



## **Pirina'nın Bitümün Fiziksel ve Mikroyapısal Özellikleri Üzerindeki Etkisi**

### **Effect of Pirina on the Physical and Microstructural Properties of Bitumen**

**Tacettin Geçkil<sup>1</sup>, Ceren Beyza İnce<sup>2\*</sup>, Semih İssi<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

<sup>2,3</sup> İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: c.beyzaince@gmail.com

Geliş Tarihi / Received: 07.01.2021

Araştırma Makalesi/Research Article

Kabul Tarihi / Accepted: 12.05.2021

DOI:10.21205/deufmd.2021236927

Atıf şekli/How to cite: GEÇKİL T., İNCE C.B., İSSİ S.(2021). Pirina'nın Bitümün Fiziksel ve Mikroyapısal Özellikleri Üzerindeki Etkisi. DEÜFMD 23(69), 1015-1025.

#### **Öz**

Bu çalışmada, biyokütleli bir atık olan pirina'nın bitümün fiziksel ve mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, B 160/220 penetrasyon sınıfı saf bitüme, ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında pirina ilave edilerek modifiye bitümler elde edilmiştir. Saf ve modifiye bitümlerin fiziksel özellikleri penetrasyon, yumuşama noktası ve duktilite testleri ile belirlenerek sıcaklık hassasiyetleri de tespit edilmiştir. Bağlayıcıların yaşlanma eğilimi veya yüksek sıcaklık ve oksidasyona karşı direnci ise dönel ince film etüvü deneyi (RTFOT) ile belirlenmiştir. Ayrıca, pirina'nın bitümün yapısında meydana getirmiş olduğu mikroyapısal değişimler ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, pirina ilavesiyle bağlayıcıların %15 oranına kadar sertleşme eğiliminin arttığı, daha sonra azaldığı, ayrıca pirina katkısıyla bağlayıcıların bitüm sınıfının değiştiği görülmüştür. Ayrıca, pirina katkısıyla bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetlerinin düştüğü ve dolayısıyla yüksek sıcaklığa sahip bölgelerde kalıcı deformasyonlara karşı kullanılabilmesi tespit edilmiştir. RTFOT sonuçlarına göre, pirina katkısının bağlayıcıların yüksek sıcaklık ve oksidasyona karşı direncini arttırdığı belirlenmiştir. SEM ve XRD kimyasal analiz sonuçlarına göre ise, pirinanın bitüm içerisinde homojen olarak dağıldığı ve karışımı tek fazlı bir yapı haline getirdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Bitüm, Pirina, Modifiye Bitüm, Fiziksel Özellik, SEM, XRD.

#### **Abstract**

In this study, the effect of pirina, a biomass waste, on the physical and microstructural properties of bitumen were investigated. For this purpose, modified bitumens were obtained by adding B 160/220 penetration grade pure bitumen to 5%, 10%, 15% and 20% of pirina by weight. The physical properties of pure and modified bitumens were determined by penetration, softening point and ductility tests, and their temperature sensitivity was also determined. The aging tendency of the binders or their resistance to high temperature and oxidation was determined by the rolling thin film oven test (RTFOT). In addition, microstructural changes caused by pirina in the structure of bitumen were determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. According to the results, it was observed that the tendency of the binders to harden up to 15% with

the addition of pirina, then decreased, and the bitumen class of the binders changed with the addition of pirina. In addition, it has been determined that the temperature sensitivity of the binders decreases with the pirina additive and therefore it can be used against permanent deformations in regions with high temperatures. According to the results of RTFOT, it was determined that pirina additive increased the resistance of binders against high temperature and oxidation. According to SEM and XRD chemical analysis results, it was seen that the pirina was homogeneously dispersed in the bitumen and the mixture became a single phase structure.

**Keywords:** Bitumen, Pirina, Modified Bitumen, Physical Property, SEM, XRD.

## 1. Giriş

Bitümlü sıcak karışımlar (BSK) kaplamalar, ağırlıkça %5-7 oranındaki bitüm ile ağırlıkça % 93-95 oranındaki agreganın belirli bir sıcaklıkta plentte karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Karışımda küçük bir oranda bulunan bitüm, agregada daneleri ile birleştiğinde onları birbirine bağlayarak, düzgün bir kaplama yüzeyi oluşturur ve trafik yükleri altında kaplamanın dağılmasını önler. Ayrıca karışımın boşluklarını doldurarak geçirimsizliği ve iyi bir sürüş konforu sağlar [1-4].

Viskoelastik ve termoplastik bir malzeme olan bitüm sıcaklık, çevre koşulları, trafik yükleri ve yük şiddetine bağlı olarak kaplamanın farklı davranışlar sergilemesine sebep olmaktadır [3, 5-7]. Bitümün bu farklı davranışları sebebiyle, BSK kaplamalarda hizmet ömrü içerisinde kalıcı deformasyon, düşük sıcaklık çatlakları ve yorulma çatlakları gibi bozulmalar meydana gelmektedir [4,7,8].

Kaplamalarda meydana gelen bu bozulmaları en aza indirmek veya ortadan kaldırmak amacıyla çeşitli katkı malzemeleri kullanılarak bitümler modifiye edilmekte ve kaplamaların performansı artırılmaya çalışılmaktadır. Katkı malzemelerinin bitüme eklenmesiyle elde edilen bitümlere modifiye bitümler denilmektedir [9]. Günümüzde modifikasyon için başta polimerler olmak üzere kauçuk, çeşitli yağlar, filler malzemeler, elyaflar ve çeşitli çözücüler gibi katkı malzemeleri kullanılmaktadır [3,9]. Ancak kullanılan bu katkı malzemelerinin, bir kısmının ekonomik olmaması veya istenen performansı tam olarak sağlayamaması sebebiyle, araştırmacılar son yıllarda bitüm modifikasyonunda atık malzemeleri kullanmaya başlamışlardır [5,10,11].

Atık malzemelerin önemli bir kısmı, enerji kaynağı olarak kullanılmakta olup biyokütle kaynağı olarak bilinmektedir. Dünya üzerinde

hiç şüphesiz, doğal enerji kaynağı olarak kendini devamlı yenileyebilecek enerji kaynağı biyokütle ürünlerdir [12-14]. Tarımsal ürün atıkları (bitkisel kalıntılar vb.), endüstriyel atıklar, ormansal atıklar (odun vb.), hayvansal atıklar (gübre vb.), gıda işleme kalıntıları ve evsel atıklar çeşitli biyokütle kaynaklarıdır [15-18]. Biyokütle atıkların çeşitli alanlarda kullanılması konusunda son yıllarda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmaların çoğu, bu atıkların geri dönüştürülerek kullanılması ya da yenilenebilir enerji üretiminde bir alternatif olarak değerlendirilmesi üzerine olmuştur [18].

Çeşitli kaynaklardan elde edilen biyokütle atıkları, termokimyasal ve biyolojik olmak üzere iki ana işlem sürecinden geçirilmektedir [19,20]. Termokimyasal süreçte, bu atıklar yanma, piroliz, gazlaştırma / Fischer- Tropsch sentezi ve biyokütlenin sıvılaştırılması şeklinde işlemlere tabi tutulmaktadır [21-23]. Biyokütlenin biyolojik olarak arıtılmasında ise sindirim, fermentasyon ve kompostlama işlemleri uygulanmaktadır [20]. Çoğunlukla kimyasal süreçlere tabi tutularak değerlendirilen biyokütle atıkları, çıkarmış oldukları zararlı gazlar sebebiyle çevre dostu olmayıp ekolojiye zarar vermekte ayrıca kimyasal süreçte ikincil yardımcı kimyasallara ihtiyaç duyulması sebebiyle nispeten maliyetleri yüksek olmaktadır [24,25]. Bu nedenle, biyokütle atıklarının değerlendirilmesi için daha çevreci, daha düşük maliyetli ve sürdürülebilir çözümlere ihtiyaç vardır [25].

Bu çalışmada ise, zeytinyağının üretimi aşamasında elde edilen ve bir biyokütle ürün olan ham pirinanın bitümün fiziksel ve mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Pirina (zeytin posası), değerli bir tarımsal ürün olan zeytinyağının üretimi sonrasında oluşan,

çekirdek, kabuk ve posadan meydana gelen bir yan üründür. Elde edildiği andan itibaren yaklaşık %75-80 kuru madde, %3-5 ham kül, %35-50 ham selüloz, %5-10 ham protein ve %8-15 ham yağ içeriğine sahiptir [26,27]. Ülkemiz, 91.700.000 adet zeytin ağacı ve 1.800.000 ton zeytin üretimi ile dünyada 4. büyük zeytin üreticisidir [27,28]. Bu üretimin, yaklaşık %75'i zeytinyağı üretiminde değerlendirilmekte ve zeytinyağı üretiminden de yaklaşık %35-40 kadar pirina elde edilmektedir. Bu oranlar dikkate alınarak hesaplamalar yapıldığında ülkemizde yıllık olarak yaklaşık 472.500-540.000 ton pirina elde edilmektedir. Elde edilen bu pirinanın az bir kısmı kışın hayvan yeminin zor bulunması sebebiyle kullanılsa da, büyük çoğunluğu atık olarak kalmakta ve çevreye zarar vermektedir [26,27].

Pirina malzemesinin kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, bu malzemenin kimya araştırmacıları tarafından adsorban olarak kullanıldığı [29,30], ziraat mühendisleri tarafından bu malzemenin biyodizel malzeme olarak kullanımının araştırıldığı [31], gıda mühendisleri tarafından ise kızartma yağı olarak kullanımının araştırıldığı görülmüştür [32]. Ancak, literatürdeki araştırmalar incelendiğinde bu malzemenin karayolu mühendisliğinde bir modifiyer olarak kullanımının hemen hemen araştırılmadığı görülmüştür. Yapılan tek çalışmada ise yanmış pirina kullanılarak bitüm modifikasyonu yapılmış ve pirinanın sıcak karışımların nem direnci üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, yanmış pirinanın bitümün sertleşmesinde etkili olduğu ve sıcak karışımların nem direnci üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [33].

Bu çalışmada, biyokütlesel bir tarımsal atık olan ve şuana kadar hiçbir çalışmada kullanılmayan

ham pirina'nın bitümün fiziksel ve mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, saf ve modifiye bitümlerin fiziksel özellikleri penetrasyon, yumuşama noktası ve duktilite testleri ile; kısa dönem yaşlandırılması RTFOT ile; mikroyapısal özellikleri ise SEM ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.

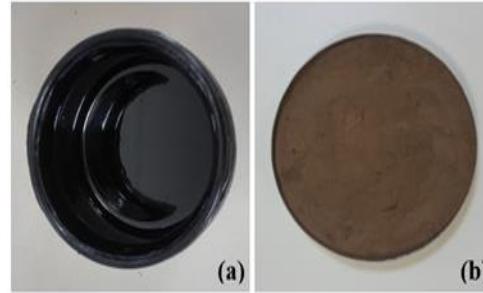
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada bitüm modifikasyonu için bağlayıcı olarak saf B 160/220 penetrasyon sınıfı bitüm (Şekil 1a), katkı malzemesi olarak zeytinyağının işlenme süreci sonucunda elde edilen ham pirina (Şekil 1b) kullanılmıştır.

Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. (TUPRAŞ)'den temin edilen saf bitümün fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Modifikasyonda kullanılan ham pirina Kahramanmaraş zeytin fabrikasından temin edilmiştir. Pirina'nın genel özellikleri Tablo 2'de, element içeriği ise Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 1. B 160/220 saf bitüm (a); ham pirina (b)

Tablo 1. B 160/220 saf bitümün fiziksel özellikleri

Özellik	Standart	Limitler	Sonuç
Penetrasyon (0.1mm)	ASTM D5	160-220	163
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D36	35-43	41,6
Duktilite (cm)	ASTM D113	min. 100	>100
Parlama noktası (°C)	ASTM D92	min. 220	244
Özgül ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	ASTM D70	1,0-1,1	1,038
Penetrasyon indeksi (PI)	-	-	-0,27

**Tablo 2.** Pirina'nın genel özellikleri

Özellik	Sonuç
Form	Ultra ince amorf toz
Koku	Kokusuz
Çözünürlük (suda)	Çözünmez/Hafifçe çözünür
Çözünürlük (organik çözücü)	Çözünmez/Az çözünür
Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	1,9

**Tablo 3.** Pirina'nın elementel analiz sonuçları

Özellik	Sonuç (%)
C	48,10
H	6,37
N	1,515
S	0,087
O*	43,928

O\*: CHNS'den geriye kalan olarak bulunmuştur.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Modifiye Bitümlerin Hazırlanması

Çalışmada, modifiye bitümler elde etmek amacıyla ilk olarak saf bitüm 150 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı. Daha sonra bitüme ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranlarında pirina ilave edilerek, 1000 rpm hızında 60 dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırma işlemi yapıldı ve modifiye bitümler hazırlandı. Modifikasyonda seçilen karıştırma koşulları, daha önce hazırlanmış olan

deneme numunelerinin mikroyapısal özellikleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

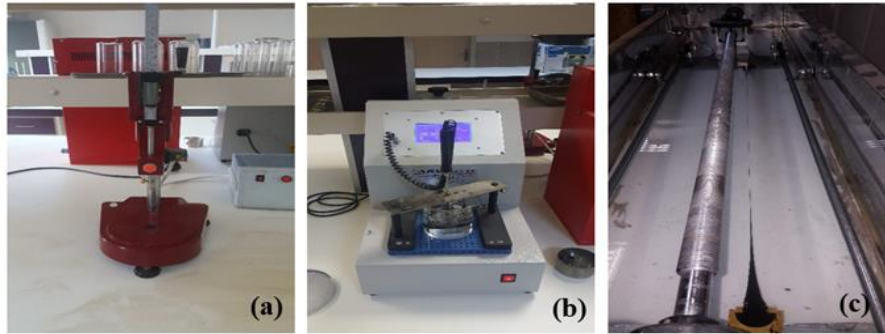
Elde edilen saf ve modifiye bitümlerin fiziksel özellikleri penetrasyon, yumuşama noktası ve düktilite testleri ile, kısa süreli yaşlandırılması ise dönel ince film halinde ısıtma kaybı deneyi (RTFOT) ile; bağlayıcıların kimyasal yapılarında meydana gelen değişimler ise SEM ve XRD karakterizasyon analizleri ile belirlenmiştir.

Çalışmada, saf ve modifiye bitümler sırasıyla B, B+%5P, B+%10P, B+%15P ve B+%20P olarak kodlanmıştır.

## 3. Deneysel Yöntem

### 3.1. Geleneksel Bitüm Testleri

Saf ve pirina katkılı bitümlerin fiziksel özellikleri ASTM D5, ASTM D36 ve ASTM D113 standartlarına göre sırasıyla penetrasyon (Şekil 2a), yumuşama noktası (Şekil 2b) ve düktilite (Şekil 2c) testleri ile belirlenmiştir.



**Şekil 2.** Penetrasyon (a), yumuşama noktası (b), düktilite (c) cihazları

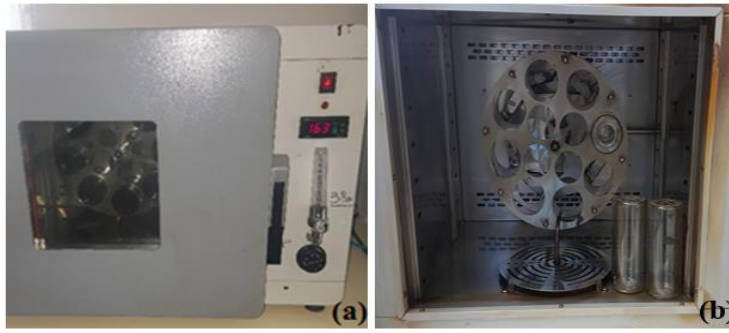
Ayrıca, bitümlerin sıcaklığa karşı değerleri de, bağlayıcıların penetrasyon ve hassasiyetlerinin bir parametresi olarak yumuşama noktası değerleri yardımı ile değerlendirilen penetrasyon indeksi (PI) denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$PI = \frac{1952 - 500 \times \log(Pen_{25}) - 20 \times SP}{50 \times \log(Pen_{25}) - SP - 120} \quad (1)$$

Burada;  $Pen_{25}$ , 25 °C'deki penetrasyon değerini,  $SP$  ise yumuşama noktası değerini ifade etmektedir. PI değerinin artması, bağlayıcının sıcaklık hassasiyetinin azaldığını ve sertliğinin arttığını göstermektedir. BSK'da, yüksek PI değerine sahip bir bitüm kullanıldığında, karışımların düşük sıcaklıklarda kırılmaya ve yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyonlara karşı daha dirençli hale geldiği değerlendirilmektedir [3].

### 3.2. Bitümlerin Kısa Süreli Yaşlandırılması

Bitümlerin bünyelerinde plentteki karıştırma ve yoldaki yapım süresince meydana gelen kısa süreli yaşlanma, ASTM D 2872 standardına göre RTFOT (Şekil 3a) deneyi ile belirlenmektedir. Deneyde kullanılan 8 adet özel şişenin (Şekil 3b) her birine 35gr bitümlü bağlayıcı numunesi konulur. Bu şişeler, 163 °C sıcaklıktaki etüv içinde dakikada 15 devir yapacak şekilde dönen bir tablaya yerleştirilir ve şişelere 80 dakika boyunca 4000 ± 200 mL/dak olacak şekilde hava üflenerek numuneler yaşlandırılır [3].



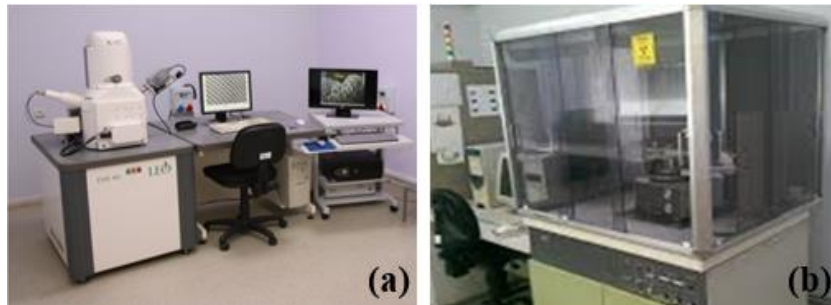
Şekil 3. RTFOT cihazı (a), kullanılan şişeler (b)

### 3.3. Bağlayıcıların Mikroyapısal Analizleri

Malzemelerin yüzey yapıları, dağılımları, gözenek boyutları ve fonksiyonel grupları gibi mikroyapısal özelliklerinin belirlenmesinde birçok kimyasal analiz yöntemi kullanılmaktadır [34-37]. Bitümlü bağlayıcıların mikroyapısal özelliklerinin tayin edilmesinde ise SEM ve XRD gibi kimyasal analizler çok sık kullanılmaktadır. Polimer modifiyeli bitümlerin (PMB) faz yapıları, bitüm-polimer uyumu SEM görüntüleri yardımıyla belirlenmektedir [34]. XRD,

malzemelerin kristal fazlarını tanımlamak ve yapısal özelliklerini analiz etmek için kullanılan kimyasal bir analiz yöntemidir. Modifiye bitümlerin yapısal kristalite parametreleri XRD ile tespit edilmektedir [35].

Çalışmada, numunelerin SEM görüntüleri Zeiss EVO 50 (Şekil 4a) cihazı, XRD desenleri ise CuK $\alpha$  radyasyonlu bir Rigaku Giegerflex D-Max / B toz difraktometre (Şekil 4b) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4. SEM (a) ve XRD (b) cihazları

#### 4. Deneysel Sonuçlar

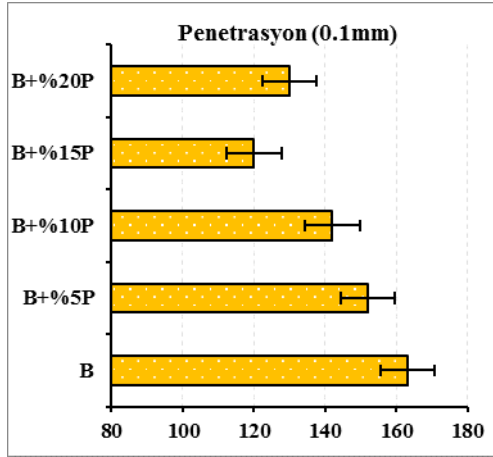
##### 4.1. Geleneksel Bitüm Testleri Sonuçları

Çalışmada, geleneksel bitüm testleri yardımı ile saf ve pirina katkılı bağlayıcıların fiziksel

özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca bağlayıcıların PI değerleri de hesaplanarak tüm sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir. Bağlayıcıların fiziksel özelliklerinin pirina içeriklerine göre değişimi ise Şekil 5-7'de verilmiştir.

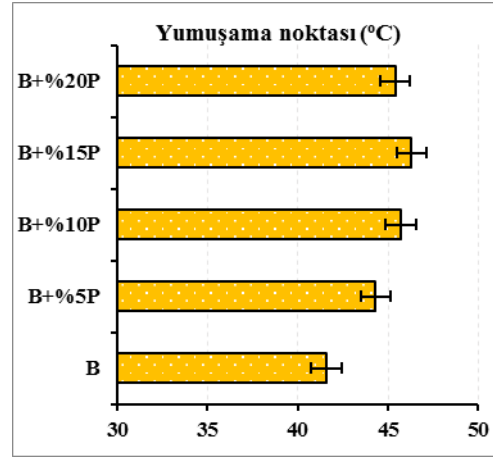
**Tablo 4.** Bağlayıcıların fiziksel test sonuçları

Deneyleler	Bağlayıcı türleri				
	B	B +%5P	B +%10P	B +%15P	B +%20P
Penetrasyon (0.1mm)	163	152	142	120	130
Yumuşama noktası (°C)	41,6	44,3	45,7	46,3	45,4
Düktilite (cm)	125	120	111	107	109
PI	-0,27	0,45	0,66	0,23	0,22
<b><i>RTFOT sonrası</i></b>					
Kütle kaybı (%)	0,47	0,26	0,18	0,13	0,10



**Şekil 5.** Bağlayıcıların penetrasyon değişimleri

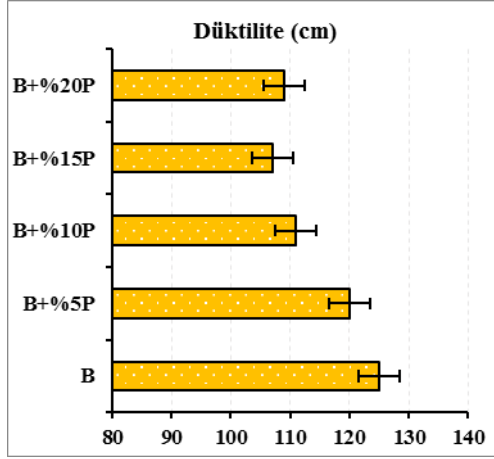
Şekil 5'de görüldüğü gibi, B 160/220 penetrasyon sınıflı saf bitüme pirina ilavesiyle (%5, 10, 15 ve 20) penetrasyon değerleri saf bitüme kıyasla sırasıyla %6,7; %12,9; %26,4 ve %20,2 oranında azalma göstermiştir. Pirina ilavesiyle oluşan bu sertleşmenin doğal bir sonucu olarak, bağlayıcıların yumuşama noktası değerleri (Şekil 6) de saf bağlayıcıya kıyasla sırasıyla %6,5; %9,9; %11,3 ve %9,1 oranında artış göstermiştir. Bununla birlikte Şekil 7'de görüldüğü gibi, bağlayıcıların düktilite değerleri de saf bitüme kıyasla sırasıyla %4; %11,2; %14,4 ve %12,8 azalma göstermiştir.



**Şekil 6.** Bağlayıcıların yumuşama noktası değişimleri

Ancak bu azalmalara rağmen, modifiye bağlayıcıların uzama yeteneğinde veya kohezyonunda bir olumsuzluk meydana gelmemiştir. Çünkü standardın saf bağlayıcılar için öngördüğü en az 100 mm uzama yeteneği modifiye bağlayıcılar için de sağlanmıştır. Bu sonuç, bağlayıcıların kohezyonu ve elastikiyeti üzerinde pirinanın olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu orandan sonra (%15), penetrasyon ve düktilitenin artış göstermesi, yumuşama noktası değerinin ise azalması özgül ağırlığı daha yüksek olan pirinanın karışımında dibe çökmesi sonucu

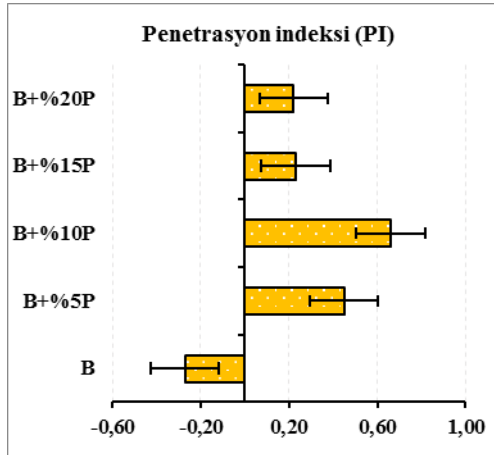
meydana geldiği [4] şeklinde değerlendirilmektedir.



Şekil 7. Bağlayıcıların duktilite değişimleri

Fiziksel test sonuçlarına göre, pirina katkısı ile bağlayıcıların kıvamında sertleşme meydana geldiği ve bu sertleşme sonucunda bağlayıcıların daha sert kıvamlı B 100/150 penetrasyon sınıfı bitüme dönüştüğü tespit edilmiştir. Ancak bu sertleşme ile birlikte bağlayıcıların daha elastik bir katı gibi davrandığı [3] görülmüştür. Bu sebeple, pirina katkısı ile elde edilen bağlayıcıların daha sıcak bölgelerde kalıcı deformasyonlara karşı kullanılabileceği ifade edilebilir.

Katkı oranına bağlı olarak bağlayıcıların PI değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 8'de verilmiştir.

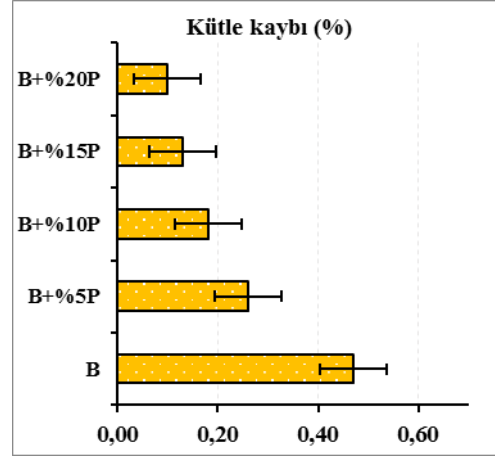


Şekil 8. Bağlayıcıların PI değişimleri

Şekil 8'de, saf bitüm ile kıyaslandığında pirina katkı miktarının artışına bağlı olarak bağlayıcıların PI değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. PI değerlerinde meydana gelen artış, özellikle %10 pirina katkılı bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetlerinin düşmesi sebebiyle özellikle kalıcı deformasyonlara karşı daha dirençli olacağını [3] göstermektedir.

#### 4.2. Kütle Kaybı Sonuçları

Saf ve pirina katkılı bağlayıcıların, sıcaklık ve havanın etkisiyle bünyelerinde meydana gelen uçucu madde kaybı veya yaşlanması RTFOT ile belirlenmiştir. Pirina katkı oranına bağlı olarak, bağlayıcıların kütle kaybı değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Bağlayıcıların kütle kaybı değişimleri

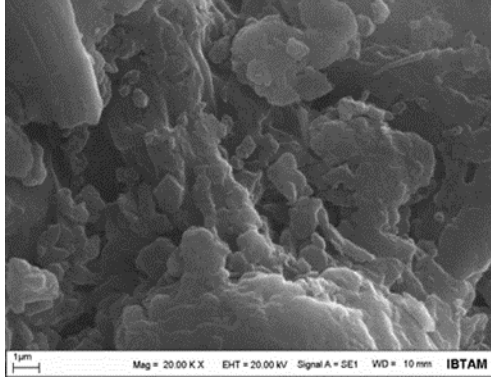
Şekil 9'da saf ve pirina katkılı bağlayıcıların, bünyesinde oluşan kütle kayıpları şartnamenin öngördüğü sınırın (maks. 1,0) oldukça altında kaldığı görülmektedir. Bu durum, pirina'nın bağlayıcıların yaşlanması veya sertleşmesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmadığı, bağlayıcıları yüksek sıcaklık ve oksidasyona karşı daha dirençli hale getirdiğini [3] göstermektedir.

#### 4.3. Bağlayıcıların Mikroyapısal Analiz Sonuçları

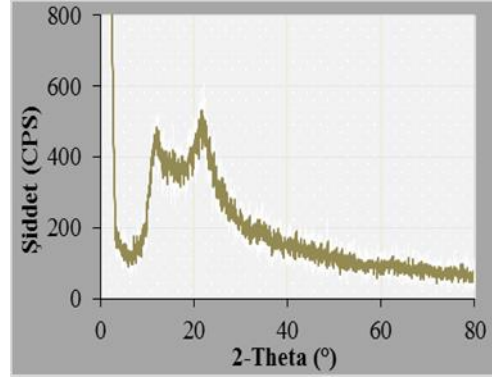
Çalışmada, pirina katkısının bitümlü bağlayıcıların mikroyapısal yapısı üzerindeki etkileri SEM ve XRD analiz testleri ile belirlenmiştir. İlk olarak, pirina katkısının SEM görüntüsü ve XRD deseni Şekil 10'da verilmiştir. Pirina'nın bağlayıcılar üzerindeki etkisini değerlendirebilmek amacıyla, saf bitüm (B) ile

bağlayıcı özelliklerini iyileştirmede kritik bir oran olan %15 pirina katkıli bağlayıcının

(B+%15P) SEM görüntüleri ve XRD desenleri Şekil 11'de verilmiştir.

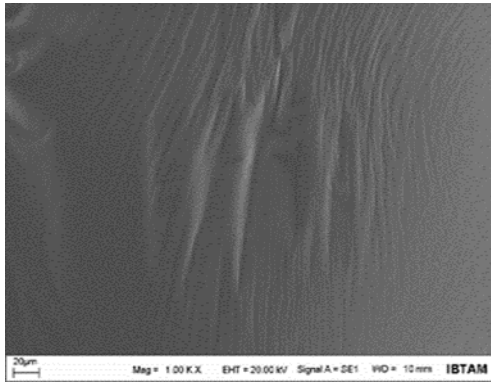


(a)

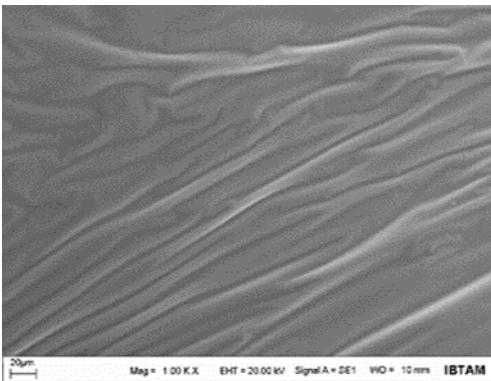
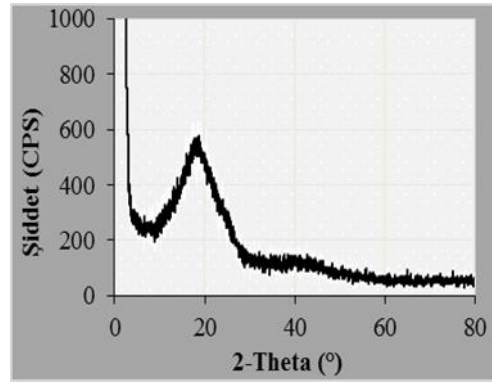


(b)

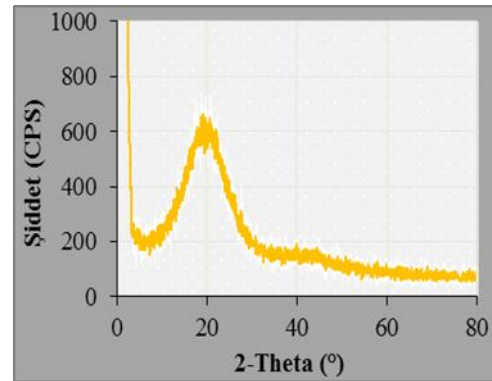
Şekil 10. Pirina'nın SEM görüntüsü (a), XRD deseni (b)



(a)



(b)



Şekil 11. Bağlayıcıların SEM görüntüleri ve XRD desenleri, B (a), B+%15P (b)



Şekil 10'da pirina'nın SEM ve XRD deseni incelendiğinde, selülozik yapıdaki pirina katkısının yapısının homojen ve farklı tane boyutlarından oluştuğu görülmektedir. Orijinal pirina katkısı bir biyokütlesel ürün olduğundan, yapıda gözeneklilik olmaması beklenen bir sonuçtur. Pirina katkısının XRD deseni incelendiğinde ise yarı-kristalin ( $2\theta \cong 13^\circ$ ), kristalin ( $2\theta \cong 22^\circ$ ) ve amorf ( $2\theta \cong 35^\circ$ ) olmak üzere [35] üç farklı makromoleküler yapıdan oluştuğu görülmektedir.

Şekil 11'a'da saf bitümün SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeysel yapıda hafif büzülmeler olduğu görülmektedir. Saf bitümün XRD deseni incelendiğinde iki makromoleküler yapının mevcut olduğu, bunlardan ilkinin  $2\theta \cong 20^\circ$  civarında bitümün karakteristik piki olduğu ve yapıdaki kristallliği gösterdiği, diğerinin ise  $2\theta \cong 40^\circ$  civarındaki geniş ve yayvan görülen amorf yapının olduğu görülmektedir. Şekil 11b'de %15 pirina katkılı bağlayıcının SEM görüntüsü incelendiğinde ise pirina katkısıyla yüzeydeki büzülmelerin arttığı, ancak yine de karışımın homojen ve tek fazlı olduğu görülmektedir. Nitekim bu büzülmeleri, bağlayıcının XRD deseninde  $2\theta \cong 20^\circ$  civarındaki kristalin pikinde meydana gelen artış ve  $2\theta \cong 40^\circ$  civarındaki amorfliğin daha da belirginleşmesi doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, bitüm-pirina karışımının homojen tek fazlı bir yapı gibi davrandığı, pirina'nın bitümün sertleşmesi üzerinde etkili olduğu ancak bununla beraber selülozik yapısı sebebiyle aynı zamanda karışımın esnek bir davranış sergilemesine neden olduğu ifade edilebilir.

## 5. Sonuçlar

Bu çalışmada, biyokütlesel bir atık olan pirina'nın bitümün fiziksel ve mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Penetrasyon deneyi sonuçlarına göre, pirina oranının artışı ile modifiye bağlayıcıların %15 oranına kadar sertleştiği, daha sonra yumuşamaya başladığı görülmüştür.
2. Yumuşama noktası deney değerlendirildiğinde, penetrasyon sonuçları ile uyumlu olduğu ve %15 oranına kadar yumuşama noktası değerlerinin artış gösterdiği yani bağlayıcının sertleştiği, bu orandan sonra yumuşama noktası

değerlerinin azalmaya başladığı görülmüştür. Penetrasyon ve yumuşama noktası sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, %15 pirina katkılı bağlayıcıların yüksek sıcaklardaki deformasyon direncinin arttığı ve bu bölgelerde kullanılabilceğini göstermektedir.

3. Düktilite deney sonuçlarına göre, bağlayıcıların uzama yeteneği ve kohezyonu üzerinde pirina katkısının olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.
4. PI sonuçlarına göre, pirina katkısının bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetinin azalması yönünde olumlu bir etkiye sahip olduğu ve böylece pirina katkılı bitümlerin yüksek sıcaklığa sahip bölgelerde kullanılabilceği ifade edilebilir.
5. RTFOT sonuçlarına göre, pirina katkısının bağlayıcıların yüksek sıcaklık ve oksidasyon direnci üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.
6. Saf ve pirina katkılı bağlayıcıların SEM ve XRD analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, pirina-bitüm karışımının homojen ve tek fazlı bir yapıda olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, biyokütlesel bir tarım atığı olan pirina'nın bitümün fiziksel ve mikroyapısal özellikleri üzerinde iyileştirici bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, pirina'nın karayolu mühendisliğinde bir iyileştirici olarak kullanılmasının, tarımsal atıkların çevreye vermiş olduğu zararı azaltacağı ve ekonomiye önemli bir katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

## Teşekkür

Bu çalışmada, İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a, kimyasal deneyler ve bunların yorumlanmasına olan katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- [1] Lavin, P.G. 2003. Asphalt Pavements, Spon Press, London and New York.
- [2] Ameri, M., Mansourian, A., Ashani, S.S., Yadollahi, G. 2011. Technical study on the Iranian Gilsonite as an additive for modification of asphalt binders used in pavement construction, Construction and Building Materials, Cilt. 25, s. 1379-1387. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.09.005
- [3] Geçkil, T., Seloğlu, M. 2018. Performance properties of asphalt modified with reactive terpolymer,

- Construction and Building Materials, Cilt. 173, s. 262-271. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.036
- [4] Geçkil, T., Önal, Y., İnce, C.B. 2021. Atık PET ile modifiye edilmiş bitümlü sıcak karışımların nem direnci, Politeknik Dergisi, Cilt. 24, s. 461-471. DOI: 10.2339/politeknik.699662
- [5] Ahmedzade, P., Fainleib, A., Günay, T., Grygoryeva, O. 2014. Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene, Construction and Building Materials, Cilt. 69, s. 1-9. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.027
- [6] Masad, E., Huang, C.W., Airey, G., Muliiana, A. 2008. Nonlinear viscoelastic analysis of unaged and aged asphalt binders, Construction and Building Materials, Cilt. 22(11), s. 2170-2179. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.08.012
- [7] Airey, G.D. 2002. Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens, Construction and Building Materials, Cilt. 16(8), s. 473-487. DOI: 10.1016/S0950-0618(02)00103-4
- [8] Geçkil, T. 2019. Physical, Chemical, Microstructural and Rheological Properties of Reactive Terpolymer-Modified Bitumen, Materials, Cilt. 12, s. 921. DOI: 10.3390/ma12060921
- [9] Tunç, A. 2007. Yol Malzemeleri ve Uygulamaları, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [10] Garcia-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Gallegos, C. 2006. Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen, Fuel, Cilt. 85(7-8), s. 936-943. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.09.015
- [11] Ismail, Z.Z., AL-Hashmi, E.A. 2008. Use of waste plastic in concrete mixture as aggregate replacement, Waste Management, Cilt. 28(11), s. 2041-2047. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.08.023
- [12] Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, R.K., Jawaid, M., Ibrahim, F.H. 2017. Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Cilt. 79, s. 1285-1302. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.111
- [13] Main-Knorn, M., Cohen, W.B., Kennedy, R.E., Grodzki, W., Pflugmacher, D., Griffiths, P., Hostert, P. 2013. Monitoring coniferous forest biomass change using a Landsat trajectory-based approach, Remote Sensing of Environment, Cilt. 139, s. 277-290. DOI: 10.1016/j.rse.2013.08.010
- [14] Nansaior, A., Patanothai, A., Rambo, A.T., Simaraks, S. 2013. The sustainability of biomass energy acquisition by households in urbanizing communities in Northeast Thailand, Biomass and Bioenergy, Cilt. 52, s. 113-121. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.03.011
- [15] McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, Cilt. 83, s. 47-54. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5
- [16] Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Cilt. 12, s. 504-517. DOI: 10.1016/j.rser.2006.07.014
- [17] Demirbaş, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, Energy Conversion and Management, Cilt. 42, s. 1357-1378. DOI: 10.1016/S0196-8904(00)00137-0
- [18] Rios-Badran, I., Luzardo- Ocampo, I., Garcia-Trejo, J.F., Santos-Cruz, J., Gutierrez- Antonio, C. 2020. Production and characterization of fuel pellets from rice husk and wheat straw, Renewable Energy, Cilt. 145, s. 500-507. DOI: 10.1016/j.renene.2019.06.048
- [19] Mahmudul Hasan, M.D., Hu, X., Gunawan, R., Li, C.Z. 2017. Pyrolysis of large mallee wood particles: Temperature gradients within a pyrolyzing particle and effects of moisture content, Fuel Processing Technology, Cilt.158, s.163-171. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.12.018
- [20] Jin, X., Chen-yang, N., Deng-yin, Z., Yan-hui, G., Qi-min, H., Yu-hong, X., Paul, B. 2019. Co-pyrolysis of rice straw and water hyacinth: Characterization of products, yields and biomass interaction effect, Biomass and Bioenergy, Cilt. 127, s. 105281. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105281
- [21] Liu, Z., Liu, X., Fei, B., Jiang, Z., Cai, Z., Yu, Y. 2013. The properties of pellets from mixing bamboo and rice straw, Renewable Energy, Cilt. 55, s. 1-5. DOI: 10.1016/j.renene.2012.12.014
- [22] Obernberger, I., Thek, G. 2004. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, Biomass and Bioenergy, Cilt. 27, s. 653-669. DOI: 10.1016/j.biombioe.2003.07.006
- [23] Stelte, W., Holm, J.K., Sanadi, A.R., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J., Henriksen, U.B. 2011. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions, Fuel, Cilt. 90, s. 3285-3290. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.011
- [24] Kwoczynski, Z., Cmelik, J. 2021. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process, Journal of Cleaner Production, Cilt. 280, s. 124302. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124302
- [25] Usmani, Z., Sharma, M., Kumar Awasthi, A., Sivakumar, N., Lukk, T., Pecoraro, L., Kumar Thakur, V., Roberts, D., Newbold, J., Kumar Gupta, V. 2021. Bioprocessing of waste biomass for sustainable product development and minimizing environmental impact, Bioresource Technology, Cilt. 322, s. 124548. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124548
- [26] Sansoucy R. 1985. Olive by-products for animal feed. FAO Animal Production and Health Paper 43, Rome, Italy.
- [27] Filya, İ., Hanoğlu, H., Canbolat, Ö., Sucu, E. 2006. Kurutulmuş Pirinanın Yem Değeri ve Kuzu Besisinde Kullanılma Olanakları Üzerinde Araştırmalar 2. Kuzuların Besi Performansı Üzerine Etkileri, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt. 20(1), s. 13-23. DOI: http://hdl.handle.net/11452/3124
- [28] Ticaret Bakanlığı. 2019. 2018 yılı zeytin ve zeytinyağı raporu, <https://ticaret.gov.tr/data/5d41e59913b87639ac9e02e8/3acedb62acea083bd15a9f1dfa551bcc.pdf> (Erişim tarihi: 05.01.2021).
- [29] Gök, O., Mesutoğlu, Ö.Ç. 2017. Ağır Metallerin Giderimi İçin Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı, Gazi Üniversitesi Mühendislik

- Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt. 32(2), s. 507-516.  
DOI: 10.17341/gazimmfd.322176
- [30] Öden, M.K., Şahinkaya, S., Küçükçongar, S. 2017. Colour Removal with Adsorption Process Using Pomace, Cumhuriyet Science Journal, Cilt. 38(4), s. 215-219. DOI: 10.17776/csj.363686
- [31] Aktaş, A., Özer, S. 2014. Ham Pirina Yağının Biyodizel Potansiyelinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt. 9(1), s. 132-139. DOI: ISSN 1304-9984
- [32] Yaşdağ, T., Tekin, A. 2017. Ayçiçek Ve Pirina Yağlarının Kızartma Stabilitelerinin Karşılaştırılması, Gıda, Cilt. 42(2), s. 105-115. DOI: 10.15237/gida.GD16071
- [33] Kıcı, G.Ö., Saltan, M. 2020. Pirinanın bitüm modifikasyonunda kullanımının araştırılması, Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi, Cilt. 12(1), s. 1-9.
- [34] Mazumder, M., Ahmed, R., Ali, A.W., Lee, S.J. 2018. SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review, Construction and Building Materials, Cilt. 186, s. 313-329. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126
- [35] AlHumaidan F.S., Hauser, A., Rana, M.S., Lababidi, H.M.S., Behbehani M. 2015. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study, Fuel, Cilt. 150, s. 558-564. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.076
- [36] Hou, Y., Wang, L., Wang, D., Guo, M., Liu, P., Yu, J. 2017. Characterization of Bitumen Micro-Mechanical Behaviors Using AFM, Phase Dynamics Theory and MD Simulation, Materials, Cilt. 10(2), s. 208. DOI: 10.3390/ma10020208
- [37] Nivitha, M.R., Prasad, E., Krishnan, J.M. 2016. Ageing in modified bitumen using FTIR spectroscopy, International Journal of Pavement Engineering, Cilt. 17(7), s. 565-577. DOI: 10.1080/10298436.2015.1007230