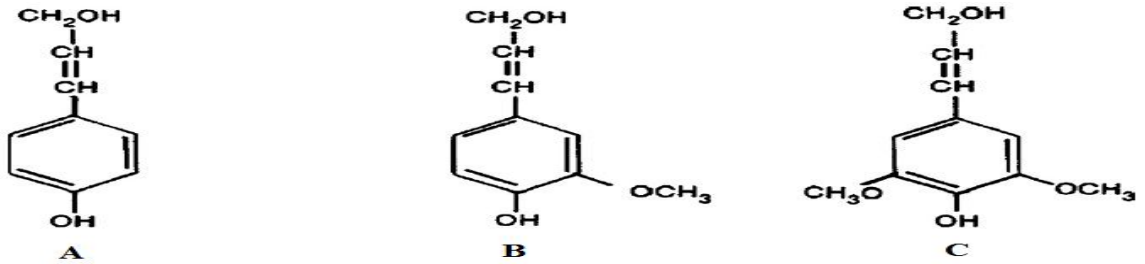
1.2.2.5.3. Lignin

İğne yapraklı ağaç odunlarının % 30'unu, yapraklı ağaç odunlarının ise % 20'sini oluşturan lignin, odunun en önemli bileşenlerinden biridir. Molekül yapısı itibarı ile fenilpropan birimlerinden oluşan lignin, üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapıya sahip bir polimer olarak yer almaktadır. Kimyasal yapısı tam olarak belirlenememiş olan ligninin polimerizasyon derecesi de kesin olarak bilinmemektedir. Ligninin üç boyutlu polimerleri C-O-C ve C-C bağlarından oluşmaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).



Şekil 4. C-O-C ve C-C bağlarının oluşumu (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Lignin p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol olmak üzere sentezlenebilen üç yapı taşına sahiptir. Bunlar Şekil 5’te verilmiştir.

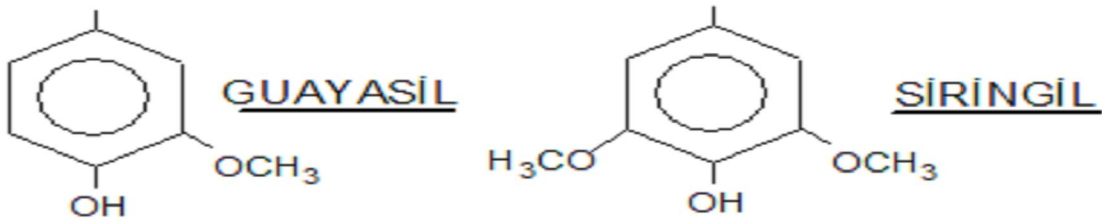


Şekil 5. Lignin yapıtaşlarının kimyasal yapısı: (A) p-kumaril alkol, (B) koniferil alkol, (C) sinapil alkol (Rowell, 2005).

Lignin genel olarak iki gruba ayrılarak incelenmektedir:

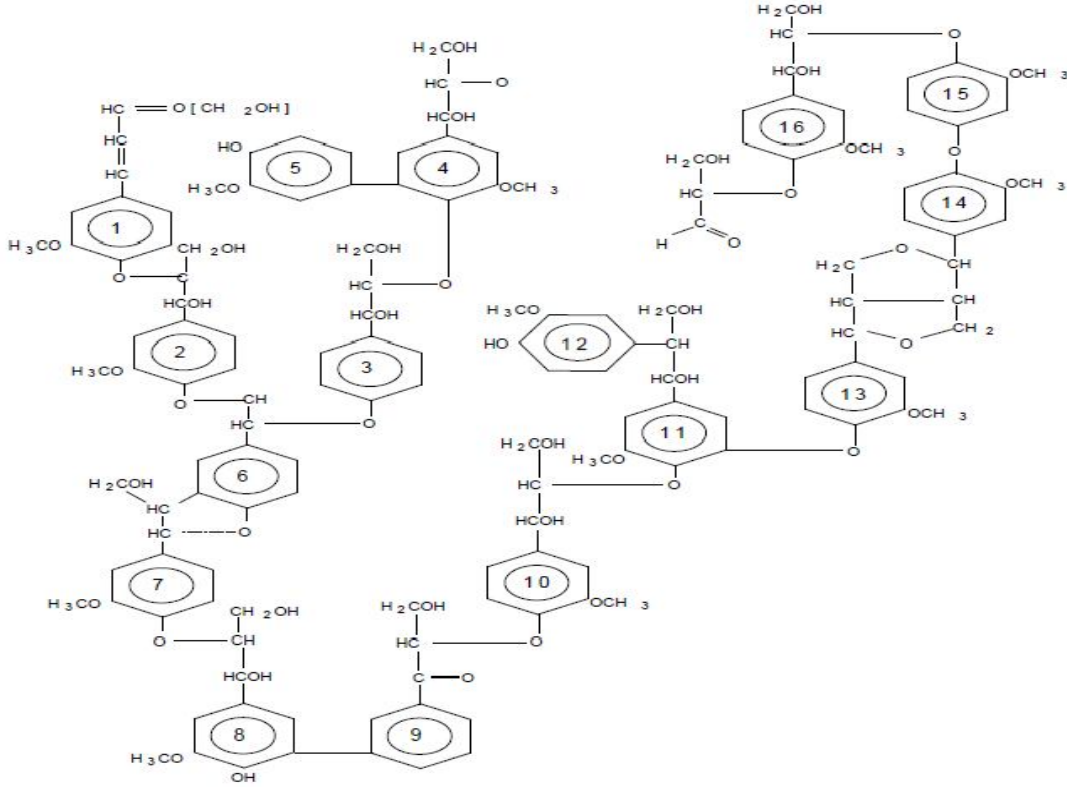
a- Guayasil Lignini: İğne yapraklı ağaç odunlarının içerisinde bulunan lignindir. Guayasil propan p-hidroksifenil propan ve siringil propan ünitesinden oluşan guayasil ligninin, % 80-96'lık gibi büyük bir bölümü guayasil propan ünitesinden meydana gelmektedir. İğne yapraklı ağaçlarda ligninin % 24-33 (Klason lignini) oranında yer almaktadır. Metoksil oranı % 15-16'dır.

b- Guayasil-Siringil Lignini: Genellikle yapraklı ağaçlarda ve yıllık bitkiler içerisinde bulunmaktadır. P-hidroksifenil propan ünitesi eser miktarda içerir. Bu ünitelerin birbirine oranı bitki cinsine göre değişmektedir. Lignin oranı iğne yapraklı ağaçlarınkinden daha az olup, % 16-24 arasında değişmektedir. Metoksil oranı % 17-22 kadardır (Hafizoğlu ve Deniz, 2011; Sjöström, 1993). Şekil 6'da, Guayasil ve Siringil birimleri gösterilmiştir.



Şekil 6. Lignini oluşturan yapısal birimler (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Lignin, odundaki diğer polisakkaritlerin aksine hidrofobik yapıda olup, odunun su almasını sınırlamaktadır. Bu özelliği oduna sert ve katı bir görünüş katmaktadır. Ligninin yoğunluğu 1,37 g/cm³ olup ısıtıldığında 135°C'nin üzerinde yumuşamaya başlayıp termoplastik fenol reçinesi gibi davranmaktadır (Antal, 1983; Hafizoğlu ve Deniz, 2011; Kırıcı, 2009). Şekil 7'de ligninin molekül yapısı gösterilmektedir.

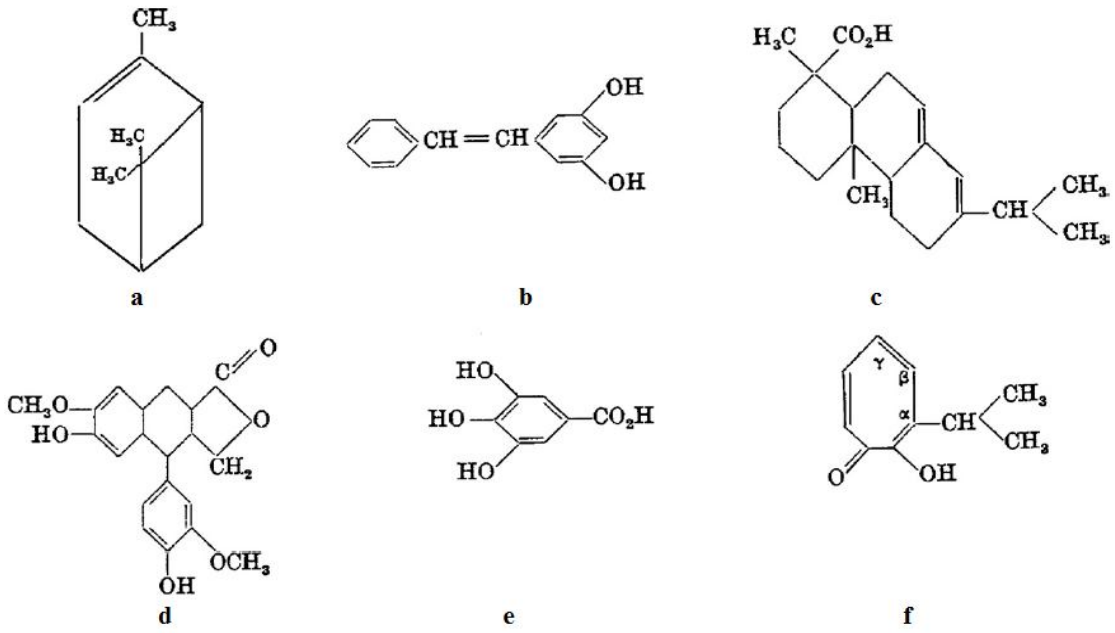


Şekil 7. Lignin molekülü (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

1.2.2.5.4. Odun Ekstraktifleri

Odunun su ve nötral organik çözücülerde çözünebilen kısmına odun ekstraktifleri denilmektedir. Ekstraktifler, zambk, yağ, reçine, şeker, mum, nişasta, alkolooid ve tanen gibi çok farklı kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ekstraktiflerin içeriği öz odun ve diri odunda olduğu gibi türler arasında da farklılıklar göstermektedir. Ekstraktifler oduna kendine özgü renk ve koku vermenin yanı sıra geçirgenlik, dış hava koşullarına dayanım, böcek ve mantar ataklarına karşı dayanıklılık da sağlarlar (Alen, 2000; Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Odun ekstraktifleri odunun petrol eteri, dietil eter, diklormetan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilen bileşikleri kapsamaktadır. Odunda belirli miktarlarda bulunan ekstraktiflerin odunun dayanıklılığı, rengi, selüloz hammaddesi olarak kullanılabilme ve diğer özellikleri üzerine dikkate değer ölçüde etkisi bulunmaktadır. Ekstraktif maddeler, lipitler, terpenoidler, fenoller, tropanlar, glikozitler, küçük moleküllü karbonhidratlar, pektinler, nişasta ve proteinler bileşenleri gibi çok farklı bileşik tiplerini içermektedir. Şekil 8’de, ağaçtaki bazı ekstraktif maddelerin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 8. Odunda bulunan bazı ekstraktiflerin kimyasal yapıları: (a) abiyetik asit, (b) α-pinene, (c) pinosilvin, (d) pinneresinol, (e) gallik asit, (f) α-,β-, γ-thujaplicin (Rowell, 2005).

Ekstraktif miktarı; ağacın türüne, yetiştiği yerin toprak yapısına ve iklimine göre farklılık gösterir. Bulduğumuz iklim kuşağında yetişen ağaçlarda ekstraktifler % 0,5–2 arasında değişmektedir (Fengel ve Wegener, 1984; Holmbom, 1999). Tablo 7’de çam türlerimizin ekstrakt miktarları verilmiştir.

Tablo 7. Çam türlerimizin ekstrakt miktarları ve ekstrakt bileşimleri (Hafizoğlu ve Deniz,2011).

Çözücü	Sarıçam	Karaçam	Kızılcam
Petrol eteri ekstraktifleri	2,7-3,0	3,2-3,3	1,1-1,5
Yağ asitleri	62,2-64,3	77,1-78,4	30,7-32,3
Reçine asitleri	23,6-25,7	12,4-13,7	57,6-60,4
Sabunlaşmayanlar	11,6-12,7	7,7-10,7	7,3-11,7

1.2.2.6. Biyokütlenin Ana Çevrim Teknolojileri

Biyokütleden ürün elde etmek için yararlanılan yöntem ve dönüşüm işlemleriyle elde edilen yakıtlar, Tablo 8 ve Tablo 9’da sınıflandırılmıştır. Biyokütlerde uygulanan yöntemler üç gurup altında incelenmektedir.

- a) Fiziksel Yöntemler
- b) Isıl Yöntemler
- c) Biyokimyasal yöntemler

Tablo 8. Biyokütle enerji çevrim yöntemi ve dönüşüm işlemleri (Aslan vd., 2006).

Çevrim Yöntemi	Dönüşüm İşlemi
Fiziksel Yöntemler	Sıkıştırma
	Kurutma
	Eksraksiyon
	Ayırma
	Boyut Küçültme
Isıl Yöntemler	Karbonizasyon
	Kimyasal Hidroliz
	Yakma
	Kırma
	Dehidrojenerasyon
	Hidrojenasyon
	Kısmi Oksidasyon
	Pirroliz
Buhar Üretimi	
Biyokimyasal Yöntemler	Aerobik ve Anaerobik Fermantasyon
	Biyofotoliz
	Kompostlama

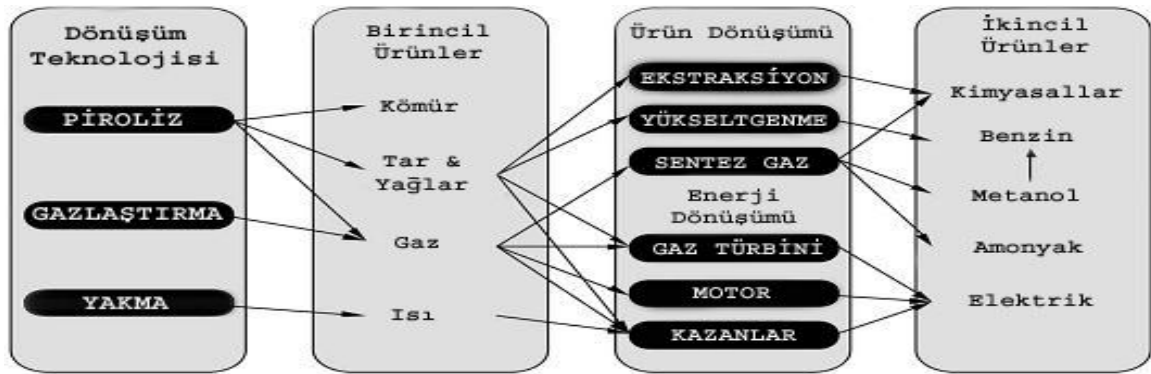
Tablo 9. Elde edilen yakıtlar (Öztürk, 2008).

Biyokütle kaynağı	Çevrim Yöntemi	Yakıtlar	Uygulama Alanları
Orman atıkları	Havasız çürütme	Biyogaz	Elektrik üretim
Tarım atıkları	Pirroliz	Etanol	Isınma
Enerji bitkileri	Doğrudan yakma	Hidrojen	Su ısıtma
Hayvansal atıklar	Fermantasyon	Metan	Otomobiller
Çöpler(organik)	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz	Sentetik yağ	Roketler
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Dizel	Ürün kurutma

1.2.2.7. Biyokütlenin Isısal Parçalanması

Günümüzde enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir. Biyokütleden; katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmede kullanılan termokimyasal işlemler artan bir ilgi görmektedir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki mevcut olan dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir (Taşar ve Duranay, 2010; Tiftik, 2006; Olgun vd., 2000).

Biyokütlenin ısısal parçalanmasını (Şekil 9) Gazlaştırma, Karbonlaştırma ve Piroliz olmak üzere üç ana başlık altında inceleyebiliriz.



Şekil 9. Isısal parçalanma ve ürünler (Bridgwater, 1994).

1.2.2.7.1. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Odundan gaz üretimi, 19. yüzyılın ortalarında gaz yağı lambalarında kullanılmasıyla başlamıştır. Yeni üretim yöntemleriyle beraber, 20. yüzyılın başlarından itibaren otomobillerde kullanılarak devam etmiştir. Gazlaştırma işlemi sırasında biyokütle, denetimli bir şekilde yakıt hücresine verilen hava ile yakılmaktadır. Üretilen gaz temizlendikten sonra kazanlarda, motorlarda, türbinlerde ısı ve güç üretilmek üzere kullanılmaktadır. Anorganik artıklar ve yağ-katran fraksiyonları da süreç içinde üretilmektedir. Ayrıca küçük ölçekli biyoelektrik üretimi sağlanmaktadır. Biyokütleden

gazlaştırma ile elde edilen temizlenmiş gaz yakıtı, ısı ve buhar üreten kazanlarda direkt kullanılabilmekte veya Stirling motorlarda % 30 verimlilikle elektrik üretimi için kullanılabilir. Basınçlı gazlaştırma tribünlerinde ise % 40 veya daha fazla verimlilikle elektrik üretimi yapılabilir. Karbonmonoksit ve hidrojeni, alkol ve hidrokarbon yağlarıyla kombine ederek günümüz araçlarının yakıtları için daha elverişli hale getirilebilir. Gazlaştırmada, odunun yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla (1200-1400°C) düşük oksijen atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Gazın ısı hacmi, gazlaştırmada kullanılan havanın ya da buhar/oksijenin olmasına bağlı olarak 3-20 MJ/m³ arasında olmaktadır. Gazlaştırmada kullanılan biyokütle kaynaklarını üç ayrı sınıfta incelenirse bunlar; mısır sapları, buğday, pirinç, ayçiçeği vb. bitkilerin samanları gibi tarım atıkları, ceviz kabuğu, erik, kayısı çekirdekleri vb. gıda işlem sonrası atıklar ile orman ürünleri ve atıklarıdır. Gazlaştırma dört ana evrede gerçekleşmektedir; kurutma, buharlaştırma, gazlaştırma ve yanma (Brown vd., 2006; Williamson, 2006; Tiftik, 2006).

Bir gazlaştırma ajanı ile yanabilir gaz ürünlere dönüşüm işlemi, biyokütlenin kurutulması ile başlanıp, yakıtın nemi uzaklaştırıldıktan sonra buhara dönüştürülmesi ile devam etmektedir. Birçok biyokütle kaynağı gazlaştırmaya uygun olmasına rağmen, ideal olarak hammaddenin nem içeriği % 5-35 aralığında tutulması gerekmektedir. Nem oranı arttıkça gazın kalori değeri düşmekte ve hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken CO₂ miktarı da artmaktadır. Kuru biyokütle daha sonra 700°C'nin üzerine ısıtılarak gazlaştırılmaktadır. Karbonca zengin sentetik gaz CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, az miktarda ağır hidrokarbonlar, gazlaştırma ajanındaki inert gazlar, küçük karbon granülleri, kül ve katran gibi çeşitli fraksiyonlar içermektedir. İşlem ekipmanlarının elde edilebilir olması ve kömür gazlaştırmasından elde edilen deneyime karşın, araştırmaların büyük bir bölümü, biyokütle kaynağının gazlaştıracak ısıyı sağlayan uygun gazlaştırıcının seçimine odaklanmaktadır. Ticari amaçla kullanılan gazlaştırıcılar üç ana başlık altında özetlenebilir:

- a) Düşey sabit yataklı reaktör (VFB)
- b) Akışkan yataklı reaktör
- c) Kapalı akışlı gazlaştırıcı

Gazlaştırma, yakma ile kıyaslandığında atık bertarafı için çevre dostu ve modern bir seçenektir çünkü sentez gaz temizlendiği için NO_x ve SO_x gibi kirleticilerin salınım miktarı daha azdır. Yakmayla kıyaslandığında kısıtlı oksijen miktarı sebebiyle daha düşük

hacimde baca gazına sahiptir. Gazlaştırma sonucu oluşan yan ürünler genellikle tehlikesiz olup, stabilizasyon veya yol iyileştirme malzemesi gibi kullanılabilir. Çıkan ürünün % 80'i sentez gaza dönüştürülebilmektedir. Geleneksel kömür yakma gazlaştırması ile karşılaştırıldığında elektrik üretiminde Megavat başına % 50 daha az CO₂, % 10 daha az NO_x ve % 90 daha az SO_x emisyon avantajı sağlamaktadır (Demirbaş, 2002; Belgiorno vd., 2002; Alma, 2007; Williams vd., 1995).

1.2.2.7.2. Karbonlaştırma

Farklı sıcaklık bölgelerinde meydana gelen karbonlaşmada organik maddeler (odun, turba, maden kömürü v.b), havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğramaktadırlar. Suyun 170°C'de buharlaşması tamamlandıktan sonra yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaktadır. Karbonlaştırma işleminde % 8-15 arası nem oranları tercih edilmektedir. 200-350°C sıcaklıklar arasında ekzotermik boşalma reaksiyonları meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su açığa çıkmaktadır. 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ek katran ürünleri oluşmaktadır. Çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Elde edilen odun kömürü kuru odunun yaklaşık % 28-38'i arasında olup, odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Odun kömürünün kalori değeri ise 30 kJ/kg olarak bilinmektedir. Karbonlaşma işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ise yaklaşık olarak % 50 CO₂, % 35 CO, % 10 CH₄ ve % 5 diğer hidrokarbon ve H₂'dir. Gaz karışımının yaklaşık kalori değeri 8,9 MJ/m³ olmaktadır. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katran olmaktadır (Tutuş ve Akgün, 2001).

Odun kömürü, odunun havasız bir ortamda kömürleştirilmesinden elde edilen katı kısımdır. Hava olmayınca odun, kül oluncaya kadar yanmadan kimyasal olarak parçalanarak kömür halini alır. Odun kömürü, kimya endüstrisinde (karbon disülfid, sodyum siyanit ve karpit imali), metalürjide (demir filizinin arıtılması, demir silikon ile saf silikon üretimi, çeliğin sertleştirilmesi, bakır filizinin arıtılması, kalay filizinin arıtılması), çimento endüstrisinde yakıt olarak, aktif karbona dönüştürülmesi (su arıtma, klorlama, gaz arıtma, pil sanayi, ilaç sanayi, katalizör olarak), filtrelemede (içme suyu filtrasyonu, sigara filtresi), gaz jeneratörlerinde (makinelere için gaz üretimi, içeceklerin karbonizasyonu),

meyvelerin kurutulmasında, baskı endüstrisi gibi birbirinden çok farklı ve çok sayıda endüstri alanında kullanılabilmektedir (Cısdık, 2008).

Kömürleştirmenin ilk safhası, odunun 100°C'de tam kuru hale getirilmesidir. Sıcaklığın 280°C'ye kadar yükselmesine kadar çıkan enerji, ocağa doldurulan odunların bir kısmının yanmasından kaynaklanır ve endotermik bir reaksiyondur, yani enerji absorbe etmektedir. Odun, tam kuru hale gelip ve sıcaklığı 280°C'ye ulaşınca, kendiliğinden bozulmaya başlamakta ve odun kömürü oluşmaktadır. Odun kömürünün yanı sıra su buharı, metanol, asetik asit ve başkaca katran olmak üzere birçok karmaşık kimyasal maddeler ile başta hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksitten oluşan yoğunlaşmayan gazlar meydana gelmektedir. 280°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda odunun kendi kendine bozunması yani kömürleşmesi ile enerji serbest hale gelmekte ve böylece ekzotermik, yani ısıveren, bir reaksiyon oluşmaktadır. Dışarıdan daha fazla ısı verilmez ise, işlem durmakta ve sıcaklık 400°C'ye ulaşmaktadır. Elde edilen kömür önemli miktarda katran artıkları ve kül içermektedir. Bu kömürün ağırlıklı olarak sabit karbon miktarı % 65-70, kül miktarı % 3-5, katran miktarı ise % 30 civarında olmaktadır. Daha fazla ısınması ile katran uzaklaştırılarak, sabit karbon miktarı arttırılmaktadır ancak bu durumda kömür verimi azalmaktadır (Alma, 2007).

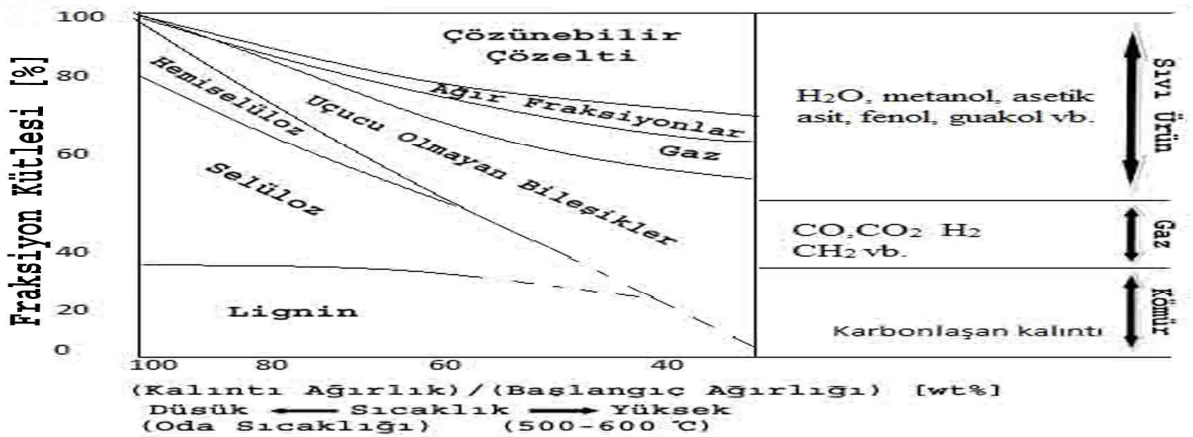
1.2.2.7.3. Piroliz

Organik maddeler oksijensiz ortamda ısıtılırsa ortaya çıkan termal parçalanma sürecine piroliz adı verilmektedir. Biyokütleden yararlanmak için en uygun ve kullanışlı yollardan biri biyokütlenin pirolizidir. Bu açıdan şimdiye kadar biyokütlenin pirolizi, birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca piroliz, gazlaştırma ve yakmanın ilk evresini oluşturmaktadır. Bu yüzden biyokütleden yararlanmak için temel olarak biyokütlenin pirolizi üzerinden durulmaktadır (Fan vd., 2009).

Lignoselülozik katı atıkların pirolizi sonucunda, sıvılaştırmaya benzer şekilde üç tane ana ürün elde edilmektedir. Bunlar, katı ürün, yağ ve gazdır. Piroliz işlemi sayesinde, değerlendirilemeyen atıklar katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu ürünlerin bileşim ve oranları, büyük ölçüde girdi tipine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Biyokütle atıklarının pirolizi ile elde edilen bu üç temel üründen çeşitli şekillerde yararlanmak mümkün olmaktadır. Örneğin; biyokütlenin pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünler alkol, eter, ester veya diğer kimyasal yakıtlar olarak tanımlanabilmektedir. Bu ürünlerden biyo-

etanol, taşıtlarda performansı yükseltmek için benzinle karıştırılıp kullanılabilir. Ayrıca bu sıvı ürünler rafine yakıtlara ulaşabilmek amacıyla ileri işlemlere tabi tutulabilmekte, petrol rafinerisi girdisi ve benzeri akımlara karıştırılabilmektedir. Katı ürün direkt olarak yakılabilmekte, sıkıştırılarak odun biriketi haline getirilebilmekte ve aktif karbon gibi kullanılabilir. Elde edilen hidrokarbonca zengin gazın ise ısıl değeri yüksek olduğundan çeşitli amaçlarla kullanılabilir.

Piroliz süreci içinde, biyokütledeki rutubet ilk olarak 110°C 'de buharlaşmakta ve bunu takiben $200-260^{\circ}\text{C}$ 'de hemiselülozun, $240-340^{\circ}\text{C}$ 'de selülozun parçalanması ve $280-500^{\circ}\text{C}$ 'de ise ligninin parçalanması meydana gelmektedir. Sıcaklık 500°C 'ye ulaştığında piroliz reaksiyonu neredeyse bitmektedir. Şekil 10'da yanma süreci içindeki değişiklikler gösterilmiştir. Selülozun piroliz reaksiyonu iki basamakta meydana gelmektedir. Birinci basamakta sıcaklık 300°C 'den daha düşüktür. Meydana gelen temel değişimler; molekül ağırlıklarında ve polimerizasyon derecesinde düşme, serbest radikallerin oluşumu, suyun elimine edilmesi ve karbonil ile karboksil gruplarının oluşmasıdır. Bu olaylar esnasında CO, CO₂, şeklinde gaz salınımı artmakta ve geriye katı atık kalmaktadır. Bu atığın yapısı başlıca kristal selülozdur. 300°C 'nin üzerinde gerçekleşen ikinci basamakta ise katı, yağ ve gaz ürünlerin oluşumu başlamaktadır. Selülozun yüksek sıcaklıkta bozulum ürünleri ise anhidroselüloz ve levoglukoza'dır. Oluşan yağdaki temel bileşen levoglukoza (% 38-50), buharlaşabilmekte ve artan sıcaklıkla beraber parçalanabilmektedir. Sıcaklık arttıkça katı madde miktarı azalmakla beraber hemiselüloz ve selülozun parçalanması, ligninden daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Piroliz sürecinin tamamında fraksiyon kütlesine bağlı olarak sıvı, katı ve gaz ürün miktarı da değişiklik göstermektedir (JIE, 2007).



Şekil 10. Yanma süreci içinde biyokütledeki değişimler

Bitkisel yapının üç temel bileşeni arasında bulunan hemiselülozlar ısı karşısında en hassas olanıdır. Bu nedenle 200-260°C arasında bozunabilmektedirler. Bu bozunma, selülozda olduğu gibi muhtemelen iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar, polimerik yapının çözünebilen bileşenler içinde bozunması ve monomer birimlerinin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşümü olarak ifade edilebilmektedir. Selülozla karşılaştırıldığında, hemiselülozlar daha fazla gaz, daha az yağ ve katı ürün grupları vermektedirler. Ancak selülozdaki durumun aksine bu reaksiyonlar dizisinde levoglukozan oluşumu selülozdaki kadar olmamaktadır. Bunun yerine elde edilen yağda, temel bileşenler asetik asit, formik asit ve birkaç furfural türevidir (Yaman 2004; Demirbaş 2004; Mohan vd., 2006).

Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıkta (280-500°C arasında) bozunmaya uğramaktadır. Bu reaksiyonda katı ürün oluşumu, selülozun pirolizine göre daha çoktur. Bununla beraber, pek çok aromatik birimin büyük bir çeşitlilikle bir arada bulunduğu makromoleküler yapı nedeni ile, hiçbir bileşen diğerine göre baskın çıkıp temel ürün haline alamamaktadır. Piroliz sonrası ele geçen ürün, sulu distilat metanol, asetik asit, aseton ve su içermektedir. Elde edilen sıvı ürün, başlıca fenol, guaykol, 2,6-dimetoksi fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık % 10'unu oluşturup, metan, etan ve CO₂ içermektedir (Demirbaş 2004; Mohan vd., 2006).

1.2.2.7.3.1. Pirolizin Mekanizması

Biyokütlenin biyoenerjiye termokimyasal dönüşümünün ilk basamağı olan piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Isıtma hızı, reaktör tipi, taşıyıcı gaz ve biyokütlenin bileşimi gibi birçok faktöre bağlıdır. Lignoselülozik yapıya sahip biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, lignin ve hemiselüloz oldukça farklı reaksiyonlar gösterdiklerinden dolayı pirolizi oldukça karmaşıktır (Lee ve Fasina, 2009; Bridgwater, 2003). Tablo 10'da piroliz teknolojileri ve değişkenleri verilmiştir.

Tablo 10. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Ertay, 2010).

Piroliz teknolojileri	Reaksiyon süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonlaştırma	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Yavaş piroliz	5-30 dk	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz
Hızlı piroliz	0.5-5 sn	Çok yüksek	650	Biyo-yakıt
Flash piroliz Sıvı Gaz	<1 sn <1 sn	Yüksek Yüksek	< 650 > 650	Biyo-yakıt Kimyasal, gaz
Ultra piroliz	< 0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum piroliz	2-30 sn	Orta	400	Biyo-yakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Biyo-yakıt
Metanoliz	< 10 sn	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Geleneksel olarak odunun pirolizi, düşük sıcaklıklarda ve uzun işlem sürelerine bağlı olarak katı ürün miktarının fazla olduğu bir uygulama olarak bilinmekteydi. Bunun aksine daha çok modern veya hızlı piroliz olarak adlandırılan 400-500°C'de ve çok kısa işlem süresi olan, sıvı ürünün maksimum olduğu yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemde biyokütle, kuru ağırlığının % 75'ine kadar sıvılaştırılabilmektedir (Williamson, 2006).

Ana piroliz yöntemleri; yavaş ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılmaktadır: Yavaş piroliz, uzun yıllardır kömürlerde uygulanan klasik bir yöntemdir. Zamanımızda metalürjide, özellikle çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen, tipik bir örneğidir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süre olmaktadır.

Hızlı pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özellik ısıtma hızı ve maddenin piroliz ortamında kalış süresidir. Hızlı pirolizde maddenin piroliz ortamında kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Özellikle kömürlerin alternatif değerlendirme yollarından biri olan çabuk piroliz, kömürden hidrokarbonların elde edilmesi açısından etkin bir metottur.

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verimi açısından bir hayli fark vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermekte ve

tekrar katıya dönüşme tepkimeleri oluşmaktadır. Bu dönüşüm olayları ise uçucu ürün verimini azaltmaktadır. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler ise maddenin cinsi (yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları), sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu ve basınçtır. Serbest düşmeli reaktörde partikül boyutu arttıkça, reaktörde kalma süresi azalmaktadır. Partikül boyutu ile reaksiyon süresi ters orantılı bir hal almaktadır. Reaktördeki kalma süresi, aynı zamanda taşıyıcı gaz geçirilerek de değiştirilmektedir. Reaktör içinden gaz geçirilmesi ile ürünler sürüklenerek ikincil, üçüncül parçalanmaya fırsat bulamadan sistemden ayrılması sağlanmaktadır. Bu da sıvı ürün verimini arttırmaktadır (Yaman, 2004; Onay vd., 2001).

Piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün elde etmek için çok sayıda reaktör araştırılmıştır. Bunlardan en popüler olanları; akışkan yataklı reaktör ve kabarcıklı reaktörlerdir. Aynı zamanda sirkülasyonlu akışkan yatak, derin köpürme akışkan yataklı, girdap, vakum etkili yatak ve taşıma yataklı reaktörler de mevcuttur. Bu reaktörler reaksiyon sıcaklığını hammaddeye hızlı bir şekilde iletmek için kusursuz akışkan yatak ısı transfer karakteristiklerini kullanılmaktadır. Vakum pirolizi ile kuru olarak ağırlıkça % 60 gibi yüksek oranda sıvı ürün elde etmek mümkündür fakat buhar alıkonma süresi hızlı pirolizdeki kadar kısa olmasına rağmen katı ısıtma hızı düşük ve katı alıkonma zamanı çok yüksek olmaktadır (Bridgwater vd., 2002).

Günümüzde gelişen teknolojilere bağlı olarak piroliz sitemleri ve reaktörlerde hızlı gelişmeler olmaktadır. Amerika'da NREL adındaki şirket odun parçacıklarının sıcak gaz akışını helozonik halinde reaktör duvarında geçiren girdap reaktörü geliştirmiştir. Bu şekilde, odun parçacıklarına sürekli aynı seviyede sıcaklık uygulanmaktadır. Hollanda'da BTG şirketi, sıcak kumun ortalama sıcaklığını reaktör yönünde merkezkaç kuvveti ile dağıtan döner reaktör tipini geliştirmiştir. Birçok akışkan yataklı reaktörde gelişmeler olmuştur. Japonya'da AIST şirketi mikrodalga kullanarak pirolizi gerçekleştirmeyi başarmıştır. Mikrodalga odunu içten ısıtabilmektedir ki bu şekilde büyük boyutlu tomruklar bile direkt olarak kullanılabilir. Enerji verimliliği için bu çalışmalara devam edilmektedir (JIE, 2007).

1.2.2.7.3.2. Piroliz Evreleri

Oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600°C sıcaklık bölgesinde parçalanarak yanmakta ve gazlar, katran, zift açığa çıkmaktadır. Odunun pirolizi 4

karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200°C'ye kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO₂, formik asit ve asetik asit açığa çıkmaktadır. İkinci bölge 200-280°C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO açığa çıkmaktadır. Bu aşamada, reaksiyon hala endotermik olup gazların büyük bir kısmı yanmaz nitelikte olmaktadır. Üçüncü bölge 280-500°C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlamaktadır. 280-400°C arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar, öncelikle CO ve CH₄ olup, formaldehit, formik, asetik asit ve metanol ve sonraki aşamada da bir miktar H₂ açığa çıkmaktadır. Küçük katran damlacıkları gaz akımıyla nakledilmektedir. Dördüncü bölge 500°C'in üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yüksek düzeyde yanabilir maddeler, CO, H₂, metanol ve aseton oluşmaktadır. Karbonla su buharının temasından CO ve H₂ elde edilmektedir (Alma, 2007).

1.2.2.7.3.3. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi, basınç, reaktör tipi ve katalizör olarak sıralanabilmektedir. Sıcaklık, katı, sıvı, gaz ürün verimini ve bu ürünlerin içeriğindeki bileşenleri etkileyen en önemli değişkendir. Isıtma hızı ve sıcaklığı arttıkça gaz ürün verimi artarken, düşük sıcaklıkta sıvı ürün verimi artmaktadır. Sıcaklık iletiminde önemli olan parçacık boyutundaki artış, katı ürün verimini arttırmaktadır. Piroliz ortamındaki taşıyıcı gaz kullanılması ortamdaki uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan ortamı terk etmesine yardımcı olduğundan sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Yine sıvı ürün özelliklerini iyileştirmek için uygulanan basınç ve reaksiyon süresi ile kullanılan katalizörler pirolizde önemli rol oynamaktadır (Bridgwater, 2003)

1.2.2.7.3.4. Piroliz Türevleri

Aromatik, alifatik, naftenik hidrokarbonlar; şekerler, alkoller, organik asitler, eter, aldehit ve ketonlar gibi türevleri olmakla birlikte yaklaşık 200 bileşikten oluşmaktadır (Kartal vd., 2010).

1.2.2.7.3.5. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Biyo-yağ, katı ürün ve gaz ürün elde edilmektedir. Piroliz sonucu meydana gelen katı ürünün gözenekli bir yapısı olup aktif karbon gibi kullanılabilir. Katı ürün, inorganik kısımdan ve dönüşüme uğramayan karbonsu organik kısımdan oluşmaktadır. Gaz ürün ise piroliz sonucu meydana gelen ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından meydana gelmektedir. Gaz bileşimi H₂, CO, CH₄, CO₂, HO ve organik bileşenlerin gazlarından oluşur. Gaz ürün güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılmaktadır (Ertaş, 2010).

1.2.2.7.3.5.1. Piroliz Ürünü Olarak Biyo-yağ

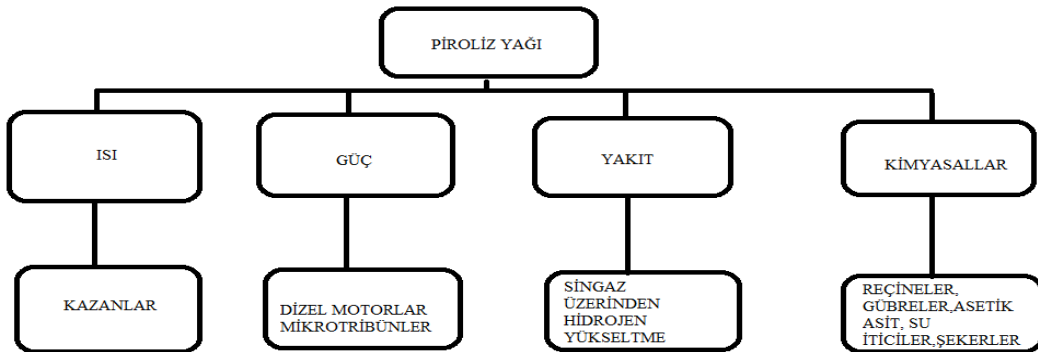
Biyo-yağ, biyokütleden elde edilen koyu kahverengi ve kendiliğinden akışkan yakıt sıvısıdır. Piroliz sonucunda elde edilen yağ, piroliz yağı, piroliz sıvısı, ham biyo-yağ, biyo-yakıt yağı, odun sıvısı, odun yağı, odun damıtığı gibi birçok isimde anılmaktadır. Yenilebilir yağlar veya petrol yağı gibi bir yağ değildir. Çünkü içeriğinde % 25'lere varan su bulunmaktadır. Piroliz, küçük parçacıklı biyokütlenin yüksek sıcaklıkta oksijen yokluğunda önce buharlaşıp sonra kondense edilmiş sıvıya dönüşmesidir. Piroliz sonucu oluşan ürünler, uygulanan yöntem, besleme şekli ve diğer bazı etmenlere göre değişmekle beraber genel olarak % 65-72 sıvı biyo-yağ, % 15-20 katı kömür ve % 12-18 sıvılaşmayan gazdan oluşmaktadır (Temiz vd., 2008).

Biyo-yağı, petrol türevleri gibi depolanabilir, taşınabilir, gaz ve kazan tribünlerinde, düşük ve orta hızlardaki dizel motorlarında, ısı ve güç üretiminde kullanılabilir. Sülfür içermediğinden SO₂ (sülfür dioksit) emisyonu üretmemesi karbon emisyonunda nötr olması ve petrole göre yaklaşık yarısı oranında NO_x (nitrojen oksit) üretmesi avantajlı yönlerinin başında gelmektedir. Biyo-yağ, asidik olup uzun süre beklediği zaman ligninin çökmesiyle heterojen hale gelebilmektedir. Fakat kolaylıkla çeşitli karıştırıcı yöntemler kullanılarak homojen hale getirilebilmektedir. Taşınma işleminde korozyon yapma özelliği haricinde petrole göre birçok avantajları vardır. Biyo-yağdaki ticareti hızlandırmak için İklim Değişikliğine Çözümler Birliği tarafından yapılan araştırmaya göre biyo-yağın 2012 yılında 4,5 milyon ton (tam kuru ağırlık) biyokütle kaynağından sağlanacağı tahmin edilmektedir (IEA Bioenergy Task 40, 2006).

Biyo-yağın özgül ağırlığı yaklaşık olarak 1,10-1,25 arasında olup sudan ve petrolden çok az fazla, orijinal biyokütlenin hacim ağırlığından ise önemli ölçüde ağır olmaktadır. Viskozitesi ise kullanılan türün kimyasal bileşen ve su içeriğine bağlı olarak değişken olup 25 cP'den başlayıp 1,000 cP'ye kadar çıkabilmektedir. Oksijenli bileşiklerinin miktarından dolayı su gibi polar eğiliminde olup, bu yüzden hidrokarbonlar ile kolayca karışmamaktadır. Isı hacmi petrolle kıyaslandığında (18,052-18,911 Btu/lb), 11,175 Btu/lb (26 MJ/kg)'nin altındadır. Yapılan son çalışmalar ışığında en çok ısı hacminin dallı tarı, mısır koçanı, mısır ve kaba yonca'da olduğu açıklanmıştır. Biyo-yağın genel fiziksel özellikleri Tablo 11'de, genel uygulama alanları Şekil 11'de verilmiştir. (Sadaka ve Boateng, 2009).

Tablo 11. Piroliz Yağının fiziksel özellikleri (Sadaka ve Boateng, 2009).

Piroliz Yağının Fiziksel Özellikleri	
Fiziksel özellik	Genel değer
Rutubet %	15-30
pH	2,8-4,0
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,1-1,2
Elementer analiz	
C %	55-64
H %	5-8
O %	27-40
N %	0,05-1,0
Kül %	0,03-0,30
Isı hacmi (MJ/kg)	16-26
Viskozite cP (104°F ve % 25 su)	25-100



Şekil 11. Piroliz yağının uygulama alanları

1.2.2.7.3.5.2. Odun Koruma Maddesi Olarak Biyo-yağ

CCA'nın, dünyanın bütün ülkelerinde ve bölgelerinde mükemmel performansı ile kabul görmüş; hemen hemen bütün kullanım yerlerinde oduna zarar veren zararlılara karşı son derece etkin olan bir emprenye maddesi olduğu bilinmektedir. 2004 yılına kadar dünyada en çok tüketilen emprenye maddesi olan CCA, binalarda ve insanlarla yakın temasın olduğu yerlerde odun koruma maddesi olarak kullanılması başta ABD ve AB ülkeleri olmak üzere birçok ülkede yasaklanmış durumdadır. Son yıllarda artan çevresel baskılardan dolayı CCA'nın yerine daha çevre dostu bakır içeren ahşap koruyucu formülasyonlar (ACQ, AAC, Bakır Azole, Bakır Sitrat) kullanılmaya başlanmıştır. Bakır, mantarlara karşı sahip olduğu yüksek orandaki zehirlilik etkisinden dolayı, son 50 yıldır emprenye endüstrisinde pek çok odun koruma formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun arasındaki etkileşim, hem emprenye maddesinin performansı hem de bu maddelerin çevresel etkileri bakımından önemlidir. CCA yerine daha çevre dostu emprenye maddeleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Yeni yapılan çalışmalar, çevre dostu işlem ve kimyasal maddeler üzerine yoğunlaştığı bildirilmektedir. Odun korumada maddeleri endüstrisinde yeni arayışların üretilen maddelerin çevreye zarar vermemesi ve insan sağlığını tehdit etmemesi üzerinde olduğu bilinmektedir. Odun koruma maddesi olarak biyo-yağ tek başına kullanıldığı gibi su bazlı yada organik bazlı koruyucu maddelerle kombinasyon halinde de kullanılabilir. Bu yeni uygulama ayrıca yeni emprenye uygulamasını da piroliz fraksiyonları sonucu getirmektedir (Temiz vd., 2004; URL-4, 2002).

Biyo-yağın odun koruma alanında değerlendirilmesi son yıllarda araştırılmaya başlanmış olup yapılan ileri çalışmalarda biyo-yağın, bireysel kullanımı veya diğer bileşiklerle birlikte kullanılması üzerine odaklanmaktadır. Bakır metalleri ve iyonlar lignoselülozik yapıda zararlılara karşı zehirlilik etkisi göstermektedir. $CuSO_4$ gibi bakır içeren bileşiklerin biyo-yağa eklenmesi onların mantarlara karşı olan etkinliğini arttırmaktadır. 'YEŞİL' teknoloji olarak adlandırılan öz odun ekstraktiflerinin ve temel yağların kullanılması odun koruma endüstrisinde de yeni gelişmeleri de beraberinde getirmektedir. Mantar ve böceğe karşı, antioksidan olduğu, zayıf bağ yapan maddelerin veya metallerin bağ yapmasında, su iticilik sağlamada kullanılabileceği bildirilmektedir.

Yeni ürün olan biyo-yağ ile ahşap malzemenin korunması ileriye dönük açık bir uygulamadır (Kartal vd., 2010; Mourant vd. 2007; Mourant vd., 2000).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneme Materyali

Bu çalışmada kullanılan kargı (*Arundo donax*) yıllık bitkisi, Çevre ve Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü'nce İzmir'in Urla ilçesinde 38°21'3.43"K enlemi ve 26°48'39.15"E boylamından temin edilmiştir.

Kargı, ülkemizde çoğunlukla Ege ve Akdeniz bölgesinde yayılış gösteren bir yıllık bitkidir. Poaceae ailesi, Arundo cinsi olan *Arundo donax* baskın bir tür olup hızlı büyüyen, tropik ve subtropik iklim haricinde diğer ılıman ve nemli bölgelerde çabuk adapte olabilmektedir. Sap, nod ve internodlardan oluşmaktadır. Internodların içi boştur. 7-8 metre kadar boy atabilen kargı, yetişkin gövdesi içi boş ve yaklaşık 2 cm çapındadır. 60 cm'e kadar uzayabilen yapraklar 2-6 cm enindedir. Yaz sonu çiçeklenmekte gri-yeşil tüylü sorguca benzeyen 40-60 cm'lik çiçekler açmaktadır. Kök rizomlarıyla çoğalma gösteren kargı (*Arundo donax*) yayılcı bir tür olarak tanınmaktadır (Bezirci, 2007; URL-5, 1992).



Şekil 12. Kargı (*Arundo donax*) yıllık bitkisi

Yurdumuzda çit, çardak ve sepet yapımında, sarılıcı ve tırmanıcı bahçe bitkileri yetiştirmede destek olması için yetiştirilmektedir. Ayrıca içi boş olup gövdesinden ney

müzik aleti yapılmaktadır. Su kenarlarında yetişen *Phragmit es australis* türünün gövde ve yaprakları çardak ve damları örtmede kullanılmaktadır (Tanker vd., 1993).

Yüksek selüloz içeriği ve biyokütle üretiminin yüksek olmasından dolayı kargı yıllık bitkisi, kağıt hamuru ve enerji üretimi için oldukça elverişli bir kaynaktır. Bu ürünün yetiştirilmesi odun ihtiyacını azaltıcı rol üstlenerek kurak alanlardaki ormanların korunmasını sağlamaktadır. Kağıt endüstrisinde günümüzde lif üretimi için aranan bir materyalidir (Bacher vd., 2001).

Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü'nce temin edilen kargı yıllık bitkisi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarlarına alınmıştır. Tepe ve kök kısmı alınmış örneklerin dal boğumları ve yapraklar uzaklaştırılmıştır. Gölgede kurumaya bırakıldıktan sonra kibrit çöpü büyüklüğüne kadar küçültülmüş kargı yıllık bitkisi, Willey değirmeninde öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik eleklerde elenmiştir. 60 mesh'lik (250 μ) elek üzerinde kalan odun tozları, ağzı kapalı cam kavanozlarda saklanarak kimyasal analizlere tabi tutulmuşlardır.



Şekil 13. Willey değirmeninde öğütülen Kargı (*Arundo donax*) materyali

2.1.2. Deneme Materyalinin Kimyasal Analizi

2.1.2.1. Rutubet Miktarı

Rutubet tayini için, örnekler daha önceden temizlenerek etüvde kurutulmuş ve $103\pm 2^\circ\text{C}$ ' de sabit tartıma getirilmiş porselen krozeler kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilen porselen krozelerin ağırlığı not edildikten sonra yaklaşık 2 g örnek hassasiyeti 0,0001 olan hassas terazide tartılarak porselen kroze konulmuştur. Bu kez içinde örneğin de bulunduğu porselen kroze yine $103\pm 2^\circ\text{C}$ ' deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar tutulmuştur. Kuru örnek ve krozenin toplam ağırlığını belirten son tartım ve daha önceden belirlenen boş kroze ağırlığından faydalanarak, kurutma sonunda örnekte meydana gelen ağırlık kaybı ve dolayısıyla içerdiği rutubet miktarı hesaplanmıştır. Rutubet miktarı, aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Anonim, 1992; TAPPI-264, 1997).

Bunlara göre örneklerin rutubeti (r):

$$\% r = \frac{m_r - m_0}{m_r} \times 100 \quad (1)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada;

m_r = Hava kurusu örnek ağırlığı (g)

m_0 = Tam kuru haldeki örnek ağırlığı (g)

2.1.2.2. Alkol Benzen Çözünürlük Tayini

Alkol benzen çözünürlük deneyi ile kargı yıllık bitkisinin yapısında bulunan yağ, mumsu maddeler, reçine ve tanen gibi maddelerin miktarlarını belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırma materyali örnekleri TAPPI T 264 OM-88 standardına göre Sokselet cihazında bir kısım alkol ve iki kısım benzen karışımı ile 6-8 saat süreyle ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Örneklerden ekstrakte edilen kısım, tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1992).

2.1.2.3. Suda Çözünürlük

2.1.2.3.1. Soğuk Su Çözünürlüğü

Soğuk suda çözünürlüğünün belirlenmesi amacıyla kargı yıllık bitkisine ait 2'şer gram materyal bir 500 ml'lik erlenmayer içerisine konularak, üzerine 300 ml saf su ilave edilmiştir. Bu karışım $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' de 48 saat süreyle sık sık karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda örnek hassas bir şekilde 2 nolu krozelere süzülerek, saf suyla yıkanmış ve $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ de etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Bu ağırlık başlangıç tam kuru ağırlığına oranlandığında soğuk suda çözünen madde miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1992).

2.1.2.3.2. Sıcak Su Çözünürlüğü

Sıcak su çözünürlüğünün belirlenmesi amacıyla 100 ml saf su ile 2'şer g örnek, 250 ml'lik erlenmayer içerisine tartılarak konulmuştur. Erlenmayer geri soğutucu bağlanmış kaynayan su banyosuna konularak, 3 saat bekletildikten sonra 2 nolu krozelere süzölmüş ve sıcak saf suyla yıkandıktan sonra $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ de etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Bu ağırlık başlangıç tam kuru ağırlığına oranlandığında sıcak suda çözünen madde miktarı yüzde olarak bulunmuştur (Anonim, 1992).

2.1.2.4. %1'lik NaOH Çözünürlüğü

% 1'lik NaOH çözünürlüğü; mantar çürüklüğünün veya ısı, ışık, oksidasyon vb. degradasyonun derecesi hakkında bilgi verebilir. Odunun mantar çürüklüğü arttıkça alkali çözünürlüğü de artar. Kargı yıllık bitkisinin sodyum hidroksitte çözünürlüğünün belirlenmesi amacıyla 2'şer g materyal 250 ml'lik erlenmayer içine konulmuş, üzerine % 1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edildikten sonra beherin ağzı kapatılmış ve su banyosuna ($87-100^{\circ}\text{C}$) yerleştirilmiştir. Beherin su banyosuna yerleştirilmesinden sonraki 10. 15. ve 25. dakikalarda 3 defa karıştırılmıştır. 1 saat sonra beherdeki karışım 2 nolu krozeden süzölmüş ve her bir erlenmayer 100 ml sıcak saf su ile yıkanarak örnekle beraber 2 nolu krozeye alınmıştır. Sonra 25 ml % 10'luk asetik asit ile örnek iyice yıkanmıştır.

Bunu takiben örneği asitten arındırmak için sıcak saf su ile tekrar yıkanarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ de etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Bu ağırlık başlangıç tam kuru ağırlığına oranlandığında çözünen madde miktarı yüzde olarak bulunmuştur (Anonim, 1992).

2.1.2.5. Holoselüloz Tayini

Bu çalışmada, holoselüloz tayini sodyum klorit yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde; sodyum klorit (NaClO_2), buzlu asetik asidin etkisiyle, aktif yükseltgen olan kloriti (ClO_2) serbest bırakır. Böylece lignin yükseltgenerek, suda çözünebilen türevlerine dönüşür ve çözeltiliye geçer. Karbonhidratlar ise bu işlem esnasında değişmez ve holoselüloz olarak çözünmeden kalır. Sodyum klorit metoduna göre holoselüloz tayini için, her bir deneyde, hassas olarak tartılarak hava kurusu halindeki yaklaşık 5 gram örnek kullanılmıştır. Kargı yıllık bitkisi örneği, 160 ml su, 1,5 gram NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asit 250 ml'lik bir erlenmayere konulmuş ve 1 saat süre ile $78-80^{\circ}\text{C}$ 'deki su banyosunda tutulmuştur. Bu karışımın bulunduğu erlenmayerin ağzı ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayer ile kapatılmış ve reaksiyon süresince zaman zaman erlenmayer çalkalanarak karıştırılmıştır. Bir saat sonunda su banyosundan alınan karışıma 1,5 gram sodyum klorit ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilerek aynı şekilde bir saat daha su banyosunda tutulmuştur. Bu işlem 4 kez tekrarlandıktan sonra su banyosundan alınan erlenmayer reaksiyona son vermek amacıyla, bir buz banyosunda soğutulmuştur. Soğutma işleminden sonra erlenmayer içindeki süspansiyon, daha önceden $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' deki etüvde sabit tartıma getirilerek ve darası alınmış 2 numaralı cam krozeden süzülmüştür. Süzme işlemi sonunda cam kroze içinde kalan sarı renkteki holoselüloz kalıntısı, önce aseton ile daha sonra soğuk saf su ile birkaç kez yıkanmış ve $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Örneğin holoselüloz içeriği, deney verilerinden faydalanılarak, örneğin tam kuru ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır (Wise ve Karl, 1962).

2.1.2.6. Selüloz Tayini

Selüloz miktarı tayininde Kurscher - Hoffner yöntemi kullanılmıştır. Bu maksatla, daha önce alkol-benzen çözünebilirliğüne tabi tutulmuş 2 gram örnek alınmıştır. 10 ml nitrik asit (HNO_3) ile 40 ml etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) örnekler üzerine ilave edilmiş ve su banyosu

içerisinde yavaş yavaş kaynamaya bırakılmıştır. HNO_3 etkisiyle yağlı karakterdeki maddeler çözünmektedir. Hemiselülozlar hidrolize olmakta ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşmektedir. Karışımdaki alkol ise selülozu HNO_3 'in etkisinden korumaktadır. Bir saatlik kaynamadan sonra tam kuru ağırlığı belli olan kroze (2 nolu) yardımıyla çözelti süzümüştür. 10 ml HNO_3 –40 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'den oluşan yeni çözelti ile kroze üzerinde kalan test örneği yıkanarak balona aktarılmış ardından 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Son süzme işleminde test örneği saf su ile yıkanarak içerisindeki kimyasal maddeler uzaklaştırılmıştır. Kroze $103\pm 2^\circ\text{C}$ 'de etüv içerisinde tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Desikatöre alınan kroze soğutulmuş tam kuru ağırlığı ölçülmüş selüloz miktarı belirlenmiştir (Kürschner ve Hoffer, 1969).



Şekil 14. Elde edilen selüloz, holoselüloz, lignin bileşenleri

2.1.2.7. Lignin Tayini

Bu çalışmada lignin tayini için, TAPPI T 222 om–88 standardında belirtilen Klason lignini metodu kullanılmıştır. Lignin tayini esnasında reaksiyonun daha verimli olması ve işlem sonundaki süzme sorunlarının önlenmesi amacıyla tüm örnekler holoselüloz tayininde olduğu gibi ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Kargı yıllık bitkisi örnekleri, lignin tayininden önce alkol-benzen karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Lignin tayini için, ön işlemlere tabi tutulmuş ve rutubet miktarı bilinen örnekten hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak yaklaşık 1 gram örnek 50 ml'lik behere aktarılmıştır. Beherdeki örneğin üzerine, daha önceden hazırlanmış olan % 72'lik sülfürik asit çözeltisinden 15 ml

ilave edilerek ve bir baget yardımıyla karıştırılmıştır. Örnek, asit içinde dağıldıktan sonra 20°C'deki su banyosunda, cam bagetle sık sık karıştırılmak suretiyle ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda beherdeki materyal, saf su ile yıkanarak 1000 ml'lik bir şifli erlenmayer içine alınmıştır. Daha sonra erlenmayerdeki bu karışım, asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar saf su ile seyreltilmiştir. Seyreltme işlemi sonunda % 3'lük asit derişimini sağlayabilmek için, su banyosundan alınan beher içindeki 15 ml'lik karışıma, yıkamada da kullanılan saf su da dahil olmak üzere toplam 560 ml saf su ilave edilmiştir. İçinde çözeltilinin bulunduğu 1000 ml'lik erlenmayer bir geri soğutucu takılarak elektrikli ısıtıcı yardımıyla, çözelti 4 saat boyunca kaynatılmıştır. 4 saatlik süre sonunda, erlenmayerdeki süspansiyon, önceden 103±2°C'deki etüvde sabit tartıma getirilmiş 4 numaralı bir cam krozeden süzölmüştür. Cam kroze üzerindeki kalıntı, serbest asitleri uzaklaştırmak amacıyla sıcak saf su ile yıkandıktan sonra, kroze 103±2°C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Örneğin içerdiği lignin miktarı, deney verilerinden faydalanılarak, kuru odun ağırlığının yüzde oranı olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1992).

2.1.2.8. Alfa Selüloz Tayini

Önceden holoselüloz tayinine tabi tutulan örnekten 2 gram alınarak, alfa-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konulduktan sonra üzerine 10 ml % 17,5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 5 dakika sonra 5 ml % 17,5'luk NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez tekrar edilmiştir. Karışım 20°C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml saf su ilave edilerek ve karıştırılmıştır. 1 saat süreyle bekletildikten sonra 2 nolu krozeden saf su ile süzölmüştür. Her bir örnek sırayla % 8,3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkandıktan sonra üzerine % 10'luk asetik asit dökülerek 3 dk vakum yapılmadan bekletilmiştir. Tekrar saf suyla yıkanıp, etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Bu ağırlık başlangıç tam kuru ağırlığına oranlandığında alfa selüloz % olarak bulunmuştur (Anonim, 1992).

2.1.2.9. Kül Tayini

Kül oranı, kargı yıllık bitkisinin $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de yakılmasıyla elde edilen yanmadan kalan mineral kısımdır. Eğer sıcaklık 600°C 'nin üzerine çıkarsa karbonhidratlar bozunmakta, silis ve silikatlar camsı bir özellik almaktadır. Kül oranının belirlenmesinde TAPPI T 211 OM-85 standardı uygulanmıştır (Anonim, 1992).

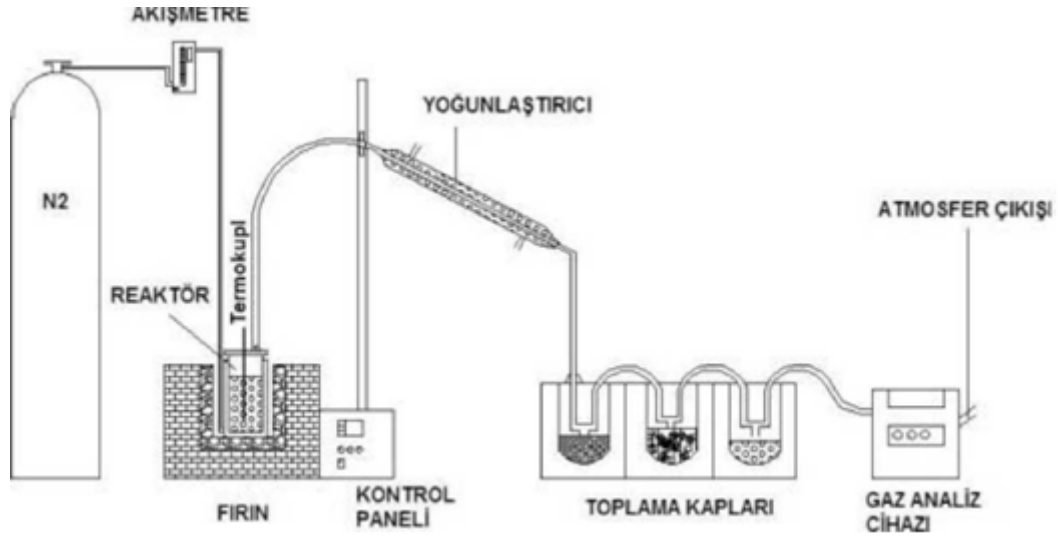
2.1.2.10. Kargı Yıllık Bitkisinin Karbonhidrat Oranlarının Belirlenmesi

Almanya'nın Hamburg kentinde bulunan vTI (Johann Heinrich von Thünen Institut) enstitüsünde yapılan ekstraksiyon sonrası Borat WPS programı kullanılarak Kargı materyalinin içerdiği şeker oranları tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucu sellobiyoz, ramnoz, mannoz, arabinoz, galaktoz, ksiloz, glikoz oranları belirlenmiştir (Uçar ve Balaban, 2003).

2.2. Piroliz İşlemi

Piroliz işlemi sabit yataklı Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri 316 numaralı paslanmaz çelikten yapılmış 1000 cm^3 hacmindeki reaktör ve bu reaktörü dıştan çevreleyen 2000 W gücünde, rezistanslı ve izolasyonu gerçekleştirilmiş bir ceket içerisinde yapılmıştır. Pirolizin yapıldığı reaktör sistemi Şekil 15'te gösterilmiştir.

Yapılan her bir piroliz deneyi için yaklaşık 300-380 g örnek tartılarak reaktöre yerleştirilmiş ve reaktörün kapağı kaçak olmaması için yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı amyant conta ile iyice sıkıştırılmıştır. Şekil 15'te de görüldüğü gibi sistemin tüm elemanlar, seri olarak bağlandıktan sonra soğutma suyu açılmıştır. Piroliz deneyinde oldukça önemli olan sıcaklık kontrolü ve buna bağlı olarak verilen azot miktarı kontrol panelinde istenen seviyelere ayarlanmıştır. Atmosferik basınç altında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve $100\text{ ml}/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz edilerek deney gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı genelde ilk buhar çıkışı gözlemlendiği andan itibaren ($90-120^{\circ}\text{C}$) taşıyıcı gaz akışı başlatılmıştır. Kapalı sistemde yapılan tüm piroliz deneylerinde ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olmak üzere sabit tutulmuştur. Sıcaklık seviyesi istenilen değere geldiğinde ($450-525^{\circ}\text{C}$) yaklaşık 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş ve gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir.



Şekil 15. Piroliz sistemi (Ertaş, 2010).

Sonuçta piroliz dönüşümünden katı, sıvı ve gaz ürünleri elde edilmiştir. Toplam altı kez yapılan piroliz çalışmasında sıvı ürün verimi hesaplanmıştır. Sistem gereği 1/3 oranında katı-sıvı-gaz eldesi söz konusudur. Kullanılan tüm kapların darası alınmış ve piroliz işleminden sonra, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan ürün (katran ve su) karışımı dikolorometan (DCM) ile yıkanarak ayırma hunisine alınmıştır. Su, sıvı üründen faz farkı ile ayrılarak dekantasyon yöntemi ile miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün, içerdiği yüksek uçucu bileşiklerden dolayı cam/plastik kaplarda 5°C’de saklanmıştır (Şekil 16).

Kuru ve külsüz biyokütleyi tanımlayan organik madde miktarı (OMM) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$OMM = [MM - \left(\frac{KY+NY}{100}\right) \times MM] \quad (2)$$

Sulu faz verimi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$Sulu faz (\%) = \left[\frac{SM - \frac{MM \times NY}{100}}{OMM}\right] \quad (3)$$

KY: Hammaddenin kül içeriği (%)

NY: Hammaddenin nem içeriği (%)

MM: Madde miktarı (g)

SM: Sulu faz miktarı (g)



Şekil 16. Piroliz eldesi olan biyo-yağ

2.2.1. Biyo-yağın Analizleri

Piroliz eldesi olan biyo-yağın analizleri Almanya'nın Hamburg kentinde bulunan vTI (Johann Heinrich von Thünen Institut) enstitüsü kimya bölümünde bulunan analitik cihazlarla yapılmıştır.

2.2.1.1. Karl Fisher Titrasyonu (KFT) ile Biyo-yağın İçerdiği Su Miktarı

Biyo-yağın su içeriğinin bilinmesi son derece önemlidir. Sıvı ürün içerisindeki su, ısıl değeri, alevlenme sıcaklığını ve viskoziteyi düşürmektedir. Biyo-yağın içerdiği su oranı, ASTM D1744 standardına göre "MKC 501 D" Karl Fisher titratörü ile belirlenmiştir.

Schott Titro Line alpha cihazı ile Sülfüroz asit (kükürt dioksit gazının sulu bir formu) kullanılmıştır. Hacimsel Karl Fisher titrasyonu için tek bileşenli reaktif olan Hydranal Composite 2 (34806) Hidranal metanol hızlandırıcı (37817) ile otomatik olarak titrasyon yapılmıştır. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



2.2.1.2. Biyo-yağın pH'ının Belirlenmesi ve Viskozite Ölçümü

Emprenye işlemlerinde kullanılan seyreltik piroliz (% 10) ve etanol çözeltisinin asitlik derecesi WTW (pH 3300i) pH metre yardımıyla belirlenmiştir. Ölçüm öncesi kalibrasyon yapılmış olup, pH metre cihazının doğruluk sapması ± 0.003 olmuştur. Bu test $17,3^{\circ}\text{C}$ 'deki ortamda yapılmıştır.

% 10 Piroliz ve etanol çözeltisinin viskozitesi DIN 51562 standardına göre, bir Schott sabit sıcaklık su banyosunda (CT 1650) oturtulan, otomatik kapılar viskosimetre ile yapılmıştır. Ölçüm 55°C ' de U-viskozimetre ile yürütülmüştür.

2.2.1.3. Elementel Analiz

CE enstrümantal CHNS Flash 1112 L analiz cihazı ile $950-1000^{\circ}\text{C}$ 'deki yüksek sıcaklıkta ve toplam oksijen metoduyla yaklaşık 2 mg olarak tartılan sıvı organik bileşik, yakma yoluyla piroliz sıvısının element yüzdeleri tespit edilmiştir. Bu cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı kullanılmaktadır. Oksijen ayrıca yüzde oran olarak farklılığı göstermede kullanılmaktadır. Çalışma başlamadan önce numunedeki yada kullanılan organik çözeltideki su oranı bulunmuştur. Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda açıklanabilmektedir. İlk aşamada numune örneği olan biyo-yağ, kalay (Sn) bir kapsüle konulmuş ve daha sonra yakılarak yükseltgenmiştir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir kromatografi kolonuna gönderilmektedir. Burada Oksijen (O_2) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir termokondüktif dedektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilmektedir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini vermektedir. Bu şekilde sıvıdaki nitrojen, karbon ve hidrojen oranları belirlenmiştir. Çalışmada toplam 3 mg sıvı alınmış olup küçük kalay kapsüllere 0,025 ml örnek konulmuş ve bu işlem her örnek için 2 kez tekrarlanmıştır.

2.2.1.4. GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) Analizi

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak bilinen, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ROTH marka cihaz ve POLGEL metodu kullanılarak, molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıcı bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılmaktadır. Sıcaklık: 30-220°C arasında değişkenlik göstermekte fakat bu test boyunca 60°C uygun görülmüştür. Ham biyo-yağ (3,45 mg) ve % 10 biyo-yağ + % 90 etanol (4,50 mg) çözeltisi olmak üzere iki test yapılmıştır. Hazırlanan örnekler 0,2 milimikron ölçüğünde filtre edilerek homojen karışım olması için 24 saat döner silindirlere yerleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra örnekler bilgisayar ortamında isimlendirilerek deney başlatılmıştır. Debi olarak 0,800 ml/dk olarak belirlenmiş olup dalga boyu 254 nm'dir. Cihazdaki enjeksiyonları temizlemek için % 10'luk konsantrasyonda 3 ml, ham piroliz sıvısı için ise 2 ml Dimetilsülfoksit (C₂H₆SO) ve % 1'lik LiBr (Lityum bromür) katılmıştır. Analizde dispersite (bir maddenin taneciklerine ayrılma yeteneği, çözülme yeteneği); M_w yani ağırlıkça ortalama molar kütle g/mol ile M_N yani sayıca ortalama molar kütle g/mol'ün oranlanmasıyla bulunmaktadır. Formülasyonu aşağıda verilmiştir. İki konsantrasyon arasındaki farkı bu yolla ortaya çıkartılmıştır.

$$D = M_w / M_n \quad (5)$$

D= Numunlerin homojenlik derecesinin bir ölçüsü olan dağılım değerleri

M_n= Sayıca ortalama molar kütle

M_w= Ağırlıkça ortalama molar kütle

2.2.1.5. GC/MS Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi

GC/MS, GC (Gaz Kromatografisi) ve MS (Kütle Spektrometresi) ünitelerinin birlikte çalıştırılarak yapı aydınlatması ve miktar tayininde kullanılan bir cihazdır. Cihaz GC ve GC/MS ünitesi olarak kullanılabilir. Gaz kromatografisi / kütle spektrometre sistemi biyolojik ya da doğal sistemdeki yüzlerce maddeyi aynı anda tanımak amacıyla kullanılmaktadır. GC ünitesi, Finnigan Trace GC Ultra, enjeksiyon, kolon, dedektör, kolon

fırını ve otomatik örnekleyici olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır. MS ünitesi ise Finnigan Trace DSQ, EI (elektron iyonizasyonu) ve CI (kimyasal iyonizasyon) olmak üzere iki adet iyonlaştırma modu içermektedir. Kütle aralığı 1-1050'udur (Skoog vd., 1998).

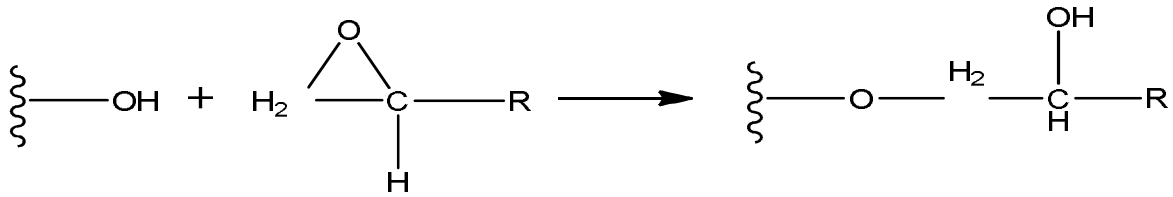
GPC'de olduğu gibi biyo-yağ filtrasyon yapılarak sıvı tüplere yerleştirilmiş ve bu tüplere interner standart katılmıştır. İnterner standart (aseton içerisindeki fluoranthen 204,1 makro g/ml) miktarı için; 60 mg sıvı çözelti için 1 ml interner standart kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada kullanılan biyo-yağ miktarı 77,89 mg'dır. Bu yüzden; $77,89 / 60$ oranıyla 1,300 mikrolitre interner standart (fluoranthen) kullanılmıştır. Enjeksiyonun sıcaklığı 250°C ve basıncı ise 226 N/m²'dir. MS'de (Kütle Spektrometresi) ise sıcaklık 45°C'de başlayıp dakikada 3°C artarak 280°C' ye ulaşmıştır. Detektörde ise 280°C'de kalmıştır. Çalışma süresince grafik pikleriyle sıvı içerisindeki maddelerin kütle aralığı oluşturulmuştur. Yapılan analizde asitler, aromatik olmayan ketonlar, furanlar, benzenler, katekoller, aromatik ketonlar, lignin türevli fenoller, metoksi fenoller, dimetoksi fenoller ve diğer çeşitli bileşenler ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

2.3. Epoksitlendirilmiş Keten Yağının (ELO) Hazırlanması

Epoksi reçinesinin kullanımı, 1940'ların sonlarında ticari hale gelmesinin ardından hızla kullanımı devam etmektedir. Birçok özelliği olduğu için kullanımına ilgi duyulmaktadır. Yaygın olarak cam, elyaf takviyeli plastik ve kaplamalar, yapıştırıcılar, alçak basınçlı dökümlerde kullanılmaktadır. Son yıllarda ise fonksiyonel epoksitler UV kurutma teknolojisinde katyonik başlangıcı için kullanılmaktadır. Epoksi grubu taşıyan akrilik kopolimerler (poli metilmetakrilat-ko-glisidil metakrilat vb.) potansiyel taşıyıcı matriks olarak bazı önemli avantajlar (örneğin amino, tiyol ve fenolik grupları ile, ılımlı deney koşulları altında kolay ve kararlı kovalent bağları oluşturabilmeleri ve yüksek mekanik kararlılık gibi) göstermektedir (Chen vd., 2002).

Zehirli kimyasalların kullanımı gün geçtikçe artan çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu yüzden keten yağı gibi çevreye karşı daha hassas yeni kimyasalların kullanılması amaçlanmaktadır. Keten yağı geleneksel olarak odun yüzeyine sürülen doğal bir su itici kimyasal olarak odun korumada kullanılmaktadır (Megnis vd., 2001). Odun ile bir epoksi reaktifinin reaksiyonunu; hücre duvarı hidroksil gruplarının son derece gergin olan epoksi gruplarındaki üç elamanlı halkalarıyla tepkimesi, eter bağı oluşumuna neden

olduğu düşünülmektedir. Böyle bir tepkime daha sonra başka bir epoksit ile reaksiyona girebilecek OH grubuna bağlı olan bir ürünün oluşmasına neden olabilmektedir. Sonuç olarak orijinal OH'lara oligomerlerin bağlanması gerçekleşmektedir. Odun ile epoksitlerin reaksiyonunda genellikle katalizör olarak tersiyer aminlerin kullanılması gerekmektedir. Epoksitler öz oduna göre, diri oduna karşı daha fazla reaktiftir. Selülozdaki alkali şişmesi ve kendiliğinden oluşan monomerlerin polimerizasyonu, fibrillerin içyapılarında oluşmaktadır (Hill, 2006). Şekil 17'de epoksi ile odun bileşeni arasındaki bağ yapısı görülmektedir.



Şekil 17. Epoksi ile odun bileşeni arasındaki bağ yapısı (Hill, 2006).

İsveç'in Uppsala kentinde bulunan, SLU (Swedish University of Agricultural Sciences) üniversitesinin laboratuvarlarında yapılan bu çalışmada; keten yağı hidrojen peroksit ile oksidasyon yönteminde olduğu gibi iyot-146 ile soğuk preslenmiş keten tohumu yağı hazırlanmıştır. Epoksi keten yağın 4-6 üniteden oluşmaktadır. İyot sayısı yağın 100 g'daki çifte bağlar ile reaksiyona girebilen iyot sayısına eşittir. 146 numarası, yağın 100 g'daki çifte bağların 0,57 mol olduğu anlamına gelmektedir. Çifte bağların % 97'si olan kalıntı iyot numarası epoksidized (epoksi olan) anlamına gelmektedir. Yapılan çalışmada 100 g epoksitlenmiş keten yağı 0,46 mol epoksi gurubu taşıdığı belirlenmiştir. Asetik asit epoksi halkalarının açılması için bir katalizör olarak kullanılmıştır. Tahmini süreçler şunlardır: ELO ile odun bileşenleri veya epoksi grup ile asetik asit ilavesi reaksiyon polimerizasyon reaksiyonunu başlatmaktadır. Asetik asit ile ELO'yu ısıttığımızda viskozitenin yükselmesi zorlaşmaktadır. Ayrıca odunun empenyesinde boyutsal kararlılık ve su iticilik sağlanması beklenmektedir.

Epoksitlendirilmiş keten yağı ile biyo-yağın birlikte kullanılmasındaki amaç ise: Biyo-yağ ile birlikte kullanılarak yağın odundan yıkanmasını engelleyeceği ve biyo-yağın ise mantara karşı etkili olabileceği varsayımdır.



Şekil 18. Epoksitlendirilmiş keten yağının hazırlanması

2.4. Emprenye Yöntemleri

Emprenye işlemleri İsveç'in Uppsala kentindeki, SLU (Swedish University of Agricultural Sciences) üniversitesindeki laboratuarlarda yapılmıştır. Ağaç türü olarak Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odunu kullanılmıştır. Kullanılan örneklerin her biri tüm odun özelliklerini barındıran budaksız, düzgün lifli, 10 mm'de 2,5-4,0 yıllık halka olan ve herhangi bir kusur içermeyen diri odun kısmından alınmıştır. Tüm örnekler emprenye sonrası uygulanacak her bir test için uygun boyut ölçülerine getirilmiş ve emprenye öncesi ağırlıkları tespit edilmiştir.

Kullanılan emprenye yöntemleri ise Bethell (dolu hücre) ve Rüping (boş hücre) yöntemleri olmuştur. Biyo-yağın % 10 ve % 20 oranında ayrı ayrı konsantrasyonları etanol ile çözüldürülerek hazırlanmıştır. Biyo-yağların emprenyesinde dolu hücre yöntemi kullanılırken ELO'nun emprenyesinde boş hücre yöntemi tercih edilmiştir.

Dolu hücre yönteminde 10 dk süren % 65'lik vakumun ardından 20 dk süren yüksek basınç (10 bar) uygulanmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra sistem açılmış ve örnekler emprenye sonrası ağırlıkları tespit edilmiştir. Emprenye sonrası örnekler etüve yerleştirilerek 65°C'de 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 19. Emprenye sistemi (dolu hücre yöntemi)

Yapılan çalışmada ikinci emprenye aşamasında yani biyo-yağ ile emprenye edilen örneklerin tekrar ELO yağı ile boş hücre metodu (Rüping) kullanılarak emprenye işlemi yapılmıştır. Örnekler küçük bir otoklav içerisine konarak 20 dk boyunca 1,25 bar ön basınç uygulanmıştır ve daha sonra ELO silindire verilerek 50 dk süre ile 2,5 bar uygulanmıştır. Yağın yüklemesi bittikten sonra 5 dk sürecek son vakum başlatılmıştır. Emprenye sonrası örnekler, dibinde sadece asetik asit olan bir desikatöre konulup 3 saat süreyle 100°C'deki etüve konularak polimerizasyon aşaması gerçekleştirilmiştir (Şekil 20). Emprenye öncesi ve sonrası ağırlıklar yardımıyla örneklerin retensiyon miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$R = \frac{G \times C}{V} \times 10 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (6)$$

G: $T_2 - T_1$

T_2 : Emprenye sonrası örnek ağırlığı (g)

T_1 : Emprenye öncesi örnek ağırlığı (g)

C: Çözelti konsantrasyonu (%)

V: Örnek hacmi (cm^3)

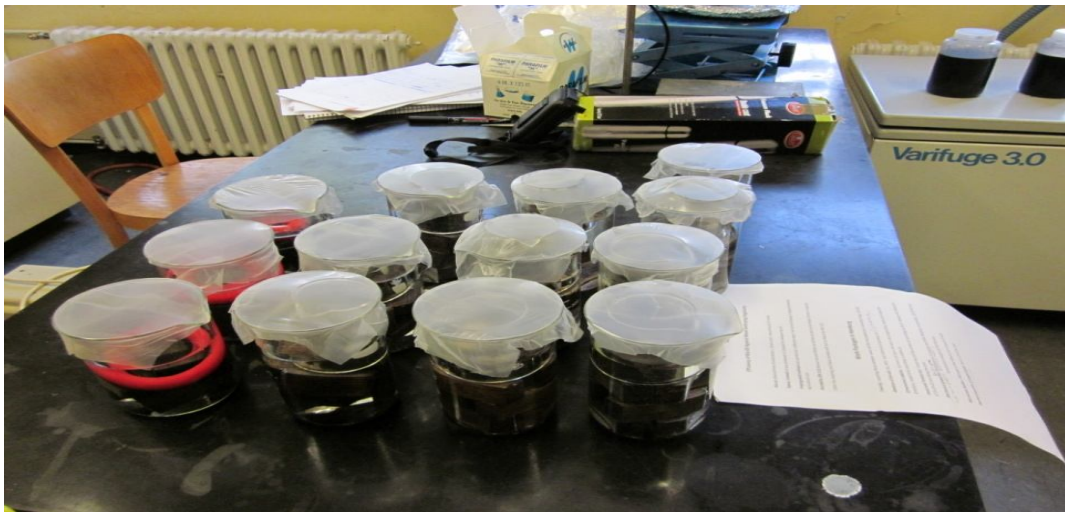


Şekil 20. Emprenye sistemi (boş hücre metodu ile ELO muamelesi) ve desikatörde asetik asit uygulaması

2.5. Yıkanma Testi

Çürüklük testi öncesi örnekler yıkanma testine tabi tutulmuşlardır. EN 113 standardı boyutundaki örnekler AWPA E11-97 standardında belirtilen bekletme sürelerinde yıkanma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kondisyonlama ($23\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ve $\% 50\pm 2$ bağıl nem) sonrası odun örnekleri 2 hafta süreyle deiyonize su kullanılarak yıkanma işlemi yapılmıştır. 6-24-48 ve bunu takip eden her 48 saatte bir kullanılan su yerine aynı miktarda su eklenmiştir. Deney toplam 14 gün sürmektedir (AWPA E11, 1997).

Bütün deney boyunca toplanan farklı konsantrasyondaki yıkanma suları, kaplara konularak 7°C 'deki dolapta her türlü bakteri ve diğer etmenlere karşı korunmuştur.



Şekil 21. Yıkanma testi

2.6. Mantar Çürüklük Testi

İsveç, SLU (Swedish University of Agricultural Sciences) üniversitesinin odun koruma laboratuvarlarında yapılan bu çalışmada kullanılan biyo-yağların beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına karşı dayanımları araştırılmıştır. Biyo-yağ ve ELO ile emprenye edilen 15x25x50 mm boyutlarındaki sarıçam örnekleri EN 113 standardına göre esmer (*Coniophora puteana*, *Gloephyllum trabeum*, *Poria placenta*) ve beyaz çürüklük mantarına (*Trametes versicolor*) karşı test edilmiştir. Çürüklük testi öncesi tüm gruplar yıkanma işlemine tabi tutulmuşlardır.

EN 113 standardına göre üç grup örnek kullanılmaktadır. Emprenye edilen deney örnekler (e_1); mantarların tahribine bırakılan bu örneklerin sayısı, denemeye alınacak her bir emprenye maddesi konsantrasyonu için ve her bir mantar türü için en az 4 adet olmuştur. Emprenye edilmemiş örnekler ($e_{2.1}$); emprenye edilen örneklerin (e_1) sayısına eşit hazırlanarak, onlarla birlikte kolle kültür şişesine birer tane konulmuştur. Yine zehirlilik etkisi kontrol örneklerinde ($e_{2.2}$), mantarın canlılık gücünü kontrol etmek için kullanılmaktadır. Bu örnekler, kondisyonlandıktan sonra mantar aşılansız kolle şişesine konularak örneklerde meydana gelen ağırlık kaybından mantarın yeterli canlılık gücünde olup olmadığına karar verilmektedir. Düzeltme katsayısı örnekleri (e_3); bu örnekler emprenye edilmiş örneklerle aynı özellikte olup düzeltme katsayısını hesaplamakta kullanılmıştır. Her konsantrasyon için 4 adet örnek hazırlanmış olup, mantar aşılansız her kolle kültür şişesine 2 örnek konulmuştur. Test sonunda bu örneklerdeki ağırlık farkı, e_1 örneklerinin ağırlığındaki farklılıkları düzeltme faktörü olan (C)'yi belirlemek için kullanılmaktadır. Mantar kültürü olarak malt-agar karışımı kullanılmakta ve 50 g malt, 20-30 g agar 1000 ml'ye tamamlayarak çözelti hazırlanmaktadır. Hazırlanan çözelti ısıtılarak (60-70°C) kolle kültür şişelerine 3-4 mm kadar konulmakta ve şişeler ağzı pamukla kapatılarak 121°C'de 20 dk süreyle otoklavda sterilize edilmektedir. Bu aşamadan sonra mantar aşılması yapılmaktadır. Mantar gelişimi sağlandıktan sonra kolle kültür şişelerinin içerisine test ve kontrol örneği yerleştirilmektedir. Daha sonra şişelerin ağzı pamuk ile kapatılıp 22±1°C ve % 70±5 bağıl nemde klima odasında yaklaşık 16 hafta tutulmaktadır. Örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı EN 113 standardına göre düzeltme faktörleri dikkate alınarak hesaplanmıştır (EN 113, 1996). Formüle göre; m_0 test öncesi ağırlığı, m_3 ise test sonrası ağırlığı ifade etmektedir.

$$\% \text{ ağırlık kaybı} = \frac{m_0 - m_3}{m_0} \times 100 \quad (7)$$

2.7. Su İticilik ve Boyutsal Kararlılık Testi

6,4x25x50 mm (LxRxT) boyutlarında hazırlanan test ve kontrol örneklerinin su iticilik ve boyutsal kararlılık testleri AWWA E4 (2003) standardı kullanılarak yapılmıştır. Deney öncesi test ve kontrol örnekleri klima odasında 27±2°C’de ve % 65±5 bağıl nemde bir hafta süreyle kondisyonlanmıştır. Bu şekilde ilk boyutlar ölçüldükten sonra her bir grup farklı beherlere konularak üzerleri tamamen destile su ile doldurulmuştur. Örnekler su yüzeyine çıkmaması için üzerlerine ağırlıklar konulmuştur. Tüm örnek grupları 15 dk, 45 dk, 90 dk, 3 s, 24 s ve 48 s aralıklarla suları değiştirilmiş ve her seferinde tüm boyutlar ve ağırlıklar otomatik kumpaslarla ölçülerek veriler bilgisayara aktarılmıştır. Çalışma sonunda örneklerin tam kuru ağırlıkları için etüvde 40, 60, 80 ve 103°C’ye kademeli olarak çıkartılarak kurutulmuştur. Tam kuruma sonunda ağırlık farkı önemsenmeyecek kadar düşük olduktan sonra tüm boyut ve ağırlıklar tekrar kumpas yardımıyla belirlenmiştir. Bu şekilde örneklerin başlangıçtaki rutubet oranı tespit edilmiştir. Örneklerdeki su iticilik yüzdesi ve su alma oranlarını aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$E = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100 \quad (8)$$

E= Su iticilik oranı yüzdesi (%)

S1=Kontrol örneklerindeki su alma oranı (%)

S2=Emprenyeli örneklerdeki su alma oranı (%)

$$SAO = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (9)$$

SAO=Su alma yüzdesi (%)

w₂ = örneklerin doymuş su ile ölçülen ağırlıkları

w₁ =başlangıçtaki kuru ağırlık



Şekil 22. Boyutsal kararlılık testi

2.8. Yıkanma Testi Sularının Analizleri

Farklı periyotlarda yıkanma işlemlerine tabi tutulan örneklerden elde edilen yıkanma suları toplanmıştır. Yıkanma suyuna karışan kimyasal maddeler GC/MS'te belirlenirken, bu maddelerin mantarlara etkisi ise zehirlilik testi (Inhibition test) ile ortaya konulmuştur.

2.8.1. Zehirlilik Testi (Inhibition Test)

Yıkanma testinden sonra her konsantrasyon için ayrı kaplarda yıkanma suları toplanmıştır. Bu sular 7°C'deki dolapta her türlü bakteri ve diğer etmenlere karşı korunarak deney için hazır tutulmuştur. Hamburg Üniversitesi, Orman Fakültesi, Biyoloji Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilen bu testte; toplanan sularla her konsantrasyon için 300'er ml çözelti hazırlayacak şekilde % 2 Agar (6 g Cero Agar Bakto Hochre) ve % 4 Malt (12 g Malzextract Merk) katılmıştır. 20 dk sterilizasyon için otoklavda bekletilen bu çözeltiler mantar aşılama bölümüne getirilmiştir (Şekil 23). Üç esmer (*Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabeum*, *Poria placenta*), bir beyaz çürüklük mantarı (*Trametes versicolor*) olmak üzere dört mantar türü kullanılarak her bir konsantrasyon için 3 tekrar yapılmıştır. Kontrol örneklerini ise EN 113 çürüklük testinde olduğu gibi aynı oranlarda mineral içeren içme suyu ile malt-agar çözeltisi hazırlanmıştır. Toplam 48 adet petri kabı kullanılmıştır. Bu çözeltilere mantarlar mümkün mertebe petri kaplarının ortasına konularak aşılama işlemi bitirilmiştir. 22±1°C ve % 70±5 bağıl nemde klima odasında 2

hafta boyunca zehirlilik testi devam ettirilmiştir. Her bir grup için mantar gelişmeleri ölçülerek deney sonlandırılmıştır. Tablo 12’de bu test için kullanılan çözelti grupları ve mantar türleri verilmiştir.

Tablo 12. Zehirlilik testinde kullanılan çözelti grupları ve mantar türleri

Çözelti Numaraları	Çözeltiler (Yıkanma Suları)	Kullanılan Mantarlar	Mantar Numaraları
0	Kontrol (sadece Malt-Agar çözeltisi)	<i>Coniophora puteana</i> <i>Gloeophyllum trabeum</i> <i>Poria placenta</i> <i>Trametes versicolor</i>	1 2 3 4
1	%20 Biyo-yağ		
2	%20 Biyo-yağ ve ELO		
3	%10 Biyo-yağ		
4	%10 Biyo-yağ ve ELO		



Şekil 23. Zehirlilik testi uygulaması

2.8.2. Yıkanma Sularının GC/MS Analizleri

Her konsantrasyon için 250 ml’lik balon jöjelere 150 ml AWPA E-11 testinden elde edilen sıvılar dökülmüştür. Balon jöjelere bu su daha sonra Propanediol ve H₂O (1:1 oranda) çözeltisi olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Propanediol kullanılmasının nedeni ise donma noktası -28°C olduğu için yaklaşık 30 dk bekletilen çözeltileri çok hızlı bir şekilde dondurmaktadır. Bu şekilde Christ Freeze Dryer (dondurarak kurutma, Şekil 24)

için örnekler hazır hale getirilmiştir. Bu cihazda -78°C ve 1,030 mbar vakum uygulayarak 4 başlığa balon jojeler yerleştirilmiştir. 24 saat sonrasında donmuş çözeltilerdeki su molekülleri alınarak geriye katı yikanmış bileşenler kalmıştır. Balon jojelerin çalışma öncesi ağırlıkları ile kurutma sonrası ağırlıklar ölçülmüş ve kalan madde miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra 1 ve 4 nolu balon jojelere 5'er ml aseton, 2 ve 3 nolarada 5'er ml etanol katılmıştır. Buradaki amaç GC/MS için katı materyali hazırlayıp çözmektir. Hazırlanan çözeltiler dört adet 1,5ml'lik küçük tüplere 1'er ml olarak hazırlanmıştır. GC/MS analizinde küçük tüplere interner standart ilave edilmemiştir çünkü yikanan bileşenlerin oranlarını kütle farkı yerine, tüm çözeltilerdeki hacmi-alan olarak karşılaştırma imkânı olmuştur.



Şekil 24. Freeze dryer (dondurarak kurutma metodu) cihazı

2.9. Termit Testi

Termit tarama testi Almanya'nın Hamburg kentinde bulunan vTI (Johann Heinrich von Thünen Institut) laboratuvarlarında Dr. Uwe Noldt tarafından geliştirilen bir yöntemdir. 15x25x25 mm (TxRxL) boyutlarında hazırlanan örnekler emprenye sonrası tam kuru ağırlıkları hesaplanarak deney için hazır hale getirilmiştir. Bu çalışmada A gurubu olarak % 20 biyo-yağ konsantrasyonu, B gurubu % 20 biyo-yağ ve ELO ile emprenye olan örnekler, C gurubu ise kontrol örneklerini temsil etmektedir. Bir ay boyunca örnekler 27°C 'de ve % 80 bağıl nemde kondisyonlama odasında tutulduktan sonra ağırlıkları ölçülmüştür. Her bir grup için çapı 18,5 cm olan 3'er adet petri kabı kullanılmıştır. Bu

kapların her birine kabın 2/3 oranını kaplayacak şekilde 25'er g vermiculite (çok yönlü mineral; $[(Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O]$) dökülmüştür. Her petri kabındaki vermiculite mineral ortamının üstüne 75 ml deiyonize su dökülerek rutubetlendirilmiştir. Kabın kalan 1/3 oranındaki bölge merkezine örneğin dökülen su veya kabın yüzeyi ile temas etmemesi için metal sehpa yerleştirilmiştir. Gerektiği takdirde rutubetlendirmek için 15 ml su eklenebilmektedir. Laboratuvar ortamında kültüre edilen termitlerden *Reticulitermes flavipes* (Kollar) türü bu çalışmada kullanılmıştır. Her bir petri kabına 100 işçi termit, 1 asker ve 5 nymphs (yarı olgun genç termit) kullanılmıştır. Daha sonra yaklaşık 4 hafta 27°C'de ve % 80 bağıl nemde klima odasında örnekler terk edilmiştir. Deney süresince petri kaplarında termitlerin canlı olup olmadığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda petri kapları laboratuvara alındıktan sonra çok dikkatli bir şekilde ortandan vermiculite minerali uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan termitler işçi, asker ve genç termitler her bir kap için ayrı ayrı sayılarak kaydedilmiştir (Şekil 25). Son olarak, örnekler tekrar tartılarak ağırlık kaybı hesaplanmıştır (Rapor, 2011).



Şekil 25. Termit testi ve vermiculite mineral ortamı

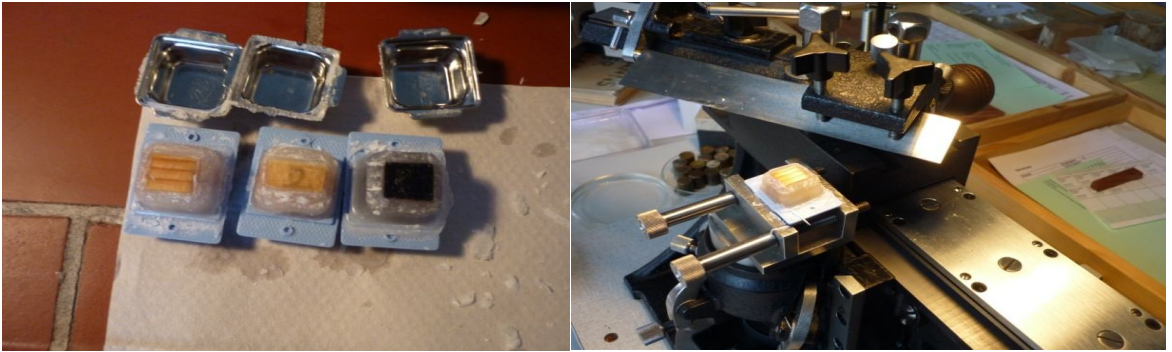
2.10. Mikroskop Altında Biyo-yağ ve ELO'nun Odun Hücreleri ile Olan İlişkileri

Kullanılan biyo-yağ ve ELO'nun odun hücreleri ile olan ilişkileri ışık mikroskoplarında incelenmiştir. Dört farklı gruba ayrılan (sadece biyo-yağ, biyo-yağ ve ELO, sadece ELO ve kontrol) örnekler 2 yöntem denenerek incelenmiştir.

a) Birinci yöntem: 20x20x60 mm (TxRxL) boyutlarındaki örnekler Olympus yüksek yoğunluklu ışık cihazı yardımıyla en uygun kesiş bölgesi seçilerek 10x10x10 mm ölçülerine getirilmiştir. Örnekler hava kabarcıklarını yok etmek için kaynayan su içinde bir süre bekletilmiştir. 35 derecelik açı ve 8x80x0,254 mm ölçülerinde Leica Mikrotom bıçağıyla enine yönde 20 µm'luk kesitler alınmıştır. 76x26x1 mm'lik Marienfeld Glassware mikroskop preparatlarıyla, 24x40x1 mm'lik kaplama camı kullanılmıştır. Alınan kesitlerin bir bölümüne % 1'lik safranin kırmızı renk maddesini 3 dk bekletecek şekilde damlatılmıştır. Fazla renk maddesi destile su damlatılarak alınmıştır.

b) İkinci yöntem: 10x10x10 mm (TxRxL) ölçülerine getirilmiş örnekler 20 ml polietilen glikol 1500 ve 80 ml destile su ile toplam 100 ml'lik çözeltiye batırılmıştır. Bu şekilde örnek içerisindeki hava kabarcıkları alınarak homojen kesit alınması amaçlanmıştır. 70°C'de yaklaşık 48 saat dolapta bekletildikten sonra örnekleri öncesinde hazırlanan kalıplara sıvı ile birlikte yerleştirilmiştir. Daha sonra örnekleri kaplayan polietilen glikol ile mikrotomlarda kesitler alınmış birinci yöntemdeki gibi örnek preparatları hazırlanmıştır (Şekil 26).

Her iki yöntemle hazırlanan preparatlar 50, 100, 200, 500 µm ölçeklerinde Olympus marka mikroskoplarda incelenmiş ve yağların odun hücrelerindeki durumları resimlendirilmiştir.



Şekil 26. PEG (polietilen glikol) ile preparatların mikrotomda hazırlanması

2.11. Mekanik Testler

Mekanik testler, vTI (Johann Heinrich von Thünen Institut) enstitüsünün Odun Mekaniği Bölümünde Üniversal test makinesi Zwick / Roell Z050 (yük 50 kN) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.11.1. Liflere Paralel Basınç Direnci

Liflere paralel basınç direnci DIN 185 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. 20x20x60 mm (TxRxL) boyutlarında hazırlanan örnekler, sıcaklığı $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve bağıl nemi % 65 ± 5 olduğu iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa ulaşımaya kadar bekletilmişlerdir. Örneklerin nihai boyutları ve ağırlıkları ölçülmüştür (DIN 185). Liflere paralel basınç direnci;

$$\sigma_{(DII)} = \frac{F_{max}}{A} N/mm^2 \quad (10)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada;

F_{max} = Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

A = Örnek enine kesit alanı (mm^2)



Şekil 27. Üniversal test makinesinde liflere paralel basınç direnci

2.11.2. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Testleri

Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü testleri DIN 186 standardına göre yapılmış olup örnek boyutlar 20x20x340 mm'dir (TxRxL). Örnekler, sıcaklığı 20±2°C ve bağıl nemi % 65±5 olan iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa ulaşmaya kadar bekletilen örneklerde son boyutlar ve ağırlıklar ölçülmüştür. Genişlik kumpas ile yükleme hattında bir, kalınlıklar ise yüklemenin yapıldığı hat üzerinde 2 noktanın ortalaması alınarak 0,01 mm duyarlıklı mikrometre ile ölçülmüştür. Deneme makinesinde yükleme mekanizması, ilk kuvvet 5 N olmak üzere yükleme anından itibaren 7 mm/dk hızla çalıştırılmıştır. Eğilme direnci;

$$\sigma_B = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \text{ N/mm}^2 \quad (11)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada;

F= Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

L=Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm)

h= Örnek kalınlığı (mm)

b= Örnek genişliği (mm)

Eğilmede elastikiyet modülü ise eğilme direnci örnekleri kullanılarak yapılmıştır.

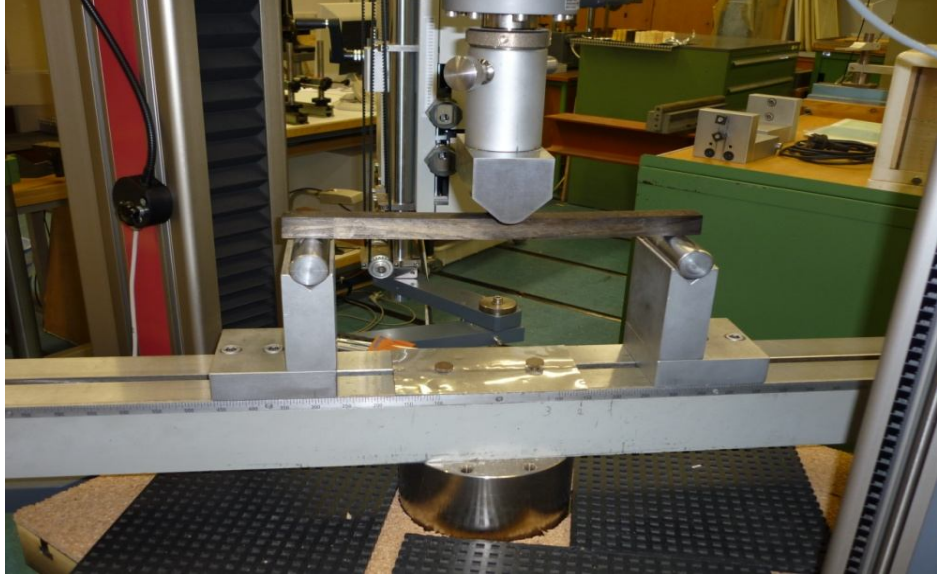
Eğilmede Elastikiyet Modülü (E):

$$E_B = \frac{\Delta F \times L^3}{4 \times \Delta f \times b \times h^3} \text{ N/mm}^2 \quad (12)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada;

Δf = Eğilme miktarı (sehim) (mm)

F= Deformasyonu sağlayan kuvvet (N)



Şekil 28. Üniversal test makinesinde mekanik testler

2.12. İstatistiksel Yöntem

Elde edilen veriler SPSS paket programı kullanılarak ve % 95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Veriler ve bunlar arasındaki istatistiksel farklılık varyans analizi ile kullanılmıştır. Elde edilen farklılıkların hangi kimyasal maddeler arasında olduğunu belirlemek için ise Duncan testi uygulanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kargı (*Arundo donax* L.) Yıllık Bitkisinin Kimyasal Analizi

Deneyleerde kullanılan kargı yıllık bitkisinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13. Kargı (*Arundo donax* L.) yıllık bitkisinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşenler	Minimum Değer	Maksimum Değer	Standart Sapma	Ortalama (%)
Soğuk Su Çözünürlük Tayini	5,82	6,63	0,42	6,15
Sıcak Su Çözünürlük Tayini	7,86	8,15	0,14	8,01
% 1'lik NaOH Çözünürlük Tayini	28,86	29,70	0,46	29,39
Alkol-Benzen Çözünürlük Tayini	1,21	1,37	0,11	1,29
Lignin Tayini	19,85	23,00	1,58	22,40
Holoselüloz Tayini	72,01	73,21	0,61	72,52
Selüloz Tayini	45,06	45,18	0,05	45,12
α -Selüloz Tayini	42,36	43,61	0,66	42,84
Kül Tayini	2,31	2,50	0,09	2,39

Tablo incelendiğinde, materyalin ana kimyasal bileşenlerinden holoselüloz içeriği % 72,52, alfa selüloz oranı holoselüloz üzerinden % 42,84 ve lignin oranı ise % 22,40 olarak tespit edilmiştir. Kargı yıllık bitkisinin yan bileşenlerinden olan çözünürlük değerleri incelendiğinde; alkol benzen çözünürlüğü % 1,29, soğuk sudaki çözünürlük % 6,15, sıcak sudaki çözünürlük % 8,01 ve %1 NaOH çözünürlüğü oranı ise % 29,39 olarak belirlenirken kül oranı ise % 2,39 olarak bulunmuştur. Tablo 13'te görülen kargı yıllık bitkisine ait kimyasal analiz sonuçları, literatürdeki kimyasal analiz sonuçlarına benzerlik göstermektedir (Epobiyo, 2007; Klinke vd., 2004; Hafizoğlu ve Deniz, 2010).

Tablo 14. Bazı lignoselülozik türler ve bileşenleri (Parisi, 1989).

Biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
İğne yapraklı ağaçlar	40-50	20-30	25-35
Şeker kamışı	40	30	20
Yapraklı ağaçlar	40-50	30-40	15-20
Mısır koçanı	45	35	15
Buğday sapı	30	50	15

Kargı yıllık bitkisinin kimyasal bileşimi incelendiğinde yıllık bitkilere ve bambuya yakınlık gösterirken, iğne yapraklı ağaçlara göre nispeten farklılık göstermektedir (Tablo 14). Kargı yıllık bitkisi, % 27,4 hemiselüloz oranı ile yapraklı ağaçlar (% 20-28) ve samana (% 26-32) yakınlık göstermiştir. Jeon vd.'nin (2010) yaptığı çalışmada ise kargı yıllık bitkisinin selüloz oranı % 42 ve hemiselüloz oranı % 31 olarak belirtilmiştir. Hemiselülozdaki bu farklılık, yıllık bitkilerin yetiştirme bölgesinden ve/veya materyal analizindeki nod-internod oranlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Shatalov vd., 2001; Azeez vd., 2010; Jeon vd., 2010).

Günümüzde kargı yıllık bitkisi, sahip olduğu düzgün lif boyutları ile kağıt endüstrisinde lif üretimi için aranan bir materyaldir. Bunun aksine, kağıt mekaniği testinde bu materyalden elde edilen ürünlerde istenen sonuçlara halen varılamamıştır (Shatalov vd., 2001).

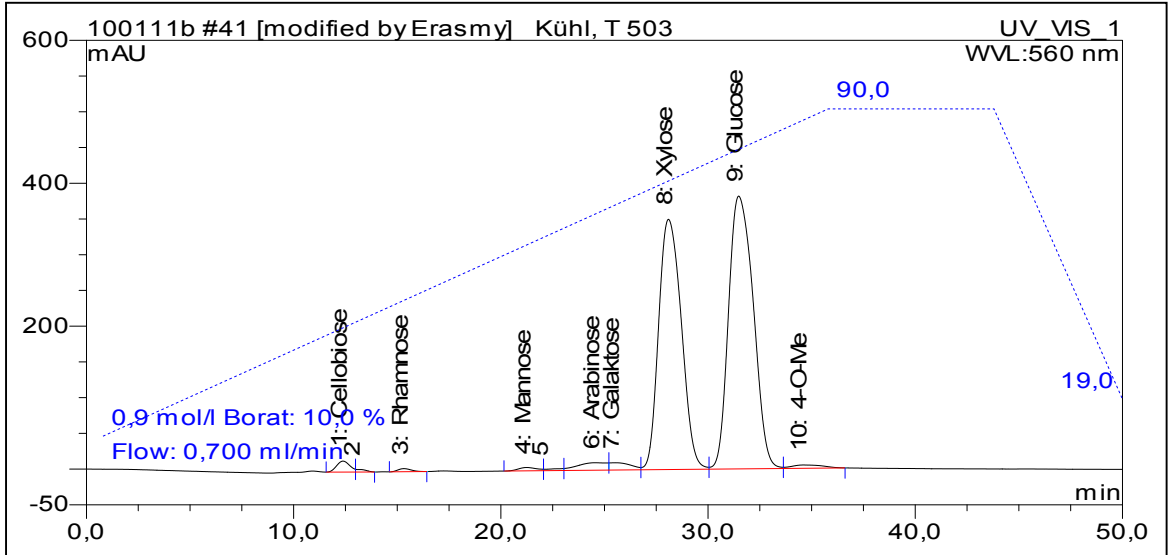
Biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz ve lignin oranları ve kimyasal veriler göz önüne alındığında biyokütle pirolizinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu açıdan bakıldığında kargı yıllık bitkisi diğer yıllık bitkilere göre sahip olduğu bileşenlerin oranları biyokütleden yararlanma açısından oldukça önemlidir (Gani ve Naruse, 2006).

Kargı yıllık bitkisi üç tekrar yapılarak içerdiği monosakkarit birimlerinin yüzdeleri Tablo 15'te, glukoz ve ksiloz oranları ise Şekil 29'de verilmiştir.

Tablo 15. Kargı yıllık bitkisinin monosakkarit oranları

Kargı yıllık bitkisi	Ramnoz %	Mannoz %	Arabinoz %	Galaktoz %	Ksiloz %	Glukoz %	4-O-Me* %	Toplam %
1. Ölçüm	0,16	0,34	1,98	0,82	33,78	62,28	0,65	100
2. Ölçüm	0,15	0,34	2,04	0,87	34,18	61,77	0,64	100
3. Ölçüm	0,15	0,35	1,98	0,84	33,70	62,32	0,65	100
Ortalama	0,15	0,35	2,00	0,84	33,88	62,13	0,65	100
s (n-1) [%]	2,57	1,17	1,67	3,08	0,76	0,49	0,17	0

(4-O-metil glukoronik asit)



Şekil 29. Kargı yıllık bitkisinde Glukoz ve Ksiloz oranları

Şekil 29'de görüldüğü gibi özellikle glukoz ve ksiloz oranları yüksek çıkmıştır. Kargı yıllık bitkisi, ksilanın egemen olduğu karbonhidrat bileşenleri bakımından, yıllık bitkiler ve yapraklı ağaçlara benzerler (Shatalov vd., 2001). Şeker oranları bakımından, kargı yıllık bitkisinin diğer bazı kaynaklara benzerliği Tablo 16'da görülmektedir.

Tablo 16. Çeşitli lignoselülozik materyallerin karbonhidrat şeker oranları (Azeez vd., 2010).

Biyokütle türleri	Kayın	Ladin	İroko	Albizia	Kargı	Mısır koçanı
Ekstraktifler	2,4	2,9	8,2	6,2	-	2,8
Klason lignini	21,8	29,0	26,2	25,2	22,40	19,0
Holoselüloz	68,5	70,2	64,8	63,7	72,52	75,7
Glukoz	46,0	47,4	48,2	45,7	62,13	40,4
Ksiloz	18,1	5,8	12,1	14,9	33,88	30,9
Mannoz	1,4	12,9	2,0	1,3	0,35	0,1
Galaktoz	1,0	2,3	0,8	0,4	0,84	1,0
Arabinoz	0,5	1,0	0,2	0,2	2,00	2,8
Ramnoz	0,5	0,2	0,5	0,3	0,15	0,1
Sellobiyoz	0,1	0,0	0,0	0,1	-	0,1
4-O-metil-glukuronik asit	1,0	0,8	0,9	0,9	0,65	0,4

3.2. Piroliz İşlemi

Piroliz işlemi öncesi örnek rutubeti % 6,5 olarak ayarlanmış olup piroliz işlemlerinde ısıtma hızı 10 °C/dk olarak tutulmuştur. Piroliz sırasında işlem sıcaklığı 450-525°C arasında tutulmuş olup elde edilen sıvı miktarı ve sulu faz verimi Tablo 17’de gösterilmiştir.

Tablo 17. Piroliz sonucu elde edilen sıvı miktarları

Piroliz	Kullanılan hammadde (g)	Uygulanan Piroliz Sıcaklığı °C	Elde edilen sıvı miktarı (g)	Sulu faz verimi %
1.Çalışma	305,67	460	137,74	42,29
2.Çalışma	379,98	475	158,35	45,76
3.Çalışma	389,61	480	169,01	47,63
4.Çalışma	364,30	495	158,22	47,69
5.Çalışma	379,59	500	156,02	45,13
6.Çalışma	380,05	515	175,39	46,14
Ortalama	366,53	490	159,12	45,77

Elde edilen bulgulara göre, sulu faz verimi % 45 olarak belirlenmiştir. Ortalama piroliz süresi 30 dk olarak tespit edilmiş olup yapılan pirolizin literatürde vurgulanan “yavaş piroliz” olduğu tespit edilmiştir. Piroliz sonucu oluşan ürün dağılımı ise % 45 sıvı,

% 30 katı ve % 25 gaz olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada öğütülen materyal boyutu sabit tutulmuş ve tüm piroliz çalışmasında aynı boyutlar kullanılmıştır. Özellikle yıllık bitkilerde, materyal boyutunun piroliz verimine çok yüksek miktarda etki etmediği belirtilmektedir (Coulson ve Bridgwater, 2004; Demirbaş, 2005; Bridgwater, 1990).

Tablo incelendiğinde hammadde miktarı; ortalama 366 g ve elde edilen sıvı miktarı 159 g olduğu görülmektedir. Ayrıca, sıcaklık seviyesinin 450°C'den 525°C'ye doğru yükseldikçe sıvı miktarının arttığı gözlenmiştir. Sıvı ürün verimi sürükleyici gaz oranına bağlı olarak da arttığı çalışma esnasında bulunmuştur. Bunun nedeni; sürükleyici gazın, oluşan birincil ürünleri (sıvı, gaz ve yarı kömür) hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlemesi olarak bildirilmektedir (Sunol ve Sunol, 1994).

Pirolizin aynı sıcaklıklarda uygulanmasıyla, selüloz oranı yüksek olan kargı yıllık bitkisinin sulu faz verimi (% 45), diğer birçok biyokütle çeşidine göre yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise selülozun düşük parçalanma sıcaklığında yüksek hızla parçalanmasının sıvı ve gaz ürün miktarındaki artış ile sonuçlanmasıdır (Yılgin vd., 2005).

3.3. Biyo-yağ Üzerine Yapılan Analizler

3.3.1. Temel Sıvı Ürün Karakterizasyonu

Elde edilen biyo-yağın fiziksel özelliklerine bakıldığında; siyah renkte ve oldukça belirgin keskin bir kokuya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu kokunun sebebi düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayı olmaktadır. Ayrıca sıvı ürün formaldehit ve asetik asitten karmaşık yüksek molekül ağırlıklı fenoller, şekerler ve diğer oligosakkaritlere uzanan değişik oranlarda yüzlerce farklı kimyasal içermektedir (Ertaş, 2010).

Yapılan temel ürün analizlerinde; pH ölçümü 4,05 çıkmıştır. Kinematik viskozite ise 55°C'de 16,74 cSt olarak tespit edilmiştir. Karl fisher titrasyonu sonucu ham biyo-yağdaki kondense su oranı % 3,43, % 10'luk biyo-yağ konsantrasyonunda ise su oranı % 9-10 bulunmuştur. Yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 18. Elementel analiz sonuçları

Örnek	*Oksijen Miktarı	Ölçülen Nitrojen Hacmi	Ölçülen Karbon Hacmi	Ölçülen Hidrojen Hacmi
Biyo-yağ	26,48	% 0,87	% 65,28	% 7,37

*Element farkından ortalama oksijen miktarı

Elde edilen sıvının ısı değeri Dulong formülü yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Isıl Değer (MJ/kg)} = 33,83(C) + 144,3(H-O/8) \quad (13)$$

Formülde; C: Karbon

H: Hidrojen

O: Oksijen'i simgelemektedir.

Değerler yerine konulduğunda biyo-yağın ısı değeri 27,40 Mj/kg olarak bulunmuştur. Kargı yıllık bitkisi ile yapılan piroliz çalışmalarında, ham piroliz sıvısında ortalama su yüzdesi 9,77 ve sıvı verimi % 45 olduğu bildirilmiştir (Coulson ve Bridgwater, 2004). Ayrıca yapılan bazı araştırmalarda piroliz sonrası elde edilen sıvıda genellikle % 15-30 arasında ana bileşenlerden biri olan su bulunmaktadır (Mohan vd., 2007). Fakat bu araştırmada elde edilen biyo-yağda % 34'e yakın su tespit edilmiştir. Elde edilen bu farkın hammaddenin yetişme ortamı karakteristiği ve piroliz öncesi örnekteki rutubet oranı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Kargı yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yağın karbon oranı birçok materyale kıyaslandığında daha yüksek bulunmuştur (Azeez vd., 2010).

Biyokütle içerisindeki enerji, uçucu madde ve sabit karbon olarak depolanmıştır. Uçucu madde ve sabit karbon, biyokütlenin kolay alevlenebilmesi, gazlaştırılabilmesi ve oksitlenebilmesinin bir ölçüsüdür. % 65'lik karbon ile bu açıdan kargı yıllık bitkisinin avantajlı olduğunu söylemek mümkündür. Biyo-yakıtın içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlilerinden biri olan düşük pH oranı biyo-yağın korozyona neden olduğunu birçok kaynak teyit etmektedir. Bu durum sıvı toplama kaplarında meydana gelen asit bozunmasıyla da gözlemlenmiştir (Önal, 2007).

3.3.2. GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) Analizi

Büyükölçekle Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak bilinen Jel Geçirgenlik Kromatografisi, molekülleri tanecik boyutuna göre ayırıştıran bir Kromatografik yöntemdir. Bu yöntem, biyo-yagın moleköl ağırlığı ve moleköl ağırlığı dağılımı tayininde kullanılmıştır. Jel geçirgenlik analizindeki (GPC) veriler göz önüne alındığında % 10'luk biyo-yag, etanolde çözölmesine rağmen ham biyo-yag gibi homojen yapı gösterdiği ortaya çıkmıştır. Buda yapılan diğer çalışmalarda moleköl ağırlıklarının iki konsantrasyon arasında bir fark olmayacağını göstermiştir (Tablo 19). Biyo-yagın analizi, lignin bozunmasından kaynaklanan karmaşık fenolik bileşiklerin moleköl ağırlıklarından dolayı çok zordur. Ayrıca yapılan çalışmalarda moleköl ağırlığının artmasıyla viskozitenin de arttığı bildirilmiştir (Sunol ve Sunol, 1994).

Tablo 19. GPC analiz sonuçları

Konsantrasyonlar	Ham biyo-yag (%100)	%10 biyo-yag
Mw (ağırlıkça ortalama molar kütle) g/mol	5,2168e ²	5,1643e ²
Mn (sayıca ortalama molar kütle) g/mol	1,1961e ²	1,0816e ²
D = M w / M n	4,3617e ⁰	4,7748e ⁰

3.3.3. GC/MS Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi

Biyo-yag birçok reaktif özellik göstermektedir. Biyo-yag; su, guyakoller, katekoller, sringiller, vanilinler, asetik asit, formik asit, karboksil asitler, hidroksil aldehitler, şekerler ve daha birçok kimyasal bileşimin karışımı olduğu bilinmektedir. Fakat buna rağmen piroliz işleminde bazı bileşenlerin parçalanması sonucu halen tam olarak belirlenemeyen bileşenler mevcuttur.

Kargı yıllık bitkisinin pirolizi sonucu elde edilen biyo-yagın kimyasal analizi GC/MS Gaz Kromatografisinde yapılmış olup, yapısında 63 bileşik tespit edilmiştir (Tablo 20). Holoselölöz kaynaklı furanlar ve karbonhidratlar, lignin kaynaklı genel fenolik

bileşiklerdir. Sirigoller ve guyakoller, ligninin başlangıç bozunma aşamasından en yüksek seviyelere kadar piroliz sürecinde 477-527°C’de elde edilmiştir. Elde edilen kromatogram piklerinde tanımlanan alan yaklaşık % 78,1 olmuştur. Daha önce su içeriği (% 3,43) belirlenen biyo-yağ, susuz kütle 57,94 mg olmuştur. Bu yüzden elde edilen sonuçlar bileşenlerin sulu ve susuz halde kapladıkları alan şeklinde olmuştur. Kargı yıllık bitkisi hammadde analizinde görülen ksiloz oranının yüksek çıkmasına bağlı olarak yapılan analiz sonucu asetik asit oranının da yüksek çıkmasına neden olmuştur. Asetik asidin hemiselülozdaki asetil guruplarından ileri geldiği bildirilmektedir (Kartal vd., 2004; Mohan, 2005; Azeez vd., 2010).

Yapılan çalışmalarda kimyasal parçalanmada biyokütlenin fenollere dönüşümü, temel aromatik bağları takip eden lignin fenol propan ünitelerinin alkil zincirlerindeki OH gruplarının dehidrasyonu olduğu yerde başladığı bildirilmektedir (Chen vd., 2002).

Tablo 20. GC/MS kromatografisi analiz sonuçları

Bileşenler	wt.% sulu	wt.% kuru
Asitler	4,48	4,64
Asetik asit	3,408	3,529
Propionik asit	0,790	0,818
Butirik asit	0,280	0,290
Aromatik Olmayan Ketonlar	4,99	5,17
Asetol (Hidroksipropanon)	0,573	0,593
Butanon, 2-	0,097	0,101
Butanon, 1-hidroksi-2-	0,801	0,829
Butandion, 2,3- (Diasetil)	0,100	0,103
Propanon, asetiloksi-2-	0,291	0,301
Siklopentanon	0,156	0,161
Siklopenten-1-one, 2-	0,624	0,646
Siklopenten-1-one, 2,3-dimetil-2-	0,316	0,327
Siklopenten-1-one, 2-metil-2-	0,468	0,485
Siklopenten-1-one, 3-metil-2-	0,324	0,335
Siklopenten-1-one, 3-etil-2-	0,083	0,086
Siklopenten-3-one, 2-hidroksi-1-metil-1-	1,017	1,053
poss. 2-Siklopenten-1-one, 2,3,4-trimetil- (NIST MQ 78)	0,146	0,151
Furanlar	3,47	3,60
Furfuril alkol, 2-	0,920	0,952
Furaldehid, 2-	1,317	1,364
Furaldehid, 5-metil-2-	0,218	0,225
Etanon, 1-(2-furanil)-	0,296	0,306
Valerolaseton, γ - (gamma-Butirolastone, 1-metil-)	0,051	0,053
Butirolasetone, γ -	0,610	0,632
2-Etoksitetrahidrofuran	0,063	0,065

Tablo 20'nin devamı

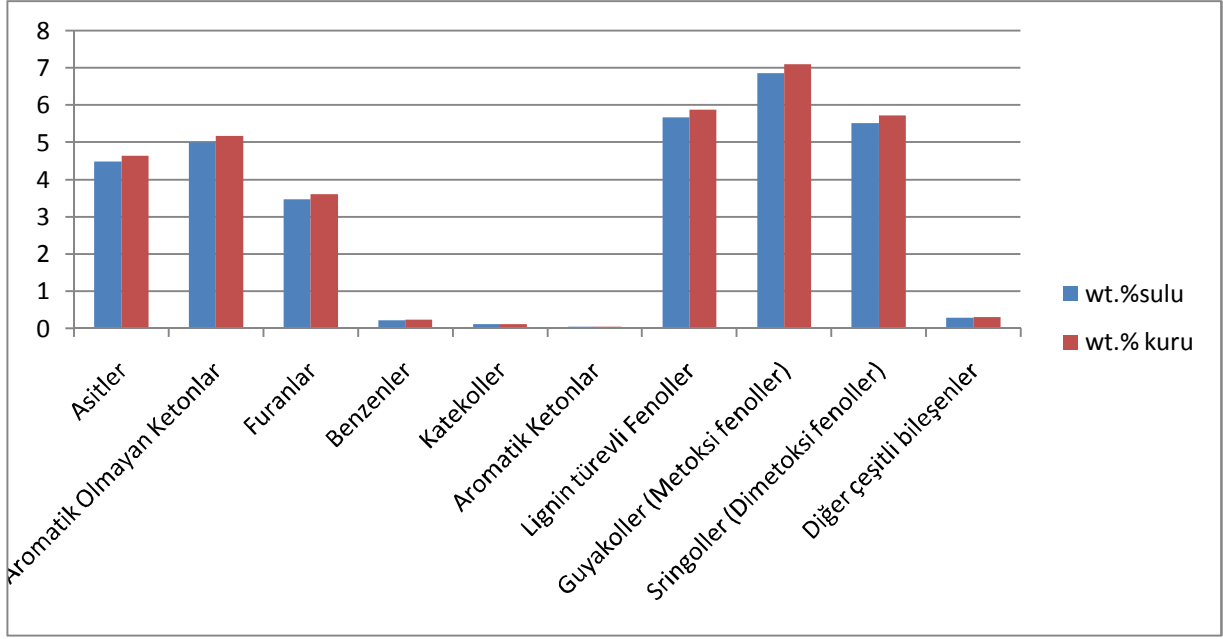
Bileşenler	wt. % sulu	wt. % kuru
Benzenler	0,22	0,23
Ksilen, m- (Benzen, 1,3-dimetil-)	0,032	0,033
Benzen, 1-metoksi-4-metil	0,058	0,060
Inden-1-one, 2,3-dihidro-1H-	0,069	0,072
Naftalen, 2-metil-	0,064	0,066
Katekoller	0,12	0,12
Hidrokinon (Benzen, 1,4-dihidroksi-)	0,117	0,121
Aromatik Ketonlar	0,05	0,05
Asetofenon	0,046	0,048
Lignin türevli Fenoller	5,67	5,87
Fenol	1,225	1,268
Kresol, o-	0,725	0,751
Kresol, p-	0,377	0,391
Fenol, 2,5-dimetil-	0,332	0,343
Fenol, 2,6-dimetil-	0,082	0,085
Fenol, 3,5-dimetil-	0,100	0,103
Fenol, 2,3,5-trimetil-	0,063	0,066
Fenol, 2,4,6-trimetil-	0,025	0,026
Fenol, 2-etil-	0,129	0,134
Fenol, 3-etil-	1,911	1,979
Fenol, 4-vinil-	0,600	0,621
poss. Fenol, etil-metil- (NIST MQ 88)	0,102	0,105
Guyakoller (Metoksi fenoller)	6,85	7,10
Guyakol	2,253	2,333
Guyakol, 4-metil-	0,660	0,684
Guyakol, 4-etil-	1,300	1,346
Guyakol, 4-vinil-	0,784	0,812
Guyakol, 4-propil-	0,206	0,214
Guyakol, 4-propenil- cis (Izoeugenol)	0,223	0,231
Guyakol, 4-propenil-(trans) (Izoeugenol)	0,626	0,649
Vanillin	0,159	0,164
Benzoik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-, metil ester	0,105	0,109
Feniletanon, 4-hidroksi-3-metoksi- (Asetogujakon)	0,240	0,249
Guyasil asetone	0,200	0,208
poss: Guyakol, 5-metil-	0,097	0,100
Sringoller (Dimetoksi fenoller)	5,52	5,72
Sringol	2,292	2,373
Sringol, 4-metil-	0,569	0,590
Sringol, 4-etil-	0,776	0,804
Sringol, 4-vinil-	0,208	0,215
Sringol, 4-propil-	0,422	0,437
Sringol, 4-(1-propenil)-, cis	0,315	0,326
Sringol, 4-(1-propenil)-, trans	0,682	0,707
Asetosringon	0,079	0,082
Sringilaseton	0,179	0,185
Diğer çeşitli bileşenler	0,29	0,30

Tablo 20'nin devamı

Bileşenler	wt.% sulu	wt.% kuru
Etil asetat NIST MQ 94	0,033	0,034
poss: Furoik asit metilester NIST MQ 94	0,056	0,058
Yağlı asit metilester	0,086	0,089
Softner	0,067	0,070

Tablo 20'de görüldüğü gibi kuru faz göz önüne alındığında ise % 7,10 ile guyakoller (metoksi fenoller), % 5,87 ile lignin türevli fenoller, % 5,72 ile dimetoksi fenoller yüksek oranda mevcuttur. Asitler içerisinde asetik asit ön plana çıkmaktadır. Fakat yapılan çalışmalar göstermiştir ki elde edilen bileşenler biyokütle türü ve piroliz yöntemine göre değişmektedir. Günümüzde piroliz yağının fenol türevleri için birçok çalışma yapılmaktadır. Genel olarak pH 4 seviyesinde olan biyo-yağın asetik asit oranı düşük çıkmıştır. Lignince zengin bu fraksiyonlar tam olarak ticarileştirilmemiş olup devam eden çalışmalar ışığında CCA ve kreozot gibi odun koruma maddelerinin yerini alabileceği düşünülmektedir. Fenolik bileşenlerin mantar türlerine karşı oldukça etkili olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Mohan, 2007). Vanilin bileşikleri ise termit zararlısına karşı aktif oldukları bilinmekle beraber parfüm sanayisi için ayrıca bir kaynak durumundadır (Kartal vd. 2004). Ayrıca suda çözünmeyen pirolitik fenol olarak adlandırılan fenoller su itici özelliği olduğundan kontrplaklarda kullanılmaktadır.

GC/MS Gaz kromatografisinde elde edilen ana bileşenlerin grafiksel gösterimi ise Şekil 30'de verilmiştir.



Şekil 30. Bileşenlerin grafiksel gösterimi

Tablo 21’de ise diğer bazı biyokütlelerin GC/MS analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 21. Çeşitli biyokütlelerin GC/MS analizleri (Azeez, 2010).

Bileşenler	Kayın	Ladin	İroko	Albizia	Mısır koçanı
Asitler	8,2	2,6	6,7	7,1	9,1
Aromatik Olmayan Aldehitler	10,3	11,3	9,1	9,1	7,3
Aromatik Olmayan Ketonlar	5,1	4,2	8,1	5,8	10,2
Furanlar	2,4	2,5	2,8	2,7	3,3
Piranlar	1,9	1,8	0,7	1,2	1,3
Şekerler	3,3	5,3	2,3	2,6	3,4
Benzenler	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Katekoller	0,0	0,0	0,4	0,1	0,3
Lignin-Türevli Fenoller	0,2	0,4	0,9	0,4	3,6
Guyakoller (Metoksi Fenoller)	1,4	4,0	4,0	2,7	3,5

Tablo incelendiğinde; asit oranları kargı yıllık bitkisinde daha düşük olmasına rağmen fenol bileşikleri ve guakol oranları çok daha yüksek çıkmıştır. Kargı yıllık bitkisindeki % 7,1’lik metoksi fenollerin ve 4-etil-2-metoksifenol ile 4-propil-2-metoksifenol bileşenlerinin varlığında odun koruma etkinliğini arttıran bileşikler olduğu bilinmektedir (Suzuki vd., 1997).

3.4. Mantar Çürüklük Testi

Biyo-yağın düşük konsantrasyonları ile emprenye edilen örnekler, beyaz (*Trametes versicolor*) ve esmer (*Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) çürüklük mantarlarına, maruz bırakılmışlardır. Çürüklük testleri EN-113 standardına göre yapılmıştır. Deney sonrası elde edilen ağırlık kayıpları ve rutubet oranları homojenlik grupları ile birlikte Tablo 22, 23, 24 ve 25'te verilmiştir. Mantar çürüklük testi öncesi tüm örnekler yıkanma işlemine tabi tutulmuştur.

Bu tez çalışmasında, retensiyon miktarları endüstriyel olarak uygulanabilecek şekilde mümkün olduğu kadar düşük tutulmuştur. Retensiyon miktarları 50-100 kg/m³ aralığında gerçekleşmiştir.

Tablo 22. *T. versicolor* mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular

<i>Trametes versicolor</i>					
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	Test Ağırlık kaybı %	Test Rutubet %	Kontrol ağırlık kaybı %	Kontrol Rutubet %
% 20 Biyo-yağ+ELO	106,67 (2,61)	0,99 ^{a*} (0,98) ¹	38,3 (5,6)	19,52 (2,60)	50,63 (3,03)
%20 Biyo-yağ	108,26 (0,61)	1,87 ^{ab} (0,58)	46,32 (10,64)	20,25 (1,61)	44 (7,14)
%10 Biyo-yağ+ELO	54,13 (1,97)	1,48 ^b (1,15)	32,89 (4,07)	15,90 (3,98)	37,01 (4,16)
%10 Biyo-yağ	52,8 (1,44)	6,88 ^c (3,20)	41,43 (6,31)	21,13 (3,09)	43,92 (5,60)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Trametes versicolor mantarında % 10-20 biyo-yağ+ELO ve sadece % 20 biyo-yağ ile muamele edilmiş örneklerdeki ağırlık kaybı, % 3'ün altında olmuştur. Sadece % 10'luk biyo-yağ grubunda ise, *T.versicolor* ve *P.placenta* mantar türlerinde % 7'ye yakın bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu durumda, beyaz çürüklük mantarı için % 10'luk konsantrasyon oranını veya retensiyon miktarını arttırmak gerekmektedir.

Esmer çürüklük mantarlarına tabi tutulan örneklerde meydana gelen değişimler ise Tablo 23, 24 ve 25'te verilmiştir.

Tablo 23. *P. placenta* mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular

<i>Poria placenta</i>					
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	Test ağırlık kaybı %	Test Rutubet %	Kontrol ağırlık kaybı %	Kontrol Rutubet %
% 20 Biyo-yağ+ELO	104,53 (3,79)	1,14 ^{a*} (0,74) ¹	28,69 (2,67)	34,37 (4,88)	70,2 (5,91)
%20 Biyo-yağ	108,53 (1,82)	1,26 ^a (0,39)	33,72 (6,78)	41,6 (11,00)	68 (24,04)
%10 Biyo-yağ+ELO	54,13 (1,02)	1,49 ^a (1,33)	25,87 (0,76)	33,9 (3,63)	74,7 (6,78)
%10 Biyo-yağ	52,8 (0,43)	5,14 ^b (3,16)	28,36 (2,10)	32,4 (3,66)	73,8 (8,13)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedirTablo 24. *G. trabeum* mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular

<i>Gloephyllum trabeum</i>					
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	Test ağırlık kaybı %	Test Rutubet %	Kontrol ağırlık kaybı%	Kontrol Rutubet%
% 20 Biyo-yağ+ELO	102,13 (3,93)	1,75 ^{a*} (1,60) ¹	37,10 (7,53)	37,35 (7,73)	44,48 (3,22)
%20 Biyo-yağ	106,41 (2,80)	2,39 ^{ab} (0,35)	35,76 (4,10)	28,39 (6,56)	42,55 (2,45)
%10 Biyo-yağ+ELO	53,06 (1,26)	3,90 ^b (1,75)	32,40 (2,80)	34,73 (5,31)	46,71 (1,68)
%10 Biyo-yağ	52,8 (1,30)	3,90 ^b (0,44)	36,35 (7,57)	27,48 (7,36)	41,43 (6,02)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedirTablo 25. *C. puteana* mantarına tabi tutulan örneklerde elde edilen bulgular

<i>Coniophora puteana</i>					
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	Test ağırlık kaybı %	Test Rutubet %	Kontrol ağırlık kaybı%	Kontrol Rutubet%
% 20 Biyo-yağ+ELO	106,13 (3,31)	0,89 ^{a*} (1,68) ¹	31,32 (3,33)	52,12 (2,71)	67,21 (3,89)
%20 Biyo-yağ	105,6 (2,80)	2,60 ^a (0,55)	35,46 (1,42)	54,26 (2,25)	71,15 (3,06)
%10 Biyo-yağ+ELO	52,4 (1,59)	2,14 ^a (0,47)	45,46 (7,68)	54,91 (3,75)	74,26 (1,57)
%10 Biyo-yağ	52,26 (1,15)	2,99 ^a (0,48)	49,16 (4,40)	57,07 (4,13)	73,47 (3,71)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Esmer çürüklük (*Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) mantarlarında, test örneklerinde ağırlık kaybı çok düşük miktarda olmuş fakat sadece % 10'luk konsantrasyondaki örneklerde, ağırlık kaybı sınır değer (% 5) civarında olmuştur. Kontrol örneklerinin ağırlık kaybı ise; *Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum* mantar türlerinde % 30'u, *Coniophora puteana*'da ise % 50'yi geçmiştir.

Tablolar incelendiğinde; biyo-yagın düşük konsantrasyonlarının hem beyaz hem de esmer çürüklük mantarlarına karşı etkili olduğu bulunmuştur. Bunun temel sebebinin biyo-yagın içerdiği farklı bileşenlerden ve özellikle fenolik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Biyo-yagın oduna bağlanabilmesi için epoksitlenmiş keten yağı kullanılmıştır. Çürüklük öncesi örnekler yıkanma işlemine tabi tutulmuştur. Veriler dikkate alındığında, ELO ile emprenye edilen örneklerde biyolojik dayanımın sadece biyo-yag ile emprenye edilenlere kıyaslandığında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durumun ELO ile emprenyenin, biyo-yagın odundan uzaklaşmasını engelleyebileceğini düşündürmektedir.

Ülkemizde kiler mantarı olarak bilinen *Coniophora puteana* mantarı, binalarda kullanılan ağaç malzemeye arız olan en önemli mantarlardan biridir. Ayrıca yüksek rutubette olan bölgelerde her çeşit ağaç malzemeyi çürütebilmektedir. Buna göre Tablo 25'te biyo-yag ile muamele edilmiş örneklerdeki rutubet oranlarının yüksek olmasına karşın ağırlık kaybının oldukça düşük çıkması, kullanılan % 10'luk konsantrasyonda dahi emprenye maddesinin etkinliğini ortaya koymaktadır.

Kartal vd. (2010) yaptığı çalışmada biyo-yagın çürüklük mantarlarına karşı etkinliği kreozot ile karşılaştırılmış olup; *G.trabeum* mantarında 320 kg/m^3 , *T.versicolor* mantarında ise $64-208 \text{ kg/m}^3$ olduğu belirtilmiştir. Kreozotta bu değerler; *G.trabeum* mantarında 80-128, *T.versicolor* mantarında 32 kg/m^3 'ten küçüktür. Fakat, kargı yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yagda; % 10'luk konsantrasyon için $52-54 \text{ kg/m}^3$ arasında belirlenmiş olup her iki mantar türü içinde etkili sonuçlar ortaya çıkmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada toprak-blok standardı kullanılarak, biyo-yagın esmer çürüklük mantarlarına (*Gloephyllum trabeum*) karşı beyaz çürüklük mantarlarından (*Trametes versicolor*) çok daha fazla etkili olduğu belirtilmiştir. Zehirlilik değeri 92-192 kg/m^3 arasında olduğu çalışmada özellikle yıkanma öncesi etkinlik vurgulanmıştır. Fakat örnek gruplarının yıkanma testinden sonra fenolik bileşiklerin uzaklaşması sonucu ağırlık kaybının arttığı vurgulanmıştır (Mohan vd., 2007). Yapılan bu çalışmada ise; kargı yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yagın emprenyesi sonrasında ELO ile muamele edilmesi

yıkanmayı yüksek oranda engellemiş ve fungusit karakterdeki bileşenlerin yıkanma sonrası yapılan çalışmada ortaya konulmuştur.

Sarıçamın pirolizinden elde edilen biyo-yağ ile emprenye yapılan örneklerin çürüklük testi sonrasında, esmer çürüklük mantarı olan *P.placenta*'ya karşı oldukça etkili olduğu ve bunun temel nedenin ise biyo-yağın içerdiği fenolik bileşikler olduğu bildirilmiştir. Ayrıca biyo-yağın odun katranı ile yakın özellikte olduğu belirtilmiştir (Temiz vd., 2010).

Mourant vd'nin (2007) yaptığı çalışmada; iğne yapraklı ağaçların kabuklarının pirolizi ile elde edilen biyo-yağdan fenol formaldehit tutkalı sentezlenmiştir. Bu sentez tutkala bakır ilavesi yapılmıştır. Viskozite iyileştirmesi yapıldıktan sonra, istenilen retensiyon seviyeleriyle biyotik zararlılara karşı etkinliğin artacağı bildirilmiştir.

Bitkisel kaynaklı yağların (findık, ay çiçeği, kanola, bezir yağı, vb.) odun korumada kullanılabileceği pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Temiz vd, 2008; Lyon vd, 2007; Tomak vd, 2011; Wang ve Cooper, 2005)

Yapılan araştırmalar sonucu sadece bitkisel yağların odun boşluklarını doldurarak suyun odun içerisine girişini engellediği ve fiziksel koruma sonucu mantarların gelişimini etkilediği belirtilmektedir. Bu şartları sağlayabilmek için ise yüksek retensiyon (350-500 kg/m³) oranlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu miktarda bir yağın oduna emprenyesi hem ekonomik hem de pratiklik açısından uygun olmamaktadır. Bunun için araştırmacılar yağa fungusit katılması yoluna gitmektedir (Temiz vd, 2006; Tomak vd., 2011).

Bitkisel materyallerden (findık, ay çiçeği, kanola, soya vb.) elde edilen yağlara, borlu bileşenler katılmasıyla yapılan çürüklük testi sonrası ağırlık kayıpları % 7-13 arasında olmuştur. Aynı oranlarda örneklerin yıkanma sonrası ağırlık kayıpları ise % 10-16'ya çıkmıştır. Bu ağırlık kayıpları bitkisel materyallerden direkt olarak elde edilen yağların mantar zararlısına karşı çok etkili olmadığını göstermektedir (Tomak vd., 2011).

Bu tez çalışmasında ise hem düşük konsantrasyonda (% 10 ve % 20) biyo-yağ kullanılmış hem de kullanılan keten yağının oduna bağlanabilmesi için epoksitlendirilmiştir. Bu şekilde mantar çürüklük testinde biyo-yağın yıkanmasını engelleyerek içerdiği fungusit bileşenlerin etkinliği arttığı yapılan çalışmayla ortaya konulmuştur.

3.5. Su İttilik ve Boyutsal Kararlılık Testi

Bir odun koruyucu maddenin biyolojik bozunmaya karşı odun korumadaki etkinliği yanında dış hava şartlarındaki durumlara karşıda etkinlik göstermesi gerekmektedir (Bridgwater vd., 1999).

Bu kapsamda biyo-yağ ile emprenye edilen örneklerin su alma oranları ve boyutlarında meydana gelen değişimler incelenmiş olup sonuçlar Tablo 26, 27, 28 ve 29'da verilmiştir

Tablo 26. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki su alma oranları (%)

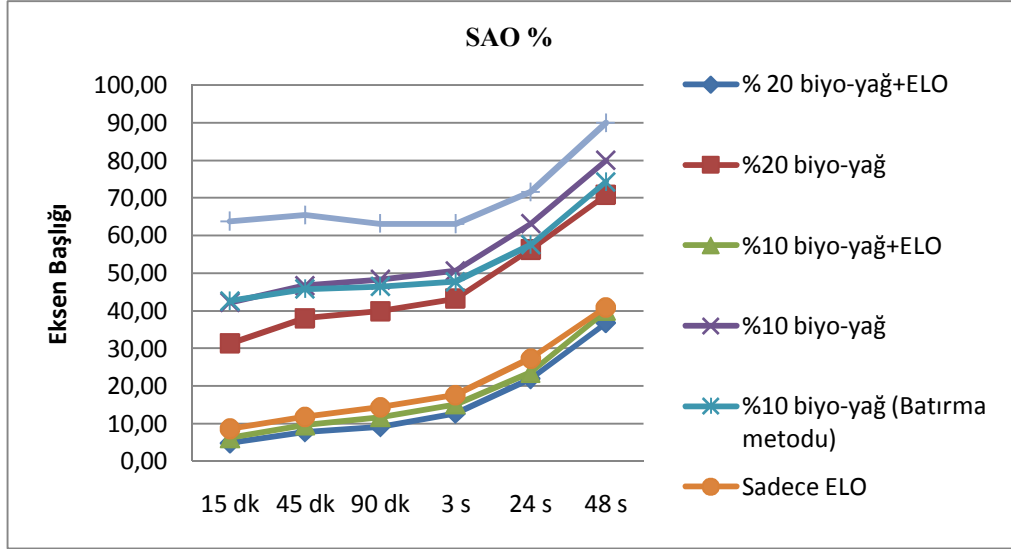
Su Alma (SAO %)								
Gruplar	Rutubet(%)	Retensiyon (kg/m ³)	15 dk	45 dk	90 dk	3 s	24 s	48 s
% 20 biyo-yağ+ELO	11,24	104,99 (8,01)	4,84 ^{a*} (1,63) ¹	7,79 ^a (1,7)	9,11 ^a (2,43)	12,69 ^a (2,28)	21,93 ^a (1,91)	36,78 ^a (2,47)
%20 biyo-yağ	14,25	102,24 (3,32)	31,30 ^c (2,82)	37,98 ^c (3,89)	39,88 ^c (2,03)	43,23 ^c (2,69)	43,22 ^c (3,07)	70,82 ^b (3,18)
%10 biyo-yağ+ELO	13,34	49,91 (1,18)	6,19 ^{ab} (0,93)	9,65 ^{ab} (1,28)	11,73 ^{ab} (0,95)	15,14 ^{ab} (1,87)	23,54 ^{ab} (2,65)	40,00 ^a (0,94)
%10 biyo-yağ	13,86	48,30 (1,88)	42,22 ^d (0,73)	46,67 ^d (0,78)	48,27 ^d (0,52)	50,58 ^d (0,81)	63,17 ^e (0,94)	79,96 ^c (0,53)
%10 biyo-yağ (Batırma metodu)	13,82	33,58 (2,76)	42,60 ^d (2,7)	45,75 ^d (2,12)	46,43 ^d (2,36)	47,72 ^d (2,34)	57,52 ^d (1,96)	74,26 ^b (1,23)
Sadece ELO	10,66	-	8,60 ^b (0,78)	11,80 ^b (1,22)	14,32 ^b (1,74)	17,56 ^b (1,66)	27,27 ^b (1,57)	40,90 ^a (2,88)
Kontrol örnekleri	10,84	-	63,77 ^e (1,97)	65,39 ^e (0,37)	63,12 ^e (2,26)	63,09 ^e (2,35)	71,53 ^f (3,02)	89,94 ^d (3,83)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Tablo 26 incelendiğinde, kontrol örneklerinin su alma oranları % 63-89 arasında değiştiği belirlenmiştir. % 10 ve % 20 biyo-yağlar ile emprenye edildiğinde ise su alma miktarları kontrole göre daha düşük çıkmıştır. Biyo-yağ grupları içinde en yüksek su alma oranı % 79 ile % 10'luk biyo-yağ grubunda belirlenmiştir.

Biyo-yağın ikinci defa ELO ile muamelesinde ise su alma miktarları yarı yarıya azalmıştır. Bunun temel sebebi; ELO'nun odun yapısı içinde bağlanarak su itici bir etki yapmasından kaynaklanabilir. Şekil 31'da su alma oranlarının grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şeki 31. Su alma oranlarının grafiksel gösterimi

Temiz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, biyo-yağ ile emprenye olan örneklerde kontrol örneklerine göre, düşük su alma oranına sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca piroliz yağının % 60-90 oranındaki su iticiliği olumlu sonuçlardan biri olmuştur. Bu çalışmadaki diğer bir bulguda dolu hücre ve boş hücre yöntemleri arasında biyo-yağ için hidrofobik özellik olarak önemli bir fark görülmediği vurgulanmıştır (Temiz vd., 2008).

Mohan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yıkanma etkinliğini arttırmak ve su alma oranını azaltma zorunluluğunun olduğunu vurgulanmıştır. Aynı çalışmada bu olumsuzlukları gidermek için parafin, vaks gibi yardımcı emprenye yöntem ve maddeleri kullanılması önerilmiştir (Mohan vd., 2007).

Tablo 27, 28 ve 29'da teğet, radyal ve boyuna yöndeki şişme oranları verilmiştir.

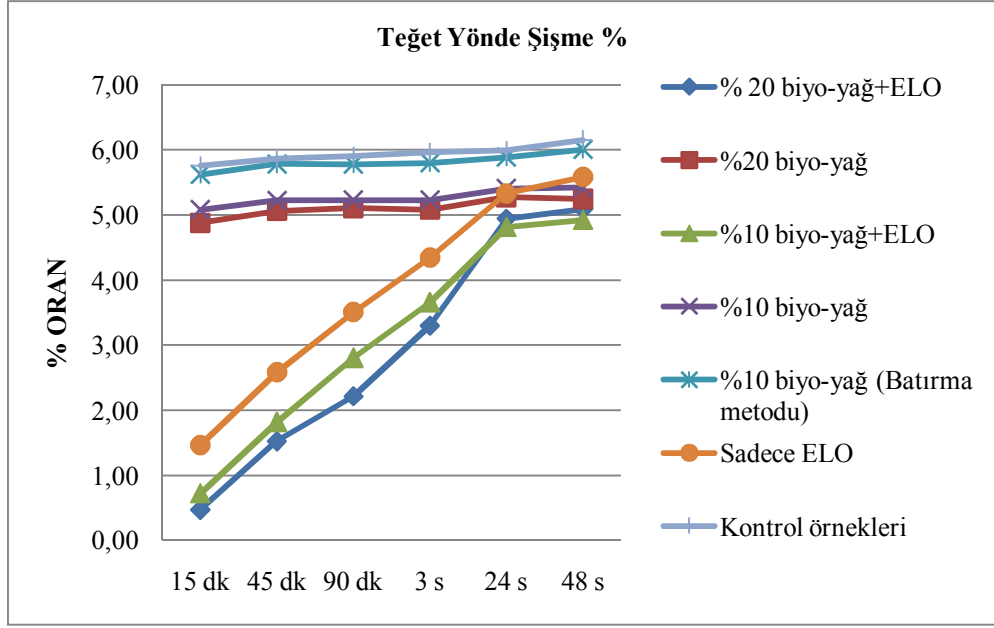
Tablo 27. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruptaki teğet yönde şişme oranları (%)

Teğet Yönde Şişme (%)							
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	15 dk	45 dk	90 dk	3 s	24 s	48 s
% 20 biyo-yağ+ELO	104,99 (8,01)	0,47 ^{a*} (0,1) ¹	1,52 ^a (0,25)	2,22 ^a (0,18)	3,30 ^a (0,33)	4,94 ^a (0,19)	5,09 ^{ab} (0,17)
%20 biyo-yağ	102,24 (3,32)	4,88 ^c (0,06)	5,06 ^c (0,02)	5,11 ^d (0,19)	5,08 ^d (0,19)	5,27 ^b (0,15)	5,25 ^{bc} (0,19)
%10 biyo-yağ+ELO	49,91 (1,18)	0,72 ^a (0,14)	1,82 ^a (0,18)	2,80 ^b (0,23)	3,66 ^b (0,1)	4,81 ^a (0,00)	4,92 ^a (0,03)
%10 biyo-yağ	48,30 (1,88)	5,08 ^c (0,23)	5,22 ^c (0,23)	5,23 ^d (0,26)	5,23 ^d (0,24)	5,40 ^b (0,3)	5,42 ^{cd} (0,31)
%10 biyo-yağ (Batırma metodu)	33,58 (2,76)	5,63 ^d (0,19)	5,79 ^d (0,26)	5,78 ^e (0,10)	5,80 ^e (0,19)	5,89 ^c (0,09)	6,01 ^e (0,14)
Sadece ELO	-	1,46 ^b (0,16)	2,58 ^b (0,24)	3,51 ^c (0,24)	4,34 ^c (0,26)	5,33 ^b (0,15)	5,58 ^d (0,12)
Kontrol örnekleri	-	5,75 ^d (0,15)	5,87 ^d (0,18)	5,90 ^e (0,16)	5,96 ^e (0,16)	5,99 ^c (0,18)	6,15 ^e (0,17)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Tablo 27'deki veriler incelendiğinde; sadece biyo-yağlar ile yapılan emprenyede kontrol gruplarına göre daha az bir teğetsel genişleme elde edilmiştir. ELO ile ikinci defa yapılan emprenyede ise suda bekletmenin ilk 3 saatlik kısımlarında oldukça düşük teğetsel genişleme bulunmasına rağmen zamanla bu etki azalmıştır. Bunun temel nedeni; küçük boyutlu örneklerin kullanılmasıyla birlikte çok geniş alanların sürekli suyla temasta olması nedeniyle koruyucu etkinin zamanla azalmasından kaynaklanabilir. Şekil 32'de teğet yöndeki değişimin grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şeki 32. Gruplardaki teğet yöndeki değişimin grafiksel gösterimi

Tablo 28. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruplardaki radyal yönde şişme oranları (%)

Radyal Yönde Şişme (%)							
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	15 dk	45 dk	90 dk	3 s	24 s	48 s
% 20 biyo-yağ+ELO	104,99 (8,01)	0,48 ^{a*} (0,08) ¹	0,93 ^a (0,22)	1,40 ^a (0,4)	1,76 ^a (0,1)	2,60 ^{ab} (0,06)	2,43 ^a (0,03)
%20 biyo-yağ	102,24 (3,32)	2,34 ^c (0,06)	2,53 ^c (0,01)	2,48 ^c (0,11)	2,47 ^{bc} (0,06)	2,22 ^a (0,1)	2,45 ^{ab} (0,03)
%10 biyo-yağ+ELO	49,91 (1,18)	0,64 ^a (0,02)	1,12 ^a (0,005)	1,80 ^b (0,12)	2,17 ^b (0,11)	2,63 ^{ab} (0,00)	2,61 ^{abc} (0,12)
%10 biyo-yağ	48,30 (1,88)	2,82 ^d (0,14)	2,81 ^c (0,15)	2,87 ^d (0,25)	2,92 ^d (0,34)	2,95 ^b (0,34)	2,86 ^c (0,25)
%10 biyo-yağ (Batırma metodu)	33,58 (2,76)	2,97 ^d (0,08)	3,13 ^d (0,26)	2,89 ^d (0,22)	3,03 ^d (0,33)	2,97 ^b (0,32)	2,80 ^{bc} (0,22)
Sadece ELO	-	0,88 ^b (0,19)	1,61 ^b (0,25)	2,14 ^c (0,19)	2,62 ^{cd} (0,23)	3,03 ^b (0,22)	2,95 ^c (0,23)
Kontrol örnekleri	-	3,47 ^c (0,15)	3,50 ^c (0,14)	3,58 ^c (0,17)	3,60 ^c (0,22)	3,67 ^c (0,24)	3,58 ^d (0,19)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Radyal yöndeki genişleme miktarları incelendiğinde ise, teğet yönüne benzer bulgular elde edilmiştir. Radyal yöndeki genişleme teğet yöndeki genişlemenin yarısı olarak belirlenmiştir.

Tablo 29. Biyo-yağ ile muamele görmüş gruptaki boyuna yönde şişme oranları (%)

Boyuna Yönde Şişme (%)							
Gruplar	Retensiyon (kg/m ³)	15 dk	45 dk	90 dk	3 s	24 s	48 s
% 20 biyo-yağ+ELO	104,99 (8,01)	0,63 ^{a*} (0,41) ¹	0,71 ^a (0,66)	0,71 ^a (0,52)	0,63 ^a (0,55)	0,59 ^a (0,83)	0,49 ^a (0,48)
%20 biyo-yağ	102,24 (3,32)	1,27 ^{bc} (0,32)	1,68 ^b (0,31)	1,66 ^b (0,54)	1,58 ^b (0,63)	1,51 ^{bc} (0,39)	1,29 ^b (0,45)
%10 biyo-yağ+ELO	49,91 (1,18)	0,77 ^{ab} (0,27)	0,75 ^a (0,17)	0,96 ^a (0,2)	0,63 ^a (0,34)	0,77 ^a (0,13)	0,53 ^a (0,27)
%10 biyo-yağ	48,30 (1,88)	0,93 ^{ab} (0,17)	0,92 ^a (0,17)	1,03 ^a (0,14)	0,85 ^a (0,27)	1,14 ^{ab} (0,15)	0,92 ^{ab} (0,29)
%10 biyo-yağ (Batırma metodu)	33,58 (2,76)	1,65 ^c (0,26)	1,73 ^b (0,67)	1,67 ^b (0,44)	1,73 ^b (0,54)	1,91 ^c (0,51)	1,93 ^c (0,26)
Sadece ELO	-	0,71 ^a (0,3)	0,80 ^a (0,41)	0,76 ^a (0,35)	0,64 ^a (0,31)	0,79 ^a (0,36)	0,67 ^a (0,38)
Kontrol örnekleri	-	3,49 ^d (0,34)	3,53 ^c (0,34)	3,53 ^c (0,22)	3,67 ^c (0,21)	3,80 ^d (0,19)	3,76 ^d (0,25)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Yapılan çalışmalarda boyuna yöndeki değişimin ihmal edilebilir seviyelerde olduğu bildirilmektedir. Biyo-yağ ile muamele görmüş örneklerde boyuna yöndeki şişme oranları ise teğet ve radyal yöndeki şişme oranlarına benzerlik göstermiştir.

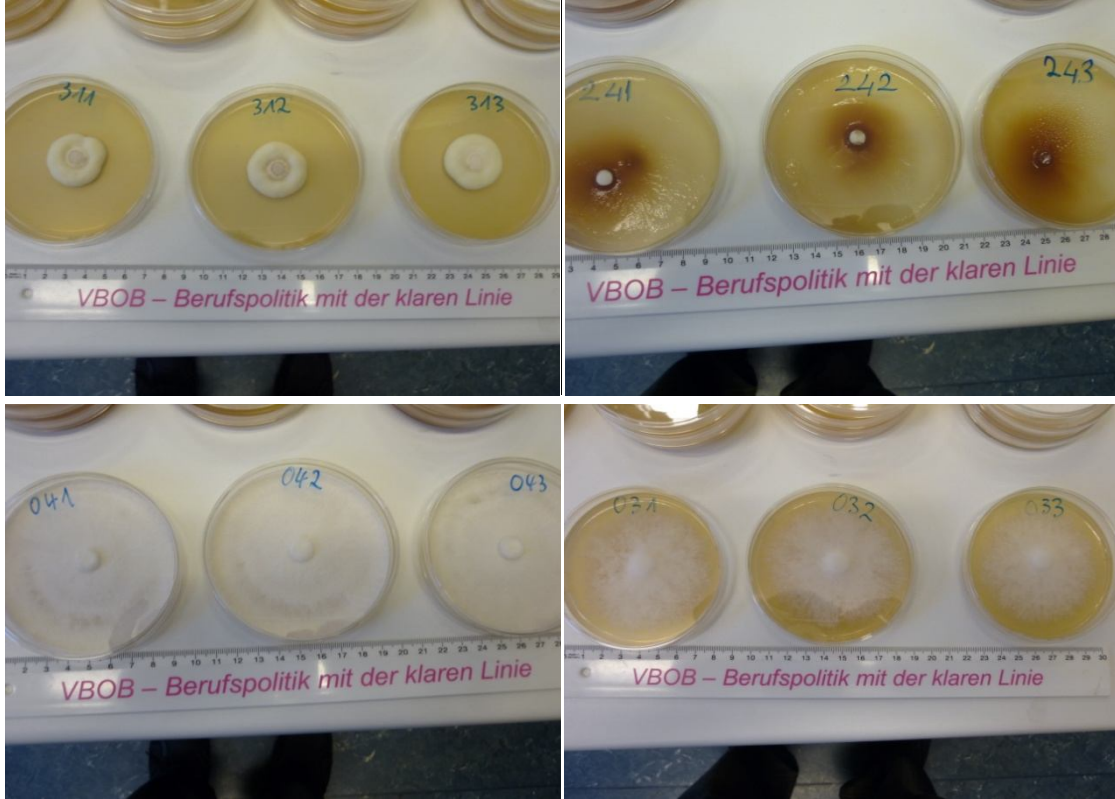
Su itici özellikte ve çevreye karşı daha duyarlı olan, doğal yağlardan bazı tutkallar ve ağaçlardan elde edilen ekstraktiflere kadar birçok madde laboratuvar ortamında başarıyla denenmiştir. Oduna yerleşen doğal yağlar su almayı önleyici özellikte olduğu günümüzde yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur (Koski, 2008). Bu amaçla; ELO ve biyo-yağların beraber kullanımı, su iticilik ve boyutsal kararlılık değerlerinde olumlu sonuçlar vermiştir.

3.6. Yıkanma Testi Sularının Analizleri

3.6.1. Zehirlilik Testi (Inhibition Test)

Yıkanma deneyleri sonucu elde edilen sular zehirlilik deneylerinde kullanılmıştır. Deneyler sonucunda özellikle ELO ile empenye olan örneklerin yıkanma sularıyla hazırlanan malt-agar çözeltileri test boyunca sıvı hallerini korudukları gözlenmiştir. Özellikle 4 numaralı çözelti (% 10 biyo-yağ ve ELO) en zayıf çözelti olmuştur. Sadece biyo-yağ ile empenye olanlar ise daha katı halde oldukları görülmüştür. Tablo 30'da

görüldüğü gibi ELO içeren tüm çözeltilerde mantar gelişimi olmamıştır. % 10 biyo-yağda ise en yüksek mantar gelişimi 2 hafta sonunda *Trametes versicolor*'da (3cm) olmuştur. *Poria placenta*'nın ise çözeltilere karşı en hassas mantar olduğu neredeyse hiç gelişmemesinden anlaşılmaktadır. Kontrol guruplarında ise mantar türleri oldukça aktif halde olup tüm petri kabını kaplamıştır.



Şekil 33. Petri kaplarındaki çözeltilerde mantar gelişimi

ELO içeren çözelti guruplarında mantar gelişiminin olmamasının nedeni; öncelikle mantar misellerinin tüm test boyunca sıvı halde gözlendiği petri kaplarında ilerleyememesinden kaynaklanmış olabilir. İkinci ihtimal ise; ELO'nun amino, tiyol ve fenolik grupları ile, ılımlı deney koşulları altında kolay ve kararlı kovalent bağları oluşturabilmeleri ve yüksek mekanik kararlılık göstermesinden kaynaklanabilir (Chen vd., 2002).

Tablo 30. Zehirlilik testi bulguları

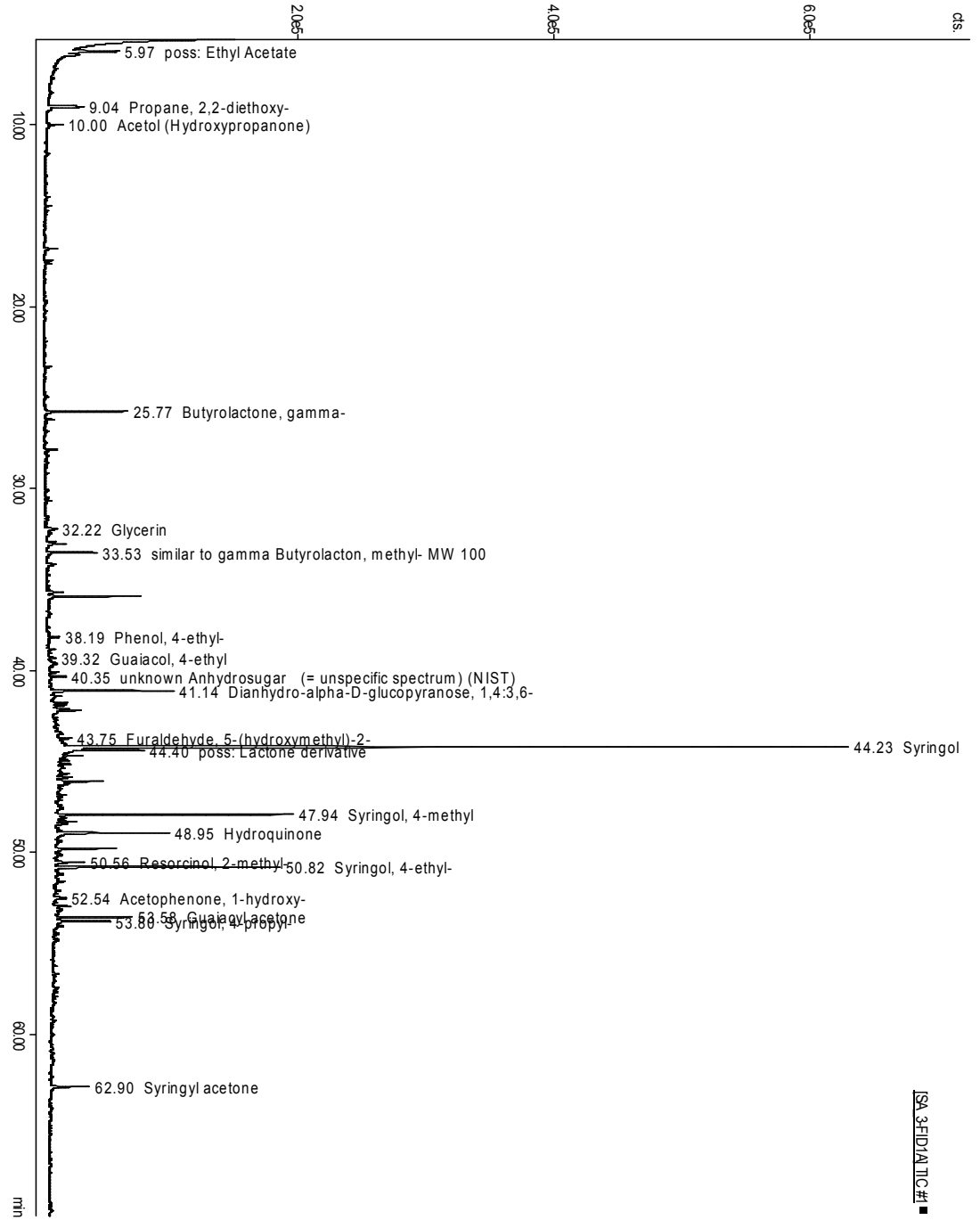
<i>Coniophora puteana</i>					
Kontrol	%20biyo-yağ	%20 biyo-yağ+ELO	%10 biyo-yağ	%10 biyo-yağ+ELO	
011	111	211	311	411	
012	112	212	312	412	
013	113	213	313	413	
2 cm	3 mm	0	5 mm	0	1 Hafta sonra
3 cm	5 mm	0	9 mm	0	2 Hafta sonra
<i>Gloeophyllum trabeum</i>					
Kontrol	%20biyo-yağı	%20 biyo-yağ+ELO	%10 biyo-yağ	%10biyo-yağ+ELO	
021	121	221	321	421	
022	122	222	322	422	
023	123	223	323	423	
2 cm	4 mm	0	1 cm	0	1 Hafta sonra
2,5 cm	9 mm	0	1,5 cm	0	2 Hafta sonra
<i>Poria placenta</i>					
Kontrol	%20biyo-yağı	%20 biyo-yağ+ELO	%10 biyo-yağ	%10biyo-yağ+ELO	
031	131	231	331	431	
032	132	232	332	432	
033	133	233	333	433	
3 cm	0	0	1 mm	0	1 Hafta sonra
3,5 cm	0	0	1-2 mm	0	2 Hafta sonra
<i>Trametes versicolor</i>					
Kontrol	%20biyo-yağı	%20 biyo-yağ+ELO	%10 biyo-yağ	%10biyo-yağ+ELO	
041	141	241	341	441	
042	142	242	342	442	
043	143	243	343	443	
Tamamı	1,5 cm	0	0	0	1 Hafta sonra
Tamamı	3 cm	0	3 cm	0	2 Hafta sonra

Tablo 30'da da görüldüğü gibi kontrol gruplarına nazaran sadece biyo-yağ içeren grupların yıkanma suları ile hazırlanan örneklerde, mantar gelişimi 0 ile 3 cm arasında

olmuştur. Bu bakımdan ELO içermeyen gruplarda düşük seviyede de olsa yıkanmanın gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. ELO içermeyen bu gruplar, özellikle beyaz çürüklük mantarının en çok geliştiği örnek grupları olmuştur. Ayrıca kontrol grubundaki beyaz çürüklük mantarının etkinliği diğer mantarlara göre daha yüksek olmuştur. % 20 biyo-yağ, % 10'luk çözeltiye göre *Coniophora puteana* ve *Gloeophyllum trabeum* mantarlarına karşı daha etkili olmuştur. Buna bağlı olarak konsantrasyon oranı yüksek tutulduğunda yıkanmaya karşı direncin arttığı düşünülmektedir.

3.6.2. Yıkanma Sularının GC/MS Analizleri

Yıkanma deneyi sonrası elde edilen sıvıların kimyasal analizleri ise GC/MS yardımıyla belirlenmiştir. Her bir grup için 5 lt yıkanma suyundan yine her bir grup için 150 ml sıvı alınmıştır. Dondurarak buharlaştırılan sulardan sonra kalan madde tartılmıştır. Buradan en az yıkanan grup, 0,0689 g ile % 20 biyo-yağ+ELO örnekleri olmuştur. Daha sonra ise % 10 biyo-yağ+ELO örnekleri (0,0602 g), sadece % 20 biyo-yağ olan örnekler (0,12 g) ve sadece % 10 biyo-yağ olan örnekler (0,2043 g) sıralanmıştır. % 20 biyo-yağ, % 20 biyo-yağ +ELO ve % 10 biyo-yağ +ELO ile emprenye olan örneklerin yıkanma sıvılarında her bir çözeltide 21 bileşen tespit edilmiştir. Sadece % 10 biyo-yağ ile emprenye olan örneklerin yıkanma sıvılarında toplam 74 bileşen tespit edilmiştir. % 10 biyo-yağda; % 24 katekol; 1,2-benzenediol bileşeni varken diğer yıkanma suları guruplarında ise yaklaşık % 34'le sringol bileşen oranı en yüksek çıkmıştır. Ayrıca % 10'luk biyo-yağdaki bileşen oranına baktığımızda en çok yıkanmanın bu gurupta olduğu ve diğer gurupların ise aynı oranda yıkandığı tespit edilmiştir. Fenol ve guyakol bileşenlerinin yıkanma oranı tüm guruplarda yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Düşükte olsa ortamdaki fenol bileşenlerinin varlığı mantar gelişimini önemli oranda engellediği zehirlilik testinde de görülmektedir. Şekil 34'te GC/MS analizleri grafiksel olarak verilmektedir.



Şekil 34. % 20 Biyo-yağ+ELO yıkanma sularının GC/MS analizleri

3.7. Termit Testi

Reticulitermes flavipes termitleri kullanılarak emprenye edilen biyo-yağların etkinliği araştırılmış olup sonuçlar Tablo 31 ve 32’de verilmiştir.

Tablo 31. Termit testi sonrası gerçekleşen ağırlık kayıpları

Gruplar	Emprenye sonrası tam kuru ağırlık(g)	Kondisyonlamadan sonraki ağırlık(g)	Testten sonra Ağırlık (%80 r)	Testten sonra ağırlık (%12 r)	Ağırlık kaybı %
A (%20 biyo yağ)	6,1	6,55	7,12	6,19	% 0
	6,1	6,56	7,17	6,18	% 0
	6,4	6,90	7,36	6,5	% 0
B (%20 biyo-yağ+ ELO)	6,40	6,91	7,59	6,56	% 0
	6,4	6,93	7,47	6,61	% 0
	6,5	6,58	7,15	6,21	% 0
C* (Kontrol)	5,07	5,30	5,81	4,02	% 20
	3,73	3,89	4,39	2,85	% 23
	4,22	4,40	4,97	3,50	% 17

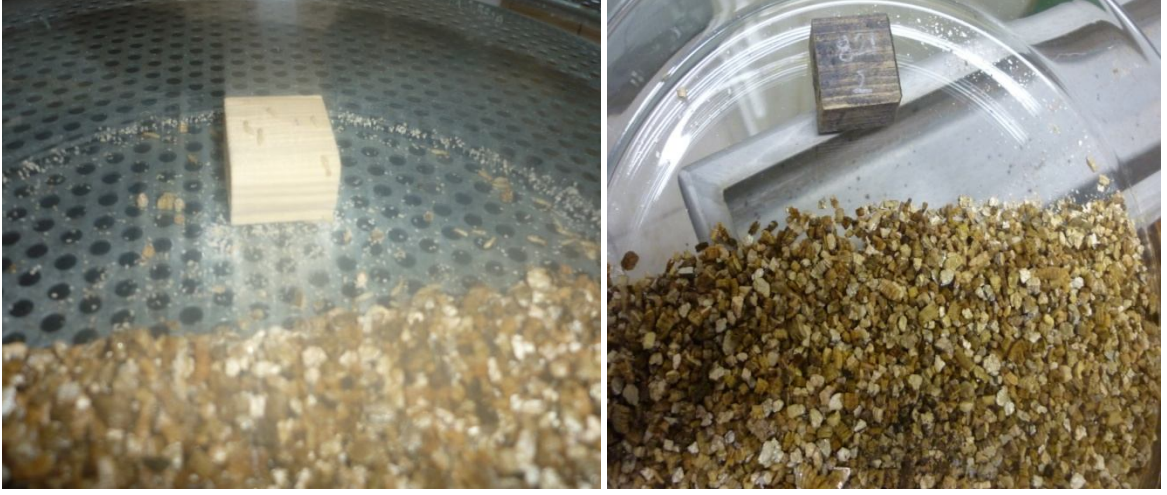
*Hava kurusu rutubet baz alınmıştır

Tablo 32. Termit etkinliği

		<i>Reticulitermes flavipes</i> (Kollar) Termiti						
Gruplar	Örnekler	İşçiler		Askerler		Genç termitler		% Etkinlik
A	A1	100	0	1	0	5	0	%0
	A2	100	0	1	0	5	0	
	A3	100	0	1	0	5	0	
B	B1	100	0	1	0	5	0	%0
	B2	100	0	1	0	5	0	
	B3	100	0	1	0	5	0	
C	C1	100	100	1	1	5	5	%100
	C2	100	80	1	1	5	4	%85
	C3	100	60	1	1	5	1	%62

Termit testinin dördüncü haftasının sonunda test gruplarında termit zararı oluşmamıştır. Test süresince mineral ortamda olan termitler kanal açarak olabildiğince test örneklerinden uzak kalmış ve canlılıklarını yitirmişlerdir. Kontrol gruplarında ise test sonrasında bile termitler oldukça aktif ve canlı kalmış, kontrol örnekleri yüksek miktarda tahrip olmuştur. Kontrol örneklerinde, ortalama % 82’lik bir termit etkinliği söz konusu

olmuştur. Sonuç olarak biyo-yağların *Reticulitermes flavipes* termitine karşı etkili olduğu belirlenmiştir.



Şekil 35. Termit testinde kontrol ve test örneği

Kartal vd. (2004) kömürleştirme yöntemiyle elde ettikleri odun katranı ile empenye edilmiş örneklerde içerdiği fenolik bileşiklerden dolayı mantarlara karşı oldukça etkili olduğu fakat *Coptotermes formosanus* toprak altı termitine karşı etkin olamadığı bildirilmiştir. Elde edilen katranda yüksek asetik asit ve laktik asit içeriği olmasına rağmen vanilin gibi ek besin kaynakları ortamda mevcut olduğundan, odun bileşenleri dışında termitlere ayrıca bir besin kaynağı olduğu vurgulanmıştır. Kargı yıllık bitkisinde ise % 0,16 gibi düşük oranda vanilin mevcut olduğunda termit gelişimi oluşmamıştır.

Yine Yatagai vd. (2002) yaptığı çalışmada ise katranda oldukça yüksek oranda bulunan asetik asit ve laktik asidin *Reticulitermes speratus* termitine karşı oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

3.8. Mikroskop Altında Biyo-yağ ve ELO'nun Odun Hücreleri ile Olan İlişkileri

Bu çalışmada ağaç türü olarak Pinaceae familyasından *Pinus sylvestris* L. (Sarıçam) türü kullanılmıştır. Kısaca mikroskobik özelliklerine değinilirse; Orta tekstürdeki bir türdür olup traheitler 1800-4500mm uzunluğunda ve ilkbahar odununda radyal çeperler üzerinde kenarlı geçitler büyük ve tek sıralıdır. Boyuna paranzim bulunmamaktadır. Öz ışınları heterojen tek sıralı olup reçine kanalı ihtiva eder. Öz ışınları kısmen 2-5 sıralıdır ve yaz

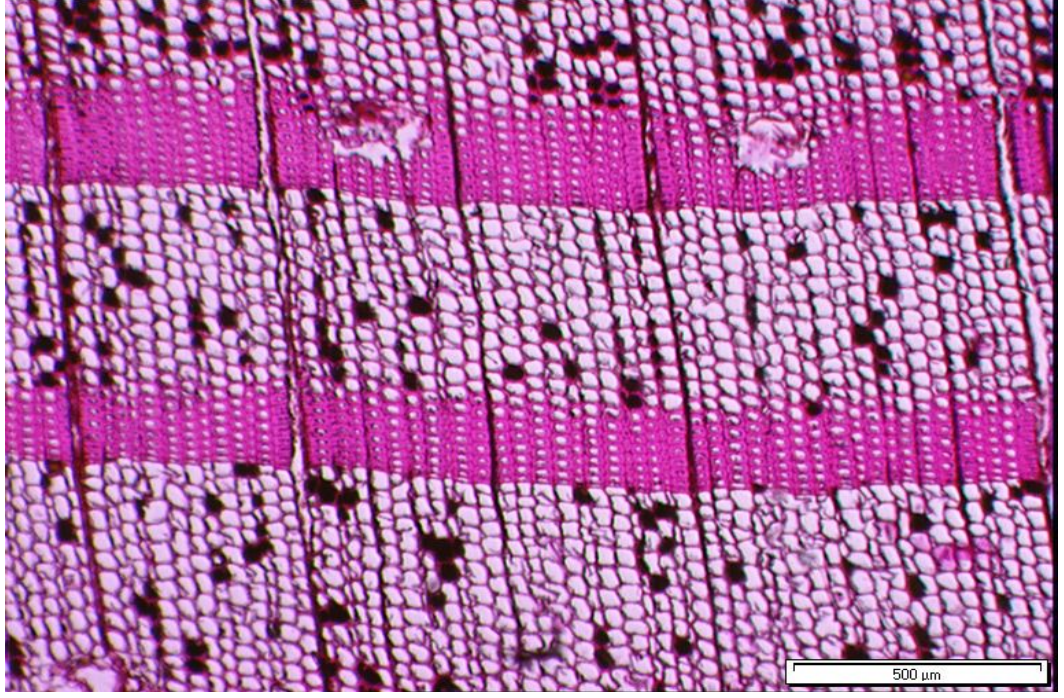
odununda belirgindir. Karşılaşma yerlerindeki geçitler pencere tipindedir (Bozkurt vd., 1989).

Diri odunu kolay öz odunu ise zor emprenye olan bir türdür. Sarıçamda ilkbahar odunundan yaz odununa geçiş oldukça ani ve ilkbahar odunu traheitleri geniş lümenli ve ince çeperlidir. İlkbahar odununun radyal çeperinde kenarlı geçitler büyük ve tek sıralıdır.

Bu bilgiler ışığında emprenye sonrası mikroskop altında yapılan incelemelerde biyo-yağ, özellikle ilkbahar odunundaki reçine kanalları çevresine nüfuz etmiştir. Biyo-yağ ilkbahar odununda yüksek oranda penetre olurken, yaz odunu bölgesinde ise penetrasyon aralıklı devam etmiştir. Emprenye maddesinin reçine kanalına girmesi zor olmasına rağmen yaz odunu ve ilkbahar odununda ilk olarak reçine kanallarına penetre olmuştur. Ayrıca yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlığından dolayı yağlı karakterdeki çözeltilerin emprenyesinin zor olduğu bilinmektedir. Buna karşın; GPC analizindeki bulgulardan yola çıkarak daha düşük molekül ağırlığında olan biyo-yağ ile emprenye olan örneklerde bu sorun görülmemektedir.

Işık mikroskobunda yapılan incelemelerde; yapılan emprenye işlemlerinde reçine etrafındaki epitel hücrelerinin etkilendiği ve buna bağlı olarak kontrol grubuna kıyasla hücreler arası geçişlerde düzensizlikler olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak emprenye yöntem ve sisteminin etkisi olduğu söylenebilmektedir. Büyük lümenli reçine kanalları tam olarak emprenye olmamıştır bunun nedeni doğal koruma sağlayan reçinenin iticiliği olduğu sanılmaktadır.

% 20'lik ve % 10'luk konsantrasyon farkı, yaz odunu penetrasyon oranını önemli ölçüde etkilemiştir. ELO içinde aynı durumdan bahsetmek mümkündür. Şekil 36, 37, 38, 39'de örnek gruplarının emprenye sonrası biyo-yağ ve ELO'nun odun hücreleri ile ilişkileri görülmektedir.



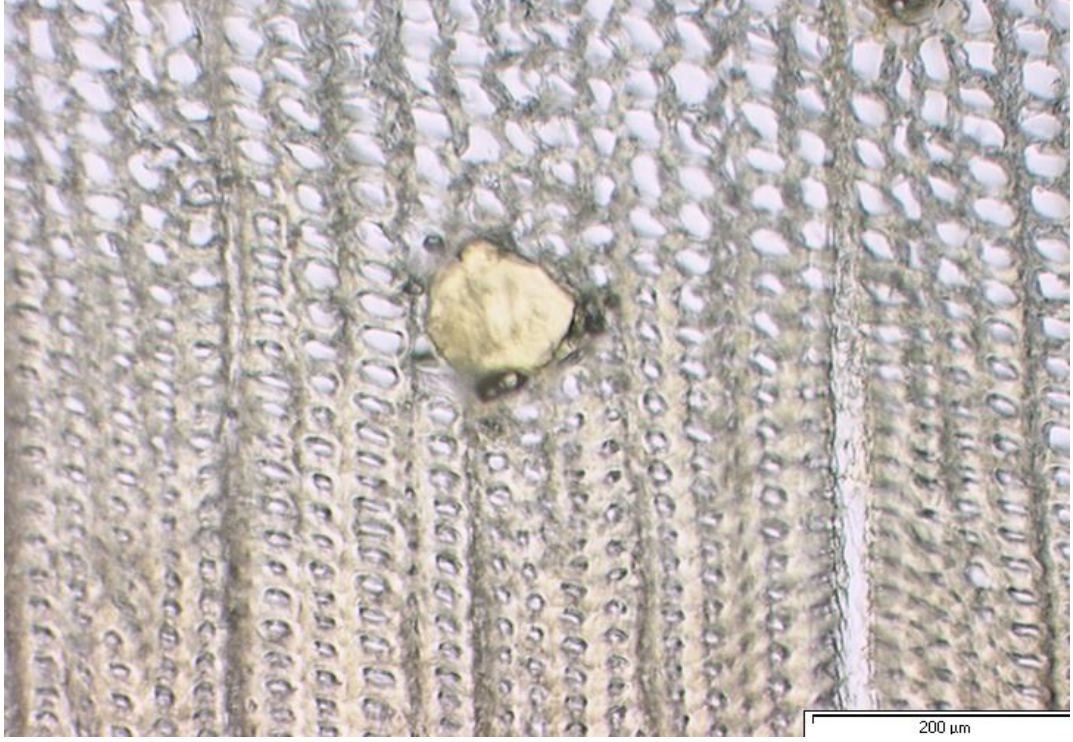
Şekil 36. % 20 biyo-yağ ile emprenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü

Şekil 36’te görüldüğü gibi biyo-yağ ilkbahar odunu bölgesinde yoğun olarak yerleşmiştir. Yaz odununda ise sadece öz ışınlarının geçiş bölgesinde toplanmıştır.



Şekil 37. % 10 biyo-yağ+ELO ile emprenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü

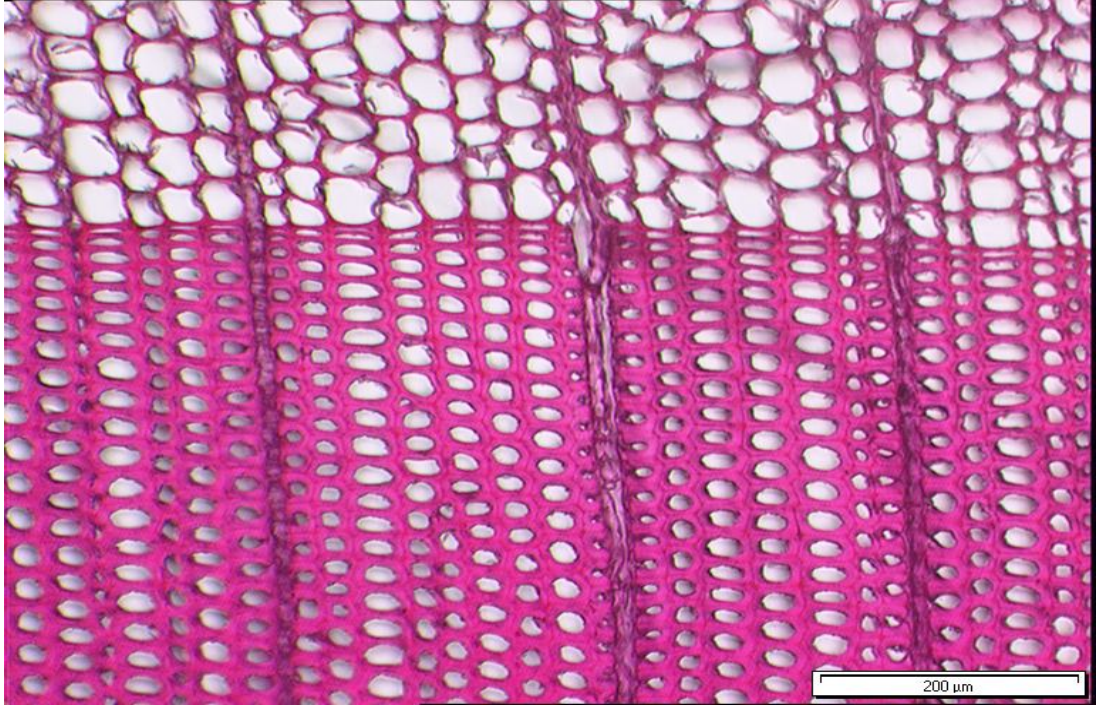
Şekil 37’de ise biyo-yağ sonrası ELO ile ikinci defa emprenye olan örneğin enine kesiti görülmektedir. ELO, hücre çeper geçitlerindeki biyo-yağ ile hücre duvarları arasında bir sınır oluşturmuş ve biyo-yağın hücre lümenlerine geçişini zorlaştırmıştır.



Şekil 38. Epoksitlendirilmiş keten yağı (ELO) ile emprenye edilen odun örneğinin mikroskop görüntüsü

Şekil 38’de görüldüğü gibi ELO’nun biyo-yağdan bir diğer farkıda özellikle reçine kanallarına güçlü bir şekilde bağ yapmış olmasıdır. Bu durum gerek biyo-yağdaki su içeriği ile alakalı gerekse de reçinenin doğal yapısından kaynaklanan iticiliğinden ileri geldiği söylenebilir.

Şekil 39’de ise PEG ile boyanmış sarıçam kontrol örneği görülmektedir.



Şekil 39. Kontrol örneğinin mikroskop görüntüsü

3.9. Mekanik Testler

3.9.1. Liflere Paralel Basınç Direnci

Biyo-yağ ve ELO ile empenye olan örneklerdeki liflere paralel basınç dirençleri Tablo 33'te verilmiştir. Tablo 33'te verilen liflere paralel basınç direncine ait en yüksek değerler tüm deney numuneleri için, sarıçam kontrol örneklerinde ortalama $57,63 \text{ N/mm}^2$ elde edilmiştir. Bunu sırası ile % 20 biyo-yağ+ELO, sadece ELO, % 10 biyo-yağ, % 10 biyo-yağ+ELO ve % 20 biyo-yağ grupları izlemiştir. Bu sonuçlara göre; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığı zaman liflere paralel basınç direncinde bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneklerine nazaran en büyük düşüş % 20'lik biyo-yağ konsantrasyonu ile muamele edilen sarıçam örneklerinde görülmüştür.

Tablo 33. Liflere paralel basınç direnci

Gruplar	Yoğunluk [g/cm ³]	Retensiyon kg/m ³	a [mm]	b [mm]	F _{mak} [N]	$\sigma_{(DII)}$ [N/mm ²]
% 10 biyo-yağ+ELO	0,52 (0,00)	55,41 (1,31)	20,29 (0,03)	20,38 (0,11)	16901,6 (847,25)	40,85 ^{b*} (1,94) ¹
ELO	0,55 (0,00)	23,39 (0,16)	19,76 (0,02)	19,82 (0,08)	18824,2 (656,55)	48,05 ^c (1,86)
% 20 biyo-yağ+ELO	0,66 (0,00)	110,74 (0,17)	20,46 (0,04)	20,52 (0,05)	22222 (1275,05)	52,92 ^d (3,02)
% 10 biyo-yağ (Batırma yöntemiyle)	0,50 (0,00)	31,22 (0,58)	19,58 (0,15)	19,43 (0,08)	17138,2 (457,43)	45,04 ^c (1,56)
% 20 biyo-yağ	0,60 (0,01)	104,42 (10,56)	20,81 (0,06)	20,37 (0,23)	15671,8 (767,65)	36,93 ^a (1,57)
Kontrol	0,53 (0,04)	--	19,94 (0,03)	19,92 (0,06)	22897,5 (1880,50)	57,63 ^e (4,87)

^aBenzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Bu sonuçlara göre; tek başına biyo-yağın çözelti maddesi olarak kullanılması, liflere paralel yöndeki basınç direncini düşürdüğü anlaşılmaktadır. Eldeki verilere göre; yalnızca % 20 oranında biyo-yağ kullanılarak emprenye edilen sarıçam odunlarının liflere paralel basınç direnci değerleri % 20 biyo-yağ+ELO çözeltisi kullanılarak emprenye edilen sarıçam odunlarından oldukça düşük çıkmıştır. Benzer şekilde % 10'luk biyo-yağ (batırma metodu) çözeltisi ile yapılan emprenye işlemi sonucunda elde edilen sarıçam numunelerine ait liflere paralel basınç direnci değerleri kontrol örnekleri ile mukayese edildiğinde benzer sonuçları görmek mümkündür. ELO kullanılarak gerçekleştirilen emprenye işlemlerine ait sonuçlara bakıldığında, biyo-yağ ile ELO kullanımında yoğunlukla paralel, doğru orantılı olarak değişen bir durum karşımıza çıkmaktadır. Bilindiği üzere yoğunluk arttıkça liflere paralel basınç direnci değerleri de artmaktadır. ELO'nun çözelti içerisindeki etkisi tablodan basitçe anlaşılabilir. Numune yoğunluklarının birbirine yakın olduğu düşünüldüğünde (% 20 biyo-yağ+ ELO; 0,66 g/cm³, % 20 biyo-yağ; 0,603 g/cm³) oluşan

farkın temelinde piroliz yağının liflere paralel basınç direncini düşürücü etkisi olduğu söylenebilmektedir.

% 20 biyo-yag+ELO ile empenye edilen sarıçam numunelerinin liflere paralel yöndeki basınç dirençlerine ait veriler ile kontrol numunelerine ait değerler literatürle paralellik göstermektedir. Keskin (2004) yaptığı çalışmada sarıçam numunelerinin liflere paralel yöndeki basınç direnci değerini $56,06 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmiştir. Yine Keskin vd. (2003) yaptıkları çalışmada sarıçamın liflere paralel basınç direnci değerini 55 N/mm^2 olarak belirlemişlerdir. Benzer şekilde, yapılan bir çalışmada sarıçam odunun liflere paralel basınç direnci değerini 55 N/mm^2 olarak belirlemiştir (URL-6, 2001).

3.9.2. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Testleri

Biyo-yag ve ELO ile empenye olan örneklerdeki eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri Tablo 34'te verilmiştir.

Tablo 34. Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri

Gruplar	Yoğunluk [g/cm ³]	Retensiyon [kg/m ³]	h [mm]	b [mm]	F _{mak} [N]	f F _{mak} [mm]	β _B [N/mm ²]	E _B [N/mm ²]
% 10 biyo-yag (Batırma yöntemiyle)	0,56 (0,06)	55,27 (1,73)	19,89 (0,24)	19,92 (0,58)	1453,33 (267,27)	8,2 (1,24)	83,14 ^{ab*} (15,95) ¹	9858,67 ^a (2865,82)
% 20 biyo-yag	0,62 (0,18)	102,05 (10,69)	20,95 (0,07)	20,51 (0,20)	1395 (136,26)	9,52 (0,29)	69,73 ^a (6,00)	10784,3 ^a (985,88)
Kontrol	0,52 (0,03)		19,98 (0,16)	19,90 (0,15)	2103,33 (679,87)	11,16 (1,93)	118,56 ^b (35,74)	12681,33 ^a (2742,69)

*Benzer harfler istatistiksel bakımdan fark olmadığını göstermektedir

¹Parantezdeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Tablodaki değerler incelendiğinde kontrol örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin literatürde verilen değerlerle yüksek/yaklaşık sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Keskin vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada sarıçam odunlarının eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri sırasıyla $104,21 \text{ N/mm}^2$ ve $10070,14 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmiştir. Yine Keskin (2004) yaptığı çalışmada sarıçam örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini sırasıyla

105,74 N/mm² ve 10087,096 olarak belirlemiştir. Özçiftçi vd. (2009) yaptığı bir çalışmada sarıçam odununun eğilme direncini 115,88 N/mm², eğilmede elastikiyet modülü değerini ise 11457 N/mm² olarak belirlemiştir. Yıldız vd. (2004) yaptığı çalışmada sarıçam kontrol örneklerinin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini sırasıyla 97,76 N/mm² ve 10735,53 N/mm² olarak tespit etmişlerdir.

Literatürde verilen sonuçlar incelendiğinde, bu çalışmada elde edilen sarıçam kontrol örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin benzer yaklaşık sonuçlar elde edildiği görülebilmektedir. Ancak % 10 biyo-yağ (batırma metodu ile) ve % 20 biyo-yağ ile emprenye edilen sarıçam örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin literatürde verilen değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde biyo-yağın, sarıçam örneklerinin eğilme direncini ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Burada liflere paralel basınç direncine ait benzer sonuçlar görülebilmektedir. Tablo 33 ve 34'ten de anlaşılacağı üzere liflere paralel basınç direncinde biyo-yağla muamele edilen sarıçam örneklerinde bir miktar düşüş olduğu görülmüştür. Aynı durumu biyo-yağla muamele edilen sarıçam örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde de görmek mümkündür. Liflere paralel basınç direnci, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin her üçünde de düşüş meydana getiren biyo-yağın mekanik özellikler üzerine olumsuz etkisinin olduğu düşünülmektedir.

Son olarak farklı retensiyon miktarlarıyla ELO ile muamele gören sarıçam örneklerinin, mekanik dirençlerdeki yaptığı olumsuz etki ve nedenleri araştırmıştır. Bu düşüşün nedenlerinden en önemlisi özışını bölgelerindeki meydana gelen mikro çatlakların oluşmasıdır. Bir diğer neden ise yağın geçtiği bölgelerde S₁ tabakasında yoğunlaşan hücre altı çatlakların oluşmasıdır. Oluşan bu çatlaklar hücre duvarlarını ve odun bileşenleri arasındaki bağları zayıflatmaktadır (Megnis vd., 2001). Ayrıca ilkbahar odunu ve yaz odunu sınırlarında meydana gelen bozunmada dirençlerdeki bu düşüşün bir diğer nedenidir. Emprenye sonrası mikroskop altındaki çalışmalar ise biyo-yağ ve ELO'nun mekanik dirençlerdeki düşüş nedenlerini ortaya koymaktadır.

4. SONUÇLAR

“Kargı (*Arundo donax* L.) yıllık bitkisinden elde edilen biyo-yağın odun koruma maddesi olarak etkinliğin araştırılması” isimli tez çalışması kapsamında elde edilen biyo-yağın kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra odun korumadaki etkinliği, yapılan laboratuvar çalışmalarında ortaya konulması amaçlanmıştır.

Kargı yıllık bitkisinin kimyasal analizinde; % 22 lignin, % 45 selüloz ve % 27 hemiselüloz bulunmuştur. Hemiselüloz gibi bazı bileşenlerdeki farklılıklar, yıllık bitkilerin yetiştirme bölgesinden ve/veya materyal analizindeki nod-internod oranlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir. Karbonhidrat bileşenlerinden % 62 glukoz ve % 33 ksiloz oranı ise yıllık bitkilere benzer özellikte yüksek bulunmuştur.

Kargı yıllık bitkisinin pirolizinde, uygulama sıcaklığı 450-525°C arasında tutularak sıvı ürün verimi (% 45) diğer birçok biyokütle çeşidine göre yüksek çıkmıştır. Piroliz işleminde materyal boyutunun sabit tutulması, yapılan tekrarlar da ürün (katı, sıvı, gaz) verimini yükseltici rol üstlenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen ürün dağılımı ise % 45 sıvı, % 30 katı, % 25 gaz olarak gerçekleşmiştir.

Elde edilen biyo-yağın ağırlıkça ortalama molar kütlesi $5,2168e^2$ g/mol olarak belirlenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitler içermesinden dolayı keskin bir koku ve korozyon yapıcı özellikte olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda piroliz sonrası elde edilen sulu fazda genellikle % 15-30 arasında su bulunmaktadır. Kargı yıllık bitkisinden elde edilen sulu fazda bu değer % 34 çıkmıştır. Bu farkın nedeni piroliz başlangıcındaki rutubet oranından (% 6-12) ileri geldiği yapılan piroliz tekrarlarından anlaşılmaktadır.

Etanol ile çözüldürülerek sahip olduğu 16,74 cSt viskozite, normal değerlere getirilen biyo-yağ, emprenye işleminde ekonomiklik ve uygulama açısından istenen penetrasyon değerlerini (50-110 kg/m³) elde edilebileceğini göstermiştir. Atık yağlardaki yüksek molekül ağırlığı ile yüksek viskozite dezavantajı etanol gibi çözücüler kullanılarak ortadan kaldırılabilmesi sonucu ortaya çıkmıştır.

Sahip olduğu ısıl değere bakıldığında (27,40 MJ/kg), biyo-yağın içerdiği yüksek karbon oranı (% 65) ile kolay alevlenebilmesi açısından ileri aşamalarda sistemlerde yakıt olarak kullanılmasına elverişli olduğunu göstermektedir.

GC/MS sonuçlarına göre; kromatogram piklerinde tanımlanan alan yaklaşık % 78,1 olmuştur. Yapısında 60'tan fazla bileşik tespit edilmiş olup, % 7,1 Guyakoller (Metoksi fenoller), % 5,87 Lignin türevli fenoller, % 5,72 Sringoller (Dimetoksi fenoller) ve % 5,17 Aromatik olmayan ketonlar biyo-yağdaki dikkat çeken bileşen grupları olmuştur. Kuru faz göz önüne alındığında ise fenol gruplarının yüksek oranda mevcut olması bu bileşenlerinin filtrasyonu yapıldığı takdirde odun koruma sanayinde kullanılabilmesi sonucunu ortaya çıkartmıştır. Kargı yıllık bitkisindeki ksiloz oranının (% 33) yüksek çıkması ve pH (4,05) oranında düşük çıkmasına bağlı olarak, GC/MS analizine göre biyo-yağdaki asetik asit oranının (% 3,52) düşük çıkmasına neden olmuştur.

Bu tez çalışmasında kullanılan biyo-yağın retensiyon miktarları endüstriyel açıdan uygulanabilecek şekilde mümkün olduğu kadar düşük tutulmuştur. Retensiyon miktarları 50-100 kg/m³ aralığında gerçekleşmiştir.

Çürüklük testi öncesi örnekler yıkanma işlemine tabi tutulmuşlardır. Biyo-yağın düşük konsantrasyonları (% 10 ve % 20) ile emprenye edilen örnekler; beyaz (*Trametes versicolor*) ve esmer (*Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) çürüklük mantarlarına, maruz bırakılmışlardır.

Trametes versicolor mantarında % 10-20 biyo-yağ+ELO ve sadece % 20 biyo-yağ ile muamele edilmiş örneklerdeki ağırlık kaybı, % 3'ün altında olmuştur. Kontrol örneklerinde ise ağırlık kaybı % 20'yi geçmiştir.

Esmer çürüklük (*Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum*, *Coniophora puteana*) mantarlarında, test örneklerinde ağırlık kaybı çok düşük miktarda olmuş fakat sadece % 10'luk konsantrasyondaki örneklerde, ağırlık kaybı sınır değer (% 3- 5) civarında olmuştur. Kontrol örneklerinin ağırlık kaybı ise; *Poria placenta*, *Gloephyllum trabeum* mantar türlerinde % 30'u, *Coniophora puteana*'da ise % 50'yi geçmiştir. Biyo-yağın yıkanmış örneklerinin düşük konsantrasyonları, hem beyaz hem de esmer çürüklük mantarlarına karşı etkili olduğu bu değerler göstermektedir. Bunun temel sebebinin biyo-yağın içerdiği farklı birçok bileşen arasında göze çarpan fenolik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Biyo-yağın odunda tutunabilmesi için ELO (epoksitlenmiş keten yağı) kullanılmıştır. Veriler dikkate alındığında ELO ile emprenye edilen örneklerde biyolojik dayanımın sadece biyo-yağ ile emprenye edilenlere kıyaslandığında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum; ELO ile emprenyenin, biyo-yağın odundan uzaklaşmasını engelleyebileceğini

düşündürmektedir. Bu durumun yıkanma sularının GC/MS analizinde yıkanan madde miktarında da ortaya çıkmıştır.

Ülkemizde kiler mantarı olarak bilinen ve yaygın bir tür olan *Coniophora puteana* mantarında, biyo-yağ ile muamele edilmiş örneklerdeki rutubet oranlarının (% 27-37) yüksek olmasına karşın ağırlık kaybının oldukça düşük çıkması, kullanılan % 10'luk konsantrasyonda dahi emprenye maddesinin rutubeti seven bu mantar türüne karşı etkinliğini ortaya koymuştur.

Yapılan araştırmalar sonucu sadece bitkisel yağların odun boşluklarını doldurarak suyun odun içerisine girişini engellediği ve fiziksel koruma sonucu mantarların gelişimini etkilediği belirtilmektedir. Bu şartları sağlayabilmek için ise yüksek retensiyon (350-500 kg/m³) oranlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu miktarda bir yağın oduna emprenyesi hem ekonomik hem de pratiklik açısından uygun olmamaktadır. Bu tez çalışmasında ise hem düşük konsantrasyonda (% 10 ve % 20) biyo-yağ kullanılmış hem de kullanılan keten yağının oduna bağlanabilmesi için epoksitlendirilmiştir. Bu şekilde mantar çürüklük testinde biyo-yağın yıkanmasını engelleyerek içerdiği fungusit bileşenlerin etkinliği arttığı, yapılan çalışmayla ortaya konulmuştur.

Bir odun koruyucu maddenin biyolojik bozunmaya karşı odun korumadaki etkinliği yanında dış hava şartlarındaki durumlara karşıda etkinlik göstermesi gerekmektedir. Boyutsal kararlılık ve su alma testinde; kontrol örneklerinin su alma oranları % 63-89 arasında değiştiği belirlenmiştir. Sadece % 10 ve % 20 biyo-yağlar ile emprenye edildiğinde ise su alma miktarları (% 31-70) ile kontrole göre daha düşük çıkmıştır. Biyo-yağ grupları içinde en yüksek su alma oranı % 79 ile % 10'luk biyo-yağ grubunda belirlenmiştir. Biyo-yağın ikinci defa ELO ile muamelesinde ise su alma miktarları (% 4-30) yarı yarıya azalmıştır. Bunun temel sebebi; ELO'nun odun yapısı içinde bağlanarak su itici bir etki yapmasından kaynaklandığını göstermektedir. Sadece biyo-yağlar ile yapılan emprenyede kontrol gruplarına göre daha az bir teğetsel genişleme elde edilmiştir. ELO ile ikinci defa yapılan emprenyede ise suda bekletmenin ilk 3 saatlik kısımlarında oldukça düşük teğetsel genişleme bulunmasına rağmen zamanla bu etki azalmıştır. Bunun temel nedeni; küçük boyutlu örneklerin kullanılmasıyla birlikte çok geniş alanların sürekli suyla temasta olması nedeniyle koruyucu etkinin zamanla azalmasından kaynaklanabilir. Radyal yöndeki genişleme miktarları incelendiğinde ise, teğet yöndekine benzer bulgular elde edilmiştir. Radyal yöndeki genişleme teğet yöndeki genişlemenin yarısı olarak belirlenmiştir. Biyo-yağ ile muamele görmüş örneklerde boyuna yöndeki şişme oranları ise

teğet ve radyal yöndeki şişme oranlarına benzerlik göstermiş ve ihmal edilebilir seviyelerde olduğu görülmektedir.

Zehirlilik (inhibition) testinde; ELO ile emprenye olan örneklerin yıkanma sularıyla hazırlanan malt-agar çözeltileri test boyunca sıvı hallerini korudukları gözlenmiştir. Özellikle 4 numaralı çözelti (% 10 biyo-yağ ve ELO) en zayıf çözelti olmuştur. Sadece biyo-yağ ile emprenye olanlar ise daha katı halde oldukları görülmüştür. ELO içeren tüm çözeltilerde mantar gelişimi olmamıştır. % 10 biyo-yağda ise en yüksek mantar gelişimi 2 hafta sonunda *Trametes versicolor*'da (3cm) olmuştur. *Poria placenta*'nın ise çözeltilere karşı en hassas mantar olduğu neredeyse hiç gelişmemesinden anlaşılmaktadır. Kontrol guruplarında ise mantar türleri oldukça aktif halde olup tüm petri kabını kaplamıştır.

ELO içeren çözelti guruplarında mantar gelişiminin olmamasının nedeni; öncelikle mantar misellerinin tüm test boyunca sıvı halde gözlendiği petri kaplarında ilerleyememesinden kaynaklanmıştır. Buna ilaveten ELO'nun amino, tiyol ve fenolik grupları ile ılımlı deney koşulları altında kolay ve kararlı kovalent bağları oluşturabilmeleri ve yüksek mekanik kararlılık göstermesi de etki yapmıştır. Kontrol guruplarına nazaran sadece biyo-yağ içeren gurupların yıkanma suları ile hazırlanan örneklerde, mantar gelişimi 0 ile 3 cm arasında olmuştur. Bu bakımdan ELO içermeyen guruplarda düşük seviyede de olsa yıkanmanın gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. ELO içermeyen bu guruplar, özellikle beyaz çürüklük mantarının en çok geliştiği örnek gurupları olmuştur. Ayrıca kontrol grubundaki beyaz çürüklük mantarının etkinliği diğer mantarlara göre daha yüksek olmuştur. % 20 biyo-yağ, % 10'luk çözeltiye göre *Coniophora puteana* ve *Gloeophyllum trabeum* mantarlarına karşı daha etkili olmuştur.

Yıkanma sularının GC/MS analizi sonucu; en az yıkanan grup, 0,0689 g ile % 20 biyo-yağ+ELO örnekleri olmuştur. Daha sonra ise % 10 biyo-yağ+ELO örnekleri (0,0602 g), sadece % 20 biyo-yağ olan örnekler (0,12 g) ve sadece % 10 biyo-yağ olan örnekler (0,2043 g) gelmektedir. % 20 biyo-yağ, % 20 biyo-yağ +ELO ve % 10 biyo-yağ +ELO ile emprenye olan örneklerin yıkanma sıvılarında her bir çözeltilde 21 bileşen tespit edilmiştir. Sadece %10 biyo-yağ ile emprenye olan örneklerin yıkanma sıvılarında toplam 74 bileşen tespit edilmiştir. Fenol ve guyakol bileşenlerinin yıkanma oranı tüm guruplarda yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Düşükte olsa ortamdaki fenol bileşenlerinin varlığı mantar gelişimini önemli oranda engellediği zehirlilik testinde de görülmektedir.

Ayrıca, *Reticulitermes flavipes* termitleri kullanılarak emprenye edilen biyo-yağların etkinliği araştırılmış olup test gruplarında termit zararı oluşmamıştır. Kontrol gruplarında ise test sonrasında bile termitler oldukça aktif ve canlı kalmış, kontrol örnekleri yüksek miktarda tahrip olmuştur. Kontrol örneklerinde, ortalama % 82'lik bir termit etkinliği söz konusu olmuştur. Sonuç olarak biyo-yağların *Reticulitermes flavipes* termitine karşı etkili olduğu belirlenmiştir.

Emprenye sonrası mikroskop altında yapılan incelemelerde biyo-yağ, özellikle ilkbahar odunundaki reçine kanalları çevresine nüfuz etmiştir. Biyo-yağ ilkbahar odununda yüksek oranda penetre olurken, yaz odunu bölgesinde ise penetrasyon aralıklı devam etmiştir. Emprenye maddesinin reçine kanalına girmesi zor olmasına rağmen yaz odunu ve ilkbahar odununda ilk olarak reçine kanallarına penetre olmuştur. Ayrıca yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlığından dolayı yağlı karakterdeki çözeltilerin emprenyesinin zor olduğu bilinmektedir. Buna karşın; GPC analizindeki bulgulardan yola çıkarak daha düşük molekül ağırlığında olan biyo-yağ ile emprenye olan örneklerde bu sorun görülmemektedir. Buna bir diğer etkide biyo-yağın etanolde çözüldürülerek viskozitenin iyileştirilmesidir.

Yapılan emprenye işlemlerinde reçine etrafındaki epitel hücrelerinin etkilendiği ve buna bağlı olarak kontrol grubuna kıyasla hücreler arası geçişlerde düzensizlikler olduğu görülmüştür. Emprenye yöntem ve sisteminin bu anlamda etkisi olduğu söylenebilmektedir. Büyük lümenli reçine kanalları tam olarak emprenye olmamıştır bunun nedeni doğal koruma sağlayan reçinenin iticiliği olduğu sanılmaktadır. Biyo-yağ ilkbahar odunu bölgesinde yoğun olarak yerleşmiştir. Yaz odununda ise sadece öz ışınlarının geçiş bölgesinde toplanmıştır. ELO, hücre çeper geçitlerindeki biyo-yağ ile hücre duvarları arasında bir sınır oluşturmuş ve biyo-yağın hücre lümenlerine geçişini zorlaştırmıştır. ELO'nun biyo-yağdan bir diğer farkı da özellikle reçine kanallarına güçlü bir şekilde bağ yapmış olmasıdır

Liflere paralel basınç direncine sarıçam kontrol örneklerinde ortalama 57,63 N/mm² elde edilmiştir. Bunu sırası ile % 20 biyo-yağ+ELO, sadece ELO, % 10 biyo-yağ, % 10 biyo-yağ+ELO ve % 20 biyo-yağ grupları izlemiştir. Bu sonuçlara göre; kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığı zaman liflere paralel basınç direncinde bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneklerine nazaran en büyük düşüş % 20'lik biyo-yağ konsantrasyonu ile muamele edilen sarıçam örneklerinde görülmüştür. Tek başına biyo-yağın çözelti maddesi olarak kullanılması, liflere paralel yöndeki basınç direncini

düşürdüğü anlaşılmaktadır. Eldeki verilere göre; yalnızca % 20 oranında biyo-yağ kullanılarak emprenye edilen sarıçam odunlarının liflere paralel basınç direnci değerleri % 20 biyo-yağ+ELO çözeltisi kullanılarak emprenye edilen sarıçam odunlarından oldukça düşük çıkmıştır. Benzer şekilde % 10'luk biyo-yağ (batırma metodu) çözeltisi ile yapılan emprenye işlemi sonucunda elde edilen sarıçam numunelerine ait liflere paralel basınç direnç değerleri kontrol örnekleri ile mukayese edildiğinde benzer sonuçları görmek mümkündür. ELO kullanılarak gerçekleştirilen emprenye işlemlerine ait sonuçlara bakıldığında, biyo-yağ ile ELO kullanımında yoğunluğa paralel, doğru orantılı olarak değişen bir durum karşımıza çıkmaktadır. Bilindiği üzere yoğunluk arttıkça liflere paralel basınç direnci değerleri de artmaktadır. Numune yoğunluklarının birbirine yakın olduğu düşünüldüğünde (% 20 biyo-yağ+ ELO; 0,66 g/cm³, % 20 biyo-yağ; 0,603 g/cm³) oluşan farkın temelinde piroliz yağının liflere paralel basınç direncini düşürücü etkisi olduğu söylenebilmektedir.

% 10 biyo-yağ (batırma metodu ile) ve % 20 biyo-yağ ile emprenye edilen sarıçam örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü incelendiğinde biyo-yağın, sarıçam örneklerinin eğilme direncini ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir. Liflere paralel basınç direnci, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin her üçünde de düşüş meydana getiren biyo-yağın mekanik özellikler üzerine olumsuz etkisinin olduğu düşünülmektedir.

5. ÖNERİLER

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki mevcut olan dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmelidir.

Odun (enerji ormanları, çeşitli hızlı büyüyen türler), yağlı tohum bitkileri (kolza, mısır, haşhaş, ayçiçeği, soya, v.b), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, kepek, pancar, enginar, v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenef, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday, v.b.), bitkisel artıklar (dal, sap, taç, saman, kök, kabuk, v.b.), hayvansal atıklar ile şehirsal ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmeli ve mevcut yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlarına ulaşma yolları aranmalıdır. Ayrıca ülkemizde İç Anadolu, Güneydoğu Anadolu ve Çukurova gibi geniş alanlarda tarım yapılmaktadır. Bu alanlardan elde edilen tahıl ve tohumların üretimi yapıldıktan sonra bitkilerden geri kalan kısımlar yakılmakta ya da toprak altında kalmaktadır. Bu nedenle oluşan biyokütle kaybı önlenmeli ve üretime aktarılmalıdır.

Günümüzde enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir. Biyokütleden; katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmede kullanılan termokimyasal işlemler artan bir ilgi görmektedir. Biyokütleden yararlanmak için en uygun ve kullanışlı yollardan biri biyokütlenin pirolizidir. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen ürünlerden çeşitli şekillerde yararlanmak mümkün olmaktadır. Örneğin; biyokütlenin pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünler alkol, eter, ester veya diğer kimyasal yakıtlar olarak tanımlanabilmektedir. Bu ürünlerden biyo-etanol, taşıtlarda performansı yükseltmek için benzinle karıştırılıp kullanılabilir. Ayrıca bu sıvı ürünler rafine yakıtlara ulaşabilmek amacıyla ileri işlemlere tabi tutulabilmekte, petrol rafinerisi girdisi ve benzeri akımlara karıştırılabilmektedir. Katı ürün direkt olarak yakılabilmekte, sıkıştırılarak odun biriketi haline getirilebilmekte ve aktif karbon gibi kullanılabilir. Elde edilen hidrokarbonca zengin gazın ise ısı değeri yüksek olduğundan çeşitli amaçlarla kullanılabilir. Bu yüzden piroliz sonucu elde edilen biyo-yağ ile birlikte katı ve gaz ürünlerin kullanılması için de ülkemizdeki alt yapılarının oluşturulması gerekmektedir.

Dünyadaki çeşitli kuruluşlarca (EPA, PMRA, WEI-IEO, v.b) alınan kararlar çerçevesinde CCA'nın birçok kullanım alanında yasaklanmasıyla, atıl ağaç malzeme miktarı hızla artmaktadır. Hizmet ömrünü tamamlamış yada çevreye zararlı olan kullanım halindeki emprenyeli malzemelerin geri dönüşümü için piroliz yoluyla elde edilen ürünlerin kimya endüstrisine kazandırma yoluna gidilmelidir. Bununla birlikte, aynı zamanda yağlı emprenye madde sınıfında olan kreozotla muamele edilmiş demiryolu traverslerini de bu şekilde geri dönüşüme kazandırmak yararlı olacaktır.

Biyo-yağ; depolanabilmesi, taşınabilmesi, gaz ve kazan tribünlerinde, düşük ve orta hızlardaki dizel motorlarında, ısı ve güç üretiminde kullanılabilmesi gibi birçok avantajı vardır. Biyo-yağdaki ticareti hızlandırmak için İklim Değişikliğine Çözümler Birliği tarafından yapılan araştırmaya göre biyo-yağın 2012 yılında 4,5 milyon ton (tam kuru ağırlık) biyokütle kaynağından sağlanacağı tahmin edilmektedir. Bu bağlamda ülkemizdeki biyokütle kaynakları envanterini sağlıklı bir şekilde yapılması ve buna göre üretim sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca biyo-yağ formaldehit ve asetik asitten karmaşık yüksek molekül ağırlıklı fenoller, şekerler ve diğer oligosakkaritlere uzanan değişik oranlarda yüzlerce farklı kimyasal içermektedir. Bu sayede endüstriyel uygulamalar için biyo-kütle türü ve ürün elde etme yöntemine göre birçok yeni madde kazandırılabilir.

CCA'nın yapısında bulunan arsenikten dolayı bu maddenin sınırlandırılması nedeniyle Tanalith E, ACQ, Bakır Sitrata gibi yeni nesil emprenye maddeleri odun koruma sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Bakır, mantarlara karşı sahip olduğu yüksek orandaki zehirlilik etkisinden dolayı, son 50 yıldır emprenye endüstrisinde pek çok odun koruma formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Geliştirilen bu formülasyonların yapılarında bakırın bulunması nedeniyle hala çevresel açıdan sorgulanmaktadırlar. Yeni yapılan çalışmalar, çevre dostu yöntemler ve kimyasal maddeler üzerine yoğunlaştığı bildirilmektedir. Yapılan bu çalışmada da; odun koruma maddesi olarak biyo-yağ tek başına kullanıldığı gibi su bazlı yada organik bazlı koruyucu maddelerle kombinasyonu halinde de kullanılabilmesi olumlu sonuçlar getireceği düşünülmektedir. Ayrıca piroliz ürünü olan biyo-yağın filtrasyonu yapılarak özellikle fungusit karakterde olan fenolik bileşenlerin diğer kimyasallarla kullanımı yoluna gidilebilir.

Biyo-yağın odun koruma alanında değerlendirilmesi son yıllarda araştırılmaya başlanmış olup yapılan ileri çalışmalarda biyo-yağın, bireysel kullanımı veya diğer

bileşiklerle birlikte kullanılması üzerine odaklanmaktadır. Yapılan çalışmalarda yıkanmayı önleyici özellikte ve çürümeye karşı dirençli olduğu ortaya konulmuştur. ‘YEŞİL’ teknoloji olarak adlandırılan öz odun ekstraktiflerinin ve temel yağların kullanılması odun koruma endüstrisinde de yeni gelişmeleri de beraberinde getirmektedir. Mantar ve böceğe karşı, antioksidan olduğu, zayıf bağ yapan maddelerin veya metallerin bağ yapmasında, su iticilik sağlamada kullanılabileceği bildirilmektedir. Yeni ürün olan biyo-yağ ile ahşap malzemenin korunması ileriye dönük açık bir uygulamadır.

Biyo-yağın içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlilerinden biri olan düşük pH oranı biyo-yağın korozyona neden olduğunu birçok kaynak teyit etmektedir. Yüksek viskozite etanol gibi çözücüler kullanılarak iyileştirilebilir ve diğer dezavantajların çözümü yoluna gidilmelidir.

Yapılan araştırmalar sonucu sadece bitkisel yağların odun boşluklarını doldurarak suyun odun içerisine girişini engellediği ve fiziksel koruma sonucu mantarların gelişimini etkilediği belirtilmektedir. Bu şartları sağlayabilmek için ise yüksek retensiyon (350-500 kg/m³) oranlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu miktarda bir yağın oduna empenyesi hem ekonomik hem de pratiklik açısından uygun olmamaktadır. Yağların oduna empenyesinde, düşük retensiyon miktarlarını sağlamak için Lowry yöntemi veya Rüping yöntemleri kullanılabilir. Biyo-yağın odunda daha iyi fikse olabilmesi için ilave uygulamaların kullanılması, ahşap malzemenin hizmet ömrünü arttıracaktır.

Biyo-yağın yüksek fungusit özelliği ve boyutsal kararlılık değerlerinin birçok kimyasal maddeye göre olumlu olmasının yanında, bazı mekanik dirençleri düşürücü özellik göstermektedir. Bu problemin çözümünde, en uygun empenye yöntem ve sistemleri yeni çalışmalarla ortaya konulması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2008. Türkiye’de Biyokütle, Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Aralık, İstanbul. Bildiriler Kitabı, 351-362.
- Adam, J., Blazso, M., Meszaros, E., Stocker, M., Nilsen, M.H., Bouzga, A., Hustad, J.E., Gronli, M. ve Oye, G., 2005. Pyrolysis of Biomass in the Presence of Al-MCM-41 Type Catalysts. *Energy Fuels*, 84,1494-1502.
- Adam, J., 2005. Catalytic Conversion of Biomass to Produce Higher Quality Liquid Bio-Fuels, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, PhD Thesis, Norway, 144 s.
- Alen, R., 2000. Forest Product Chemistry Book 3, Fapet Oy Finland, ISBN 952-5216-03-9.
- Alma, M.H., 2007. Odun Bileşenlerinden Faydalanma Ders Notu, Kahramanmaraş, 212 s.
- Anonim, 1992. TAPPI Test Methods 1992–1993, Tappi Press Atlanta, Georgia, USA.
- Antal, M.J., 1983. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1- Carbohydrate Pyrolysis (K. W. Boer and J. A. Duffie editor). *Advances in Solar Energy*, New York, 61-109.
- Aslan, S., 1998. Ağaç Zararlıları Koruma ve Emprenye Teknikleri, KOSGEB Yayınları, Ankara, 272 s.
- Aslan, S., Topal, M. ve Arslan, E.I., 2006. Tükenen Enerji Kaynaklarına Bir Çözüm: Biokütle Enerjisi. VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu-UTES 2006, Mayıs, Isparta, Bildiriler Kitabı, 788-795.
- Ateş, F., 2001. *Euphorbia Rigida*’nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi., Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s.
- AWPA E-4, 2003. Standard Method of Testing Water Repellency of Pressure Treated Wood.
- AWPA E-11, 1997. Standard Method of Determining the Leachability of Wool Preservatives.
- Azeez, A.M., Meier, D., Odermatt, J. ve Willner, T., 2010. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor, *Energy Fuels*.

- Bacher, W., Sauerbeck, G., Wagner, G.M. ve Bassam, N.E., 2001. Giant reed (Arundo donax) Network-Improvement, Productivity and Biomass Quality- Final Report –Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Greece FAIR-CT96-2028 Research Project.
- Bauen A., 2005. Biomas in Europe, Bioenergy - Realizing the Potential, Elsevier ,Chapter 2, Science & Technology Books, Sweden, 19-31.
- Belgiorno, V., Feo, G.D., Rocca, C.D. ve Napoli, R.M.A., 2002. Energy from Gasification of Solid Wastes, Waste Management, 23, 1-15.
- Bezirci, Z., 2007. Göller Bölgesi'nde Bitkisel dokumacılık ve üretilen hasır dokumaların bazı özellikleri üzerinde bir araştırma, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bozkurt, A.Y., Erdin, N. ve Ünligül, H., 1995. Odun Patolojisi Ders Kitabı, İ.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Bridgwater, A.V., 1990. Biomass Pyrolysis Technology, Biomass For Energy and Industry (G. Grassi. G. Gosse and G. Dos Santos editors). 5th E.C. Conference, Elsevier Applied Science, London and New York, 2, 489-496.
- Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., 1999. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. Organic Geochemistry, 30, 1479–1493.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. ve Bammer, J.G., 2002. A Techno- Economic Comparasion of Power Production By Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 181-248
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass , Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.
- Brown, G., Hawkes, A.D., Bauen A. ve Leach, M.A., 2006. Biomass Applications, Centre for Energy Policy and Technology Imperial College, London.
- Cebeci, M., 2005. Bölgemizin Enerji Kaynakları ve Enerji Projeksiyonu, Güneydoğu Anadolu Bölgesi Enerji Forumu, Elazığ.
- Chen, J., Soucek, M.D., Simonsick W.J. ve Celikay, R.W., 2002. Epoxidation of Partially Norbornylized Linseed Oil, Macromolecular Chemistry and Physics, Volume 203, Issue 14, DOI: 10.1002/1521-3935(200210), 2042-2057 s.
- Cısdık, İ., 2008. Türkiye'de Enerji Tarımı Enerji Ormancılığı ve Agroforestirisi Uygulamalarının Yaygınlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sosyal Çevre Bilimleri, Anabilim Dalı, Ankara, 376 s.
- Coulson, M. ve Bridgwater A.V, 2004. Fast Pyrolysis of Annually Harvested Crops for Bioenergy Applications, Bio-Energy Research Group, Aston University, United Kingdom.

- Dangzhen, L., Minghou, X., Xiaowei, L., Zhonghua, Z., Zhuyuan, L. ve Hong, Y., 2009. Effect Of Cellulose, Lignin Alkali and Alkaline Earth Metallic Species On Biomass Pyrolysis And Gasification, International Symposium on Gasification and Application (ISGA), Shangai, Chine.
- Demirbaş, A., 2002. Hydrogen Production from Biomass by the Gasification Process, Energy Sources, 24, 59-68.
- Demirbaş, A., 2004. Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues, Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 243-248.
- Demirbaş, A., 2005. Pyrolysis of Ground Beech Wood in Irregular Heating Rate Conditions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73, 1, 39-43.
- Demiral, İ., Atılgan, N.G. ve şensöz, S., 2009. Production of Biofuel from Soft Shell of Pistachio (*Pistacia vera* L.), Chem. Eng. Comm., 196, 104–115.
- Deniz, İ., Tutuş, A., Ateş, S. ve Okan, O.T., 2010. Buğday Sapının Hasat İndeksi ve Soda-Oksijen-AQ Pişirmesi, 3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Mayıs, Artvin, Bildiriler Kitabı, 3, 2052-2060.
- DIN 52-(185-186), 1978. Prüfung von Holz Biegeversuch, Zusammenhang mit der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Norm ISO 3133-1975, siehe Erläuterungen.
- DİE, 2007. Tarım İstatistikleri Özetı 1988-2007. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. ISSN 1300-1213.
- Ertarş, M., 2010. Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Pırolizi ve Pıroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 192s.
- EN 113, 1996. Test Method for Determining the Protective Effectiveness Against Wood Destroying Basidiomycetes-Determination of the Toxic Values.
- Epobio Project, 2007. Crop Platforms For Cell Wall Biorefining: Lignocellulose Feedstocks.
- Fan, Z.L., Zhang, J., Zhang, Y.M., Sun, L.G. ve Liu, X.H., 2009. Experimental Study on Pyrolysis Property of Eight Kinds of Biomass, National Nature Science Foundation of China(50276012).
- Fengel, D. ve Wegener, G., 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.
- Gani, A. ve Naruse, I., 2006. Effect of Cellulose and Lignin Content on Pyrolysis and Combustion Characteristics for Several Types of Biomass, Renewable Energy

- Hafizoğlu, H., 1982. Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 52, Trabzon
- Hafizoğlu, H. ve Deniz, İ., 2011. Odun Kimyası Ders Notları. Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı. Trabzon.
- Hill, C.A.S., 2006. Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes, 90-93 s.
- Holmbom, B., 1999. Extractives In: Analytic Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking, (Edt by Sjoström E., Alen., R.) Springer Verlag, Berlin Heidelberg Newyork, 3-540-63102-X.
- IEA Bioenergy Task 40-Bio-trade, 2006. European Market Study for BioOil (Pyrolysis Oil), Climate Change Solutions.
- Jeon, Y.Z., Xun, Z. ve Rogers, P.L., 2010. Comparative Evaluations of Cellulosic Raw Materials for Second Generation Bioethanol Production, Letters in Applied Microbiology (51), ISSN 0266-8254.
- JIE (The Japon Institute of Energy), 2007. The Asian Biomass Handbook, Part 4, Thermochemical conversion of Biomass.
- Karaosmanoğlu, F., 2008. İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü , Biyomotorin ve Türkiye, <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html> , 22 Ekim 2008.
- Kartal, S.N., Imamura, Y., Tsuchiya, F. ve Ohsato, K., 2004. Preliminary Evaluation of Fungicidal And Termiticidal Activities of Filtrates from Biomass Slurry Fuel Production, Bioresource Technology 95, 41-47.
- Kartal, S.N., Terzi, E., Kose, C., Hofmeyer, J. ve Imamura, Y., 2010. Biological Performance of Wood Treated with Tar-oil Recovered During Slow Pyrolysis of Macadamia Nut Shells, The International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 10-30524, France.
- Keskin, H., 2004. Technological Properties of Laminated Wood Materials Made up with The Combination of Oak (*Quercus Petraea Liebl.*) Wood And Scots Pine (*Pinus Sylvestris L.*) Wood And Possibilities of Using Them, Gazi University Journal of Science, 17, 4.
- Keskin, H., Atar, M. ve Kurt, R., 2003. Lamine Edilmiş Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) Odununun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi 6(1) 2003, 75-84 s.
- Kırcı, H., 2009. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notu, Trabzon

- Klinke, H.B., Thomsen, A.B. ve Ahring, B.K., 2004. Inhibition of Ethanolproducing Yeast and Bacteria by Degradation Products Produced During Pre-treatment of Biomass. *Appl Microbiol Biotechnol*, 66, 10–26.
- Koski, A., 2008. Applicability of Crude Tall Oil For Wood Protection, Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, C 298, ISBN 978-951-42-8722-0.
- Kurschner, K. ve Hoffer, A., 1969. *Zellst.-Fabr.* 26 (1969), pp. 125–139. Hessler, L.E. ve Merola, G.V., 1949. Determination of Cellulose in Cotton Cordage Fibber, *Analatic Chemistry*, DOI:10.1021/ac60030a014.
- Lee, S.B. ve Fasina O., 2009. TG-FTIR Analysis of Switchgrass Pyrolysis, *J.Anal.Appl.Prolysis*, 86, 39-43.
- Lyon, F., Thevenon, M.F., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A., 2007. Development of boron/linseed oil combined treatment as a low-toxic wood protection, Evaluation of boron fixation and resistance to termites according to Japanese and European standarts, IRG/WP 07-30448, Taiwan.
- Maniatis, K., 2004. European Commision Policies for the Promotion of Bioenergy, New and Renewable Energy Sources Unit, Directorate-General for Energy and Transport European Commission, Brusels, Belgium.
- Mengeloğlu, F., Alma, M.H. ve Çetin, N.S., 2002. Plastik Endüstrisinde Buğday Sapı Ununun Kullanılabilirliği. *Gazi Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2, 57-65.
- Mourant, D., Yang, D.Q., Lu, X. ve Roy, C., 2000. Anti-fungal Properties of Pyrolytic Oils Derived from Softwood Bark, The International Research Group on Wood Preservation, Section 3, Wood Protecting Chemicals, Poster Paper Prepared for the 31st Annual Meeting Kona, Hawaii, USA.
- Mourant, D., Riedl, B., Rodrigue, D., Yang, D.Q. ve Roy, C., 2007. Phenol-Formaldehyde-Pyrolytic Oil Resins for Wood Preservation :A Rheological Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1087-1094.
- Mohan, D., Pittman, J.C.U. ve Steele, P.H., 2005. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848-889 s.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels* , 20, 848-889.
- Mohan, D., Shi, J., Nicholas, D.D., Pittman, C.U., Steele P.H. ve Cooper J.E., 2007. Fungicidal Values of bio-oils and Their Lignin-rich Fractions Obtained from Wood/bark Fast Pyrolysis, Elsevier.
- Megnis, M., Olsson, T., Varna, J. ve Lindberg, H., 2001. Mechanical Performance of Linseed Oil Imregnated Pine as Correlated to Take up Level, International Scientific Colloquium Modeling for Saving Resources, Riga.

- OGM (Orman Genel Müdürlüğü), 2008. Ormandan Enerjiye Biokütleden Enerji Üretim Raporu, 18-32 s.
- Olgun, H., Doğru, M. ve Howart, C.R., 2000. Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar, Makine Mühendisleri Odası Yayınları. Tesisat Mühendisliği, İstanbul, 56, 42-59.
- Onay, Ö., Beis, S.H. ve Koçkar, Ö.M., 2001. Fast Pyrolysis of Rape Seed in a Wellswept Fixed-bed Reactor, Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 995-1007.
- Önal, E., 2007. Farklı Biokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özçiftçi, A., Altun, S. ve Yapıcı, F., 2009. Isıl İşlem Uygulamasının Ağaç Malzemenin Teknolojik Özelliklerine Etkisi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Mayıs, Karabük, Bildiriler Kitabı, 5, 20-25.
- Öztürk, H.H., 2008. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Kullanımı Kitabı, Teknik Yayınevi, 12-45 s.
- Parisi, F., 1989. Advances in Lignocellulosic Hydrolysis and in The Utilisation of the Hydrolysates, Advances Biochemical Engineering, 38, 53-87.
- Rapor, 2011. Report on Termite Screening Tests of EGGER OS'Brace ,vTI enstitute, Hamburg, Bergedorf.
- Rowell, R.M., 2001. Performance Driven Composites From Lignocellulosic Resources, International Conference on Science and Technology of Composite Materials, 29-32 s.
- Rowell, R.M., 2005. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Chapter 3.Cell Wall Chemistry. A CRC Title, Part of the Taylor & Francis İmprint, A Member Of the Taylor & Francis Group, The Academic Division Of T&F Informa Plc. 2005 by CRC Press. Boca Raton London New York Singapore.
- Sadaka, S. ve Boateng A.A., 2009. Research Chemical Engineer, USDA Agricultural Research Service- Pyrolysis and Bio-oil, Extension Fact Sheets, FSA 1052-PD-6-09N.
- Saraçoğlu, N., 2008. Modern Enerji Ormancılığı – Ormanlardan Biyokütle Enerjisi Üretimi ve Çözümler, Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Shatalov, A.A. , Quilhó, T. ve Pereira, H., 2001. Arundo Donax L.Reed: New Perspectives for Pulping and Bleaching 1. Raw Material Characterisation, Tappi Journal Peer Reviewed Paper, 84, 210-230.

- Silveria, S., 2005. Bioenergy-Realizing the Potential, Elsevier , Science & Technology Books, Sweden
- Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M.R. ve Ray, A., 2000. "Modeling of Pyrolysis in Wood: A Review", SESI-Journal, New Delhi, India, 10, 41-62.
- Sjöström, E., 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Second Edition, Acedmic Pres inc., USA.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri Kitabı (Çeviri), Bilim Yayıncılık, 400 s.
- Sunol, Z.S.G. ve Sunol, A.K., 1994. Pyrolysis of Coal, Coal Resources Properties Utilization, İstanbul, 337-351 s.
- Suzuki, T., Doi, S., Yamakawa, M., Yamamoto, K., Watanabe, T. ve Funaki, M., 1997. Recovery of Wood Preservatives from Wood Pyrolysis Tar by Solvent Extraction, Holzforschung, 51, 214-218.
- Şahin, R., 2010. İklim Değişikliği Sürecinde Enerji Verimliliği, TSE Standard Ekonomik ve Teknik Dergi, Sayı:575, 72-75 s.
- Tanker, N., Koyuncu, M. ve Coşkun, M., 1993. Farmasötik Botanik Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No. 70.
- Taşar, Ş. ve Duranay, N., 2010, Orman Atık Ürünü Esaslı Biyokütlenin Piroliz Ürün Verimine Kimyasal Bileşiminin Etkisi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Haziran, Ankara, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-131.
- TÇV (Türkiye Çevre Vakfı), 2006. Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Yayın No: 175, Önder Maatbacılık, Ankara.
- Temiz, A., Yıldız, Ü.C., Gezer, E.D., Yıldız, S. ve Dizman, E., 2004. Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Odunla Olan Etkileşimi, Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi, 3-4, 204-211.
- Temiz, A., Hafren, J. ve Terziev, N., 2006. Improving Dimensional Stability and Biological Properties of Wood by Boric Acid and Linseed Oil Treatment, III. International Boron Symposium, Ankara.
- Temiz, A., Alma, M.H., ve Terziev, N., 2008. Hydrophobic Characteristics of Pyrolysis oil The International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 08-30458, Turkey.
- Temiz, A., Panov, D., Terziev, N. ve Hafren, J., 2008. Research on Silicones and Oils as Hydrophobic Agents, V. Congreso Nacional De protection De La Madera, San Sebastian , Spain.

- Temiz, A., Alma M.H. ve Terziev N., Palanti S., ve Feci, E., 2010. Efficiency of Bio-oil Against Wood Destroying Organisms, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 4, 7.
- Tiftik, B.E., 2006. Çay Fabrikası Atığının Piroliz ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi., Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 123.
- Tomak, E.D., Viitanen, H., Yildiz, U.C. ve Hughes, M., 2011. The Combined Effects of Boron And Oil Heat Treatment on the Properties of Beech and Scots Pine Wood. Part 2: Water Absorption, Compression Strength, Color Changes, And Decay Resistance, *Journal of Material Science*, 46, 608-615.
- Tutuş, A. ve Akgün, M., 2001. Atık Kağıtların Geri Kazanılması, Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ulusal Sanayi Çevre Sempozyumu ve Sergisi, Bildiriler Kitabı, Mersin, 223-232 s.
- Uçar, G., Balaban, M., 2003. Hydrolysis of Polysaccharides with 77 % Sulfuric Acid for Quantitative Saccharification, *TÜBİTAK, Turk J Agric For*, 27, 361-365
- URL-1, web.ogm.gov.tr/Haber%20Resimleri/sunular/kayserisunumenerji.ppt
Yenilenebilir Enerjide Orman Biokütlesinin Durumu ve Orman Genel Müdürlüğü'nde Biyoenerji Konusunda Yapılan Çalışmalar, Orman Genel Müdürlüğü, Kayseri, 16 Ekim 2009.
- URL-2, <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:en:PDF> , Directive 2009/28/Ec Of The European Parliament And Of The Council, 12 Aralık 2009.
- URL-3, http://www.enerjikaynaklari.net/keyf/biyokutle_enerjisinin_kaynaklari-126.html
Biokütle Enerjisinin Kaynakları, 11 Eylül 2010.
- URL-4, <http://www.freepatentsonline.com/6485841.html> , United States (US) 6,485,841 B1, Bio-oil Preservatives, 07 Aralık 2002.
- URL-5., <http://plants.usda.gov/java/profile?symbol=ARDO4> United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 17 Nisan 2011.
- URL-6, 2001, <http://www.orman.istanbul.edu.tr/node/10009> Pinus sylvestris L. Sarıçam Odunun Özellikleri, 10 Mayıs 2011
- Wang, J.Y. ve Cooper, P.A., 2005. Effect of Oil Type, Temperature and Time on Moisture Properties of Hot Oil-treated Wood, *Holz als Roh und Werkstoff*, 63, 417-422.
- Williams, R.H., Larson E.D., Katofsky R. E. ve Chen J., 1995. Methanol and Hydrogen from Biomass for Transportation, *Energy for Sustainable Development*, 1, 5, 18-34.

- Williamson, C., 2006. The Energy Sector: A Hidden Goliath., Primary Wood Processing Principles and Practice., 2nd Edition, Netherlands Chapter 14, 535-555 s.
- Wise, E.L. ve Karl, H.L., 1962. Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science and Technology, Pulp, Edited by C. Earl Libby McGraw Hill-Book Co., New York.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. Energy Conversion & Management, 45, 651–671.
- Yatagai, M., Nishimoto, M., Hori, K., Ohira, T. ve Shibata, A., 2002. Termiticidal Activity of Wood Vinegar, It's Components And Their Homologues, Journal of Wood Science 48, 338–342.
- Yılgin M., Duranay, N. ve Pehlivan D., 2005. Odunun Flash Pirolyzi, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, Mersin.
- Yıldız, Ü.C., 2000. Odun Zararlıları Ders Notu., Trabzon, 1-4 s.
- Yıldız, Ü.C., 2002. Odun Modifikasyonu Yöntemleri Ders Notu, Trabzon, 1-3 s.
- Yıldız, Ü.C., Temiz, A., Gezer, E.D. ve Yıldız, S., 2004. Effect of the Wood Preservatives on Mechanical properties of Yellow Pine (*Pinus sylvestris* L.) Wood, Building and Environment, 1071-1075.
- Yıldız, Ü.C., 2005. Odun Koruma Ders Notu., Trabzon., 5-30 s.

ÖZGEÇMİŞ

17.04.1985 yılında Ağrı'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ağrı'da tamamladı. Lise öğrenimini 2003 yılında İstanbul Sultanbeyli Gediktaş lisesinde bitirdi. 2004 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne kayıt yaptırdı. 2008 yılında bu bölümden Orman Endüstri Mühendisi unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl içinde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2010-2011 Güz döneminde Erasmus bursunu kazanarak İsveç ve Almanya ülkelerinde çeşitli araştırmalarda bulundu. 2009 yılında Araştırma Görevlisi olarak atandığı Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde halen görev yapmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.