

Sahil Çamı Kabuk Taneni Bazlı Biyotutkal Üretimi ve Karakterizasyonu*

Production and Characterization of Bioadhesives from Maritime Pine Bark Tannins

 ÖZKAN CİRRİK¹,  OKTAY GÖNÜLTAŞ²

Özet

Bu çalışmada biyobazlı ahşap tutkalı geliştirilmesi için sahil çamı kabuklarından tanen ekstrakte edilmesini ve formaldehit içermeyen ahşap panel levha üretiminde kullanılacak biyotutkal hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Tanenler, fenolik yapıya sahip doğal biyopolimerler olup, biyotutkal üretimi için önemli reaktiflerdir. Kabuklar öğütülerek çeşitli ekstraksiyon çözeltileri (sıcak su, üre, sodyum sülfat + sodyum karbonat) ile işlem görmüş ve ekstrakte edilen tanen verimi ve stiasny sayısı değerleri belirlenmiştir. Ekstraksiyon işlemi pilot ölçekli ekstraksiyon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. En yüksek tanen verimi, %18,52 oranıyla sodyum sülfat + sodyum karbonat içeren çözeltide elde edilmiştir. Elde edilen tanen çözeltileri, %5 heksametilen tetramin (HMTA) sertleştirici olarak kullanılarak formaldehit içermeyen biyotutkal formülasyonları oluşturulmuş ve bu tutkalların fizikokimyasal özellikleri (katı madde miktarı, jelleşme süresi, pH, viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi) belirlenmiştir. Biyotutkalların yapışma performansı lap shear testi ile değerlendirilmiş ve ticari üre-formaldehit tutkalına yakın mukavemet değerleri elde edilmiştir. Özellikle sülfat ve üre bazlı ekstraktlardan üretilen biyotutkallarda viskozite ve jel süresi açısından kullanılabilir sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, atık orman ürünlerinin yüksek katma değerli biyotutkallar üretmek için kullanılabilirliğini ve çevre dostu alternatifler geliştirilerek formaldehit içeren petrol bazlı sentetik tutkallara sürdürülebilir bir alternatif oluşturulabileceğini göstermektedir.

Abstract

In this study, tannins were extracted from maritime pine bark to develop a bio-based wood adhesive. A formaldehyde-free bioadhesive was formulated, characterized, and evaluated for its potential use in wood panel board production. Tannins, natural biopolymers with a phenolic structure, are key biocompound in bioadhesive production. The bark was ground and treated with various extraction solutions, including hot water, urea, and a combination of sodium sulfite and sodium carbonate. The extracted tannin yield and stiasny number were determined, with the highest tannin yield (18.52%) obtained using the Na₂SO₃-Na₂CO₃ solution. The extraction process was conducted in a pilot-scale extraction reactor. The extracted tannin solutions were then formulated into formaldehyde-free bioadhesives by incorporating 5% hexamethylene tetramine (HMTA) as a hardener. The properties of these adhesives including solid content, gelation time, pH, viscosity, density, and surface tension were analyzed. Adhesion performance was assessed through lap shear tests, revealing strength values comparable to commercial urea formaldehyde adhesives. Notably, bioadhesives derived from sulfite- and urea-based extracts demonstrated usable results in terms of viscosity and gelation time. These findings indicate that waste forest products can be transformed into high value bioadhesives, providing a sustainable alternative to petroleum based adhesives containing formaldehyde. By developing environmentally friendly adhesive formulations, this study contributes to the advancement of sustainable materials in the wood industry.

Keywords: Tannin, Bioadhesive, Maritime Pine, Bark

Anahtar Kelimeler: Tanen, Biyotutkal, Sahil çamı, Kabuk

Geliş Tarihi: 10.02.2025, Düzeltme Tarihi: 18.04.2025, Kabul Tarihi: 22.05.2025

Adres: Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, ²Kastamonu Entegre Ağaç San. Tic. A.Ş.

E-mail: ozkan.cirrik@gmail.com

*Bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda "Farklı Kabuklardan Hazırlanan Tanen Biyotutkalının Yonga Levha Üretiminde Kullanılması ve Performans Özellikleri" isimli doktora tezinden üretilmiştir.

1. Giriş

Dünya genelinde endüstriyel üretimde kullanılan kimyasalların çoğu petrol ve türevlerinden üretilmektedir; ancak artan talep ve rezervlerin azalması, petrol fiyatlarının yükselmesine neden olmaktadır. Bu durum, petrolün işlenmesi ve yanması sırasında ortaya çıkan karbon emisyonlarının küresel ısınmayı hızlandırması ve çeşitli çevresel sorunlara neden olmasıyla daha da karmaşık hale gelmektedir. Bu durumun sonucunda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyokökenli hammaddelere yönelim artmakta, bu alternatifler petrol ve türevlerinin yerini alması açısından umut verici bir çözüm sunmaktadır (Gönültaş, 2013).

Tanenler, fenolik yapıya sahip doğal biyopolimerler olarak, birçok bitkinin odun, dal, yaprak, kabuk ve meyve dokularında bulunur. Reaksiyon verme kabiliyetleri formaldehitte yüksek özellik göstermektedir ve bunun sayesinde biyotutkal üretiminde kullanılabilir. 1970'lerden beri tanenlerin potansiyeli bilinse de, son yıllarda bu alana olan ilgi artmış; gelişen biyotutkal teknolojileri, sentetik muadilleriyle rekabet edebilecek yeni formülasyonların geliştirilmesini sağlamaktadır (Frihart, 2000). İğne yapraklı ağaç kabukları, tanenler, lignin, karbonhidratlar ve diğer biyoaktif bileşikler açısından zengindir, bu da onları biyobazlı tutkal üretimi ve diğer endüstriyel uygulamalar için cazip hale getirmektedir. Yapılan çalışmalar, bu bileşenlerin ekstraksiyon tekniklerini geliştirmeyi ve çeşitli endüstriyel kullanımlarda değerlendirilmesini amaçlamaktadır (Mozdyniewicz ve diğ., 2017; Sepperer ve ark., 2019; Gürgen ve ark., 2022). Kabuk, ağaç gövdesinde odundan sonra en önemli ikinci dokudur ve ağacın türüne ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak oranı değişir. Gövde kısmında %10-20 oranında bulunurken, dallar ve tepe kısmında %20-35'e, köklerde ise daha yüksek değerlere ulaşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Bu kabuklar, özellikle tanen açısından potansiyel bir kaynak niteliği taşımaktadır. Ülkemizde biyotutkal üretiminde kullanılabilecek tanenin başka bir kaynağı ise orman işletmeleri üretim süreci sonucunda ortaya çıkan atık kabuklardır. İğne yapraklı ağaçların tomruk üretimi esnasında, kesim sahasında kabukların soyulmasıyla bu atıklar açığa çıkmakta ve genellikle ormanda bırakılmaktadır. Bu durum, atıkların çevresel etkisini azaltmak ve katma değerli ürünler elde etmek açısından önemli bir fırsat sunmaktadır (Gönültaş, 2013).

2021 yılı verilerine göre Türkiye 7 milyon m³'lük lif levha (MDF, HDF) üretimi ile Dünya'da ikinci, Avrupa'da birinci, yonga levha üretiminde 5 milyon m³'lük üretim değerleri ile Dünya'da dördüncü, Avrupa'da üçüncü, laminant parkede ise 92 milyon m²'lik üretim ile Dünya'da üçüncü, Avrupa'da ikinci sırada yer almaktadır (Özertan ve Çoşkun,

2021). Bu sonuçlar, orman ürünleri sektörünün ülke ekonomisi için taşıdığı önemi vurgulamaktadır. Ayrıca bu sektörde kullanılan tutkallar kullanım yerlerinde insan sağlığı üzerinden olumsuz etkileri kanıtlanmış kanserojen madde olarak tanımlanan formaldehit emisyonuna sahip olduğu bilinmektedir. Bu emisyon değerleri sürekli yasal düzenlemelerle sınırlandırılmaya çalışılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; endüstriyel atık durumundaki sahil çamı ağaç kabuklarından üç farklı ekstraksiyon çözeltisi ile pilot ölçek bir reaktör kullanarak tanen elde etmek ve bu tanen kullanılarak ahşap panel levha üretiminde kullanılması mümkün olan formaldehit içermeyen tanen bazlı biyotutkal üretmektedir. Hazırlanan biyotutkal formülasyonları katı madde, jel zamanı, viskozite özellikleri belirlenerek karakterize edilmiş ve yapışma performansı lap shear testleri ile ortaya konulmuştur.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Araştırma materyali

Bu araştırmada materyal olarak sahil çamı (*Pinus pinaster*) kabukları kullanılmıştır. Sahil çamı kabukları Bursa Karacabey Bölgesi'nde bulunan ENAT A.Ş. hammadde depo sahasından temin edilmiştir. Kabuk örnekleri içerisinde bulunan ahşap parçaları ve diğer safsızlıklar (taş ve metal parçaları, yosun, yaprak, toprak vb.) arındırılarak oda sıcaklığında birkaç hafta bekletilip hava kurusu %10-12 rutubete kadar kurumaları sağlanmıştır. Yaklaşık olarak %12'ye kadar kurutulan kızılçam ve sahil çamı kabukları öğütülmeden önce bir kesici yardımıyla küçük parçalara ayrılmıştır. Ardından uygun ebatlarda hazırlanan küçük parçalar 5 bıçaklı bir öğütme makinasında 1 mm altına kadar öğütülerek kullanılmıştır.

Araştırma kapsamında ekstraksiyon işlemleri için kullanılan kimyasallar; üre katı formda Garabogaz Türkmenistan'dan, sodyum sülfat BASF firması Almanya'dan, sodyum karbonat SODA SOLWAY İtalya firmasından, Boraks Merck KGaA firmasından temin edilmiştir. Sertleştirici olarak hegzametilentetramin (HMTA) Merck KGaA firmasından temin edilmiştir. Kontrol grubu olarak kullanılan örnekte katı madde oranı %65'lik olan 1,22 mol ticari üre formaldehit tutkalı (UF) Kastamonu Entegre Fabrikası'ndan temin edilmiştir ve sertleştirici olarak %25'lik amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) kullanılmıştır. Çalışmada tanen çözeltisi, biyotutkal ve tutkal analizleri Kastamonu Entegre A.Ş'nin Balıkesir Fabrika ve Teknopark İstanbul'da bulunan KEAS Ar-Ge Merkezi Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

2.2. Kabuk ekstraksiyonları

Sahil çamı (*Pinus pinaster*) kabukları öğütme makinası kullanılarak öğütülen kabuklardan elde edilen kabuk tozu ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminde kullanılan çözeltiler ve parametreler ilgili alanda yapılan daha önceki çalışmaların sonuçlarına göre belirlenmiştir (Gönültaş, 2013). Ekstraksiyon işlemi Çizelge 1’de verilen çözeltiler ve parametrelerde KEAS A.Ş. Balıkesir Fabrikasında bulunan pilot tesiste gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi çalışma haznesi 50 litrelik (l) reaktörde, çalışma sıcaklığı 300°C’ye kadar ayarlanabilen ve içerisinde 2 bıçaklı karıştırıcısı bulunan, dönüş hızı 33 ile 350 rpm’de çalışma parametreleri bulunan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre ilk aşamada su alınıp sıcaklık değeri 70°C’ye ulaştıktan sonra kabuk ile ekstraksiyon çözeltisi ilave edilip 60 dakika (dk) süre ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır.

Çizelge 1. Kabuk örneklerinde sulu çözelti ekstraksiyon parametreleri.

Çözeltiler	Kabuk/Çözücü Oranı (g/ml)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Ekstraksiyon Sıcaklık (°C)
Sıcak Su	1/8	60	70
%2 CH ₄ N ₂ O	1/8	60	70
%2,5 Na ₂ SO ₃ +0,50 Na ₂ CO ₃	1/8	60	70
%3 Boraks	1/8	60	70

Ekstraksiyon işlemi sonrasında karışım reaktörden alındıktan sonra elektronik motora bağlı vakum altında kaba süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzülen ekstraktta herhangi bir safsızlık kalmaması için son süzme işleminde pamuklu bez filtrelerden tekrar geçirilerek yapılmıştır.

Kabuk ekstraksiyon verimi, kullanılan kabuk hammaddesinden ne kadar tanen elde edildiğini gösteren bir orandır. Bu hesaplama, başlangıçta ne kadar kabuk hammaddesine ihtiyaç duyulduğunu belirlemeye de olanak tanır.

Stiasny sayısı Yazaki ve Hillis (1977) metoduna göre gravimetrik olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarından sonra sulu tanen çözeltisinin suyunu buharlaştırmak için çeker ocak içerisinde mantolu ısıtıcı ve ona bağlı olan bir karıştırıcı yardımıyla sıcaklığı 70°C’ye sabitleyerek en az 3-4 gün boyunca her bir çalışma için hedeflenen %40’lık tanen çözeltisine ulaşıncaya kadar buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Ancak bazı formülasyonlarda %35’ten sonra viskozitenin hızla artması nedeni ile katı maddenin %35 civarında kalması sağlanmıştır.

2.3. Biyotutkal hazırlanması ve karakterizasyonları

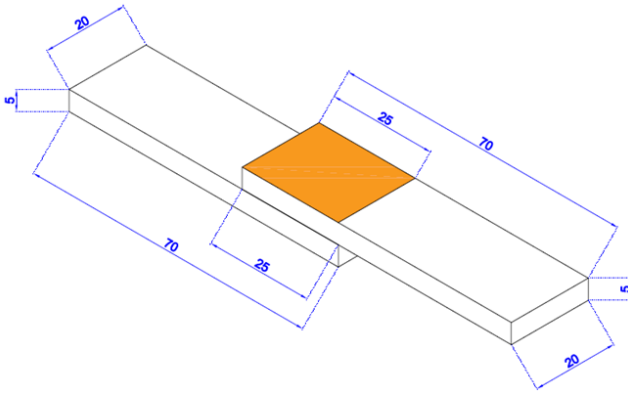
Tutkal formülasyonlarında katı madde tayini BS 5350-B2'ye göre belirlenmiştir. 1-2 g biyotutkal cam tam kuru boş ağırlığı bilinen vezin kabına alınarak $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'lik etüvde 6 saat bekletilmiştir. Ardından desikatöre alınan vezin soğutulup analitik terazide tartılarak dolu ağırlığı belirlenir. Ardından formül yardımıyla katı madde miktarı hesaplanır (Gönültaş ve Balaban Uçar, 2019).

Tutkal formülasyonlarının jelleşme zamanları 100°C sıcaklıkta biyotutkallarda sertleştirici olarak %40'lık hegzametilentetramin (HMTA), üre formaldehit (UF) tutkalında ise %25'lik amonyum sülfat kullanılarak bir metal çubuk ile jelleşme kontrol edilir ve jelleşme süresi belirlenir (Pizzi ve Stephanou, 1994). Çalışmaların devamlılığı ve süreci hızlı yönetmek adına ayrıca Kern-Model DBS60-3 marka hızlı katı ölçer ile takibi yapılmıştır (Şekil 3.5).

Üretilen biyotutkalın vizkozitesi spindle 1 kullanılarak viskozimetre (Brookfield Cap 2000+, Toronto, Kanada) yardımı ile 1 ml tutkalda 20°C 'de ölçülmüştür. Biyotutkalın pH tayini için Mettler Toledo masa üstü tip pH metre kullanılmıştır. Biyotutkalların yoğunlukları 20°C 'de 250 mL'lik tutkalı, 250 mL'lik mezur içerisine koyarak uygun spekt aralığı olan dansimetre ile ölçümü belirlenmiştir.

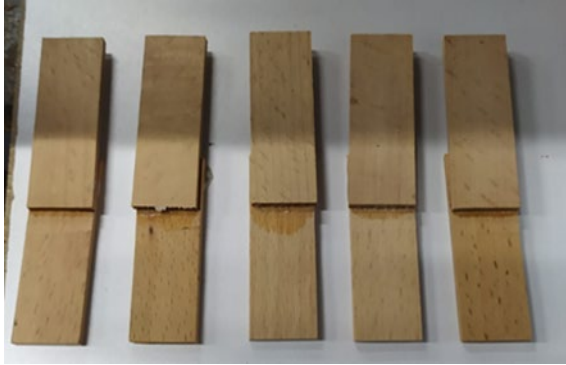
2.4. Biyotutkalda yapışma testi

Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen biyotutkallarda sertleştirici olarak %40'lık hegzametilentetramin (HMTA) tutkalın %5'i miktarında kullanılmıştır. Ticari üre formaldehit tutkalında (UF) ise %25'lik amonyum sülfat tutkalın %3'ü kadar kullanılmıştır. Elde edilen bu tutkalların yapışma performansları Lap Shear testi yapılarak belirlenmiştir. Test örneği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Lap shear test örneği boyutları (mm).

Tutkal örnekleri kusur içermeyen kayın örneklerine 0,020 ile 0,025 g/cm² olacak şekilde bir fırça yardımıyla uygulanmıştır. Hazırlanan Lap Shear örneklerine labarotuvan tipi hidrolik preste (Brükle, Freudenstadt, Almanya) 185°C sıcaklıkta 5 dakika boyunca 12 bar basınç uygulanarak presleme işlemi yapılmıştır. Aynı zamanda örneklerde kalınlık standardizasyonu sağlamak için presleme işlemi yapılmadan önce pres içerisine 4.5 mm kalınlıkta kalınlık çubukları yerleştirilmiştir. Daha sonra üniversal mekanik test cihazında (Zwick Roell, Z010, Almanya) çekme hızı 3 mm/dk olacak şekilde ayarlanarak çekme testleri yapılmıştır.



Şekil 2. Yapıştırılmış Lap shear test örnekleri.

3. Bulgular ve Tartışma

Sahil çamı kabuk örneklerinde sıcak su, üre ve sodyum sülfat+sodyum karbonat çözeltileri kullanılarak belirlenen kabuk çözücü oranları, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığında tanen verimleri belirlenmiştir. Tanen verim değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Kabuk sulu çözeltilerinde verim değerleri.

Çözeltiler	Stiasny Sayısı Değeri	Verim değerleri (%)
Sıcak Su	79.00	6.11
%2 CH ₄ N ₂ O	92.15	17.50
%2.5 Na ₂ SO ₃ +0.50 NaCO ₃	80.00	18.52
%3 Boraks	87.40	17.78

Yapılan ekstraksiyonlarda tanen verim değerleri incelendiğinde sırasıyla en yüksek verim değerleri %18,52 sahil çamı sülfat, %17,78 sahil çamı boraks, %17,50 sahil çamı üre, % 6,11 sahil çamı sıcak su ile ekstrakte edilmiş örneklerde belirlenmiştir. Burada en yüksek verim değerleri sülfat içeren çözeltiler kullanılarak elde edilmiştir. Sarıalan (2018) tarafından yapılan çalışmada, sahil çamı kabuğu örneklerinin dört farklı ekstraksiyon yönteminde, klasik sulu çözelti yöntemiyle maksimum verim %9,27 ve stiasny sayısı 109,52 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada sodyum sülfat ve sodyum karbonat içeren çözeltiyle yapılan

ekstraksiyonlarda ise maksimum verim %16,15'e ulaşırken, stiasny sayısı 99,95 olarak belirlenmiştir. Aradaki verim ve stiasny sayısı farklılığının pilot ölçekte endüstriyel üretim yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü pilot ölçekteki endüstriyel üretim esnasında ekstraksiyon işleminde saf su kullanılmaması nedeniyle pilot ölçekteki verim kayıplarının olduğu bilinmektedir. Sülfitlemenin tanen çözeltisi verimini yükselttiği, çözeltinin viskozitesinin düşürdüğü literatürde bildirilmektedir (Pizzi, 1983). Bu durum çalışmada tanen ekstraksiyonu için beklenen sonuçlardır ve literatür ile uyum içinde olduğu söylenebilir. Sıcak su ekstraksiyonu verim değeri farklı bileşikler içeren çözeltilerden daha düşük olması beklenen bir durumdur (Gönültaş ve Balaban Uçar, 2018). Ancak endüstriyel pilot ölçekte ekstraksiyon reaktöründe gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminde laboratuvar ölçekli çalışmalardan daha düşük sıcak su ekstraksiyon değerleri elde edilmiştir (Sarılalan, 2018; Pizzi, 1994). Bu durumun endüstriyel ölçekte olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Sahil çamı tanen çözeltiğinde stiasny sayısı değerleri incelendiğinde sülfitlemenin olumlu etkisi stiasny sayısı değerinde de görülmektedir. Ayrıca üre içeren çözelti ile gerçekleştirilen ekstraksiyondaki verim iyileşmesi ve önemli stiasny sayısı artışı oldukça başarılı bir sonuçtur. Sealy-Fisher ve Pizzi, (1992), dört ekstraksiyon yöntemi ile sahil çamı kabuk taneni verimi ve kimyasal bileşimi üzerine çalışma yapmıştır. Klasik sulu çözelti, sokselet, mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve ultrases destekli ekstraksiyon (UAE) yöntemleriyle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve ekstraksiyon aşaması optimize edilmiştir. Yapılan her iki çalışma göz önüne alındığında literatürdeki bulgularla uyumlu olarak, 4 farklı sulu çözelti içerisinde en düşük verim sıcak su çözelti ekstraksiyonlarında, en yüksek verim değerleri ise sodyum sülfid ve sodyum karbonat içeren çözelti ekstraksiyonlarında belirlenmiştir.

Sahil çamı tanen çözeltiği kullanılarak, ilk aşamada katı madde miktarı, jelleşme süresi, pH ve viskozite özelliklerine bakılarak tanen çözeltisinin özellikleri belirlenmiş ve bir sonraki adımda ise tanen çözeltisi katı maddesine oranla %5 HMTA sertleştirici olarak kullanılmış ve biyotutkal formülasyonları geliştirilmiştir. Biyotutkalın özellikleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Biyotutkal özellikleri.

Grup	Tutkal Katı Maddesi (%)	Jel Zamanı (s)	Viskozite (cP)	pH	Yoğunluk (gr/cm ³)
UF	64.23	38	364	7.06	1.283
SB	37.15	-	11200	4.05	1.160
SÜB	37.46	92	1086	6.08	1.151
SSB	39.58	77	803	5.97	1.182

Çalışma boyunca biyotutkal gruplarına verilen isimler; ticari üre formaldehit tutkalı (UF), sahil çamı biyotutkalı (sıcak su ile ekstraksiyon) (SB), sahil çamı üre biyotutkalı (SÜB), sahil çamı sülfite biyotutkalı (SSB) ve son olarak sahil çamı boraks biyotutkalı (SBB) olarak isimlendirilmiştir. Sahil çamı boraks biyotutkal üretimlerinde hızlı viskozite artışları nedeni ile özellikleri belirlenememiştir ve bu yüzden çizelgede verilmemiştir. Biyotutkal formülasyonlarını incelendiğinde katı madde miktarı %37,15 ile %39,58 arasında değişiklik göstermiştir. Daha yüksek katı maddeye çıkılması durumunda hızla viskozite artışı gerçekleştiği görülmüştür. Jel zaman değerlerine bakıldığında SB örneğinin yüksek viskozite kaynaklı jel zamanı belirlenememiş, SÜB örneğinde en yüksek jel zamanı 92 sn olarak belirlenmiştir. Biyotutkal viskozite çalışmaları sonucunda ticari UF tutkalı viskozite değeri 364 cP olarak bulunmuş iken tanen çözeltilerinden elde edilen biyotutkallarda ise viskozite değerleri incelendiğinde en yüksek viskozite değeri ise SB örneğinde bulunmuştur. Elde edilen değer tutkal olarak kullanmanın mümkün olmadığını ortaya koymaktadır. Ancak diğer iki biyotutkal formülasyonlarının viskozite değerleri ile kullanılmasında bir sakınca yoktur. Söz konusu formülasyonlar ile yapılan ön denemelerde endüstriyel ölçekte kullanılabilir olduğu görülmüştür. Burada yine sülfitlemenin viskozite değeri üzerindeki olumlu etkisi görülmektedir. Örneklere ait pH değeri UF tutkalında 7,06 iken, biyotutkallarda pH değerleri 4,05 ile 6,08 arasında değişiklik göstermiştir. Biyotutkal örneklerinde viskozite ile jel zamanı değerlerinin ters orantılı olduğu bilinmektedir ve buna uygun sonuçlar elde edilmiştir. Tutkalların yoğunluk değerleri üzerine yapılan başka bir çalışmada ise UF tutkalında 1283 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Biyotutkal örneklerinde yoğunluk değeri ise en yüksek 1182 gr/cm³ SSB örneğinde, en düşük 1151 gr/cm³ ile SÜB örneğinde bulunmuştur. Çalışma kapsamında tüm biyotutkal formülasyonlarına yüzey gerilim testi yapılmıştır. Yüzey gerilim değerleri üzerine ait ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. Tutkal formülasyonlarında yüzey gerilimi değerleri.

Biyotutkal	Yüzey Gerilimi (mN/m)
UF	73.24
SB	35.46
SÜB	44.94
SSB	43.63

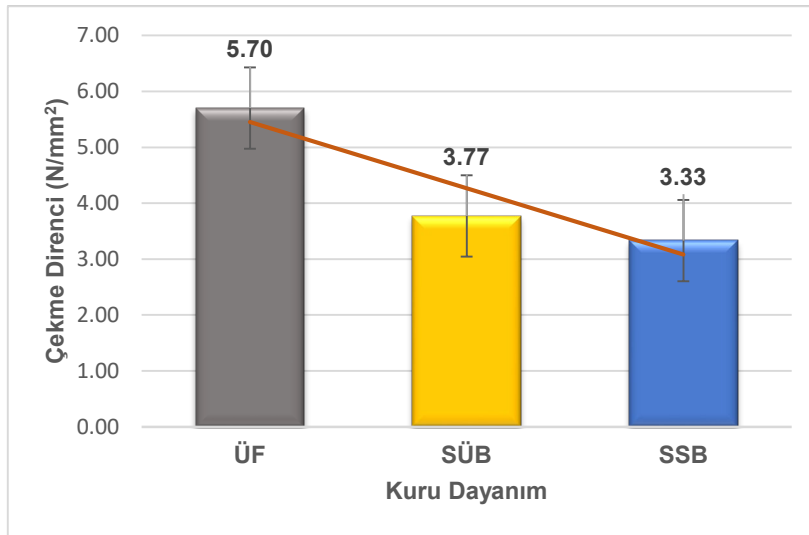
Gruplara ait yüzey gerilim değerlerine bakıldığında en yüksek yüzey gerilim değeri sırasıyla SÜB 44,94 mN/mm, SSB 43,63 mN/mm ve SB 35,46 mN/mm'dir. UF her iki durumda da en yüksek yüzey gerilim değerlerine sahip bir özellik göstermiştir.

Çalışma kapsamında UF ve biyotutkal üretiminde kullanılan sahil çamı kabuklarından ekstraksiyon sonucunda elde edilen tanen çözeltileri kullanarak geliştirilen SÜB ve SSB biyotutkallarında kuru dayanım lap shear test sonuçları ait ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 5'te verilmiştir. SB örneği yüksek viskozite ve otokondenzasyon kaynaklı sürülebilir özellikte olmaması nedeni ile lap shear örneği hazırlanamamıştır.

Çizelge 5. Tutkal grupları yapışma testine ait ortalama ve standart sapma değerleri.

Tutkal Türü	$\bar{X}$ (N/mm ²)	S
UF	5.70	0.28
SÜB	3.77	0.50
SSB	3.33	0.35

$\bar{X}$: Aritmetik ortalama, S : standart sapma



Şekil 3. Lap shear yapışma test sonuçları.

Lap shear yapışma testi örneklerinin kuru dayanım değerlerine bakıldığında en yüksek kuru dayanım 5,70 N/mm² değerine sahip ticari tutkal UF lap shear örneğidir. Biyotutkal örneklerine bakıldığında ise SÜB örneğinde 3,77 ve SSB örneğinde 3.33 değerleri belirlenmiştir. Buna benzer bir çalışma ise Gönültaş (2018) tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada üre formaldehit tutkalına en yakın kuru dayanım yapışma değeri çam taneninin %8 oranında formaldehit ve aynı oranda paraformaldehit sertleştiricisi kullanarak hazırlanan biyotutkal örneklerinde görülmüştür. Ayla ve Parameswaran (1980), kızılçam kabuklarından elde ettiği tanen ile kontrplak üretmiştir. Modifiye edilmemiş tanen formaldehit tutkalla yapılan yapıştırımların kuru dayanımları fenol formaldehit tutkalıyla

benzer sonuçlar vermiştir. Yapılan çalışma sonuçları dikkate alındığında literatürlerdeki bilgiler doğrultusunda biyotutkalların UF tutkalına yakın performanslar sergilediği, yonga yüzeylerine dağılımları ve penetre olabilme kabiliyetlerinin yapışmayı olumlu yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

4. Sonuçlar

Endüstriyel atık durumundaki sahil çamı (*Pinus pinaster*) kabuklarından sıcak su, %2 üre, %2,5 sodyum sülfat+0,50 sodyum karbonat ve %3 boraks sulu çözeltileri kullanılarak tüm örneklerde kabuk çözücü oranı 1:8, ekstraksiyon süresi 60 dk ve ekstraksiyon sıcaklığı 70°C'de uygulanarak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Bu sayede söz konusu parametrelerin verim ve stiasny sayısı üzerinde etkisi açık bir şekilde belirlenmiştir. Çalışma kapsamında stiasny sayısı değeri en yüksek olan örnek grubu, sahil çamı üre taneni olarak belirlenmiş ve üre taneni ile üretilen SÜB tutkal örneği, tutkal yapışma performansının ortaya konulduğu lap shear testlerinde diğer gruptan daha iyi yapışma performansı göstermiştir. Bu durum stiasny sayısı ile tutkal performansını ilişkilendiren çalışmalarda (Gönültaş, 2013) durum ile benzerlik göstermektedir.

Biyotutkalların üretimi için yaklaşık %40'lık tanen çözeltileri kullanılarak formülasyonlar geliştirilmiştir. Biyotutkal üretiminde kullanılacak tanenin elde edildiği kaynağa göre flavonoid bileşiminde farklılıklar olduğu bilinmektedir (Pizzi ve Mittal, 2003). Sahil çamı taneni %40 ve üzeri katı madde oranlarında biyotutkal üretiminde kullanılamayacak kadar yüksek viskozite seviyelerine ulaşıyor olması nedeniyle sahil çamı tanen çözeltilerinde en fazla katı madde miktarı %39,58 olan sahil çamı sülfat biyotutkalında (SSB) elde edilmiştir. Sahil çamı tanen çözeltisinden elde edilen sahil çamı biyotutkalında (SB) %37,15 iken sahil çamı üre biyotutkalında (SÜB) %37,46 olarak bulunmuştur. SB ve SÜB'de katı madde miktarı %30'un üzerine çıkıldığında hızlı viskozite artışı gözlemlendiği için katı madde miktarının %40'lara ulaşmadan oluşabilecek yüksek viskozitenin önüne geçebilmek adına katı madde miktarı %1 ile %3 arasında daha düşük tutulmuştur. Literatürde incelendiğinde viskozite yükselmesi nedeni ile biyotutkal formülasyonlarının genellikle %35-45 arasında katı maddeye sahip olduğu görülmektedir. Biyotutkal formülasyonları bu katı maddelerde bile ÜF tutkalı ile rekabet edebilecek yapışma performanslarına sahip olduğu görülmüştür.

Ticari UF tutkalı ve sahil çamı biyotutkallarının kuru dayanım performansları için lap shear örneklerinin çekme sonuçları incelendiğinde altında kaldığı görülmüştür. Özellikle formaldehit içermeyen biyotutkal formülasyonlarının UF tutkalı yapışma performansının

altında değerler gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada da hazırlanan biyotutkal formülasyonlarında tutkal yapışma performansını iyileştirici olarak kullanılan melamin, fenol, polimerik izosiyanatlar gibi petrol bazlı ek bir polimer kullanmadan söz konusu değerlerin elde edilmiş olması kabul edilebilir ve levha ürünlerinde kullanılabilir durumdadır. Çünkü biyobazlı tutkal formülasyonlarının en önemli avantajlarının yenilenebilir biyobazlı kaynaklardan elde edilen bileşenler ile üretiliyor olması veya çok düşük ya da sıfır formaldehit emisyonu değerlerine sahip olmasıdır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı tarafından 118C102 numaralı proje ve Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 230D004 numaralı doktora tez projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Ayla, C., & Parameswaran, N. (1980). Macro and Microtechnological Studies on Beechwood Panels Bonded with Pinus brutia Bark Tannin. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, (38), 449-459.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1984). *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.
- Frihart, C. (2000). *Biobased adhesives and non-conventional bonding*. Forest Products Laboratory, Madison, WI 53726, USA.
- Gönültaş, O. (2013). “Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Meşe (*Quercus* spp.) Kabukları Taneninin Biotutkal Üretiminde Kullanılması”. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gönültaş, O. (2018). Properties of pine bark tannin-based adhesive produced with various hardeners. *BioResources*, 13(4), 9066-9078.
- Gönültaş, O., ve Uçar, M. B. (2018). Doğu ladini ve meşe kabuklarından tanen ekstraksiyon aşamasının optimize edilmesi. *Turkish Journal of Forestry*, 19(3), 323-329.
- Gönültaş, O., ve Uçar, M. (2019). Doğu ladini ve meşe kabuk taneninin biyotutkal üretiminde kullanılması. *Turkish Journal of Forestry*, 20(4), 458-465.
- Gürgen, A., Atilgan, B., Yıldız, S., Gönültaş, ve O., İmamoğlu, S. (2022). Combining artificial neural network and moth-flame optimization algorithm for optimization of ultrasound-assisted and microwave-assisted extraction parameters: Bark of Pinus brutia. *Maderas Ciencia y tecnología*, 24.

- Mozdyniewicz, D. J., Herchl, R., Böhmendorfer, S., & Potthast, (2017) A. Composition of Pulp Mill Bark Waste, *Lenzinger Berichte*, 93, 01 – 07.
- Özertan G. ve Çoşkun A. (2021). *Masif Ahşap Sektörü Raporu*. Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Pizzi, A. (1983). *Wood adhesives chemistry and technolog*. Marcel Dekker: New York, vol. 1, 0-8247- 1579-9.
- Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 978-0824-7926-64.
- Pizzi, A., & Stephanou, A. (1994). Fast vs. slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 52, 218-222.
- Pizzi, A., & Mittal, K. L. (2003). *Natural Phenolic Adhesives I:Tannin. Handbook of adhesive technology*. Taylor & Francis Group.
- Sarıalan, N. (2018). “Değişik ekstraksiyon yöntemlerinin sahil çamı kabuk taneni verimi ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi”. Yüksek Lisans Tezi, BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Sealy-Fisher, V. J., & Pizzi, A. (1992). Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. *European Journal of Wood and Wood Products*. 50(5), 212-220.
- Sepperer, T., Hernandez-Ramos, F., Labidi, J., Oostingh, G. J., Bogner, B., Petutschnigg, A., & Tondi, G. (2019). Purification of industrial tannin extract through simple solid-liquid extractions. *Industrial Crops and Products*, 139, 111502.
- Yazaki, Y., & Hillis, W.E. (1977). Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark. *Holzforschung*, 31(1), 20-25.