



**KANOLA SAPINDAN YAVAŞ PİROLİZ YÖNTEMİYLE
ODUN SİRKEİ ELDE EDİLMESİ
VE
BAZI FUNGUSLARIN GELİŞİMİNİ ÖNLEMEK
AMACIYLA KULLANIMI**

TAMER AKÇAY

Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

2023

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KANOLA SAPINDAN YAVAŞ PİROLİZ YÖNTEMİYLE
ODUN SİRKESİ ELDE EDİLMESİ
VE
BAZI FUNGUSLARIN GELİŞİMİNİ ÖNLEMEK
AMACIYLA KULLANIMI

TAMER AKÇAY

ORCID: 0000-0002-9579-5883

BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

OCAK-2023

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

KANOLA SAPINDAN YAVAŞ PİROLİZ YÖNTEMİYLE ODUN SİRKESİ ELDE EDİLMESİ VE BAZI FUNGUSLARIN GELİŞİMİNİ ÖNLEMELERİ AMACIYLA KULLANIMI

Tamer AKÇAY

Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

Bu tezde; biyokömür ve piroliz sıvısı elde etmek için, laboratuvar tipi sabit yataklı bir piroliz sistemi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Hammadde olarak kanola sapı seçilmiştir. Yapılan ön denemeler dikkate alınarak sistemde iyileştirmeler gerçekleştirilmiştir. Ortalama 2,5 cm uzunluğunda hazırlanmış kanola sapları 6 farklı sıcaklıkta (280, 300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C) pirolize edilmiştir. Biyokömürlerin; nem ve kül içerikleri, elementel içerikleri, üst ısı değerleri belirlenerek FT-IR, SEM ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıvısından ayrıştırılan odun sirkesi örneklerinin bileşenleri GC-MS ve FT-IR analizleri ile belirlenerek renk analizleri de yapılmıştır. Sirke örnekleri 3 farklı seyreltme oranında (1/100, 1/300 ve 1/500) *Alternaria alternata* fungusuna uygulanmış ve in vitro şartlarda antifungal aktiviteleri saptanmıştır. Biyokömür için maksimum ve minimum verimler sırasıyla 280 ve 600 °C'de %45,38 ve %30,11; piroliz sıvısı için sırasıyla 300 ve 600 °C'de %31,51 ve %22,97 ve piroliz gazı için sırasıyla 300 ve 600 °C'de %30,13 ve %46,91 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı; biyokömür verimini azaltırken, gaz verimini artırmıştır. Biyokömür nem içerikleri sıcaklık artışı ile genel olarak azalırken kül içerikleri ise artmıştır. Elementel analiz sonuçları; sıcaklığın yükselmesinin biyokömürlerin karbon içeriğini artırdığını öte yandan oksijen, hidrojen içerikleri ile H/C ve O/C mol oranlarını azalttığını göstermiştir. Biyokömür üst ısı değerleri sıcaklık artışı ile artarak 22,97-23,61 MJ/kg arasında değişmiştir. FT-IR sonuçları biyokömürlerin ağırlıklı olarak aromatik ve alifatik fonksiyonel grupları içerdiğini göstermiştir. 400°C'den yüksek sıcaklıkta elde edilen örneklerin SEM mikrograflarında gözenekli oluşum daha belirgin olmuştur. Sıcaklık artışı ile kroma değeri artarken (a*) ve (b*) değerleri azalmıştır. Odun sirkesi örneklerinin FT-IR spektrumları bunların yapılarının çok benzer olduğunu GC/MC sonuçları ise özellikle fenol bileşik yüzdelerinin diğer bileşenlere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artışı sirke örneklerin (a*) ve (b*) değerlerini düşürmüştür. Antifungal aktivite analizleri; en yüksek etki ortalamasının ve en düşük hastalık şiddetinin tüm sıcaklıklarda elde edilmiş olan odun sirke örnekleri için 1/100 seyreltme oranlarında elde edildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz işlemi, kanola sapı, odun sirkesi, biyokömür, fungus, *Alternaria alternata*

ABSTRACT

OBTAINING WOOD VINEGAR FROM CANOLA STALK BY SLOW PYROLYSIS METHOD AND USING IT TO PREVENT THE GROWTH OF SOME FUNGUES

Tamer AKÇAY

Department of Biosystem Engineering

PhD Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

In this thesis, a laboratory type fixed bed pyrolysis system was designed and manufactured. Canola stalk was chosen as the pyrolysis material. Considering the preliminary tests, improvements were made in the pyrolysis system. Canola stalks, which were prepared with an average length of 2,5 cm, were subjected to pyrolysis process at 6 different temperatures (280, 300, 350, 400, 450, 500, 550 and 600 °C). Moisture and ash contents, elemental contents, higher calorific values were determined and FT-IR, SEM and color analyzes were carried out for biochar samples. The components of wood vinegar samples, which were separated from the pyrolysis liquid, were determined by GC-MS and FT-IR analyses and color analyzes were also performed. Vinegar samples were applied to '*Alternaria alternata*' fungus at 3 different dilution ratios (1/100, 1/300 and 1/500) and their antifungal activities were determined in vitro. Maximum and minimum yields were determined as 45.38% and 30.11% at 280 and 600 °C for biochar, respectively; 31.51% and 22.97% at 300 and 600 °C for pyrolysis liquid, respectively; 30,13 and 46,91% at 300 and 600 °C for pyrolysis gas, respectively. Increasing of the temperature results in a decrease in biochar yield and an increase in pyrolysis gas yield. Moisture content of the biochar samples decreased in general with the increase of temperature while ash contents increased. Elemental analysis results showed that increasing the pyrolysis temperature increases the carbon content of biochars, on the other hand, it decreases the oxygen, hydrogen contents and mole ratios of H/C and O/C. Higher calorific values of the biochars increased with the increase in temperature and varied between 22.97 and 23.61 MJ/kg. FT-IR results showed that biochar samples intensively contain aromatic and aliphatic functional groups. The porous formation was more prominent in SEM micrographs of the samples obtained at a temperature higher than 400°C. While the chroma increased with the increase in temperature, the (a*) and (b*) values decreased. The FT-IR spectra of the wood vinegar samples showed that their structures were very similar, and the GC/MC results showed that the percentages of phenol compounds were higher than the other components. The temperature increase decreased the (a*) and (b*) values of the vinegar samples. Antifungal activity tests showed that the highest effectiveness and lowest disease severity were obtained at 1/100 dilution ratios for wood vinegar samples obtained at all temperatures.

Keywords: Pyrolysis process, canola stalk, wood vinegar, biochar, fungus, *Alternaria alternata*

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
TEŞEKKÜR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgiler.....	5
1.1.1 Biyokütleden Enerji Elde Edilmesi.....	5
1.1.2 Piroliz İşlemi.....	6
1.1.2.1 Karbonizasyon.....	7
1.1.2.2 Yavaş (Geleneksel) Piroliz.....	8
1.1.2.3 Flash Piroliz	8
1.1.2.3.1 Hidropiroliz	10
1.1.2.3.2 Solar Piroliz	10
1.1.2.3.3 Vakum Piroliz	11
1.1.2.4 Hızlı Piroliz.....	11
1.1.2.5 Katalitik Piroliz.....	12
1.1.2.6 Birlikte Piroliz	12
1.1.3 Piroliz Sistemleri.....	12
1.1.3.1 Kabarcıklı Akışkan Yataklı Reaktörler.....	13
1.1.3.2 Dolaşımli Akışkan Yataklı Reaktörler	14
1.1.3.3 Sabit Yataklı Reaktörler	15
1.1.3.4 Dönen Koni Piroliz Reaktörleri	16
1.1.3.5 Ablatif Piroliz Reaktörleri	17
1.1.3.6 Auger Piroliz Reaktörleri.....	18
1.1.3.7 Vakum Piroliz Reaktörleri	19
1.1.4 Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	19
1.1.4.1 Katı (Char) Ürün	19
1.1.4.2 Sıvı Ürün	20
1.1.4.3 Gaz Ürün.....	21

1.1.5 Funguslar (Mantarlar) ve Genel Özellikleri.....	21
1.1.5.1 Fungusların Üremesini Etkileyen Faktörler	22
1.1.5.2 'Alternaria Alternata' Türü Funguslar	23
1.1.5.3 Funguslar ile Mücadelede Odun Sirkesi Kullanım Potansiyeli.....	24
1.2 Literatür Özeti	25
1.2.1 Biyokütlenin Pirolizi ve Ürün Karakterizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar	25
1.2.2 Odun Sirkesinin Tarımda Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar	33
1.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	37
2.1 Materyal	37
2.1.1 Piroliz Denemelerinde Kullanılan Biyokütle Materyali	37
2.1.2 Hammaddenin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar.....	37
2.1.3 Piroliz Ünitesi	39
2.1.4 Invitro Denemelerde Kullanılan Materyaller.....	43
2.1.5 Invitro Denemelerde Kullanılan Analiz Cihazları	44
2.1.5.1 Laboratuvar Tipi Buharlı Otoklav.....	44
2.1.5.2 İnkübatör	45
2.1.5.3 Manyetik karıştırıcı.....	45
2.1.6 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Cihazları	46
2.1.6.1 Sıcak Havalı Etüv ve Kül Fırını	46
2.1.6.2 Kalorimetre	47
2.1.6.3 Elementel Analiz Cihazı	47
2.1.6.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre	48
2.1.6.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	48
2.1.6.6 Renk Analiz Cihazı.....	49
2.1.6.7 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS).....	49
2.2 Yöntem.....	50
2.2.1 Piroliz Denemelerinin Yapılması ve Odun Sirkesinin Elde Edilmesi	50
2.2.2 Pirolitik Sıvıdan Odun Sirkesi Elde Edilmesi.....	51
2.2.3 Kanola Saplarının ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	52
2.2.3.1 Proksimate (Kısa) Analizlerin Gerçekleştirilmesi	52
2.2.3.2 Isıl Değerlerin (Kalorifik) Saptanması	54
2.2.3.3 Elementel Analizlerin Gerçekleştirilmesi	54
2.2.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumlarının Çıkarılması	54
2.2.3.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntülerinin Elde Edilmesi.....	55

2.2.3.6 Renk Analizlerinin Gerçekleştirilmesi.....	56
2.2.3.7 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizlerinin Gerçekleştirilmesi	56
2.2.3.8 Biyokütle ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyon Sonuçlarına İlişkin İstatistiksel Analizler	57
2.2.4 In-vitro Koşullarda Odun Sirkesinin Antifungal Aktivitesinin Belirlenmesi...	57
2.2.4.1 Antifungal Aktivite Sonuçlarına İlişkin İstatistiksel Analizler	58
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	59
3.1 Piroliz Ürün Verimlerine İlişkin Sonuçlar	59
3.2 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar	60
3.2.1 Biyokömür Örneklerinin Nem İçeriklerine İlişkin Sonuçlar	60
3.2.2 Biyokömür Örneklerinin Kül İçeriklerine İlişkin Sonuçlar	61
3.2.3 Biyokömür Örneklerinin Elementel Analizlerine İlişkin Sonuçlar	62
3.2.4 Biyokömür Örneklerinin Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar	65
3.2.5 Biyokömür Örneklerinin FT-IR Analizlerine İlişkin Sonuçlar.....	66
3.2.6 Biyokömür Örneklerinin SEM Analizlerine İlişkin Sonuçlar	71
3.2.7 Biyokömür Örneklerinin Renk Analizlerine İlişkin Sonuçlar	73
3.3 Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar	74
3.3.1 Odun Sirkesi Örneklerinin GC-MS Analizlerine İlişkin Sonuçlar	74
3.3.2 Odun Sirkesi Örneklerinin FT-IR Analizlerine İlişkin Sonuçlar.....	78
3.3.3 Odun Sirkesi Örneklerinin Renk Analizlerine İlişkin Sonuçlar	82
3.4 Odun Sirkesinin Antifungal Aktivite Sonuçları.....	84
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	93
EK-1. KANOLA SAPINDAN 280°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	106
EK-2. KANOLA SAPINDAN 300°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	107
EK-3. KANOLA SAPINDAN 400°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	108
EK-4. KANOLA SAPINDAN 450°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	109
EK-5. KANOLA SAPINDAN 500°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	110
EK-6. KANOLA SAPINDAN 550°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KROMATOGRAMLARI	111

EK-7. KANOLA SAPINDAN 600°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI	112
EK-8. KANOLA SAPINDAN 280°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	113
EK-9. KANOLA SAPINDAN 300°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	115
EK-10. KANOLA SAPINDAN 400°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	117
EK-11. KANOLA SAPINDAN 450°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	119
EK-12. KANOLA SAPINDAN 500°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	121
EK-13. KANOLA SAPINDAN 550°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	123
EK-14. KANOLA SAPINDAN 600°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKEİNİN GC/MS SONUÇLARI.....	125

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. Türkiye'de yetişen bazı bitkisel kaynaklardan elde edilen organik atık miktarları..2	
Çizelge 1. 2. Türkiye geneli kanola ekim verileri 3	
Çizelge 1. 3. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri 7	
Çizelge 1. 4. Piroliz sıvı ürünün ve fosil kaynaklı yakıtların bazı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması.....21	
Çizelge 2. 1. Kanola sapının kısa analiz ve alt ısıt değerlerine ilişkin tamamlayıcı 38	
Çizelge 2. 2. Sap örneklerinin kısa analizleri için kullanılan standart metotlar 52	
Çizelge 2. 3. Piroliz işlemi uygulanan selüloz ve selüloz kaynaklı ürünlerde FT-IR band atamaları 55	
Çizelge 3. 1. Piroliz ürünlerinin sıcaklığa göre verim yüzdeleri 60	
Çizelge 3. 2. FT-IR spektrumları ile ilişkili olarak biyokömür örneklerinin fonksiyonel grupları 69	
Çizelge 3. 3. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin renk parametrelerinin değişimi 73	
Çizelge 3. 4. Kanola sapından 350°C 'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları.....75	
Çizelge 3. 5. Kanola sapından farklı sıcaklıklarda elde edilen odun sirkesi örneklerinde en fazla görülen bileşenler (%) 78	
Çizelge 3. 6. FT-IR spektrumları ile ilişkili olarak biyokömür örneklerinin fonksiyonel grupları 81	
Çizelge 3. 7. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak odun sirkesi örneklerinin renk parametrelerinin değişimi 83	
Çizelge 3. 8. <i>Alternaria alternata</i> 'nın gelişme hızı (ortalama miselyum çapı) sonuçları 85	
Çizelge 3. 9. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirkesinin <i>Alternaria alternata</i> gelişimine etki oranları ve hastalık şiddeti değerlerine ait ortalamalar 87	
Ek Çizelge 1. Kanola sapından 280°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 113	
Ek Çizelge 2. Kanola sapından 300°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 115	
Ek Çizelge 3. Kanola sapından 400°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 117	
Ek Çizelge 4. Kanola sapından 450°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 119	
Ek Çizelge 5. Kanola sapından 500°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 121	
Ek Çizelge 6. Kanola sapından 550°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 123	

Ek Çizelge 7. Kanola sapından 600°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları 125



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Biyokütlenin ikincil ürünlere dönüşüm teknolojileri	6
Şekil 1. 2. Flash pirolizin temel prensibi	9
Şekil 1. 3. Sabit yataklı solar destekli piroliz sistemi	11
Şekil 1. 4. Kabarcıklı akışkan yataklı reaktör şematiği	14
Şekil 1. 5. Dolaşımli akışkan yataklı reaktör şematiği	15
Şekil 1. 6. Sabit yataklı reaktör şematiği	16
Şekil 1. 7. Dönen koni reaktör şematiği	17
Şekil 1. 8. Ablatif reaktör şematiği	17
Şekil 1. 9. Auger (tekli) reaktörde piroliz işlemi	18
Şekil 1. 10. Vakum piroliz reaktörü şematiği	19
Şekil 2. 1. Kanola saplarının parçalanma işlemi	37
Şekil 2. 2. Piroliz işlemi için geliştirilen sabit yataklı piroliz sisteminin genel görünümü	39
Şekil 2. 3. Karbon sayılarına göre gazların yoğunlaşma sıcaklıkları	41
Şekil 2. 4. Gaz çıkış sıcaklığının ölçülmesi	42
Şekil 2. 5. Piroliz sisteminin reaktör bölmesi ve iç hazne kısmı	43
Şekil 2. 6. Invitro denemelerde kullanılan <i>Alternaria alternata</i> fungus örnekleri	43
Şekil 2. 7. Sartorius marka steril antibakteriyel filtre	44
Şekil 2. 8. Besiyerinin sterilizasyonunda kullanılan laboratuvar tipi buharlı otoklav	44
Şekil 2. 9. Fungusların gelişimi için kullanılan inkübatör	45
Şekil 2. 10. Besiyerinde homojenizasyonun sağlanmasında kullanılan manyetik karıştırıcı ...	45
Şekil 2. 11. Nem içeriklerinin ölçülmesinde kullanılan etüv	46
Şekil 2. 12. Kül fırını ve kül içeriğinin belirlenmesi	46
Şekil 2. 13. Isıl değerlerinin saptanmasında kullanılan kalorimetre	47
Şekil 2. 14. Elemental analiz cihazı	47
Şekil 2. 15. Biyokömür ve odun sirkesi örneklerinin FT-IR analizleri için kullanılan cihaz ...	48
Şekil 2. 16. Biyokömür örneklerinin mikroskopik incelenmesinde kullanılan SEM cihazı	48

Şekil 2. 17. Renk ölçümünün gerçekleştirilmesi	49
Şekil 2. 18. Gaz kromatografisi-kütle Spektrometrisi (GC-MS).....	50
Şekil 2. 19. Piroliz sıvısından odun sirkesi tabakasının ayrıştırılması	51
Şekil 2. 20. Invitro ortamda odun sirkesinin antifungal aktivite çalışmaları.....	58
Şekil 3. 1. Farklı sıcaklık koşullarında yapılan piroliz işlemlerinde elde edilen piroliz ürün verimleri	59
Şekil 3. 2. Biyokömür örneklerinin sıcaklığa göre % nem içerikleri	61
Şekil 3. 3. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin kül içeriklerinin değişimi	62
Şekil 3. 4. Biyokömür örneklerinde C, H, N, S ve O içerikleri.....	64
Şekil 3. 5. Biyokömür örneklerinde H/C ve O/C oranları	65
Şekil 3. 6. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin ısı değerlerinin değişimi	66
Şekil 3. 7. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür örneklerinin FT-IR spektrumu	68
Şekil 3. 8. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür örneklerinin SEM görüntüleri	72
Şekil 3. 9. Kanola sapından 350°C ‘de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	75
Şekil 3. 10. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirkesi örneklerinin FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 3. 11. Odun sirkesi örneğinin rengi (350 °C)	83
Şekil 3. 12. Farklı oranda odun sirkesi uygulanan besi ortamlarında fungusların günlük gelişimi	84
Şekil 3. 13. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirke örneklerinin uygulama oranları ile etki miktarının (%) değişimi.....	86
Ek Şekil 1. Kanola sapından 280°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	106
Ek Şekil 2. Kanola sapından 300°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	107
Ek Şekil 3. Kanola sapından 400°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	108
Ek Şekil 4. Kanola sapından 450°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	109

Ek Şekil 5. Kanola sapından 500°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	110
Ek Şekil 6. Kanola sapından 550°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	111
Ek Şekil 7. Kanola sapından 600°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları	112



SİMGELER DİZİNİ

α	Alfa
β	Beta
γ	Gamma
Kj	Kilojoule
MJ	Megajoule
μm	Micrometre
MPa	Megapascal
W	Watt
A	Amper
MW	Megawatt
cSt	Centistokes
pH	Potential of Hydrogen
K/dk	Kelvin/dakika
Dp	Diameter Particle
cP	Centipoise
amu	Atomik Kütle Birimi
m/z	Kütle/Yük
cm ⁻¹	Dalga sayısı

KISALTMALAR DİZİNİ

¹ H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
BET	Brunaver Emmett ve Teller
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	Europeane Norm
TIC	Toplam İyon Kromatogramı
PASW	Predictive Analytics SoftWare
ANOVA	Analysis of Variance
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
EBC	European Biochar Certificate
rpm	Revolutions Per Minute

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde birçok zorlukla karşılaşmama rağmen tezimin bitmesi için desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, tezin bitmesi konusunda önemli telkin ve yönlendirmelerde bulunarak her an yanımda olan danışmanım Prof. Dr. Türkan AKTAŞ'a, tez izleme jürimde yer alan ve tezin bitmesine yönelik olumlu telkin ve yönlendirmelerde bulunan hocam Prof. Dr. Birol KAYIŞOĞLU'na, tez izleme komitemde yer alan ve tezimin laboratuvar çalışmaları kısmında birlikte çalıştığımız büyük yardımlarını gördüğüm hocam Dr. Öğr. Üyesi Arzu COŞKUNTUNA'ya, laboratuvar çalışmalarında kullanılan ürünleri temin eden ve yol gösteren hocam Prof. Dr. Nuray ÖZER'e, ayrıca her an yardımları ve desteğiyle yanımda olan kardeşim Yüksek İktisat mezunu Eda AKÇAY'a, yönlendirmeleriyle destek olan kuzenim Dr. Öğr. Üyesi Alican UMUT'a ve Dr. Öğretim Üyesi Selcen UMUT'a, desteğini esirgemeyen kuzenim Ece ŞİMŞEK'e, kanola saplarının temin edilmesini sağlayan Orhan GÜR ve Gürkan GÜR'e, son olarakta her an varlıkları ile yanımda olup güç veren aileme ve bu süreçte yanımda olan babaanneme, teyzelerime, enişterime, halalarım, dayılarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tamer AKÇAY

Ziraat Yüksek Mühendisi

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji talebi, gelişen teknoloji ve nüfus artışına bağlı olarak her geçen gün artmaktayken, fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve bununla beraber yakın bir zamanda tükenebilecek olması durumu, alternatif enerji kaynaklarının değerlendirilmesinin daha verimli olmasını zorunlu kılmaktadır (Yorgun, Şensöz ve Şölener, 1998).

Yenilenebilir enerjinin; yerel üretim kaynağı oluşturarak yeni iş imkanlarına olanak sağlaması, sürdürülebilir enerji kaynağı imkanına sahip olması, yenilenebilir enerji kaynaklarının uzun dönemli olması, global ve yerel atmosferdeki emisyon azaltılması, enerji pazarında çeşitliliği artırması gibi birçok avantajı vardır (Goldemberg ve Coelho, 2004). Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle enerjisi; özellikle kırsal bölgelerde sosyo-ekonomik yönde olabilecek gelişmelere yardımcı olması, her yerde elde edilebilmesi, enerji verimliliği, tükenmez bir kaynak olması, çevre hassasiyeti ve sürdürülebilir kalkınma kapsamında yüksek değerlendirilme potansiyeli olması dolayısıyla enerji alanında önemli bir yere sahiptir.

En basit ifade ile biyokütle; doğada bulunan ve artık ölü olduğu kabul edilen organik atıklar ve canlı kalıntılarıdır. Biyokütller genellikle azot, oksijen, hidrojen ve karbondan oluşan hidrokarbondur. Bitkisel kökenli biyokütller selüloz, lignin ve hemiselüloz yapılarını içermektedir ve farklı türde inorganik maddeler içerebilirken biyokütle türüne bağlı şekilde %1-%15 arasında inorganik madde içermektedir (Ertaş, 2010).

Genel olarak biyokütle kaynakları, tarımsal ürünler ve burdan elde edilen yan atık ürünler, odun ve odun atıkları, hayvan atıkları, algler, su bitkileri ve belediye katı atıklarından oluşur (Goyal, Seal ve Saxena, 2008).

Ülkemizde bitkisel kaynaklar olarak elde edilen biyokütle kaynakları yaygın bir şekilde değerlendirilmekte ve bunlar; orman ürünlerine yönelik sanayi atıkları (dal, talaş, kabuk), orman artıkları, enerji bitkileri (C4), bazı su otları, algler ve hasattan sonra tarlada kalan tarımsal artıklar olarak sayılabilir (Ertaş, 2010).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2022 yılında yayınlamış olduğu bitkisel üretim verileri (TÜİK, 2022) ve bu üretim miktarları baz alınarak önceki çalışmalardan (Ertaş, 2010) elde edilen katsayılar kullanılarak hesaplanmış olan yaş organik atık ve kuru organik atık miktarları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Türkiye'de yetişen bazı bitkisel kaynaklardan elde edilen organik atık miktarları

Ürün	Üretim miktarı (ton/yıl)	Yaş organik atık miktarı (ton/yıl)	Kuru organik atık miktarı (ton/yıl)
Arpa	8.500.000	12.750.000	10.965.000
Buğday	19.750.000	29.625.000	25.477.500
Yulaf	365.000	730.000	626.698
Çavdar	273.000	409.500	351.177
Mısır	8.500.000	8.500.000	7.182.500
Toplam	37.388.000	52.014.500	44.602.875

Ülkemizde tarla bitkileri toplam ekim alanı 2020 verilerine göre 16 milyon hektar ve yıllık üretim miktarı yaklaşık olarak 72 milyon tondur (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020). Tarımsal üretimden kaynaklanan atık ve artıkların yüksek potansiyeli gözönüne alındığında değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Çizelge 1.1'e göre ülkemizde yetiştirilen ve biyokütle enerji kaynağı olarak değerlendirilebilecek arpa, buğday, yulaf, çavdar ve mısır bitkilerinin yıllık üretimi yaklaşık 38 milyon ton'dur. 38 milyon tonluk üretime karşılık bitkiler tarlada ve işlendikten sonra yaklaşık 52 milyon ton yaş atık ve 44 milyon ton kuru atık kalmaktadır. Kanola sapı biyokütle potansiyelinin, 212.900 ton ile oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir (Aktaş, Dalmış ve Tuğ, 2016).

Biyokütle kaynaklarından biri olan kanola bitkisi ve tarlada kalan atıkları, ülkemizdeki bitkisel yağ açığının azaltılmasında önemli rol alabilecek ürün olarak görülmektedir. Ülkemizde kolza, rapitsa, rapiska isimleriyle bilinen kanola bitkisi, Türkiye'ye 2. Dünya Savaşı sırasında Romanya ve Bulgaristan'dan gelen göçmenler yoluyla girmiştir (Öğütçü ve Kolsarıcı, 1979; Özgüven, 1990). 1980 yılı öncesinde birçok bölgemizde yetiştirilmiş (başta Trakya olmak üzere) fakat küspesinde hayvan sağlığına zararlı olan glukosinolat ve ürünün yağında insan sağlığına zararlı erusik asit gibi maddelerin bulunmasından dolayı T. C. Sağlık Bakanlığı kolzanın yetiştirilmesini iki yıl boyunca yasaklamıştır (Dok, Gizlenci, Acar ve Özçelik, 2007). Batı Avrupalı ve Kanadalı araştırmacıların ıslah çalışmaları sonucunda zararlı maddeleri içermeyen ıslah edilmiş kanola tohumlarından elde edilen yağ yemeklik olarak kullanılmasının yanında margarin yapımında da kullanılmaya başlanmıştır (Gizlenci, Üstün ve Torun, 2002).

Türkiye'de kışlık tip kanola çeşitlerinin; Marmara, Trakya, Karadeniz ve geçit bölgelerinde uygun yetiştirme koşulları bulunmaktadır (Kumbar ve Unakıtan, 2011) ve Trakya

Bölgesinde ayçiçeğinin alternatifi olarak görülen kanola bitkisinin üretimi yıldan yıla artmaktadır. Ülkemizde son yıllarda ekimi gittikçe yaygınlaşan ve önem kazanan ürünlerden birisi olan kanola bitkisinin üretim miktarının Tarım ve Orman Bakanlığı kayıtlarına göre Çizelge 1.2’deki verilere göre, 2012 yılında 300.000 dekar civarında iken, 2019 yılında 530.000 da ile tepe noktası yaptığı görülmektedir, 2020 yılında ise ülke genelinde ekim alanlarında %33 oranında bir düşüş olduğu görülmektedir.

Çizelge 1. 2. Türkiye geneli kanola ekim verileri (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020)

Kanola								
Yıllar	2012	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Ekim Alanı								
(1000 da)	300	320	350	350	170	380	530	350

Türkiye genelinde önemli bir üretim potansiyeline sahip olan kanolanın; hasat sonrası tarlada kalan kısımları da, bu bakımdan önemli bir biyokütle potansiyeli oluşturmaktadır. Biyoküteller direk yakılarak enerji olarak kullanıldığı gibi, termokimyasal yöntemlerle, katı, sıvı ve gaz yakıt olabilecek ürünlere de dönüştürülebilmektedir. Bahsi geçen dönüşüm işlemlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biri piroliz yöntemidir (Bliek, Van Poelje, Van Swaaij ve Van Beckum, 1985).

Tarımsal faaliyetlerde bitkiler için yüzyıllarca pestisitlerin kullanılmasına rağmen, bunların gerek çevre gerekse insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri göz ardı edilemez boyuttadır (Quinn, Fernandes-Whaley, Roos, Bouwman, Kylin, Pieters ve Van Den Berg, 2011). Uzun süre toprakta kalan pestisitler, faydalı mikroorganizmaların faaliyetlerini engellemekte ve bunların kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olmaktadır (İbrahim ve Yardım, 2019). Fazla kullanımlarından dolayı pestisitler pek çok olumsuz durumların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu olumsuzluklar, alternatif yöntemlerin ve biyopestisitlerin aranmasına neden olmaktadır (Erdoğan ve Toros, 2005). Biyopestisitler; bakteriler, hayvanlar, çeşitli mineraller ve bitkiler vb. doğal kaynaklardan temin sağlanmaktadır (Yarsan ve Çevik, 2007).

Odun sirkesi; biyokütle artıklarının ve özellikle de odunun kömüre döndürülmesi için yapılan piroliz işleminde açığa çıkan buharın yoğunlaşması ile elde edilen piroliz sıvısının dinlendirilmesi sonucu oluşan üç katmana sahip yapıdaki katran ve yağın katmanları arasında bulunan sıvı üründür (Günel ve Birol, 2022). Odun sirkesi; piroliz sıvısı, piroliz yağı, odun

ruhu, biyoyağ, odun yağı, odun sıvısı, pyroligneous asit olarakta adlandırılmaktadır (Mohan, Pittman ve Steele, 2006). Fenol, asetik asit, formik asit, metanol, keton, ester, asetal vd. başta olmak üzere 200'in üzerinde organik bileşen içeren odun sirkesi doğal pestisit potansiyeline sahiptir (Kadota ve Nimii, 2004; Mu, Uehara ve Furuno, 2003). Elde edildiği hammaddeye de bağlı olarak odun sirkesi; içerdiği tek bileşenin özel etkisi yerine, içerdiği bileşenlerin ortak sinerjisiyle beraber etki oluşturmaktadır. Bundan dolayı odun sirkesinin etkinliğini tayin eden en önemli faktörlerden biri seçilen kullanım dozudur. Odun sirkesinin uygun miktarda kullanılmamasının bitki gelişiminin daha da gerilemesine, patojenlerin daha da yaygınlaşmasına sebep olabildiği bildirilmiştir (Rakmai, 2009).

Yapay kimyasal ilaçların toprağa, bitkiye, insan sağlığına, biyolojik çeşitliliğe ve su kaynaklarına zararlı etkileri var olduğundan, sürdürülebilir tarım için odun sirkesinin bakterisit ve fungusit özelliklerinden faydalanarak bu zararların azaltılması gerekmektedir. Pestisit, fungusit ve biyosit, olarak en kullanışlı sıvılar piroliz işlemi sonucunda elde edilen odun sirkesi ve tardır (Tiilikkala, Fagernäs ve Tiilikkala, 2010). Birçok araştırma odun sirkesinin özellikle termit saldırısı ve biyolojik mantar aktivitesine karşı kullanışlı olduğunu göstermiştir (Kadota ve Niimi, 2004; Nakai, Kartal, Hata ve Imamura, 2007; Samesshima, Sasaki ve Samesshima, 2002). Gerek toprakta yaşayan canlı ve bitkilerle birlikte hayvanların, gerekse insanların sağlığına zararlı etkileri olan kimyasal gübre ve ilaçlara alternatif olarak sunulabilecek yeşil bir ilaç olan odun sirkesi, fungusit, biyosit, insektisit olarak kullanılabilirken (Rakmai, 2009), aynı zamanda toprak kalitesini ve bitki büyümesini arttırarak toprakların sürdürülebilir kullanımına katkı sağlamaktadır (Apai ve Thongdeethae, 2002).

Fungal hastalıklar gerek tarlada ve gerekse hasat sonrasında tarımsal ürünlerde önemli ekonomik kayıplara sebep olmaktadır (Karapınar, 2013). *Alternaria alternata* hastalığı da diğer fungal hastalıklar gibi pek çok tarımsal üründe görülen ve ürünlerde ekonomik açıdan oldukça büyük kayıplara sebep olan önemli toprak patojenlerinden birisidir (Dube, 2014). Bu etmen ile mücadelenin yetersiz kalması durumunda ve kimyasal müdahale yani fungusit kullanımının sakıncalarından dolayı (Heydari ve Pessaraklı, 2010) özellikle depolama sürecinde ürünlerin korunması için, doğal biyopestisitlerin araştırılması ve kimyasal olmayan alternatif yöntemlerin kullanılması (Erdoğan ve Toros, 2005) konularına son yıllarda ilginin daha da arttığı görülmektedir.

Bu çalışmanın birinci bölümünde: yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle enerjisi, kanola üretimi sonucunda tarla artığı olarak ortaya çıkan kanola sapı ve termokimyasal

bir dönüştürme yöntemi olan piroliz yöntemleri hakkında bilgi verilmiş; piroliz sistemleri incelenmiş ve piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler açıklanıp funguslar hakkında genel bilgi verilerek *Alternaria alternata* türü fungus ele alınmış ve piroliz sıvısından elde edilen odun sirkesinin çürüklük etmeni oluşturan bir fungus ile mücadelede kullanım potansiyelinden bahsedilmiştir.

İkinci bölümde; biyokütlenin pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu üzerine yapılmış önceki çalışmalardan bahsedilmiş ve odun sirkesinin organik tarım ilacı (biyopestisit) olarak kullanımı üzerine yapılmış önceki çalışmalara değinilmiştir.

Üçüncü bölümde; deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle, deneyler sonucunda elde edilen odun sirkesi örnekleri, deneysel çalışmalarda kullanılan bazı fungal hastalık etmenleri ile besi ortamı ve çalışmalar için kurulan piroliz sistemiyle analiz cihazları materyal olarak ele alınıp işlenmiştir. Metot kısmında ise, piroliz makinesinin tasarlanıp üretimi, ön denemelerin yapılması ve piroliz makinesinde gerekli iyileştirilmelerin yapılması sonucu farklı sıcaklıklarda piroliz denemelerinin yapılması, kanola saplarının analizleri, piroliz katı ve sıvı ürünlerinin analizlerinin yapılması, in-vitro şartlarda odun sirkesi örneklerinin antifungal aktivitelerinin tespiti yapılmıştır.

Dördüncü bölümde: kanola sapının proksimate (kısa) analizi ve ısı değerleri, elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri, piroliz katı ürünlerinin nem, kül, elementel analiz, üst ısı değer, FT-IR analizleri, SEM analizleri, renk analizlerine ilişkin sonuçlar sunulmuş, piroliz sıvı ürünlerinin ise GC-MS analizleri, FT-IR analizleri, renk analiz sonuçları verilerek değerlendirmeleri yapılmıştır. Son olarak odun sirkesinin antifungal aktivitesinin belirlenmesine yönelik sonuçlar değerlendirilmiştir.

Beşinci ve son bölümde; elde edilen veriler ile birlikte ortaya çıkan sonuç ve bu sonuca bağlı olarak geliştirilen öneriler sunulmuştur.

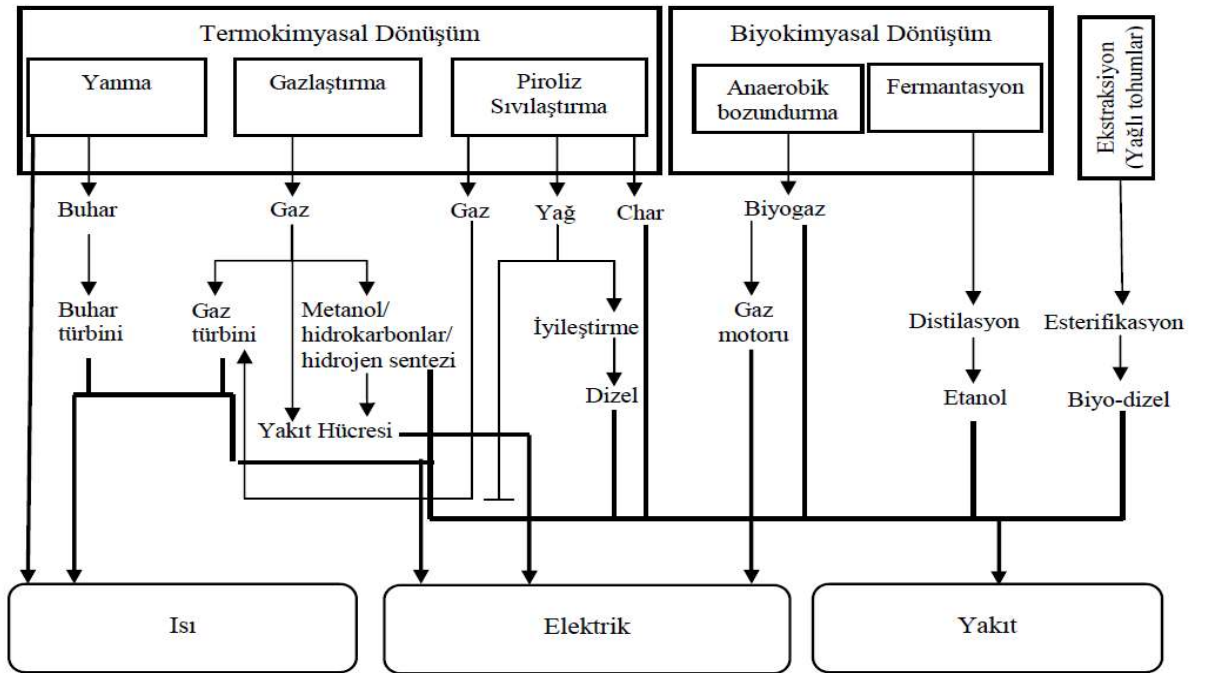
1.1 Genel Bilgiler

1.1.1 Biyokütleden Enerji Elde Edilmesi

Biyokütleden enerji amaçlı kullanıma yönelik olarak; sıvı, gaz ve katı yakıt üretmek için çeşitli teknolojiler kullanılabilmektedir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi sırasında göz önünde tutulması gereken hususlar; yenilenebilir kaynaklara bağlı olması, dönüştürme teknolojisinin pratik ve kolay uygulanabilir olması, dönüştürmenin ekonomik olması, , doğanın

dengeğini bozmaması, hava, su ve çevre kirliliğine yol açmaması ve eğitimli personele ihtiyaç duyulması şeklinde sıralanabilir. Biyokütle dönüşüm teknolojileri genellikle fiziksel/kimyasal yöntemler, biyokimyasal yöntemler ve termokimyasal yöntemler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Bridgwater, Meier ve Radlein, 1999):

Biyokütle dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ürünlerin kullanım alanları Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1. 1. Biyokütlenin ikincil ürünlere dönüşüm teknolojileri (Faaij, 2006)

1.1.2 Piroliz İşlemi

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda termokimyasal bozundurulması işlemidir (Bridgwater ve Bridge, 1991b). Piroliz işleminin ilk basamağı, birincil ürünlerde gerçekleşen kısmi veya tam oksidasyonu takip eden gazlaştırma ve yanma işlemidir. Piroliz işlemi değerlendirilmesi zor biyokütle kaynaklarının, değerli olan gaz, sıvı ve katı maddelere dönüştürülmesi işleminde tercih edilen termokimyasal bir dönüşüm yöntemi olurken, bu ürünlerin yakılması ve taşınması ve depolanmasının, kolay olması ve birçok sentezde kullanılabilirliğinin olması pirolizin işleminin önemini daha fazla artırmaktadır. Biyokütlenin muhtelif yakıtlara çevrilmesinde kullanılan bu yöntem, en iyi yöntemlerden birisidir (Türe 2001). Çizelge 1.3’te piroliz teknolojileri, değişkenleri ve elde edilen piroliz ürünleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. 3. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Ateş, 2001; Bridgwater, 1990)

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	< 1 sn	Yüksek	< 650	Biyo-yakıt
Gaz	< 1 sn	Yüksek	> 650	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

Piroliz proseslerinde uygulanan yöntemler; elde edilecek ürünlerin formuna ve çalışma şartlarına göre karbonizasyon, hızlı, flash (vakum flash, solar flash ve hidro), katalitik, yavaş (geleneksel) ve birlikte piroliz şeklinde sıralanabilir (Goyal vd., 2008).

1.1.2.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, karbonlu bir materyalin, orijinal materyalden daha yüksek karbon içeriğine sahip bir tortu verecek şekilde bozunmaya uğraması için oksijen yokluğunda yeterince yüksek sıcaklığa ısıtılması işlemidir. Karbonizasyonun ilk adımı odunun 100 °C veya altında odunun kurutulmasıdır ve suyun buharlaşması 170 °C'de tamamlanmış olur. Odun kuruduğunda ve yaklaşık 280 °C 'ye kadar ısıtıldığında kendiliğinden parçalanarak kömür, su buharı, metanol, asetik asit ve daha karmaşık kimyasallar üretmeye başlar. Bu kendiliğinden parçalanma veya karbonizasyon süreci, yalnızca odun kömürü adı verilen karbonlaşmış kalıntı kalana kadar devam eder. Daha fazla harici ısı sağlanmadıkça işlem durur ve sıcaklık maksimum yaklaşık 400 °C 'ye ulaşır. Kömürün kül içeriği yaklaşık %3-5'tir; katran kalıntısı ağırlıkça yaklaşık %30 miktarında olabilir ve sabit karbon yüzdesi yaklaşık %65-70'dir. Sıcaklık 500 °C 'ye çıkarıldığında yaklaşık %85'lik bir tipik sabit karbon içeriği ve yaklaşık %10'luk bir uçucu içerik elde edilir. Bu sıcaklıkta odun kömürü verimi, fırınlanmış kuru odunun ağırlığının yaklaşık %33'ü kadardır (Nag, 2007). Bu alanda yapılmış olan çok sayıda araştırma incelendiğinde, kullanılan hammaddelere bağlı olarak değişmekle beraber odun kömürünün ısı

değerinin ortalama 30 kJ/kg, gaz karışımının ısı değeri ise ortalama 8,9 MJ/m³ olduğu görülmüştür.

Karbonizasyon diye bilinen işlem bazen uygulamada piroliz ile aynı anlamda kullanılabilir. Ancak iki süreçte aktif olmayan ortamda termal bozundurma işlemini belirtiyor olsa da amaç yönünden farklıdır. Karbonizasyonda en yaygın kullanım metalurjik kok üretimidir ve amaç katı ürün elde etmektir. Piroliz işleminin amacı ise petrole alternatif olabilecek çeşitli sentetik yakıtlar ve çeşitli kimyasallar gibi sıvı ürünlere erişmektir (Eken 2007).

1.1.2.2 Yavaş (Geleneksel) Piroliz

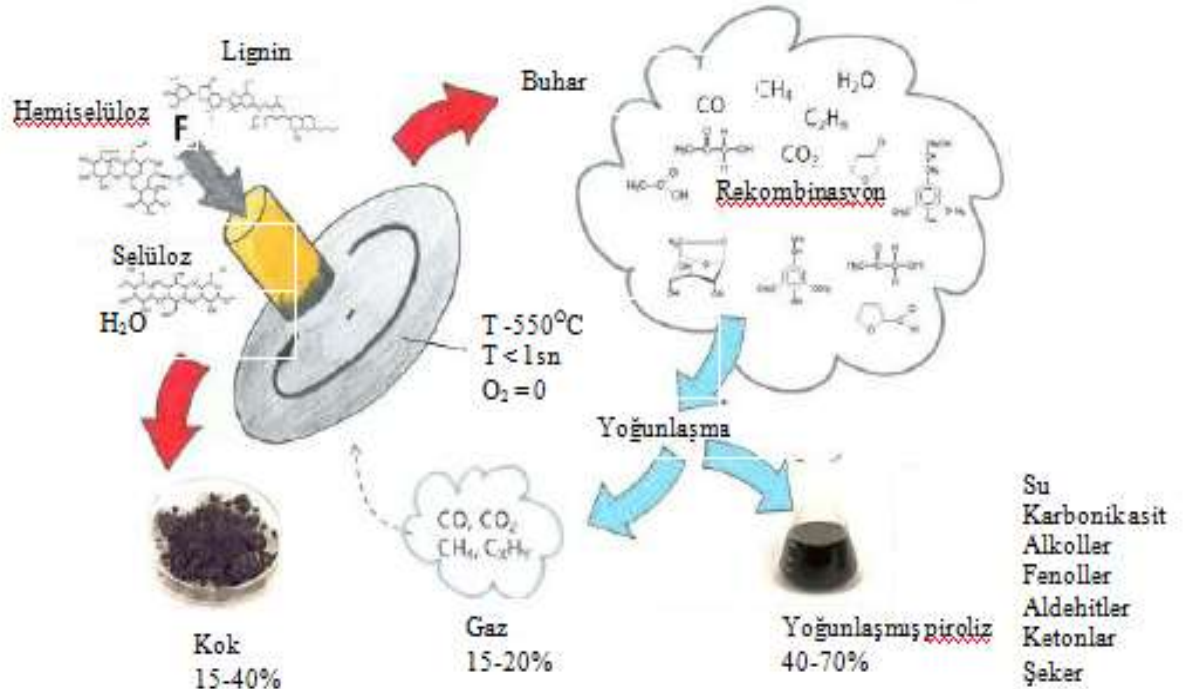
Biyokütlelerin düşük sıcaklıklarda ısıtılarak, uzun katı ve gaz alıkonma zamanı, yavaş veya geleneksel piroliz şeklinde tanımlanmaktadır. Bu yöntem ucuz ve verimli bir yöntemdir (Salan, 2014). Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında kömür üretimini artırmak için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu süreçte, buhar kalma süresi çok yüksektir (5 ile 30 dakika) ve buhar fazındaki bileşenler birbirleriyle reaksiyona girerek katı kömür ve diğer sıvıların oluşmasına neden olur (Bridgwater, Czernik ve Piskorz, 2001). Bu yöntemde biyokütle, oksijensiz ortamda, nispeten düşük sıcaklıkta (400 °C civarı) uzunca bir süre yavaşça ısıtılmaktadır. Geleneksel piroliz, yıllar önce yapılan çalışmalarda azami kömür oluşumunu sağlamak için, kütüklerin kil duvar ile istiflenip kaplandığı kovan tipi bir fırın içerisinde birkaç gün boyunca süren bir işlemdir. Günümüzde uygulanan yavaş piroliz işlemlerinde, biyokütle optimum sıcaklıklara (600 °C civarı) ısıtılmaktadır ve dakika bazında bir süre bekletildikten sonra biyoçar, biyoyağ ve gaz ürün elde edilmektedir (Erdoğan, 2018).

1.1.2.3 Flash Piroliz

Flash piroliz yöntemi; genellikle atmosferik basınç altında, parçacık boyutu yaklaşık 105-250 µm olan biyokütlenin (Gerçel, 2002a), saniyede 100 °C'den daha yüksek ısıtma hızıyla, birkaç saniye ya da çok daha kısa süre (milisaniye düzeyi) olan alıkonma zamanı, (Bridgwater ve Bridge 1991a), istenilen son ürüne bağlı olarak 400-1200 °C sıcaklık aralığı (Bridgwater ve Bridge 1991b) koşullarında katı, sıvı ve gaz ürüne dönüştürülme işlemidir ve özel reaktör tasarımını gerektirmektedir. Flash piroliz için akışkan yatak ve sürüklemeli akış reaktörleri gibi reaktör tasarımları uygundur (Goyal vd., 2008). Flash piroliz işlemlerinde, 650 °C'nin altı sıcaklıkta ısıtma hızının saniyede 1000 °C hatta 10000 °C olabildiği belirtilmiştir (Bridgwater, 2006; Mohan vd., 2006).

Flash piroliz işleminde oluşan tüm mekanizmalarda suyun ayrılma, erime ve buharlaşmasıyla devam eden depolimerizasyon sonucunda, başta sıvı ve gaz olmasının yanında az miktarda katı ürün de ortaya çıkmaktadır. Flash piroliz işleminde, 400 °C altında olan sıcaklıklarda reaksiyon yavaş gerçekleşirken ana ürünler katı ve gaz ürünlerden oluşmaktadır. İşlemin 400-600 °C aralığında yapılması durumunda da sıvı ürün maksimum düzeyde oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise moleküler parçalanma hızının artmasıyla gaz ürün verimi artarken sıvı ürün verimi ise düşmektedir. 650 °C üzeri işlem sıcaklıklarında ise ana ürün gaz olmaya başlamaktadır (Bridgwater ve Bridge, 1991a, 1991b).

Flash piroliz işlemi sırasında biyokütlenin bozunmasıyla buharlar, aerosollar ve bir miktar odun kömürü ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu aerosol ve buharlar, soğutulup yoğunlaştırılma sonrası koyu kahverenginde akışkan bir sıvıya dönüşmektedir. Elde edilen bu sıvının kalorifik değeri geleneksel fuel-oil yakıtın kalorifik değerinin yaklaşık yarısı kadardır. Uygulanan piroliz şartına ve kullanılan hammaddenin çeşidine göre değişmek ile birlikte, bu yöntem ile; %10-20 civarında (yoğuşmayan gazları içeren) gaz ürün, %15-25 oranında katı ürün ve %60-75 oranında sıvı ürün (biyoyağ) elde edilmektedir (Mohan vd., 2006). Şekil 1.2’de flash pirolizin temel ürünleri gösterilmiştir.



Şekil 1. 2. Flash pirolizin temel prensibi (Conrad, Apfelbacher ve Schulzke, 2014)

Sıvı ürünün kolay depolanabilme ve taşınabilme, daha az maliyete sahip olma gibi avantajlarından dolayı en fazla tercih edilen teknolojilerinden birisi flash piroliz olmuştur. Bu işlemin en önemli avantajlarından bir diğeri de, sıvı ürünün taşınma ve depolanmasının ekonomik olmasından dolayı biyoyağ üretiminin ve güç ya da ısı üretiminin bağımsız olarak farklı zamanlarda ve farklı bölgelerde ekonomik açıdan verimli ölçekte üretilebilmesidir (Brammer, Lauer ve Bridgwater, 2006). Piroliz sonucu elde edilen katı ürün ve sıvı ürünler farklı yöntemlerde güç ve enerji elde etmek amacıyla kullanılabilirken gaz ürün ise işlem için ihtiyaç duyulan ısıyı elde etmek amacıyla veya kullanılan hammaddeyi kurutmak amacıyla da kullanılabilir.

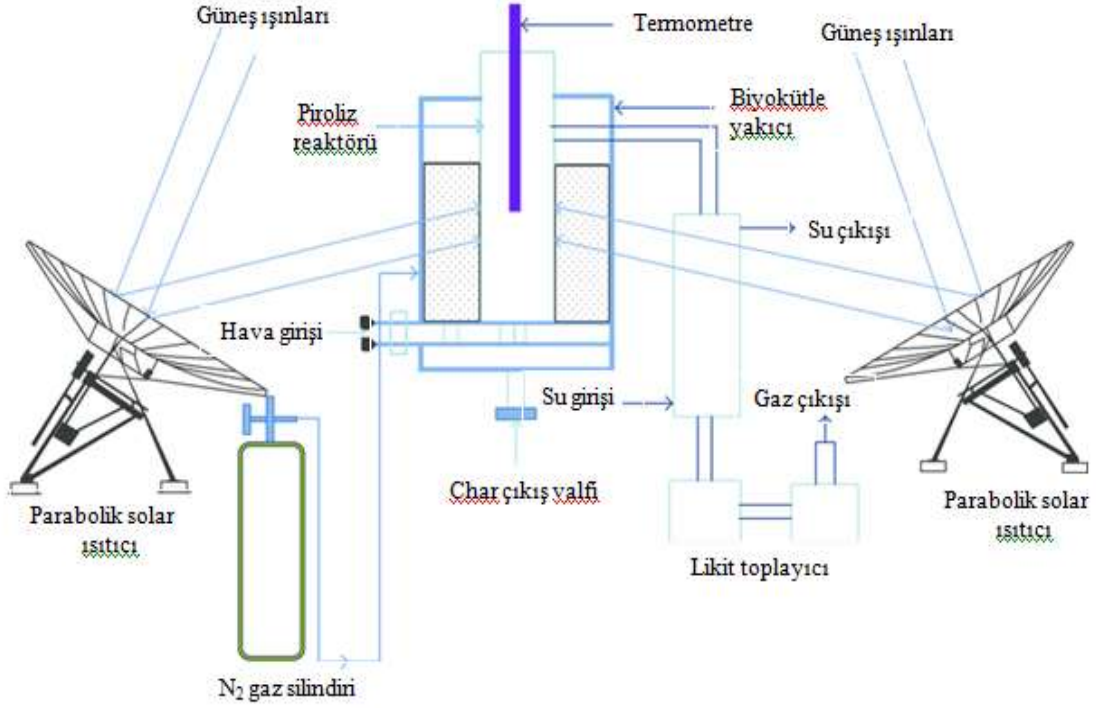
Flash piroliz işlemi; hidropiroliz, hızlı piroliz, solar piroliz ve vakum pirolizi olarak farklı çeşitleri bulunmaktadır (Goyal vd., 2008).

1.1.2.3.1 Hidropiroliz

Hidrojen atmosferi ve 20 MPa'a kadar basınçta gerçekleştirilen, biyokütlenin hidrokarbonlarca zengin sıvıya dönüştürülmesi işleminde uygulanma potansiyeli yüksek olan bir flash piroliz yöntemidir (Barth, 1999; Gerçel, 2002a).

1.1.2.3.2 Solar Piroliz

Yoğunlaştırılmış güneş ışınlarının kullanılması ile gerçekleştirilebilen flash piroliz yöntemidir (Şekil 1.3). Bu piroliz sürecinde besleme malzemesi sabit yataklı reaktöre beslenir ve ısı, parabolik güneş enerjisi ısıtıcısı tarafından dışarıdan uygulanır. Bu yöntemde ihtiyaç duyulan güneş enerjisi, güneş kuleleri, güneş fırınları, çukur aynalar vb. gibi sistemler yardımıyla elde edilebilmektedir (Joardder, Halder, Rahim ve Paul, 2014).



Şekil 1. 3. Sabit yataklı solar destekli piroliz sistemi (Joardder vd., 2014)

1.1.2.3.3 Vakum Piroliz

Biyokütle materyalinin çoklu fırın reaktörü kullanımıyla vakum atmosfer koşulları altında termokimyasal olarak dönüştürülme işlemidir. Bu yöntemde, ikincil bozulma reaksiyonlarının oluşumu sınırlı olmaktadır. Bu sebeple elde edilen sıvı ürünün verimi yüksek ve gaz ürünün verimi ise düşük olmaktadır. Vakum uygulanması ile gaz içerisindeki yoğunlaşabilir bileşenlerin sıcak reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır (Goyal vd., 2008).

1.1.2.4 Hızlı Piroliz

Çok kısa reaksiyon süresi ve çok yüksek sıcaklıklarda sıvı ürünün elde edilmesi amacıyla hızlı piroliz yöntemi kullanılmaktadır ve bu yöntem gelişmiş piroliz teknolojisidir. Piroliz sıvı ürünün üretiminde kullanılan hızlı piroliz işleminde ince öğütülmüş biyokütle ile besleme yapılmakta, oldukça yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları kullanılmaktadır. Bu işlemde reaksiyon süresi çok kısa olup piroliz sıcaklığı genelde 500 °C civarındadır ve piroliz buharı hızlı bir şekilde soğutulularak sıvı piroliz ürünü elde edilmektedir (Bridgwater, 2003).

1.1.2.5 Katalitik Piroliz

Literatürde ifade edildiği gibi, biyokütlelerin yavaş, hızlı ve flash piroliz yöntemleri ile pirolize edilmesi ile elde edilen sıvı ürünler, yüksek oksijen ve su içerikleri nedeniyle taşıt yakıtı olarak doğrudan kullanılamamaktadır ve iyileştirmeye gereksinim duyulmaktadır. Bu ürünlerin bir diğer dezavantajlı yönü bunların geleneksel yakıtlar ile çok az oranda karışabilir olması ve kararlı yapıya sahip olmamalarıdır. Bu sıvı ürünlerin yani biyoyağların kalitesinin artırılması için önerilen piroliz yöntemi ise katalitik pirolizdir. Bu yöntemin kullanılması ile elde edilen piroliz sıvısına, yeniden buharlaştırma ve yoğunlaştırma gibi oldukça pahalı olan ön iyileştirme tekniklerinin uygulanmasına gerek kalmamaktadır. Bu işlemde katalizör olarak genelde; FCC katalizörleri, saf zeolit, geçiş metal (Fe/Cr) katalizörleri ve alüminyum oksitler kullanılmaktadır (Goyal vd., 2008).

1.1.2.6 Birlikte Piroliz

Birkaç hammaddenin birlikte karıştırılarak kullanılması işlemi birlikte piroliz olarak adlandırılmaktadır. Birlikte pirolizin amacı, biyokütle kaynaklarının daha optimum düzeyde değerlendirilebilmesi için farklı materyaller ile birlikte kullanımınıdır. Örnek olarak biyokütller, plastik atıkları, kömür, bitümlü şist, zirai ya da endüstriyel atıklar gibi atıklarla beraber farklı kombinasyonlar ve karışım oranlarında birlikte piroliz işlemine tabi tutulup, hedeflenen ürün özellikleri için istenen sinerjik etki elde edilebilmektedir. Piroliz için uygun olan atıkların kömür ile birlikte pirolize edilmesiyle hem atıklarda depolama maliyetini azaltabilecekken hem de atık yönetimi açısından fayda sağlamaktadır (Eken, 2007).

1.1.3 Piroliz Sistemleri

Piroliz sistemlerinde kullanılacak reaktör tipi, oksijensiz ortamda biyokütlenin bozunmasında en önemli etkenlerden bir tanesi olarak bilinmektedir. Piroliz süresi, ısıtma oranı ve azami sıcaklığı parametreleri reaktör seçiminde büyük öneme sahiptir. Reaktör seçiminde en önemli faktör, bozunma sürecinde reaktör içerisinde bulunan biyokütle parçacıklarının, ısı aktarımıyla ilgili olan ilişkisidir (Bridgewater vd., 1999). Hammadde toz veya ince parçacıklar halindeyse, sürüklenmiş veya akışkan yataklı bir reaktörde hızlı piroliz önerilir (Demirbaş ve Arin, 2002).

Piroliz sistemleri genel olarak sabit yatak ve akışkan yatak sistemleri vardır. Akışkan yataklı sistemler, yüksek kül içeriğine sahip sabit yataklı sistemlerin yakıtlarından kaynaklanan

işletme problemlerinin üstesinden gelmek için geliştirilmiş olup yüksek kapasiteli (10 MW'tan fazla) üretimler için uygundur ve daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Sabit yataklı piroliz sistemleri ise daha kolay tasarlanıp çalıştırılmaktadır. Bundan dolayı küçük ölçekli ve orta ölçekli termal enerji ya da güç kullanımları için daha uygun olmaktadır (Klein, 2002). Sabit yataklı sistemlerde reaksiyon sıcaklığı akışkan yataklı sistemlerden daha yüksektir ve yüksek termal verimliliğe sahiptirler (Liscinsky, 2002). Günümüzde birçok farklı tipte piroliz reaktörü bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları; kabarcıklı akışkan yataklı, dolaşımli akışkan yataklı, sabit yataklı, dönen koni, ablatif, auger ve vakum piroliz reaktörleri olarak sıralanabilmektedir (Basu, 2010).

1.1.3.1 Kabarcıklı Akışkan Yataklı Reaktörler

Kabarcıklı akışkan yataklı reaktörler, yapımı ve işletimi basit olan iyi anlaşılmış bir teknolojinin avantajlarına, iyi sıcaklık kontrolüne ve yüksek katı yoğunluğundan kaynaklanan biyokütle parçacıklarına çok verimli ısı aktarımına sahiptir (Bridgewater, 2012).

Kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde, bir gaz akışı bir katı malzeme yatağını akışkanlaştırır (Şekil 1.4). Odunsu biyokütlenin pirolizinde, besleme stoğu parçacıkları ve sıcak kum, dolaşımdaki ürün gazı ile akışkanlaştırılır ve böylece besleme stoğu partiküllerinin hızlı ısınması gerçekleşir. Akışkanlaştırılmış reaktörler iyi bir sıcaklık kontrolüne ve verimli ısı/kütle aktarımına sahiptir, %70-75'lere varan yüksek biyoyağ verimi elde edilebilmektedir, ancak işletme maliyetleri yüksektir (Bridgewater, 2012).

Kabarcıklı akışkan yataklı piroliz reaktörlerinin büyütülebilmesinin nispeten kolay olması pozitif bir özelliğidir (Basu, 2010).



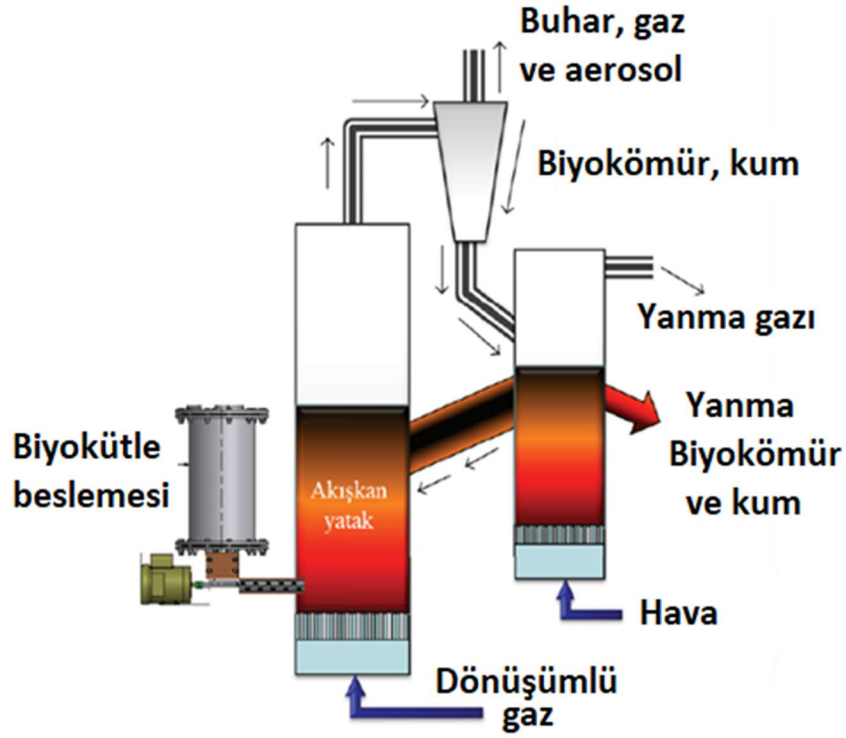
Şekil 1. 4. Kabarcıklı akışkan yataklı reaktör şematifi (Verma vd., 2012)

1.1.3.2 Dolaşım Akışkan Yataklı Reaktörler

Dolaşım akışkan yataklı reaktörler, kabarcıklı akışkan yataklı reaktörleri ile aynı çalışma prensibine sahip ancak daha karmaşık versiyonlardır ve sirkülasyon akışkan yataklı veya taşıma yataklı reaktörler olarak da adlandırılabilirler. Kabarcıklı akışkan yatak reaktörlere göre yüzeysel gaz hızı çok daha yüksek ve ısı transferine daha düşüktür (Verma vd., 2012).

Bu reaktör tipinin başlıca avantajları, enerjik olarak kendi kendine sürdürülebilir bir pirolizdir ve yüksek gaz hızları nedeniyle yüksek biyokütle hacimlerinin kullanılabilmesi mümkündür (Verma vd., 2012).

Dolaşım akışkan yataklı reaktörü oluşturan parçalar ve işlem sırasında ortaya çıkan ürünler Şekil 1.5’de görülmektedir.

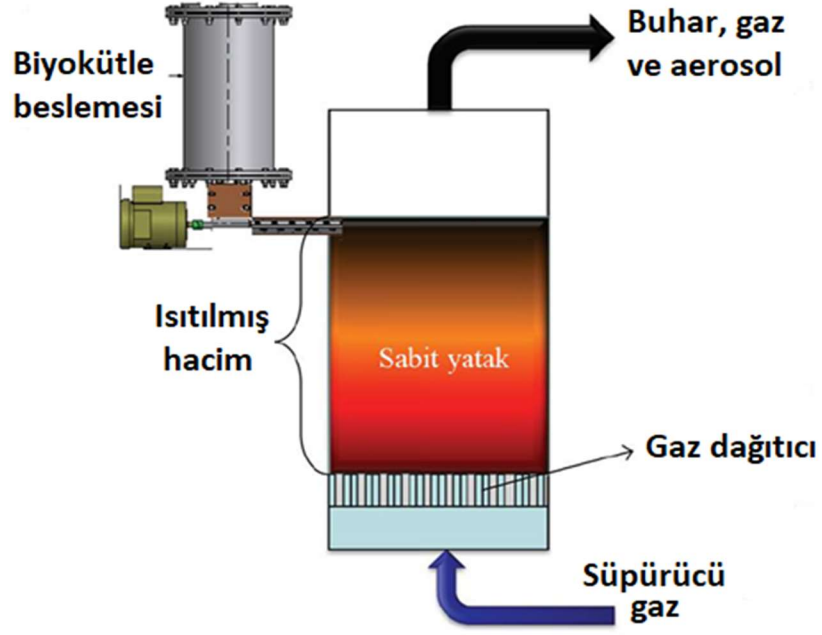


Şekil 1. 5. Dolaşımli akışkan yataklı reaktör şematığı (Verma vd., 2012)

1.1.3.3 Sabit Yataklı Reaktörler

Bu tez kapsamında imal edilen reaktör tipi de bir sabit yataklı reaktördür. Teknoloji basittir ancak süreç değişiklikleri açısından esnek değildir (örneğin, zayıf ısı/kütle transferi ve uzun buhar kalma süresi nedeniyle hızlı piroliz için nadiren kullanılır). Sabit yataklı piroliz reaktörlerinde (Şekil 1.1), bir taşıyıcı gaz dağıtıcıya girer ve hem yoğunlaştırılabilen hem de yoğunlaştırulamayan gazları yoğunlaştırucuya taşımak için yataktan geçer. Sabit yataklı reaktör, basit yapısı nedeniyle genellikle laboratuvar veya tezgah ölçeğinde kullanılır (Bridgewater, 2012).

Sabit yataklı piroliz sisteminde ısı, biyokütlenin termal ayrışması için fırından ya da dış bir kaynaktan sağlanır. Hacim genişlemesi nedeniyle piroliz gazı reaktörden dışarıya doğru hareket ederken, biyoçar ise reaktörde kalmaktadır. Piroliz gazının etkin bir şekilde reaktörden uzaklaştırılabilmesi için bazı tasarımlarda süpürme gazı kullanılabilir. Süpürme gazının reaksiyona girmeyecek inert gazlardan (oksijen dışındaki) olması gerekmektedir. Bu tip reaktörlerde, piroliz bölgesinde uzun kalma süresi ve nispeten yavaş ısınma oranından dolayı yüksek biyoçar verimi elde edilmektedir (Basu, 2010). Sabit yataklı reaktör şematığı Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1. 6. Sabit yataklı reaktör şematiği (Verma vd., 2012)

1.1.3.4 Dönen Koni Piroliz Reaktörleri

Biyokütle ürünü, Şekil 1.7’de gösterilen dönen koni pirolizöründeki gibi, oksijensiz ortamda sıcak kumla beraber, yüksek hızla dönen koni üzerine dökülmektedir. Piroliz işlemi için reaktöre beslenen hammadde öncelikle ısıtılmış koninin tabanına monte edilmiş olan bir pervaneye girmekte, hammadde parçacıkları bu pervaneyi terk ettikten sonra konik yüzey üzerinden dışarıya doğru ilerlemektedirler. Bu sırada yüksek ısı transfer hızına maruz kalmaktadırlar. Bu işlemde taşıyıcı gaza ihtiyaç duyulmadığından yüksek konsantrasyonlarda piroliz ürünleri oluşmaktadır. Gaz çıkışında soğutma işlemi uygulanması durumunda da, ikincil biyoyağ ayrıştırma reaksiyonları azaltılabilmektedir. Kullanılan biyokütle kaynağına bağlı olarak, dönen koni reaktörlerde biyoyağ verimi %75'e kadar çıkabilmektedir (Bhaskar, Bhavya, Singh, Naik ve Kumar, 2011).

Dönen koni piroliz reaktörleri hızlı ısıtma hızı ve kısa kalma süresiyle birlikte flaş piroliz için ideal sistemlerdir. Diğer ünitelerle karşılaştırıldığında, taşıyıcı gaz olmaması nedeniyle işletme maliyeti daha düşüktür (Bridgewater, 2012).

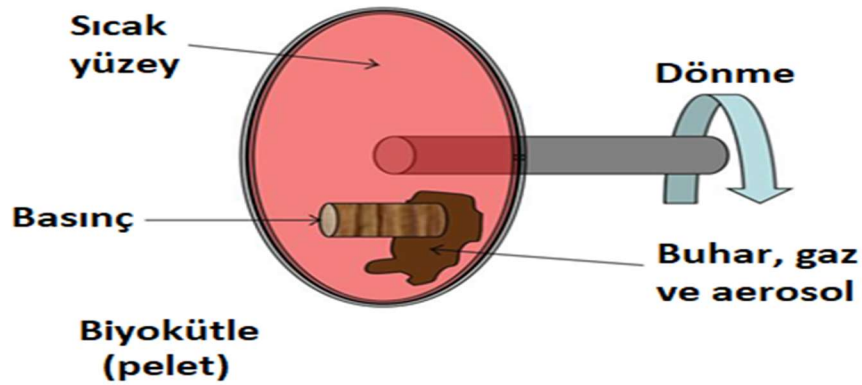


Şekil 1. 7. Dönen koni reaktör şematiği (Verma vd., 2012)

1.1.3.5 Ablatif Piroliz Reaktörleri

Ablatif piroliz, biyokütle ya da ilgili materyalin ısıtılmış bir yüzeye bastırıldığı ve hızla hareket ettirildiği, materyalin ısıtılmış yüzeyde eriyerek buharlaşan bir yağ bıraktığı sistemden oluşmaktadır. Taşıyıcı gaza ihtiyaç duymayan bu sistemde yüksek sıcaklıkta hareketli parçalar ile yüzey alanı kontrolü gerekliliği olması kompakt ve yoğun ısı reaktörlerin oluşturulmasını gerektirmektedir (Bridgewater vd., 1999). Ablatif piroliz reaktörü şematiği Şekil 1.8’de görülmektedir.

Ablatif tipi piroliz reaktörleri ilk bakışta pratik görünmektedir, ancak biyokütle türlerinde esneklik elde edilmesi için, lifli biyoküteller peletlenmesi gibi ekstra biyokütle ön işlemlerine ihtiyaç vardır. Isıtılan yüzeyin yüksek hızda dönmesi ve biyokütleye uygulanan yoğun basınç nedeniyle, kayma sürtünmesi, ölçek büyütme ve operasyonel basitlik açısından büyük zorluklar yaratır (Verma vd., 2012).

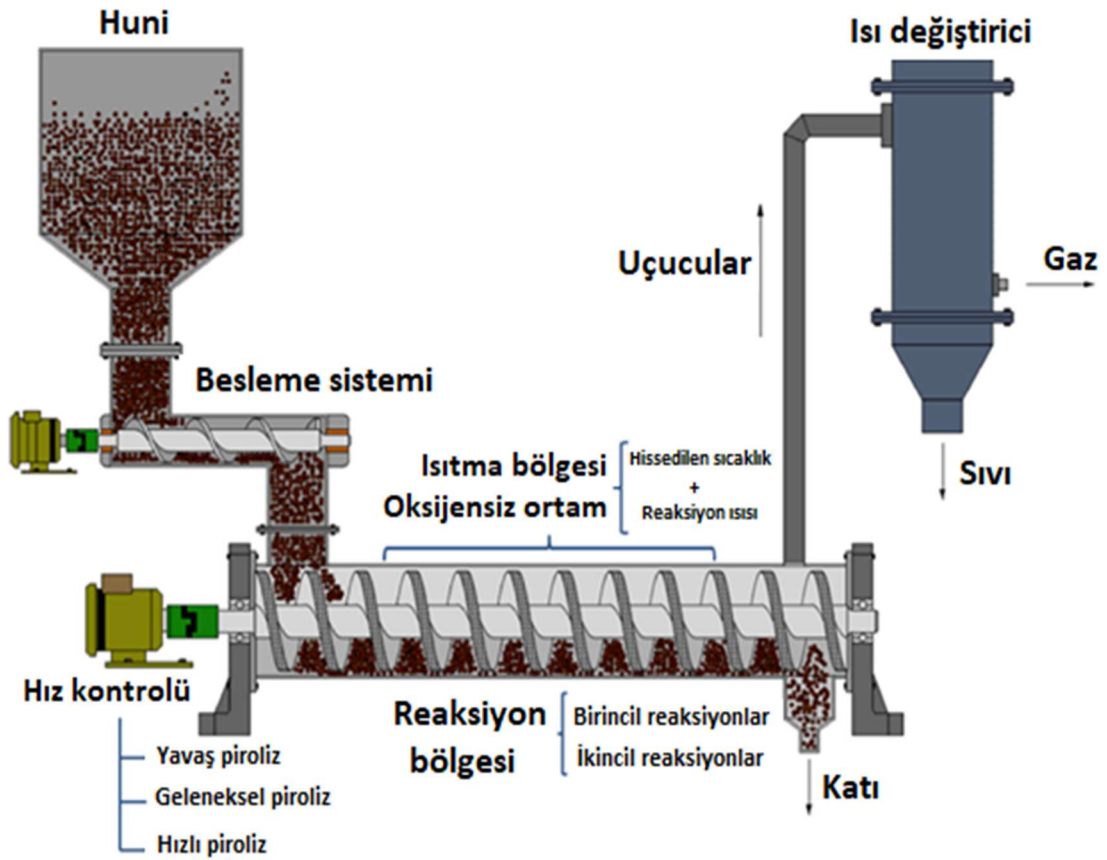


Şekil 1. 8. Ablatif reaktör şematiği (Verma vd., 2012)

1.1.3.6 Auger Piroлиз Reaktörleri

Auger tipi piroliz reaktörü (Şekil 1.9), kapalı silindir içerisinde dönen sarmal bir adet vidadan veya birbirine geçen çift vidadan oluşmaktadır. Vidanın içerisinde bulunduğu duvar piroliz işlemi için istenilen sıcaklığa getirilerek, biyokütlenin sarmal vida ile alınıp bu silindir içerisinde geçirilmesiyle piroliz işlemi gerçekleştirilir. Auger tipi piroliz reaktörlerinde tek burgulu reaktörlere kıyasla ikiz burgulu reaktörlerde hızlı piroliz koşulları daha olasıdır ve bu tip auger reaktörlerin kullanımı ile daha fazla sıvı üretimi sağlanmaktadır (Campuzano, Brown ve Martinez, 2019).

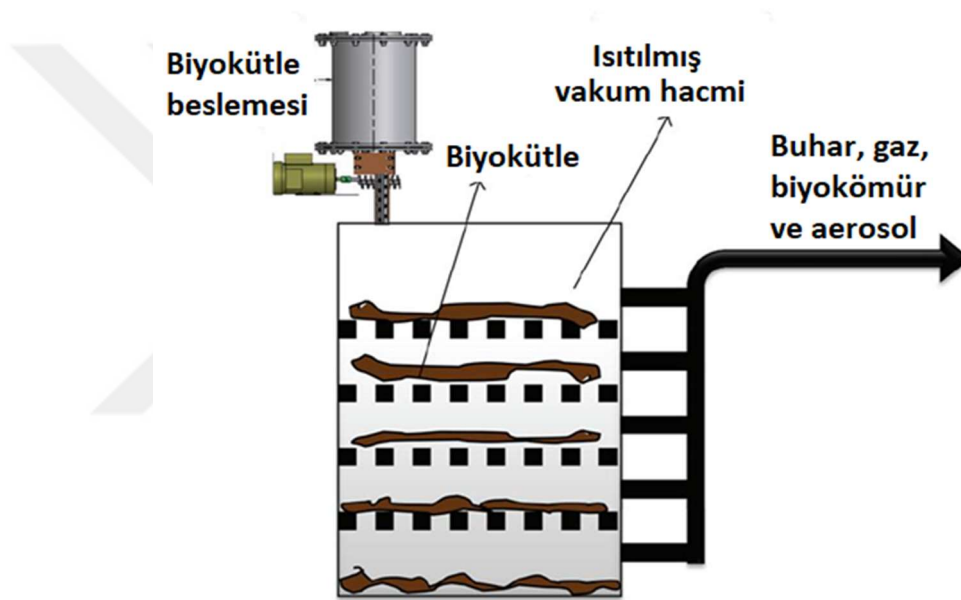
Auger reaktörler de, katıların ve gazın reaktör içinde kalma süreleri sırasıyla burgu hızı ve soy gaz (genellikle N_2) akış hızı aracılığıyla kontrol edilir. Bu tip reaktörlerde; ısı taşıyıcı olarak çelik bilyeler, silisyum karbür, ince veya kaba kum ve seramik topakların kullanılması, hammaddenin doğrudan ısıtılmasını ve daha yüksek ısı transfer oranlarını sağlamaktadır (Campuzano vd., 2019).



Şekil 1. 9. Auger (tekli) reaktörde piroliz işlemi (Campuzano vd., 2019)

1.1.3.7 Vakum Piroliz Reaktörleri

Vakum piroliz reaktörleri (Şekil 1.10), yavaş ısıtma hızına sahiptir. Hızlı piroliz koşullarının vakum piroliz reaktöründe de sağlanması hedefleniyorsa, bunun için biyokütle ya da piroliz ürünlerinin giriş ve çıkış yerleri için özel tasarımlara ihtiyaç vardır. Bu tip reaktörlerde, piroliz işlemi için daha büyük boyutlu parçacıklara ihtiyaç duyulur. Vakum işleminin gerçekleştirilmesi daha büyük ekipmanlara ve böylece daha büyük maliyetlere sebebiyet vermektedir. Toplam sıvı verimleri %60-65 civarında olmaktadır (Bridgewater vd., 1999). Vakum piroliz reaktörlerinin tasarımının, özellikle vakum pompasının kirlenme potansiyeli dikkate alındığında daha karmaşık olduğu söylenebilir (Verma vd., 2012).



Şekil 1. 10. Vakum piroliz reaktörü şematiği (Verma vd., 2012)

1.1.4 Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünler; katı ürün (biyokömür), sıvı ürün (biyoyağ, piroliz sıvısı) ve gaz ürün (piroliz gazı) olacak şekilde 3 ana başlıkta incelenmektedir (Bridgewater vd., 1999).

1.1.4.1 Katı (Char) Ürün

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürün, piroliz koşullarına ve hammadde özelliklerine bağlı olarak değişen oran ve şekillerde gözenekli yapıya sahiptir ve aktif karbon olarak kullanılabilir. Biyokömür, odun kömürü veya biyoçar olarak adlandırılabilen

katı ürünün içeriği, karbonsu olan organik kısım ve dönüşüme uğramayan inorganik kısımdan oluşmaktadır. Bu katı ürün; adsorbent, metalürji, kimyasal üretiminde ve evlerin ısıtılmasında kullanılabilir (Ertas, 2010). Piroliz işleminde, katı ürün (char) üretimi için genel olarak uzun reaksiyon süresi ve düşük işlem sıcaklığı idealdir (Bridgwater, 2003).

1.1.4.2 Sıvı Ürün

Piroliz işleminde sıvı ürün üretimi için optimum şartlar; genel olarak kısa reaksiyon süresi ve orta sıcaklıktır (Bridgwater, 2003).

Piroliz sıvısının elementel ve kimyasal bileşimi, üretildikleri piroliz koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Öte yandan piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün bileşimi ile kullanılan hammaddenin bileşiminin çok farklı olmadığı fakat sıvı ürünün daha yüksek oranda oksijen içerdiği bilinmektedir (Bridgwater vd., 1999). Çizelge 1.4'te fosil kaynaklı yakıtlar ve piroliz sıvısının analizlerini içeren; elementel bileşimi, ısı değerleri, kül, yoğunluk, viskozite ve parlama noktası gibi yakıt özelliklerine etkili içerikler karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Sıvı verimleri, yüksek piroliz sıcaklık ve uzun alıkonma sürelerinin uygulanması durumunda azalmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarında elde edilen gaz ürünün ısı değeri genel olarak orta derecede olmaktadır. Yüksek ısıtma hızları ve orta düzeyde piroliz sıcaklığı (450-550°C) uygulanması durumunda ise elde edilen maddeler çoğunlukla yoğunlaşabilen buharlar ve aerosollerdir. Düşük piroliz sıcaklıklarında ise daha fazla katı ürün elde edilmektedir (Bridgwater vd., 1999). Yapılan araştırmalar, piroliz sıvılarının yoğunluğunun, piroliz sıcaklığı, reaktörden çıkan gaz sıcaklığı ve ürün durumuna bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Reaktörden çıkan gaz sıcaklığı arttıkça yoğunlaşan yağların yoğunluğunun da arttığı bildirilmiştir (Bridgwater ve Grassi, 2012).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünün rengi koyu kahverengidir. Piroliz tekniğine ya da kullanılan hammaddeye göre bu renk koyu kırmızı-kahverengi, koyu yeşil veya siyah olabilir. Piroliz sıvısının rengi, içeriğindeki yüksek azot oranından dolayı koyu yeşil olmaktadır (Bridgwater, 2003). Piroliz sıvısının belirgin keskin kokusu, içerdiği düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayıdır. Piroliz sıvısı genel olarak asetik asit, formaldehit, yüksek molekül ağırlıklı fenoller, şekerler, diğer oligosakkaritler vb. gibi değişen oranlarda bulunabilen yüzlerce farklı kimyasallar içermektedir (Bridgwater, 2003).

Piroliz şartlarına ve üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen sıvı ürün %15-30 civarında su ihtiva etmektedir. Pirolitik sıvı petrol kökenli yakıtlar ile tamamen karışmamakta ve suda çözünmemektedir. Bunların çözünmesi için aseton ve metanol gibi polar çözücülerin kullanılması gerekmektedir (Bridgwater, 2003).

Çizelge 1. 4. Piroliz sıvı ürünün ve fosil kaynaklı yakıtların bazı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Bridgwater, Toft ve Brammer, 2002)

Özellikler	Piroliz sıvı ürün	Dizel	Ağır fuel-oil
Yoğunluk (kg/m ³ , 15°C)	1220	854	963
Viskozite (cSt, 50°C)	13	2,5	351
Parlama noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (%)	0,13	< 0,01	0,03
Kükürt (%)	0	0,15	3,5
Su (%)	20,5	0,1	0,1
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
pH	3	-	-
Elementel bileşimi (%)			
C	48,5	86,3	86,1
H	6,4	12,8	11,8
O	42,5	-	-
S	-	0,9	2,1

1.1.4.3 Gaz Ürün

Piroliz işleminde önceki bölümlerde de belirtildiği gibi gaz verimini arttırmak için genel olarak yüksek piroliz sıcaklığı ve daha uzun reaksiyon süresinin uygulanması gerekmektedir (Bridgwater, 2003). Gaz ürün piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından oluşmaktadır ve ürünün bileşiminde CO, CO₂, C₂H₂, H₂O, CH₄, C₂H₄, H₂, C₂H₆ gibi gazlar ile organik bileşenlerin gazları bulunmaktadır (Zeng, 2016). Gaz ürün, güç ve ısı elde etmek için enerji amaçlı kullanılabilir.

1.1.5 Funguslar (Mantarlar) ve Genel Özellikleri

Dünyanın her yerinde geniş habitatlarda gelişme ve üreme kabiliyetine sahip olan fungus sporları, sanayileşme, nüfus artışı ve sosyo-ekonomik gelişmelere birlikte ortaya çıkan

hava ve çevre kirliliği neticesinde dünya genelinde, insanlar, hayvanlar ve bitkiler üzerinde büyük problemlere sebebiyet vermektedir (Brown, Larson ve Bold, 1964). Funguslar, genellikle saprofitir ancak bazı koşullarda insanlar hayvanlar ve bitkiler için fırsatçı patojen haline gelebilmektedirler (Mutlu vd., 1999). Fungus hücre duvarları dayanıklıdır ve temel olarak selüloz ve kitinden oluşurken ayrıca yapısında lipit, polisakkarit, polifosfat ve protein gibi bileşenler bulunmaktadır (Madigan, Martinko ve Parker, 1997).

Funguslar ilk başta ‘*Mycota*’ (bitkiler alemi) bölümünde iki alt bölüm olan *Myxomycotina* ve *Eumycotina* olarak incelenirken, sonradan ‘*Protista*’ âleminde bir bölüm şeklinde kabul görmüştür. Günümüzdeyse ‘*Fungi*’ alemi olarak ayrılmıştır (Alexopoulos, Mims ve Blackwell, 1996).

Funguslar farklı bölge ve substratlarda gelişebilmekte ve çoğunlukla nemli yerleri sevmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle dünyanın pekçok bölgesinde insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde görülebilmektedirler. Funguslar mikroskopik ve makroskopik canlılar olup (Ökten ve Asan, 2009) klorofil içermemekte ve fotosentez yapmamaktadırlar. Spor, konidium ve filamatöz yapılar oluştururlar. Funguslar, küf ve maya olarak iki grupta incelenmektedirler. Küfler, tüpümsü yapıya sahip hif denilen temel yapı birimlerden oluşmaktadır. Hifler ise miselleri oluştururken, misellerin besi ortamı görünüşleri ise koloni olarak adlandırılmaktadır (Madigan vd., 1997).

1.1.5.1 Fungusların Üremesini Etkileyen Faktörler

Fungusların üremesine etki eden faktörler; pH, sıcaklık, üreme hızları ve oksijen varlığı olarak belirtilmiştir (Madigan vd. 1997).

Mantarlar aerob (oksijenli ortamda üreyen) mikroorganizmalardır. Klinik örneklerin taşınması ve kültürü her zaman aerob koşullarda yapılmalıdır (Özmay, 2007).

Mantarlar mezofil organizmalar olup 10-40°C’ de üreyebilirler. Optimal üreme ısıları 25-35°C’dir. Bazı mantarlar termotolerandır ve bu nedenle üreme ısıları farklılıklar gösterir. Termotolerant mantarlara en iyi örnek *Aspergillus fumigatus*’tur. Üreme ısı aralığı geniş olup 12-45°C arasında üreyebilir. Bazı mantarlar ise 10°C altında üreyebilir ve soğuk ortamlarda saklanan besinler için kontaminantlardır (Özmay, 2007).

Küflerin besi ortamında üreme hızları 2 günden 7 güne kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Mayaların üreme hızı ise bir gün gibi kısa bir zaman içerisinde koloni oluşturabilecek hızda olabilmektedir. (Madigan vd., 1997).

Mantarların enzim etkinliği ve hücre zarındaki iyon alışverişi gibi metabolizma işlevleri ortamın pH'sından etkilenirler. Mantarlar pH 2-9 sınırlarında üreyebilirler. Ancak çoğu mantar asit ortamlarda iyi üremesine karşın optimal üreme pH'ı 6.8-7'dir (Özmay, 2007).

1.1.5.2 'Alternaria Alternata' Türü Funguslar

Bir fungus patojeni olan *Alternaria alternata* 380'den fazla konukçu bitki türünde birçok bitki parçasında yaprak lekesi, çürüme ve yanıklara neden olur (Dube, 2014). Rekoltede ciddi kayıplara neden olmuştur. Kanada'dan domatestte erken yanıklık hasarı nedeniyle %79'a varan verim kayıpları rapor edilmiştir (Abbo, Idris ve Hammad, 2014) ve %30 verim kaybı ile %10'a varan hasat sonrası kayıplara neden olma potansiyeli vardır (Dube, 2014).

Alternaria türü funguslar *Ascomycota* bölümüne ait olup sporlanma yeteneğini kültüre alındığı zaman kısa sürede kaybetmektedirler. Küf formunda bulunan bu fungus çoğunlukla organik atıklar üstünde, havada, çürümüş ağaç, bitki yapraklarında ve toprakta yaygın bir şekilde yaşamaktadırlar. Fungusun mikroskopik özelliklerinin; konidiumlarının belirsiz, bölmeli, dallı, dalsız ve koyu renkli olduğu, hiflerin renksiz ya da kahverengi olduğu, miselyumun batık ya da kısmen yüzeysel olduğu bildirilmektedir. Bu tür fungusların kolonileri genellikle koyu siyahımsı ve kahverengi renklerde olabilmektedir (Neergaard, 1945; Rao, 1965).

Fungus esas olarak hava yoluyla taşındığından, bitki artıklarında uzun süre hayatta kalma kabiliyetine sahip olduğundan ve geniş bir Solanaceae konukçu aralığına sahip olduğundan, konukçu olmayan ürünlerle rotasyon ve sanitasyon dahil hastalık yönetim stratejileri tamamen tatmin edici değildir (Chaerani ve Voorrips, 2006).

Fungisit kullanımı, hastalığı zarar vermeyen bir düzeye kadar kontrol etmenin en etkili yoludur. Tipik olarak fungus öldürücüler, ekimden iki hafta sonra başlayarak hasattan iki hafta öncesine kadar iki ila üç haftalık aralıklarla uygulanır. Kimyasalların bu tür yoğun kullanımı, genellikle kaynakları sınırlı yetiştiriciler için ekonomik olarak uygun değildir (Abbo vd., 2014). Ancak, kimyasalların tarımda yaygın olarak kullanılması, çevre üzerindeki potansiyel zararlı etkileri, hedef olmayan organizmalar üzerindeki istenmeyen etkileri, dirençli patojen ırklarının

gelişmesi ve bazı kimyasalların olası kanserojeniteleri nedeniyle kamuoyunda endişe ve inceleme konusu olmuştur (Heydari ve Pessaraklı, 2010).

Bu nedenle, son zamanlardaki çalışmalar, bitki hastalıklarının yönetimi için çevresel olarak güvenli, uzun ömürlü ve etkili kontrol yöntemlerini geliştirmeye odaklanmıştır ve alternatif organik bir tarım ilacı olarak görülen odun sirkesinin kullanımı önemli bir araştırma konusu olmuştur.

1.1.5.3 Funguslar ile Mücadelede Odun Sirkesi Kullanım Potansiyeli

Tarımsal uygulamalarda hastalık etmenleriyle genel mücadele yöntemleri, biyolojik, kültürel, fiziksel, mekanik ve kimyasal mücadele yöntemleridir (MEB, 2015). Diğer mücadele yöntemleri ile kıyaslandığında kimyasallar kullanılarak yapılan mücadele gerek uygulanmasının kolaylığı ve gerekse daha kısa sürede etki göstermesi sebebiyle daha fazla tercih edilen yöntemdir (Yorulmaz ve Recep, 2010). Ancak tarımda kullanılan kimyasalların birçok yan etkisi ve zararı bulunmaktadır. Bu nedenle tarımda alternatif mücadele yöntemleri ve doğal pestisitlerin aranılması zorunlu olmaktadır (Erdoğan ve Toros, 2005). Bu amaçla; bitkiler, mineraller, hayvanlar ve bakteriler gibi doğal maddelerden elde edilebilen ve ilgili vektörle mücadelede kullanılmakta olan maddeler biyopestisit (Yarsan ve Çevik, 2007) olarak tanımlanmaktadır ve ek olarak odun sirkesi doğal bir biyopestisit olarak kullanılabilmektedir (Günel ve Birol, 2022).

Tarımsal ürünlerinin hasat öncesi ve sonrasında ortaya çıkan ürün kaybı ve bozulmanın temel sebepleri; viral mikroorganizmalar (bakteri, protozoa, alg ve fungus), toprak ve yaprak patojenleri, böcekler ve küflerin aktivasyonudur (İmamoğlu, 2011). Küfler, tarımsal ürünlere genellikle tarlada yetiştirme sürecinde, hasat döneminde ya da depolama sürecinde bulaşmakta ve tarımsal ürünlerin değerinin düşmesine neden olarak ekonomik kayıplara yol açmaktadır (Karapınar, 2013).

Ikeshima (1999), tarımda toprak ve bitki kalitesini geliştirmede, zararlı böceklerle ve bitki hastalıklarıyla mücadelede, bitkisel üretimde gübre olarak odun sirkesinin kullanılabileceğini ve insan ve hayvanlara toksik etkisinin bulunmadığını belirtmişlerdir (aktaran Rakmai, 2009).

Yagi ve Tsukamoto (2002), *Rhizoctonia spp.*, *Phytophthora spp.* ve *Fusarium spp.* gibi patojen etmenlerinin büyümesi üzerine odun sirkesinin etkilerinin ve ne düzeyde engellediğini

araştırmışlardır. Odun sirkesi uygulamalarının doğru miktar ve şekilde yapılması durumunda gübrenin alımını kolaylaştırdığını ve pekçok hastalığın zarar düzeyini de azalttığını, toprak düzenleyici olarak başarılı olduğunu, köklenmeyi artırdığını ve mikrobiyolojik popülasyonu dengelediğini saptamışlardır. Özellikle mikrobiyolojik popülasyonun dengelenmesinin; toprağa bağlı hastalıkları azalttığı ve köklerin dayanma gücünü artırdığını böylece bitkilerin besin elementlerini daha iyi alabildiklerini ifade etmişlerdir. Tsuzuki, Wakiyama, Eto ve Handa (1989), odun sirkesinin doğal organik pestisit olarak uzun zamandan bu yana kullanılmakta olduğunu ve *Pythium* ve *Rhizoctonia* gibi fitopatojenik mantarların büyümesini azalttığını belirtmişlerdir (aktaran Yin, 2008).

Biyopestisitler, bitki zararlılarını kontrol edebilmesinin yanında kimyasal pestisitlerden genellikle toksisitesinin daha az olması dolayısıyla insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca biyopestisitlerin çoğunlukla çabucak ayrışabilmesi doğada bulunma süresini azaltmaktayken etkili kullanım dozunun az olması kimyasal pestisitlerin yarattığı biyoakümülyasyon ve kalıntı sorunlarından büyük oranda sakınılmasını sağlamaktadırlar (Kumar, 2012).

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Biyokütlenin Pirolizi ve Ürün Karakterizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Biyokütlelerin pirolizine yönelik literatürler incelendiğinde genel olarak farklı biyokütle çeşitlerinin piroliz koşullarının (piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz yöntemi vs.) ürün verimleri (biyokömür, piroliz sıvısı ve piroliz gazı) üzerine etkileri ve elde edilen ürünlerin kalite özelliklerinin araştırıldığı anlaşılmaktadır.

Demirbaş (2007a), tütün sapı ve sarıçam biyokütlelerini sıvı ürün elde etmek amacıyla piroliz etmiştir. Ürün dağılımı ve verimi üzerine sıcaklığın etkisini araştırarak sıvı ürünler için GC/MS analizi ile kimyasal bileşimleri saptanmıştır. Elde edilen piroliz ürünlerinin büyük ölçüde metoksifenol, siklopentanon, metanol, asetik asit, formik asit, furfural, aseton, fenol, levoglukozan ve alkilenmiş fenol türevlerini içerdiğini belirlemişlerdir.

Uzun, Pütün ve Pütün (2007), hızlı piroliz işleminde soya posasını hammadde olarak kullanmış ve ürünlerin verimlerini ve bileşimlerini araştırmışlardır. Deneyleri; 400-700°C sıcaklık aralığı, farklı azot akış hızları ve farklı parçacık boyutları kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü, $0.425 < D_p < 0.850$ parçacık boyutunda, 700 °C/dk

ısıtma hızı, 200 cm³/dk azot akış hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında %42.83 olarak bulmuşlardır. Piroliz sıvı ürünü oluşturan fraksiyonlar FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir.

Onay ve Koçkar (2006), serbest düşmeli bir reaktör kullanarak azot atmosferi altında ve atmosferik basınçta kolza tohumunu piroliz etmişlerdir. Araştırmada amaç piroliz sıvısı elde etmek olmuştur. Piroliz ürün verimine; parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. Piroliz işlemi, 0.224-1.8 mm parçacık boyut aralığında, 50-400°C/dk ısıtma hızı ve 400 °C-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu erişilen sıvı ürün kromatografik ve spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Miao ve Wu (2004) diğer bir çalışmada, *Chlorella protothecoides* mikroalginin metabolik kontrollu hızlı pirolizini yapmışlardır. %57.9 sıvı ürün verimi elde etmişler ve sıvı ürünü karakterize etmişlerdir. Sıvı ürününün ısı değeri 41 MJ/kg, yoğunluğunu ise 0.92 kg/l ve viskozitesini 0.02 Pa s olarak bulmuşlardır.

Das ve Ganesh (2003), çalışmalarında baladur ağacı cevizlerinin kabuklarını vakum pirolizi işlemine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sıvı ürünün ısı değeri 40 MJ/kg olarak bulmuşlardır. Ayrıca sıvı ürünün kül miktarını %0.01 ve nem içeriğini %3-3.5 olarak bulmuşlardır.

Garcia-Perez, Chaala ve Roy (2002), şeker kamışı posasının vakum pirolizini yapmışlardır. Elde edilen ürünlerin verimlerini ve özelliklerini incelemişlerdir. Sıvı ürünün düşük kül içeriği (%0.05), nispeten düşük viskozitesi (4.1 cSt, 90 °C’de), yüksek ısı değeri (22.4 MJ/kg) ve metanolde çözünmeyen (%0.4) materyallerin düşük içeriğine sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Peng, Wu ve Tu (2000), ‘*Chlorella protothecoides*’ mikroalg hücrelerini farklı sıcaklık ve farklı bekleme sürelerinde piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün dağılımı üzerine sıcaklığın ve bekleme süresinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak maksimum sıvı verimini 500°C ’de, 5 dakika bekleme süresinde %52 olarak elde etmişlerdir. Bekleme süresi arttıkça gaz ürün veriminin arttığını tespit etmişlerdir.

Ateş, Pütün ve Pütün (2004), susam saplarını sabit yatak reaktörde azot atmosferinde hızlı piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün verimi üzerine, parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı, azot akış

hızı ve ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini, 200 cm³/dk azot akış hızı, 500 °C/dk ısıtma hızı ve 550°C sıcaklık şartlarında %37.20 olarak bulmuşlardır.

Pütün, Uzun, Apaydın ve Pütün (2005), diğer bir çalışmalarında endüstriyel zeytin atıklarını farklı şartlar altında sıvı ürün üretimi için piroliz etmişlerdir. Buhar hızı, piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürünlerin verimi ve bileşimine etkisini incelemişlerdir. Isıtma hızını 7 °C/dk olarak seçmişlerdir. 400-700 °C piroliz sıcaklık aralığında, sıvı ürün veriminin 500 °C'de en yüksek olduğu belirlemişlerdir. Sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmişlerdir.

Şensöz, Demiral ve Gerçel (2006), zeytin (*Olea europea L.*) posasını sabit yatak reaktörde piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün verimleri üzerine, parçacık boyutu, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızının etkilerini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 10 ve 50 °C/dk ısıtma hızıyla, 350-550 °C sıcaklık aralığında yapmışlardır. Parçacık boyutunu 0.224-1.8 mm ve sürükleyici gaz akış hızlarını 50-200 cm³/dk arasında seçmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü 500°C piroliz sıcaklığında elde etmişlerdir. Sıvı ürünün ısı değeri ve empirik formülünü 31.8 MJ/kg olarak bulmuşlardır.

Garcia-Perez, Chaala, Pakdel, Kretschmer ve Roy (2007), iğne yapraklı ağaç kabuğundan ve yapraklı ağaç liflerinden sıvı ürün elde etmek için vakum piroliz yöntemini kullanmışlardır. Kullandıkları hammaddelerin kimyasal içeriğini ve bileşimini analitik yöntemler ile belirlemişlerdir. Elde edilen sıvı ürün GC/MS ile karakterize edilmiştir.

Aguilar, Marquez-Montesinos, Gonzalo, Sanchez ve Arauzo (2008), portakal kabuklarını sabit yataklı reaktör kullanarak 300-600 °C sıcaklık aralığında ve Dp<300 µm ve Dp>800 µm parçacık boyutları kullanarak piroliz etmişlerdir. Bu değişkenlerin piroliz ürün verimleri üzerine etkilerini incelemişlerdir.

Strezov, Evans ve Hayman (2008), Pennisetum Purpureum Schum (fil çimi) bitkisini 500 °C piroliz sıcaklığında, ısıtma hızı 10°C/dk ve 50 °C/dk olacak şekilde piroliz etmişlerdir. Piroliz sonucu ortaya çıkan katı, sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Piroliz gaz bileşimini termal analiz teknikleri ve GC/MS yardımıyla belirlemişlerdir. Piroliz sıvısının kimyasal içeriğini de spektroskopik yöntemler kullanarak belirlemişlerdir.

Özbay, Apaydın-Varol, Uzun ve Pütün (2008), sabit yataklı bir reaktör kullanarak kayısı posasını piroliz etmişlerdir. Buhar hızı, sürükleyici gazın akış hızı ve piroliz sıcaklığının ürün verimi ve elde edilen sıvı ürünün kimyasal bileşimi üzerine etkilerini belirlemişlerdir. Isıtma hızı 5 °C/dk seçilmiştir. En yüksek sıvı ürünü 550 °C’de elde etmişler, ayrıca piroliz sıvısının özelliklerini spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile belirlemişlerdir.

Asadullah vd. (2007), şeker kamışı küspesini; 300-600 °C sıcaklık aralığında sabit yataklı reaktör kullanarak piroliz etmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini %66.0 olarak bulmuşlardır. Piroliz gazının bileşimini ise CO, CO₂, metan, etan, eten, propan ve propen olarak tespit etmişlerdir. Farklı soğutuculardan elde ettikleri sıvı ürünün yoğunluğunu 1130-1150 kg/m³, viskozitesini 19.32-4.25 cP ve ısıl değerlerini 17.25-19.91 MJ/kg olarak bulmuşlardır. Sıvı ürünün pH’sını 3.5 civarında bulmuşlardır.

Gerçel (2002a), preslenmiş ayçiçeği (*Helianthus annus L.*) posasının sabit yatak borusal reaktörde pirolizini yapmıştır. Azot akış hızının ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine ve bileşenlerine etkisini incelemiştir. Maksimum sıvı ürün verimini; 550 °C piroliz sıcaklığında, 5 °C/sn ısıtma hızında ve 50 ml/dk azot akış hızında, %52.10 olarak bulmuştur.

Özçimen ve Karaosmanoğlu (2004), alternatif enerji amaçlı katı ve sıvı ürünler üretmek için kolza posasını piroliz etmişlerdir. Statik atmosferik şartlarda üretilen ürünlerin farklı karakteristiklerini spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla incelemiştir.

Miao, Wu ve Yang (2004), mikroalgleri piroliz işlemine tabi tutarak, elde ettikleri sıvı ürünün yakıt özelliklerini incelemiştir. Deneyler 600°C/sn ısıtma hızında, 0.4 m³/saat azot akış hızı ve 500°C sıcaklıkta yapılmıştır. Sıvı ürün verimini %18-24 arasında elde etmişlerdir. Sıvı ürünün ısıl değerini 29 MJ/kg, yoğunluğunu 1.16 kg/l olarak karakterize etmişlerdir.

Özbay, Pütün ve Pütün (2001), pamuk çekirdeği posasının atmosferik basınç altında piroliz edilmesi sonucu meydana gelen ürünlerin dağılımları üzerine su buharının etkisini ve ürünlerin yapısal analizlerini incelemiştir. Kolon kromatografisi kullanarak sıvı ürünü alt fraksiyonlara ayırmışlar ve spektroskopik yöntemler (GC/MS, FT-IR) ile analizlerini yapmışlardır.

Pütün, Apaydın ve Pütün (2004), bir çalışmalarında pirinç sapını farklı piroliz şartlarında buhar ve azot atmosferlerinde piroliz etmişlerdir. Deneylerde ısıtma hızı 7 K/dk olarak seçilmiştir. Parçacık boyutu, azot akış hızı, su buhar hızı ve piroliz sıcaklığı

parametrelerinin ürün verimine etkisini araştırmışlardır. Sıvı ürünleri daha sonra spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla karakterize etmişlerdir.

Apaydın-Varol, Pütün ve Pütün (2007), antep fıstığı biyokütlesinin yavaş pirolizini 300, 400, 500, 550, 700 °C farklı sıcaklıklarda, atmosferik basınç altında ve sabit yataklı bir reaktörde uygulamışlar. En yüksek sıvı ürün verimini %20.5 olarak 500 °C ve 550 °C’de bulmuşlardır. Oluşan ürünleri karakterize etmek için kolon kromatografisi, FT-IR, GC/MS ve SEM tekniklerini kullanmışlardır.

Asadullah vd. (2008), akışkan yataklı reaktörde 300-600 °C sıcaklık aralığında piroliz sıvısı elde etmek için hint kenevirini piroliz etmişlerdir. Sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürün verimini sırasıyla, %66.70, 22.60 ve 10.70 olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri sıvı ürünün yoğunluğunu 1.11 g/ml, viskozitesini ise 2.34 cP olarak belirlemişlerdir.

Uçar ve Özkan (2008), yine sabit yataklı bir reaktör kullanarak 400-900 °C sıcaklık aralığında kolza yağı posasını piroliz işlemine tabi tutmuş ve piroliz sıcaklığının ürün dağılımı ve kimyasal bileşimine etkilerini araştırmışlardır. 500 °C sıcaklıkta elde ettikleri sıvı ürünün ısı değeri oldukça yüksek (24 MJ/kg) belirlemişlerdir.

Demirbaş (2007b), zeytin posasından farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında piroliz sıvısı elde etmiştir. Piroliz sıcaklığını 298-1050 K arasında ve ısıtma hızını da 10, 20 ve 40 K/sn olarak seçmiştir. 700 K’de 10 K/sn ısıtma hızında %31 sıvı verimi elde ederken, 20 K/sn ısıtma hızında verim %36 olmuştur. ısıtma hızının 40 K/sn değerine çıkarılmasıyla sıvı verimi de %41 olarak maksimum değerde elde edilmiştir.

Tsai, Lee ve Chang (2006), induksiyon ısıtmalı bir reaktörde pirinç sapı, şeker kamışı posası ve hindistan cevizi kabuklarını hızlı piroliz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz sürelerinin elde ettikleri ürünlerin verimleri üzerine etkilerini ve piroliz ürünlerinin kimyasal bileşimini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini %50 olarak bulmuşlardır. Kimyasal karakterizasyonda, elementel, ısı değeri, FT-IR, GC-MS analizlerini yapmışlardır. Düşük sıvı ürün ısı değeri, karbonil gruplarını meydana getiren oksijenli hidrokarbon içeriklerinin çok az var olduğu, sıvı ürün neminin %65’ten fazla olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Onay ve Koçkar (2003), kolzanın farklı piroliz şartlarında, yavaş, hızlı ve flash pirolizini yapmışlar ve sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla karakterize

etmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü, $0.6 < D_p < 1.25$ mm parçacık boyutunda, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında, $550\text{-}600^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığında, flash piroliz şartlarında %73 verimle elde etmişlerdir.

Gerçel (2002b), başka bir çalışmada ayçiçeği yağı küspesini sabit yatak borusal reaktörde pirolize tabi tutmuştur. Maksimum sıvı ürün verimini; 550°C piroliz sıcaklığında, $5^\circ\text{C}/\text{sn}$ ısıtma hızında ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında, %48.69 olarak bulmuştur.

Kang, Lee, Park, Park ve Kim (2006), akışkan yatak reaktör kullanarak radiata çam tozunu piroliz etmişler ve sıvı ürün verimi üzerine reaksiyon sıcaklığı ile parçacık boyutunun etkisini araştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini 474°C sıcaklıkta %67 olarak bulmuşlardır. Üretilen katı ürünün ısı değeri 26 MJ/kg olduğu bulunmuştur.

Özbay, Uzun, Varol ve Pütün (2006), tarımsal bir atık olan kayısı posasını; statik, sürükleyici gaz (N_2) ve buhar atmosferinde piroliz etmişlerdir. Farklı atmosferlerdeki sıvı ürün verimini ve bileşimini karşılaştırmışlardır. Sıvı ürün verimini statik atmosferde %22.4, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında %23.2 ve buhar atmosferinde %27.2 olarak bulmuşlardır. Sıvı ürünlerin elementel ve kimyasal bileşimini kromatografik ve spektroskopik teknikler ile analiz etmişlerdir. Sıvı ürün; metanol, tolüen ve pentan çözücülerini yardımıyla kolon kromatografisi kullanılarak alifatik, polar ve aromatik fraksiyonlara ayrıştırılmıştır.

Şensöz ve Angın (2008b), bir önceki çalışmanın devamı olarak aspir tohumu pres küspesinin pirolizinden elde ettikleri sıvı ürünün elementel bileşimini, ısıl değerini belirlemişlerdir. Ayrıca kimyasal içeriğini belirlemek için de spektroskopik ve kromatografik yöntemleri kullanmışlardır. Sıvı ürünün yoğunluk, viskozite, parlama noktası, su içeriği ve distilasyonunu ASTM standartlarına göre belirleyerek elde ettikleri sonuçları; petrol ve petrol türevi yakıtların özellikleri ile kıyaslamışlardır.

Das, Sreelatha ve Ganesh (2004), Hindistan bölgesinde fazla miktarda bulunan baladur ağacı cevizlerinin kabuklarını sabit yatak reaktör kullanarak ve vakum şartlarında da piroliz işlemi uygulamışlardır. Elde edilen sıvı ürünleri kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle analiz etmişlerdir.

Scholze, Hanser ve Meier (2001), piroliz sıvısının odun esaslı kaplama endustrisinde tutkal olarak kullanımı için GPC ve diğer spektroskopik yöntemler ile karakterize etmeye çalışmışlardır. GPC yardımıyla piroliz sıvısının ortalama molekül ağırlığının (Mw) $650\text{-}1300 \text{ g/mol}$ arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Ji-lu (2007), pirinç kabuklarını 420-540°C sıcaklık aralığında, akışkan yataklı reaktör kullanarak piroliz etmiştir. Deneysel sonuçlar maksimum sıvı veriminin %56 oranıyla 465 °C piroliz sıcaklığında olduğunu göstermiştir. Sıvı ürünün kimyasal bileşimi GC/MS ile analiz edilmiş ve ısı değeri hesaplanmıştır.

Şensöz ve Angın (2008a), sabit yataklı bir reaktör kullanarak aspir tohumu pres küspesinin posasını piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün verimleri üzerine, ısıtma hızı (10°C/dk, 30°C/dk ve 50 °C/dk) ve sıcaklık (400-600 °C) etkisini saptamışlardır. En yüksek sıvı ürün verimi 500 °C sıcaklıkta 50 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.

Luik, Luik, Tiikma ve Vink (2007); çam odunu, çam kabuğu ve ladin iğne yaprakları biyokütlesi ile biyokütle olmayan Kukersite bitumlu şiştini aynı şartlarda piroliz etmişlerdir. Bu amaçla endüstriyel bir tip reaktör kullanmışlardır. Elde edilen piroliz ürünlerinin verim ve kimyasal bileşimlerini analizler yoluyla belirlemişlerdir. Biyokütle artıklarının kullanımı durumunda daha az piroliz sıvısı ve daha fazla piroliz gazının elde edildiği bildirilmiştir.

Luo vd. (2004), *Pterocarpus indicus*, *Cunninghamia lanceolata*, *Fraxinus mandshurica* ve pirinç sapı biyokütlelerini sıvı ürün üretmek için 773 K sıcaklıkta, azot atmosferinde, atmosferik basınç altında akışkan yatak reaktör kullanarak hızlı piroliz etmişlerdir. En iyi sıvı ürün karakteristiklerini *Pterocarpus indicus* ve en kötü özellikleri ise pirinç sapından ürettikleri sıvı üründe bulmuşlardır.

Pütün, Özcan ve Pütün (1999), sabit yataklı borusal reaktörde fındık kabuklarının pirolizini yapmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini; 500°C piroliz sıcaklığında, azot atmosferinde ve 7K/dk ısıtma hızında %23.1 olarak bulmuşlardır.

He, Ye, English ve Satrio (2009), bir enerji bitkisi olan dallı darıdan (switchgrass) piroliz sıvısı elde etmek amacıyla piroliz etmişlerdir. Üç farklı nem içeriğindeki (%5, %10 ve %15) hammaddeyi üç farklı piroliz sıcaklığı kullanarak (450, 500 ve 550 °C) pirolize tabi tutmuşlar ve elde ettikleri sıvı ürünlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla ortalama molekül ağırlığında (651-752 g/mol) artış olduğunu saptamışlardır.

Şensöz, Angın ve Yorgun (2000), *Brassica napus L.* türünü sabit yataklı Heinze reaktörde 40 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C sıcaklıkta piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün dağılımı üzerine parçacık boyutunun etkisini, elde ettikleri sıvı ürünün yakıt özelliklerini

incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini $0.85 < D_p < 1.8$ mm parçacık boyutuna sahip örnekten %46 olarak elde etmişlerdir. Sıvı ürünün ısıl değerini 38.4 MJ/kg ve ampirik formülünü $CH_{1.67}O_{0.12}N_{0.046}$ olarak tespit etmişlerdir.

Boateng, Cooke ve Hicks (2007), arpa kabuklarını piroliz işlemine tabi tutarak katı ürünler (biyokömür) elde etmişler ve bu ürünlerin mikroskopik yapısını taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelemişlerdir. Ayrıca biyokömür için önemli bir özellik olan BET yüzey alanı değerini belirlemişlerdir. 1050 °C sıcaklıkta elde edilen katı ürünün yüzey alanını ($12.2 \text{ m}^2/\text{g}$) kontrol örneğinin yüzey alanına kıyasla oldukça yüksek bulmuşlardır ($1.2 \text{ m}^2/\text{g}$).

Zheng, Yi ve Wang (2008), pamuk saplarını 480-530 °C sıcaklık aralığında akışkan yataklı bir reaktör kullanarak sıvı ürün elde etmek amacıyla piroliz etmişlerdir. 510 °C’de %55 ile maksimum sıvı verimi elde edilmiştir. Bu sıvı ürünün kimyasal bileşimini GC/MS yardımıyla analiz etmişlerdir. Ayrıca piroliz sıvısının ısıl değeri ve aşındırıcı özellikleri de incelenmiştir.

Pütün, Apaydın ve Pütün (2002), farklı atmosferik ortamlarda soya fasulyesi posasına sabit yataklı reaktörde yavaş piroliz işlemi uygulamışlardır. Piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklık, parçacık boyutu, azot ve su buharının etkilerini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini; 550 °C piroliz sıcaklığında, $0.850 < D_p < 1.250$ mm parça boyutuna sahip örneklerin, $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızında pirolizi sonucu %33.78 bulmuşlardır. Sıvı ürün verimini, $1.3 \text{ cm}/\text{sn}$ su buharı hızıyla %42.79’a çıkmıştır. Ortaya çıkan sıvıyı kromatografik ve spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir.

Şensöz (2003), kızılçam (*Pinus brutia Ten.*) kabuklarının yavaş pirolizini yapmıştır. Sabit yatak reaktörde yapılan deneylerde sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimleri ve bileşenleri üzerine etkisi araştırmıştır. 450°C’de en yüksek sıvı verimini elde etmiştir. Ayrıca elde edilen sıvı spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Uzun, Pütün ve Pütün (2007), zeytin posasının pirolizi üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Piroliz işlemi 400 °C - 700 °C sıcaklık aralığında ve $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ sabit ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün ve hammaddenin ısıl değerleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda sıvı ürün kromatografik yöntemler ile alt fraksiyonlara ayrılarak yapısı aydınlatılmıştır. Katı ürünün H/C ve O/C oranları belirlenerek Van Krevelen diyagramı çizilmiştir.

1.2.2 Odun Sirkesinin Tarımda Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Oramahi ve Yoshimura (2013) çalışmalarında, *Vitex pubescens*'den elde edilen odun sirkesinin antifungal etki gösterdiğini ve bitki koruma konusunda gelecek uygulamalar için iyi bir başlangıç olabileceğini bildirmişlerdir.

Wardoyo, Anggraeni ve Oramahi (2020) tarafından yapılmış olan bir çalışmada, odun sirkesinin biberde (*Capsicum annuum* L.) antraknoz (*Colletotrichum* sp.) hastalığına karşı doğal bir koruma sağladığını bildirmişlerdir. Odun sirkesi konsantrasyonlarını %0,40; 0,42; 0,44; 0,46; 0,48; 0,50 ve 0,52 olarak seçmişler ve sonuçta 0,50 ve 0,52 oranlarının en iyi sonuçları verdiğini belirlemişlerdir. Odun sirkesi kullanımı ile biberdeki antraknozun %87,98'e kadar azaltılabildiğini belirtmişlerdir.

Mu vd. (2003) odun sirkesinin iyi bir organik tarım kaynağı olması dolayısıyla özellikle Japonya'da günlük hayat ve tarımda yaygın olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Bambu ağacından elde edilen odun sirkesinin; salatalık, marul ve kolza bitkileri üzerine etkilerini tespit etmek için yaptıkları araştırmalarında, odun sirkesi örneğinin 500 kez seyreltilmiş uygulamasının kontrol uygulamasına göre verimi %18.8-20.2 oranında arttırdığını, ilaveten bitki ağırlığı ve boy oranlarında da kontrol örneklerinininkine kıyasla artış olduğunu bildirmişlerdir.

Rakmai (2009) odun sirkesindeki çeşitli elementlerin koenzim gibi çalıştığını bildirmiştir. Araştırmacı, birçok enzimin hücre çoğalması reaksiyonlarında yer aldığını, bu enzimlerin odun sirkesi içeriğinde bulunan ve hücre çoğalmasıyla birlikte ayrıca reaksiyonları koordine eden elementlerin yardımıyla fonksiyonlarını yerine getirmekte olduğunu belirtmişlerdir.

Saberi, Askary, Sarpeleh ve Hosseini (2013), *Fusarium oxysporum* f. sp. *radicis-cucumerinum*'un (salatalıkta önemli bir hastalık etmeni) gelişimine karşı farklı konsantrasyonlarda (0.25%, 0.37% ve 0.50%) uyguladıkları odun sirkesinin, *Fusarium oxysporum* f. sp. *radicis-cucumerinum*'un misel büyümesini büyük oranda engellediğini saptamışlardır.

Hagner (2013), odun sirkesinin toprak ve sudaki hedef olmayan organizmalara karşı hafif toksik ya da toksik özellik taşıdığını belirtmiştir.

Jothityangkoon, Koolachart, Wanapat, Wongkaew ve Jogloy (2008), odun sirkesinin ana bileşenlerinin; alkan, fenolik, ester ile alkol bileşikleri ve asetik asitle birlikte organik asitlerden oluştuğunu ve tarımsal uygulamalarda organik fungusit olarak kullanılmakta olduğunu ifade etmişlerdir. Odun sirkesinin aflatoksin üreten funguslar üzerindeki etkisi üzerine yaptıkları araştırmalarında kontrol noktalarında kontaminasyonun azaldığını ve bu nedenle odun sirkesinin organik fungusit olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Kadota, Hirano, Imizu ve Niimi (2002); Tsuzuki, Wakiyama, Eto ve Handa (1989), odun sirkesinin bitkinin kök bölge büyümesini desteklediğini dolayısıyla bitki büyümesini hızlandırıcı ajan olarak da kullanılmakta olduğunu belirtmişlerdir.

Velmurugan, Chun, Han ve Lee (2009), yaptıkları çalışmada, odun sirkesinin yüksek konsantrasyonlarda yüksek fenol, etanol ve asidite içermesinden dolayısıyla bakteri yok edici özelliğinin bulunduğunu bildirmişlerdir. Nötrale ettikleri odun sirkesinin antifungal etki gösterdiğini saptamışlardır. Yapraktan uygulanan odun sirkesinde, mikrobiyolojik popülasyondaki değişimlerin patojenik bakteri yayılmasına engel olduğunu ve bazı bakterilerin direkt temas sonucu öldüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca yaprak yüzeyinde oluşan asitliğin de aynı yayılmayı engellediğini ancak buna rağmen yapraktan uygulamada en büyük etkinin, agrokimyasalların etkileyciliğinin artırması ve hastalıklar ile pestisitlere karşı yaprakların dayanıklılığını artırması olduğunu bildirmişlerdir. Yapraktan odun sirkesinin uygulanması durumunda yaprakların koyu ve parlak bir görünüm aldığı ve bunun nedeninin odun sirkesinin fotosentezi teşvik etmesi ve içeriğindeki esterinin etkisiyle birlikte klorofilin artması olduğunu belirterek, bu esterinin beraberinde amino asit ve şeker oluşmasına yardımcı olduğunu, ürün tadının daha iyi olmasını da etkilediğini ifade etmişlerdir.

İbrahim, Yardım ve Yıldız (2017) tavuk gübresinden elde ettikleri odun sirkesinin *In vitro* şartlarda *Aspergillus niger* ve *Penicillium digitatum* mikrofunguslarında misel gelişimini engelleme düzeyini araştırmışlardır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda (%1, 3, 5, 7 ve 10) odun sirkesi uygulamaları yapmışlardır. Sonuçta odun sirkesinin, *Penicillium digitatum* ve *Aspergillus niger*'in misel gelişimlerini engellediğini saptamışlardır.

Apai ve Thongdeethae (2002); Mu vd. (2003); odun sirkesinin; bitki büyümesini artırdığını, zararlıları yok ettiğini, toprak kalitesini arttırdığını ve bitki büyümesini engelleyici ya da büyümeyi düzenleyici olarak hareket ettiğine yönelik raporların da bulunduğunu bildirmişlerdir.

Kim, Seo, Lee ve Lee (2008) çalışmalarında Jang (2004) 'den söz ederek, odun sirkesinin ana kısmının asetik asit, %80-90'ının su ve %10- 20'sinin ise 200'ün üzerinde organik bileşikten oluştuğunu bildirmişlerdir.

Baimark, Threeprom, Dumrongchai, Srisuwan ve Kotsaeng (2008)İ; Baimark ve Niamsa (2009), çalışmalarında odun sirkesinin güçlü fenolik bileşikler içerdiğini ve bu sebeple, PDA besiyerindeki fungusun (*Penicillium griseofulvum*) büyümesini engellediğini belirlemişlerdir.

Namlı, Akça, Turgay ve Soba (2014) odun sirkesinin hastalık önleyici ve toprak düzenleyici olarak kullanım potansiyelini araştırdığı çalışmalarının birinci aşamasında odun sirkesini farklı biçimlerde uygulamışlar ve buğday bitkisi gelişimine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmanın ikinci aşamasında da farklı dozlarda uygulanan (% 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4) odun sirkesini biyosit olarak kullanarak in-vitro çalışmasıyla *Cercospora beticola*'ya (şeker pancarında yaprak lekesi hastalık etmeni) karşı etkinliğini belirlemişlerdir. Buğday bitkisi gelişimi açısından; bitkilerin N ve P içerikleri, kuru ve yaş ağırlıkları, toprağın toplam azot içeriği, NH₄ + -N ve NO₃- -N değerleri sonucu en düşük miktarlar kontrolde, en yüksek miktarlar yapraktan uygulanmış olan odun sirkesi ve odun sirkesiyle kaplanmış tohumun örneğinde bulunmuştur. Odun sirkesinin % 0,5 dozda uygulandığı biyosit denemeleri hariç diğer tüm uygulamalarda *Cercospora beticola* gelişiminin tamamen engellendiği saptanmıştır.

1.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Verilen genel bilgiler ve literatür özetleri ışığında bu tez çalışmasının ana amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Laboratuvar tipi sabit yataklı bir yavaş piroliz reaktörünün tasarlanması ve imal edilmesi,

Üretim alanı gerek Türkiye'de gerekse Trakya'da yıldan yıla artan kanolanın hasat sonrası tarlada kalan ve odunsu sert yapısından dolayı kullanım alanına sahip olmayan, parçalanıp toprağa karıştırılma konusunda tercih edilmeyen saplarının değerlendirilmesi amacıyla; imal edilen piroliz sistemi kullanılarak farklı piroliz sıcaklıklarında katı ve sıvı piroliz ürünlerinin elde edilmesi,

Elde edilen katı ve sıvı piroliz ürünlerinin karakterizasyonun yapılması,

Farklı koşullarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda odun sirkesi örneklerinin elde edilmesi ve elde edilen bu örneklerin bileşen oranlarının saptanması (formik asit, asetik asit, fenol, keton, asetal, ester, metanol vb.)

Farklı oranlarda uygulanacak odun sirkesinin, *Alternaria alternata* fungusunun gelişimini engellemedeki etkilerinin saptanması.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, kanola sapının piroliz yöntemi ile değerlendirilme olanağının ortaya çıkmasının yanısıra bu yöntemin kullanılmasıyla elde edilen odun sirkesinin ülkemizde 380’den fazla konukçu bitki türünde yaprak lekesi ve diğer hastalıklara neden olan *Alternaria alternata* patojenine karşı fungusit olarak kullanılabilmesine yönelik farkındalıkların arttırılması da hedeflenmektedir. Böylece piroliz işlemiyle açığa çıkan ve çoğunlukla yakıt amaçlı kullanımı üzerinde çalışılmakta olan piroliz sıvı ürününden farklı amaçla faydalanabilirlik sağlanmış olunurken, tarımsal ürünlerde fungal kaynaklı bozulmaların veya çürümelerin önüne geçilmesi de hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 Piroliz Denemelerinde Kullanılan Biyokütle Materyali

Bu çalışmada kullanılan kanola sapı, Tekirdağ ili, Muratlı ilçesi Ayvalıdere mevki'nde, 2018 yılı temmuz ayında, hasat sonrasında elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan kanola saplarının homojen hale gelebilmesi için balyalardan çıkarılarak karıştırılması sağlanmış, yığın içerisinde yaklaşık 70 g'lık örnekler tartılarak her bir deneyde kullanılmak üzere parça boyutu ortalama 2,5 cm olacak şekilde küçültülmüştür. Bu amaçla N.K.Ü. Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Laboratuvarı'na ait bıçaklı tip parçalayıcı kullanılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1. Kanola saplarının parçalanma işlemi

2.1.2 Hammaddenin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar

Denemelerde kullanılan kanola sapının üç tekerrürlü yapılmış olan kısa analizlerine, ısı değerine ve elemental içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Kanola örneğinin ortalama nem içeriği %11,22 olarak belirlenmiştir. Piroliz yöntemi için izin verilen en yüksek nem içeriğine ilişkin bir veri bulunamazken diğer bir termokimyasal dönüşüm yöntemi olan gazlaştırma işleminde kullanılacak materyal için izin verilen maksimum nem içeriği; yukarı akışlı gazlaştırma sistemlerinde %60 ve aşağı akışlı gazlaştırıcı sistemler için ise %35 olarak bildirilmiştir (Bridgwater, 2003; Svoboda, Martinec, Pohorely ve Baxter, 2009). Bu değerler ışığında bu tez kapsamında kullanılan kanola sap örneklerinin nem

içeriğinin odun sirkesi elde etmek için kullanacağımız piroliz yönteminde de bir sorun teşkil etmediği ve piroliz işlemi öncesinde saplar için bir kurutma işlemine gerek olmadığı ön denemelerden anlaşılmıştır.

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere piroliz denemelerinde kullanılan kanola sapının kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri için ortalama değerler sırasıyla %7,26, %63,91 ve %17,62 olarak bulunmuştur. Bir biyokütlenin piroliz işlemi yoluyla sıvı yakıt üretiminde kullanımı için uçucu madde miktarının %65’den fazla olması gerektiği belirtilmiştir (Angın ve Şensöz, 2006). Kanola sapının ortalama uçucu madde miktarının bu değere oldukça yakın olduğu anlaşılmaktadır. Kanola sapı hammaddesinin kül içeriğinin ise diğer benzer tarımsal artıklara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Al (2021) tarafından yapılan çalışmada buğday sapı, mısır ve pamuk artığı gibi biyokütleler için kül içeriği %4,94 ile %6,28 arasında belirlenmiştir.

Kanola sapının ortalama alt ısı değeri 13,76 MJ/kg olduğu belirlenmiştir. Bu değerin Kar (2008) tarafından 18-21 MJ/kg arasında belirtilmiş olan çeşitli odunsu biyokütlelerin ısı değerine göre oldukça düşük bir değer olduğu anlaşılmaktadır. Kar (2008) odun biyokütlelerin elementel içeriklerinin yani C, O, H ve N içeriklerinin genel olarak sırasıyla %52, %40,5, %6,3 ve %0,4 civarında olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 2.1’de verilen kanola sapının elemental analiz sonuçları incelendiğinde de ısı değeri arttıran C ve H içeriklerinin ortalama %35,19 ve %6,01 olduğu ve bu değerlerin odun biyokütleleri için belirtilen değerlerden daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan ısı değeri düşüren O ve N içeriklerinin ise odun biyokütlelerinde belirtilen değerlere (sırasıyla %40,5 ve %0,4) göre kanola saplarında çok daha yüksek değerlerde saptandığı anlaşılmaktadır (sırasıyla %57,71 ve %0,76). Bu sonuçlar; odun biyokütlelerinin ısı değerine kıyasla kanola sapı için belirlenmiş olan çok daha düşük ısı değerini doğrulamaktadır.

Çizelge 2. 1. Kanola sapının kısa analiz ve alt ısı değerlerine ilişkin tamamlayıcı

Analizler	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart sapma
Kısa analizler				
Nem	11,07	11,3	11,22	0,12741
Kül	6,93	7,68	7,26	0,38423
Uçucu madde	63,6	64,08	63,91	0,26633
Sabit karbon	17	17,94	17,62	0,53703

Çizelge 2.1. Kanola sapının kısa analiz ve alt ısı değerlerine ilişkin tanımlayıcı veriler (devamı)

Isıl değer analizi				
Alt ısı değer /Üst ısı değer (MJ/kg)	13,32/14,65	14,10/15,51	13,76/15,14	0,3995
Elemental analizler				
Karbon (%)	35,16	35,22	35,19	0,02449
Azot (%)	0,73	0,79	0,76	0,02494
Hidrojen (%)	6	6,03	6,01	0,01247
Kükürt (%)	0,3	0,34	0,32	0,01633
Oksijen (%)	57,68	57,75	57,71	0,02867

2.1.3 Piroliz Ünitesi

Kanola sapının pirolizi ve piroliz sonucu ortaya çıkan gazın yoğunlaştırılması ile odun sirkesi elde edilecek piroliz sıvısının toplanması amacıyla tasarlanan ve ön denemeler sonrasında iyileştirmelerin yapıldığı küçük ölçekli sabit yataklı piroliz sistemi Şekil 2.2 'de görülmektedir.



Şekil 2. 2. Piroliz işlemi için geliştirilen sabit yataklı piroliz sisteminin genel görünümü

Piroliz ünitesi imalatı sırasında yapılan işlemler ve kullanılan malzemeler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

42 cm'lik kare şeklindeki piroliz sistemini çevreleyen dış duvarlar 3.5 mm kalınlığında ısıya dayanıklı baklava sac kullanılarak yapılmıştır.

Metal gövdenin içerisinde ısının korunması amacıyla, gövde ısıya dayanıklı tuğla ile içten kaplanmıştır.

11,5 cm çapında olan sabit reaktör haznesi oksijen girişi olmayacak şekilde sızdırmaz bir kapak sistemi ile kapatılmıştır.

Reaktörün ısınmasını sağlamak için, 3000 W, 15A çift sargılı rezistans kullanılmıştır. Gövde içerisinde kalan rezistans kabloları, yüksek ısıdan korunumun sağlanması için seramik boncuklarla kaplanmıştır.

Yoğunlaştırma sistemlerinde soğutma boruları için genellikle siyah çelik, dökme demir, bakır, alüminyum, pirinç gibi malzemeler kullanılmaktadır ve hafifliği, korozyona dayanıklılığı, montaj kolaylığından dolayı orta ve düşük kapasiteli sistemlerde bakır borular tercih edilmektedir (İleri ve Kesim, 1999). Laboratuvar ölçümleri için kurulan piroliz sisteminin soğutma ünitesinde de bu sebeple helezon bakır borular kullanılmıştır.

Tuğlaların ortasına sabitlenen reaktöre, gaz iletimini sağlayan boru sistemleri eklenmiş ve soğutma sistemiyle bağlantısı sağlanmıştır.

Kendiliğinden yoğunlaşabilen gazların damıtma ünitesinde toplanabilmesi için borulara gereken eğim açıları verilerek montajı sağlanmıştır.

Piroliz sıcaklığının ayarlanabilmesi ve kontrolünün sağlanması amacıyla rezistansın ve termokuplın bağlı olduğu elektrik pano kontrol sistemi kurulmuştur.

İmal edilen piroliz sisteminde kanola sapı kullanılarak ön denemeler yapılmış ve ortaya çıkan olumsuzluklar (kullanım kolaylığı açısından, piroliz gazının yoğunlaşma oranının az olması vs.) göz önüne alınarak imal edilmiş olan sabit yataklı piroliz sisteminde tekrar iyileştirmeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan başlıca iyileştirmeler aşağıda anlatılmıştır:

Pano kısmı makine gövdesinin yan tarafına sabitlenmiştir.

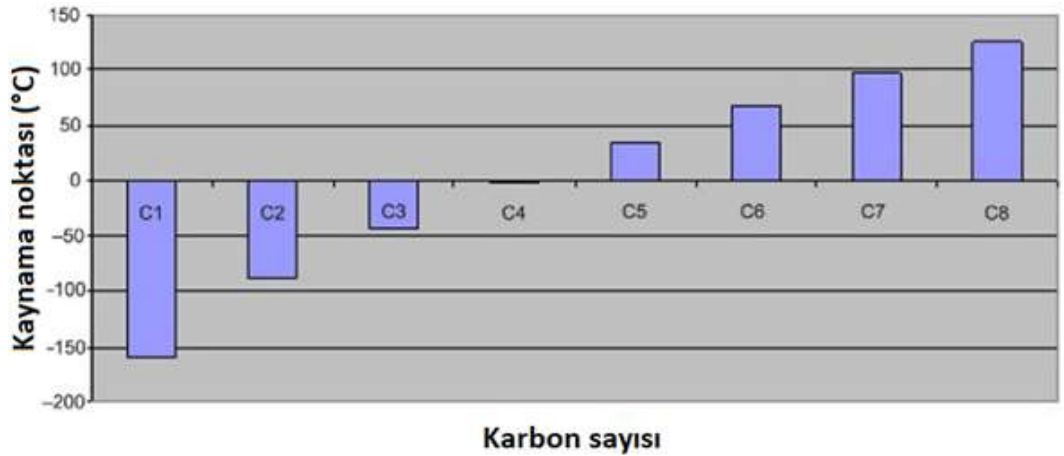
Boru iletim sistemi tek kademeye çekilmiştir.

Piroliz sisteminde buharlaşma sonrası boru iletim sisteminde kendiliğinden yoğunlaşabilen sıvıların akışının sağlanması için gerekli eğim açısı belirleyen, hareketli boru iletim parçası kullanılmıştır. Piroliz işlemi sırasında oluşan gazların, sistemin hareketli parçalarında ufak damlacıklar halinde yoğunlaştığı ve akışa geçmediği görülmüş ve bu nedenle

sistemden çıkarılmış, yerine; tek parça boruya bükme işlemi uygulanarak eğim açısı %5 olacak şekilde ayarlanıp kapağa kaynatılması sağlanmıştır. Bu eğim seçilirken; yatay atık su borularının eğiminin genel olarak %2 olduğu ve %5'e kadar arttırılabilmesiyle birlikte su ile katı maddelerin akış hızlarının eşit olmasıyla dolayısıyla sistemde birikme oluşması ihtimalini azalttığı bilgilerinden yararlanılmıştır (Anonim, 2011).

İletim sisteminin reaktör kapağına bağlanan dikey boru kısmına lazer ile bakıldığında burada damlacık birikimi olduğu görülmüş ve bu birikim miktarının borunun uzunluğunun artışıyla arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle reaktör kapağından iletim sistemine bağlanan dikey boru yüksekliği 10 cm'e kısaltılmıştır.

Gaz kondensatı hidrokarbonlar içermektedir ve kaynama noktası/yoğunlaşma noktaları karbon sayısına göre sıralanmaktadır ve gazların yoğunlaşma noktaları sıcaklığa bağlı olarak Şekil 2.3'de C1'den C8'e kadar sıralı şekilde verilmiştir (Speight, 2015). Biyokütle yakıtlı kazanlarda baca gazı yoğunlaşması yaklaşık olarak 55°C'nin altında gerçekleşmektedir. Baca gazı olarak çıkan yanma ürünlerinin ısısı 15°C ile 25°C arasına soğutulduğunda bünyesinde bulunan tüm ısının açığa çıkarak yoğunlaştığı varsayılmaktadır (Anonim, 2020).



Şekil 2. 3. Karbon sayılarına göre gazların yoğunlaşma sıcaklıkları (Speight, 2015)

Bu literatür bilgilerine dayanarak; boru içinde bulunan gazın çıkış sıcaklığı 'DT1004A Model' dijital termometre kullanılarak ölçülmüş (Şekil 2.4) ve C5, C6, C7 gazlarının yoğunlaşmasının 100°C 'nin altında kendiliğinden gerçekleşebilme olasılığı ve biyokütle yakılması sonucu açığa çıkan gazların yoğunlaşmasının yaklaşık 55°C 'nin altında gerçekleşmesi nedeniyle, yapılan deneyler ve ölçümler sonucunda boru uzunluğunun reaktör

merkezinden minimum 39 cm ile maksimum 59 cm arası uzaklıkta olması gerektiği belirlenmiş ve gerekli değişiklik yapılmıştır.



Şekil 2. 4. Gaz çıkış sıcaklığının ölçülmesi

Boru iletim sisteminin dış şartların sıcaklığından daha az etkilenmesini sağlamak ve boru sıcaklığının, gazların yoğunlaşma sıcaklığının üzerinde olması için, iletim borusunun eğim açısı aldığı noktayı da kapsayacak şekilde makine gövdesi içerisine alınmıştır (Şekil 2.4).

Reaktör gövdesi ve kapak kısmının iç içe geçebilmesi ve gaz akışının yukarı devam edebilmesi için tornada gerekli işlemler yapılmış, reaktör ile kapak arasına sızdırmazlık sağlanabilmesi için 900°C 'ye dayanıklı yanmaz conta konulmuştur (Şekil 2.5).

Boru çapı 26 mm'den 16 mm'ye düşürülerek sistem içinde yoğunlaşabilecek damlacık miktarı azaltılmıştır ve aynı zamanda iletim sistemindeki basıncın artırılması sağlanmıştır.

Boru sisteminin kapaktan dikey çıkarak devam etmesinin az miktarda da olsa damlacık oluşumuna sebep olduğu ve gaz akışını zorlaştırdığı görüldükçe, kapaktan çıktıktan sonra akışın istendiği yönde gerekli eğimin verilerek borunun bükülmesi sağlanmıştır (Şekil 2.5).

Reaktör kapağında biriken katran miktarının fazla olduğu görüldükçe reaktör içi hazneye; yukarı yönde gerekli gaz akışının kendiliğinden sağlanacağı şekilde oval yapılı paslanmaz kapak eklenmiş ve iletimi sağlayan boru sistemi içerisine girebilecek şekilde bağlantısı yapılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Piroliz sisteminin reaktör bölmesi ve iç hazne kısmı

İletim boru sisteminin soğutma sistemine bağlantısı 250°C sıcaklığa dayanıklı vakum tutucu olarak adlandırılan plastik parça ile sağlanmıştır.

Soğutma sistemi çıkışındaki bakır borunun ucu bükülerek cam tüpün içerisine girmesi sağlanmıştır ve odun sirkesi, yağ, katran karışımı piroliz sıvısı cam tüpler içerisinde toplanmıştır.

Piroliz işlemi için gerekli oksijensiz ortam sağlandığı için süpürücü gaz olarak kullanılan azot gazı sisteminin eklenmesine gerek duyulmamıştır.

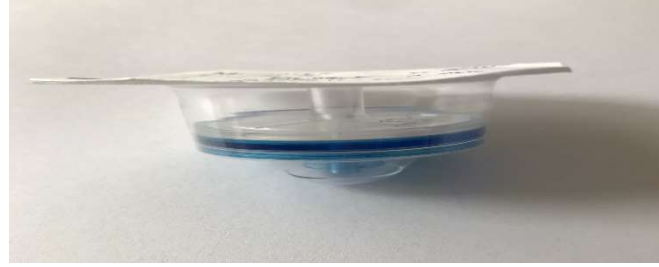
2.1.4 Invitro Denemelerde Kullanılan Materyaller

Invitro denemelerde kullanılan *Alternaria alternata* fungus izolatı (Şekil 2.6) ; Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümünde Prof. Dr. Nuray Özer'den temin edilmiştir. Fungus örnekleri; odun sirkesi elde edilip denemeler başlayıncaya kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir. *A. alternata*'yı geliştirmek amacıyla Patates Dekstroz Agar (MERCK) besi ortamı kullanılmıştır.



Şekil 2. 6. Invitro denemelerde kullanılan *Alternaria alternata* fungus örnekleri

Invitro denemeler için oluşturulan besi ortamına eklenecek odun sirkesi örneklerinin sterilizasyonu için ‘Sartorius’ marka 0.2 µm çaplı steril antibakteriyel filtre kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2. 7. Sartorius marka steril antibakteriyel filtre

2.1.5 Invitro Denemelerde Kullanılan Analiz Cihazları

2.1.5.1 Laboratuvar Tipi Buharlı Otoklav

Besiyerinin sterilizasyonu için N.K.U. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü laboratuvarında bulunan ‘Nüve NC 40M’ marka, 60 ile 135°C arasında sıcaklık ayarı sağlayabilen ve 42 litre hücre hacmine sahip laboratuvar tipi buharlı otoklav kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8. Besiyerinin sterilizasyonunda kullanılan laboratuvar tipi buharlı otoklav

2.1.5.2 İnkübatör

Besiyerine ekimi yapılmış fungusların çoğalmaları için optimum sıcaklık koşullarında tutularak gelişiminin sağlanması amacıyla; N.K.U. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü laboratuvarında bulunan ‘Binder’ marka, 100°C’ye kadar ayarlanabilir sıcaklık ayarına ve homojen sıcaklık dağılımı sahip inkübatör (Şekil 2.9) kullanılmıştır.



Şekil 2. 9. Fungusların gelişimi için kullanılan inkübatör

2.1.5.3 Manyetik karıştırıcı

Besiyerinde odun sirkesi homojenizasyonunun sağlanması amacı ile; N.K.U. Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü laboratuvarında bulunan ‘Heidolph Mr Hei-Standart’ marka, 300°C sıcaklığa kadar çıkabilen, 100 ile 1400 rpm arasında uygun hız ayarı sağlayabilen ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Şekil 2.10) kullanılmıştır.



Şekil 2. 10. Besiyerinde homojenizasyonun sağlanmasında kullanılan manyetik karıştırıcı

2.1.6 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Cihazları

2.1.6.1 Sıcak Havalı Etüv ve Kül Fırını

Kanola sapı ve piroliz katı ürünü olan biyokömür örneklerinin proksimate (kısa) analizlerinde; uçucu madde, nem, sabit karbon ve kül miktarları belirlenmiştir. Örnek nem içeriklerinin belirlenmesinde Biyosistem Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Drying Oven marka, DHG-9055A model etüv kullanılmıştır (Şekil 2.11).

Sabit karbon, uçucu madde ve kül tayininde ise N.K.Ü. Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümünde bulunan programlanabilir (sıcaklık yükselme hızı, istenen sürede istenilen sıcaklıkta bekleme özelliği), 1100 °C sıcaklığa kadar çıkabilen, hücre kapasitesi 10 litre olan Nüve marka, MF110 Model kül fırını kullanılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2. 11. Nem içeriklerinin ölçülmesinde kullanılan etüv



Şekil 2. 12. Kül fırını ve kül içeriğinin belirlenmesi

2.1.6.2 Kalorimetre

Kanola sapının ve piroliz sonucunda elde edilen katı ürünlerin (biyokömür) ve piroliz sıvısından elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin ısı değerlerinin ölçümünde IKA C100 kalorimetre cihazı kullanılmış ve ısı değerler cihazdan direkt MJ/kg cinsinden okunmuştur (Şekil.2.13).



Şekil 2. 13. Isıl değerlerinin saptanmasında kullanılan kalorimetre

2.1.6.3 Elementel Analiz Cihazı

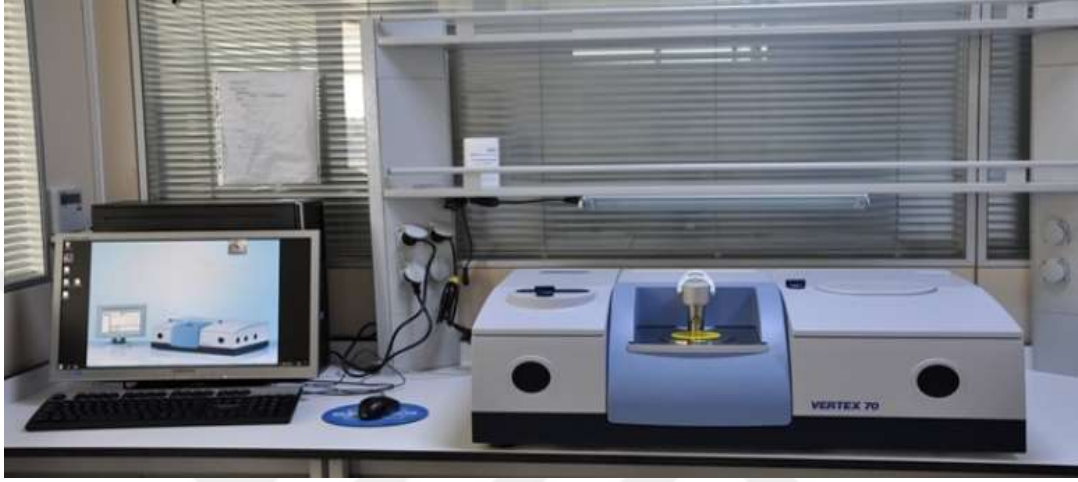
Piroliz edilmemiş kanola sapı ve biyokömür örneklerinin içerdiği hidrojen (H), karbon (C), sülfür (S) ve azot (N) miktarlarını belirlemek amacıyla Ordu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilen elementel analizler için “Elementar Marka, Vario Micro CubeTruSpec model” cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.14).



Şekil 2. 14. Elementel analiz cihazı

2.1.6.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre

Piroliz denemeleri sonucu elde edilen biyokömürlerin ve odun sirkesi örneklerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR (Fourier Transform Infra Red) analizleri N.K.Ü. Merkezi Laboratuvarından hizmet alınarak BRUKER marka, VERTEX 70 ATR model cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2. 15. Biyokömür ve odun sirkesi örneklerinin FT-IR analizleri için kullanılan cihaz

2.1.6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Piroliz denemeleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin SEM görüntülerinin alınması ve yüzey özelliklerinin değişiminin mikroskopik olarak incelenmesi işlemi için N.K.Ü. Merkezi Laboratuvarından hizmet alınmıştır. Elde edilen görüntülere FEİ marka: QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak ulaşılmıştır (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16. Biyokömür örneklerinin mikroskopik incelenmesinde kullanılan SEM cihazı

2.1.6.6 Renk Analiz Cihazı

Elde edilen katı ürün (biyokömür) için renk ölçümleri el tipi HP-200 renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2. 17. Renk ölçümünün gerçekleştirilmesi

2.1.6.7 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS)

Odun sirke örneklerinin kimyasal yapılarını aydınlatmak için GC-MS analizleri N.K.Ü. Merkezi Laboratuvarından hizmet alımıyla Shimadzu marka QP2010-Ultra Model cihaz ile elde edilmiştir (Şekil 2.18). Bu sistem çok bileşenli karışımların bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan yüksek hızlı ve yüksek performanslı gaz kromatografisi kütle spektrometresi yöntemidir. Gaz kromatografisinde, karışımda bulunan maddeler birbirinden ayrılıp iyonlaştırarak kütle spektrometresinde karışımdaki maddelerin kütlelerine bağlı olarak elementler belirlenmektedir. Cihazın teknik özellikleri aşağıda belirtilmiştir:

- 10-200 Ev, iyonizasyon voltajı
- En az 12.500 amu/saniye tarama hızı
- m/z 1.6-1050 amu, kütle aralığı
- 1600C -8000C, pirolizer cihazı

Kolonlar: 5-MS 30m 0,25mmX 0,25um ve RF-2560: 100M 0,25mm X 0.



Şekil 2. 18. Gaz kromatografisi-kütle Spektrometrisi (GC-MS)

2.2 Yöntem

2.2.1 Piroliz Denemelerinin Yapılması ve Odun Sirkesinin Elde Edilmesi

Piroliz deneyleri Bölüm 2.1.2' de ayrıntılı şekilde açıklanmış olan laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılan kanola sapı örnekleri herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, sadece parçalama işlemi gerçekleştirildikten sonra kullanılmıştır. Her deneme için parça boyutu 2-3 cm olacak şekilde hazırlanmış olan 70 gramlık kanola sapı örnekleri kullanılmış olup denemeler 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C olmak üzere 8 farklı sıcaklıkta üçer tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Her deneme öncesi, kanola sapı örneğinin koyulduğu reaktör haznesi ve kapakları zımpara ile boru iletim sistemleri ise tel fırçalar ile temizlenmiştir. Denemelerde, sistem istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra gaz çıkışının bitmesine kadar ürünler istenilen sıcaklıkta bekletilmiş ve gaz çıkışı bittikten 15 dakika sonra sistem kapatılmıştır. Piroliz sonucu ortaya çıkan piroliz gazı depolanmadan yakılarak atmosfere zararlı gazların gitmesi önlenmiş ve yavaş piroliz işleminin temel ürünü olan biyokömür ve ikincil ürün olan ve odun sirke örneklerinin elde edildiği piroliz sıvısı ürünleri elde edilmiştir.

Soğutma sisteminin sıcaklığının 5°C – 10°C arasında olduğu görülmüştür.

Üç tekerrürlü yapılan denemeler sonucunda elde edilen ürün yüzdelерinin ortalaması alınmıştır. Piroliz katı ürün (biyokömür) verimi reaktör haznesi içerisinde kalan katı madde miktarının tartılmasıyla, sıvı ürün verimi (pirolitik sıvı) soğutma ve yoğunlaştırma bölümünde

toplanan sıvı miktarının tartılmasıyla belirlenirken, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden beslenen biyokütle miktarına bağlı olarak aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanması yapılmıştır (Erdoğan, 2018).

$$\text{Katı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Katı Ürün Miktarı (g)}}{\text{Beslenen Biyokütle Miktarı (g)}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvı Ürün Miktarı (g)}}{\text{Beslenen Biyokütle Miktarı (g)}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Piroliz Gazı Verimi (\%)} = 100 - (\text{Biyokömür Verimi} + \text{Pirolitik Sıvı Verimi}) \quad (2.3)$$

2.2.2 Pirolitik Sıvıdan Odun Sirkesi Elde Edilmesi

Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan pirolitik sıvıdan odun sirkesi elde etmek amacıyla sıvı içerisindeki katran ve yağ tabakası ayrılmıştır. Bu amaçla pirolitik sıvı içerisinde bulunan katranın dibine çöktürülmesi ve yağ tabakasının yüzeyde toplanması için çöktürme işlemi uygulanmıştır. Cam tüpler içerisinde bekletilen sıvı örneklerde zamanla beklemenin etkisiyle katran tabakası dibine çökmüş ve yağ tabakası yüzeyde toplanmıştır. Bu iki tabaka arasında kalan kısımda ise odun sirkesi birikmiş ve orta tabakayı oluşturan odun sirkesi şırınga yardımıyla alınarak steril kurutma kağıtlarından geçirilmiştir. Böylece odun sirkesi tabakasına karışmış olan çok az miktardaki yağ ve katran kurutma kağıdında kalırken odun sirkesi aşağıya damla damla süzülerek plastik kap içerisine toplanmıştır (Şekil 2.19).

Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirkesi örnekleri; bekleme sürecinde içerisinde bulunduğu plastik kap ile tepkimeye girebilme ihtimali düşüncesiyle, kullanılacakları zamana kadar steril cam tüplere doldurularak muhafaza edilmiştir.



Şekil 2. 19. Piroliz sıvısından odun sirkesi tabakasının ayrıştırılması

2.2.3 Kanola Saplarının ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

2.2.3.1 Proksimate (Kısa) Analizlerin Gerçekleştirilmesi

Biyokütlelerin dönüşüm işleminde yakıt özelliklerine etkili olan en önemli kimyasal özelliklerinden bazıları kısa analizler (proksimate) ile belirlenen uçucu madde, sabit karbon, nem ve kül, değerleridir (García, Pizarro, Lavín ve Bueno, 2012; Telmo, Lousada ve Moreira, 2010). Piroliz öncesinde ortalama 3 mm boyuta parçalanmış sap örneklerinin yakıt özelliklerine etkili bu özelliklerini saptamak için kullanılan ve biyokütleler için belirlenmiş bu standart metotlar Çizelge 2.2’de verilmiştir (Akçay ve Aktaş, 2014).

Çizelge 2. 2. Sap örneklerinin kısa analizleri için kullanılan standart metotlar

Özellik	Standart metod
Nem	ASTM E871-82(2006), D4442-07, EN 14774-2
Kül	ASTM E830-87(2004), E1755-01(2007), EN 14775
Uçucu madde	ASTM E872-82(2006), E897-88(2004)
Sabit karbon	Fark ile

Sap örneklerinin nem içeriğinin saptanması için yaklaşık 5 g örnek 3 tekerrürlü olarak tartılmış ve $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıktaki etüvde 24 saat tutulmuştur. Nem içeriği değerleri kurutmadan önceki ve kurutmadan sonraki örnek ağırlığına bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Aktaş ve Öztop, 2012).

$$N_i = \frac{M_{top} - M_{kuru}}{M_{top}} \times 100 \quad (2.4)$$

Burada;

N_i : Materyalin nem içeriği (%y.b.),

M_{top} : Materyalin başlangıçtaki kütlesi (su+kuru madde, g),

M_{kuru} : Materyalin kuru kütlesidir (g).

Biyokömür örneklerinin nem içeriği değerleri EN 14774-2 standardına göre belirlenmiştir. Örnek kapları tartılıp daraları kaydedilmiştir. Yaklaşık 0,5-3 g örnekler örnek

kaplarına konulup ve tekrar tartılarak dolu kabın ağırlığı kaydedilmiştir. Örnekler sabit ağırlığa gelinceye kadar (yaklaşık 24 h) 105±2C sıcaklıkta kurutma fırınında kurutulmuş, işlem sonrası kurutma fırınından alınan örnekler desikatörde bekletilerek tekrar tartılıp ağırlıkları kaydedilmiş ve kurutmadan önceki ve kurutmadan sonraki örnek ağırlığına bağlı olarak yaş bazda yüzde (%) olarak hesaplanmıştır.

Sap örneklerinin ve piroliz sonrası elde edilen biyokömür örneklerinin kül içerikleri programlanabilir kül fırını (Şekil 2.7) kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 2.7). Bu amaçla, standartlara uygun olarak içerisine etüvde kurutulmuş örnekler (kanola sapı için bu miktar 2,5 g kadarken, biyokömür örnekleri için 0,5-2 g aralığındadır) koyulmuş ve önceden boş ağırlıkları ölçülmüş olan porselen kroze kaplar dolu ağırlıkları da ölçüldükten sonra kül fırınına yerleştirilmiştir.

Kül fırını sıcaklığı aşağıda belirtilen artış aralığı ile standarda uygun şekilde yükseltilmiştir:

Fırın sıcaklığı, oda sıcaklığından 105 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 12 dakika bekletilmiştir.

Sıcaklık 10 °C/dk artışla 250 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir.

Sıcaklık 20 °C/dk artışla 575 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 180 dakika bekletilmiştir.

Sıcaklığın 105 °C ye düşmesi beklenmiş ve kroze desikatöre alınmış, soğutulmuş, tartılarak ve kül içeriği (%) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır. Bu formüldeki pay kısmı biyokütlenin/biyokömür'ün yakma sonrası ağırlığı, payda kısmı ise ve biyokütlenin/biyokömürün yakma öncesi ağırlığıdır.

$$\%Kül = \frac{Ağırlık_{Kroze\ kül} - Ağırlık_{Kroze}}{Ağırlık_{Kuru\ örnek}} \times 100 \quad (2.5)$$

Sap ve biyokömür örneklerinin sabit karbon ve uçucu madde yüzdelelerini belirlemek amacıyla örnekler 24 saat 105 °C' de kurutulmuştur. 0.8-1 g ağırlığında hazırlanmış olan örnekler seramik kaplara koyulmuş 600±50 °C'de 6 dakika ve akabinde 950±20 °C'de 6 dakika kül fırınında tutulmuştur. Bu ısı uygulamalardan sonra elde edilen örnekler tartılmış ve uçucu madde miktarı ilk ve son örnek ağırlıklarının farkından hesaplanmıştır (Akçay ve Aktaş, 2014).

Sabit karbon yüzdesi (%SK) ise, uçucu madde (%UM) ve kül (%K) yüzdesine bağlı olarak aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır (Akçay ve Aktaş, 2014). Analizler öncesi örnek neminin uzaklaştırılmaması durumunda uçucu madde (%UM) ve kül (%K) yüzdesine nem içeriğinin de (%N) eklenmesi gerekmektedir.

$$\%SK = 100 - (\%K + \%UM) \quad (2.6)$$

2.2.3.2 Isıl Değerlerin (Kalorifik) Saptanması

Kanola sapları, biyokömür örnekleri ve sirke örneklerinin ısı değerleri, EN 14918 standardına göre Şekil 2.8' de görülen kalorimetre cihazı (Şekil 2.8) ile ölçülmüştür. Test öncesi sap örnekleri parçalanıp 1 mm elekten geçirildikten sonra 24 saat 105 °C' de bekletilip içerisindeki nem uzaklaştırılmış, 0,5-1 g ağırlığındaki kurutulan örnekler standart koşullarda bir kalorimetre bombasında oksijen ortamında yakılıp, sistemin ortalama gerçek ısı sığasına ve kalorimetre kabı içindeki suyun sıcaklık derecesinin artışına göre ısı değeri otomatik olarak tayin edilmiştir.

2.2.3.3 Elementel Analizlerin Gerçekleştirilmesi

Biyokömür ve kanola sapı örneklerinin elementel analizleri yani içerdikleri azot (N), karbon (C), sülfür (S) ve hidrojen (H) miktarları Ordu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında Şekil 2.9' da genel görünüşü verilmiş olan elemental analiz cihazı kullanılarak ASTM D5373 standart metoda göre gerçekleştirilmiştir. İçerdiği oksijen miktarı ise sülfür, hidrojen, kül, azot ve karbon yüzdelere bağlı olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$O\% = (100 - C\% - H\% - N\% - S\% - K\%) \quad (2.7)$$

2.2.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumlarının Çıkarılması

Piroliz denemeleri sonucu elde edilen biyokömür örneklerinin ve piroliz sıvısından elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR (Fourier Transform Infra Red) analizleri için Şekil 2.10' da genel görünümü verilmiş olan cihaz kullanılmıştır. Biyokömür ve odun sirkesi örneklerine ilişkin spektrumlar değerlendirilirken Birleşik Krallık merkezli Kraliyet Kimya Topluluğu (The Royal Society Chemistry, RSC) tarafından 2018 tarihinde yayınlanmış olan selüloz ve selüloz kaynaklı materyallerin pirolizi ile elde edilen örneklerde FT-IR band atamalarına ilişkin hazırlanmış olan Çizelge 2.3'ten yararlanılmıştır (Anonim, 2018).

Çizelge 2. 3. Piroliz işlemi uygulanan selüloz ve selüloz kaynaklı ürünlerde FT-IR band atamaları

No.	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	No.	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
1	3420	O-H gerilme titreşimi	14	1319	C-6 bükülmesinde CH ₂
2	3046	Aromatik C-H gerilme titreşimi	15	1282	C-H bükülmesi
3	2900-2921	Alifatik C-H gerilme titreşimi	16	1236	C-6 bükülmesinde düzlemde C-OH
4	2869	Alifatik C-H gerilme titreşimi	17	1236/1223/1171	Aromatik C=O gerilimi
5	1705	Karboksilik grupların, aldehitlerin, ketonların karbonil gerilme titreşimi	18	1165	C-O-C β- glukozidik bağ gerilimi
6	1641	O-H bükülmesi	19	1113	Düzlemde halkaka gerilimi
7	1600	C=O gerilme titreşimi, aromatik C=C titreşimi	20	1113	Aromatik C=O gerilimi
8	1432	Düzlemde C-H ile birleştirilmiş 6 bükülme (sym) aromatik iskelet titreşimi	21	1058	C-3 geriliminde C=O; C-C gerilimi
9	1428	Karbonatlar veya asimetrik C-O gerilmesinin neden olduğu C-O gerilme titreşiminin deformasyonu	22	1054	Aromatik C=O gerilimi
10	1421/1433	Aromatik C=C halka yapısı	23	1031	C-6 geriliminde C=O
11	1373	C-H bükülmesi	24	896	β-glikosidik bağ geriliminde C-O-C; C-5 ve C-6 geriliminde C-O-C, C-C=O, ve C-C-H
12	1373	Alifatik CH ₃ deformasyonu	25	879	Düzlem dışı aromatik C-H deformasyonu, düzlem dışı karbonatlardan C-O deformasyonu, 1 bitişik H deformasyonu
13	1337	C-2 veya C-3 bükülmesinde düzlemde C-OH	26	810	2 bitişik H deformasyonu

2.2.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin Elde Edilmesi

Piroliz denemeleri sonucunda elde edilen biyokömür örneklerinin SEM görüntülerinin elde edilmesi ve yüzey özelliklerinin mikroskobik olarak incelenmesi için Şekil 2.11'de genel görünümü verilmiş olan cihazdan yararlanılmıştır.

SEM, elektron tabancasının gönderdiği elektron demetini, hedef numunenin yüzeyindeki küçük bir noktaya çarptırıp, numuneden gelen elektronik sinyalleri toparlayıp çözümleyen bir araçtır. Taramalı elektron mikroskoplarında görüntüye, yüksek voltajla

hızlandırılan elektronların numunenin yüzeyine odaklanması ve taratılması esnasında, numune ve elektron atomları arasında meydana gelen çeşitli girişimler sonucu oluşan etkilerin uygun algılayıcılarla toplanıp sinyal güçlendiriciden geçirme işlemi sonrası, katot ışın tüpü ekranına iletilmesiyle ulaşılmaktadır. Elde edilen görüntünün parlaklığı, numuneden gelen elektron sayısının çokluğu ile doğru orantılıdır. (Karakaya, 2016).

2.2.3.6 Renk Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Piroliz işlemleri sonunda elde edilmiş olan biyokömür ve pirolitik sıvıdan elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin renk ölçümleri Şekil 2.12' de görünüşü verilmiş olan renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bahse konu cihazla renk belirlenirken, tanımlanan dalga boyu ya da boylarında, ürün üzerinden ışığın yansımaları değerlerinden faydalanılmaktadır. Bu cihazın kalibrasyonu, koyulaşmış renge sahip ürünler için kullanımı önerilen CIE $L^*a^*b^*$ renk koordinat sistemi ve genellikle gıda maddeleri için kullanılan Hunter Lab sistemine göre yapılmaktadır. Sistemin renk parametreleri; renk koordinatları (a^* ve b^*) ve renk parlaklığı (L^*) değeridir. L^* değeri yani renk parlaklığı, 100 ile 0 arasında değişmekte ve 100 beyaz rengi gösterirken 0 ise siyah rengi belirtmektedir. Renk koordinatları olan a^* ve b^* değerleri belli ölçüm aralığına sahip değildir, ancak negatif ve pozitif değerler ile gösterilmektedir. b^* değeri mavi-sarı eksenini temsil ederken, negatif değerler maviyi, pozitif değerler ise sarıyı göstermekte ve 0 değeri nötr olarak kabul edilmektedir. Diğer renk koordinatı olan a^* değerinde ise negatif değerler yeşil rengi, pozitif değerler ise kırmızı rengi temsil etmektedir. Bu cihazla ayrıca rengin canlılığını ve yoğunluğunu gösteren C (kroma) ve tonunu ifade eden renk açısı yani h (hue) değerleri de direkt ölçülmüştür (Açıkgöz, Aktaş ve Şahin, 2015). Tüm ölçümler 3 tekrerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.7 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Piroliz işlemi ürünü olan pirolitik sıvılardan elde edilmiş olan odun sirke örneklerinin kimyasal yapılarını aydınlatmak amacıyla GC-MS analizleri Şekil 2.13' de genel görünüşü verilmiş olan cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analiz yönteminde, helyum, 1.2 ml/dk sabit akış hızında bir taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı, 2 dakika boyunca 45 ° C tutulmuş ve daha sonra 10 dakika boyunca tutulan bir izotermal olarak 45 °C ila 5 °C/dk arasında programlanmıştır. İyon kaynağı ve transfer hattı sıcaklıkları sırasıyla 230 ve 300 °C'dir. Bu veriler, m/z 33-533 arasında tam tarama modunda elde edilmiş ve 3 dakikalık bir çözücü gecikmesi kullanılmıştır. Pik

yüzdeleri, TIC (toplam iyon kromatogramı) alanından hesaplanmıştır (Ateş, Tophanecioglu ve Pütün, 2015).

2.2.3.8 Biyokütle ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyon Sonuçlarına İlişkin İstatistiksel Analizler

8 farklı piroliz sıcaklığı uygulaması sonucunda elde edilen ürünler için 3 tekerrürlü olarak elde edilen sonuçlar üzerine piroliz sıcaklığının etkileri One-Way Anova varyans analizleriyle, farkların önem derecesi ise Tukey testi ile önemlilik düzeyi (P) 0,05 alınarak incelenmiştir. Varyans analizleri için PASW Statistics 18 istatistik paket programı kullanılmıştır.

2.2.4 In-vitro Koşullarda Odun Sirkesinin Antifungal Aktivitesinin Belirlenmesi

In vitro denemelerde fungal patojeni çoğaltmak için Potato Dextrose Agar (PDA) besi yeri hazırlanmıştır. Bu amaç ile 1 Litre saf su içerisinde 39 g PDA eritildikten sonra, 20 dakika süre 1.1 atm basınç ile 121 °C’ de sıcaklıkta otoklavda sterilize edilmiştir. Besi yeri oda sıcaklığına geldikten sonra petri kaplarına dökülmüş ve patojen fungus gelişimi için hazır hale getirilmiştir. *Alternaria alternata* izolatu PDA besi yerinde 22±2 °C’ de 1 hafta süre ile ‘Binder’ marka inkübatörde geliştirilmiştir. Saf olarak geliştirilen *A. alternata* kültürleri invitro denemede kullanılmak üzere +4 °C’ de muhafaza edilmiştir.

Odun sirkesi örneklerinin sterilizasyonu için 0.2 µm çaplı steril antibakteriyel filtre kullanılmıştır. 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C’lerde elde edilmiş odun sirkesi örneklerinin her biri, sterilize edilmiş 200ml’lik PDA besi yeri içeren erlen mayerlere 1/100 (%1), 1/300 (%0,3) ve 1/500 (%0,5) olmak üzere 3 farklı seyreltme serisi şeklinde eklenmiştir. Odun sirkesinin besiyerinde homojenizasyonunun sağlanması amacı ile manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Daha sonra odun sirkesi içeren besi yerleri petri kaplarına dökülerek ortamların donmaları için bir süre beklenmiştir. *A. alternata* patojen izolata ait bir haftalık gelişmiş kültürlerden 5 mm çaplı agar diskleri alınarak, farklı sıcaklık ve seyreltme serilerinden odun sirkesi içeren her bir tekerrüre ait petri kabına ekim işlemleri gerçekleştirilmiştir (İbrahim vd., 2017). Petri kaplarının etrafı parafilm ile kapatılmış (Benjlali, Tantadui-Elaraki, Ayadi ve Ihlal, 1984) ve optimum koşullarda gelişimin sağlanması için inkübatörde ±24°C’de inkube edilmiştir. Denemede tesadüf blokları deneme desenine göre, her bir uygulama için 5’er tekerrür oluşturulmuştur. Yalnızca PDA içeren petri kaplarına ise kontrol amaçlı patojen fungusun ekimi yapılmıştır. (Şekil 2.20).



Şekil 2. 20. Invitro ortamda odun sirkesinin antifungal aktivite çalışmaları

In vitro denemede *A. alternata* ekiminin 3., 5., 6., 7., ve 8. günlerinde misel gelişimi saptamak amacıyla koloni çapları en ve boy olarak ölçülerek ortalamaları alınmıştır. Kontrol petrilere *A. alternata*'nın tamamen gelişimini tamamladığı 8. günde misel gelişimini engelleme yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Daouk, Dagher ve Sattout, 1995). Elde edilen sonuçlara bağlı olarak odun sirkesinin *Alternaria alternata* gelişimine etki ve hastalık şiddeti değerlerine ait ortalamalar belirlenmiştir.

$$GI (\%) = dc - dt/dc \times 100 \quad (2.8)$$

Burada:

GI (%)= Miselyum gelişimi engelleme oranı,

dc (%)= Kontroldeki miselyum gelişimi (mm),

dt=Uygulamadaki miselyum gelişimidir (mm).

2.2.4.1 Antifungal Aktivite Sonuçlarına İlişkin İstatistiksel Analizler

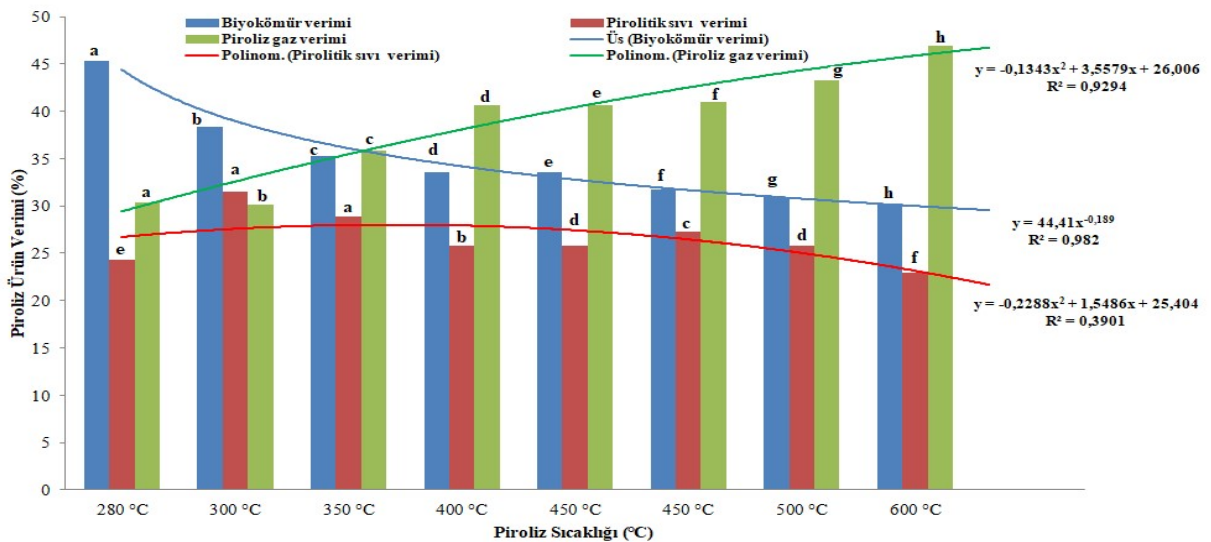
Denemeler sonucu elde edilen veri setinin istatistik analizinde Tek Yönlü Varyans Analizi (One-way ANOVA) tekniğinden faydalanılmış, farklı doz odun sirkesi uygulamalarının kontrol grubu ile olan farklarının istatistiksel olarak önemli olup olmadığının belirlenmesi için Duncan Farklı Grupları Belirleme Testi kullanılmıştır. İstatistik analizlerin yapılmasında Minitab (Ver. 17) istatistik paket programı kullanılmıştır (Winer, Brown ve Michels,1971).

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Piroliz Ürün Verimlerine İlişkin Sonuçlar

Hammadde olarak kullanılan kanola sapının farklı sıcaklıklarda yavaş piroliz reaktörü kullanılarak pirolize edilmesine ilişkin her bir denemede 70 g örnek kullanılmıştır. Denemeler, 8 farklı sıcaklıkta (280, 300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C) üçer tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucundaki piroliz ürünlerinin verim dağılımlarına ilişkin istatistiksel tanımlama verileri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Piroliz ürünlerinin verimleri piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmiş ve tüm sıcaklıklarda elde edilmiş olan biyokömür, pirolitik sıvı ve gaz verimleri arasındaki farklılıklar her bir ürün için istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($P < 0,05$). Şekil 3.1’ de piroliz ürün verimleri ile piroliz sıcaklıkları arasındaki ilişkilere ilişkin eğilim çizgileri, denklemler ve R^2 değerleri verilmiştir. Bu verilerden, biyokömüre ilişkin verim değerleri ile piroliz sıcaklıkları arasında üssel olarak oldukça güçlü bir ilişki olduğu ($R^2=0,98$), piroliz gaz verimleri ile piroliz sıcaklıkları arasında ise polinomial olarak oldukça güçlü bir ilişki olduğu ($R^2=0,93$) anlaşılmaktadır. Öte yandan pirolitik sıvı verim değerleri ile piroliz sıcaklığı arasında regresyon olmakla beraber bulunan polinomial ilişkinin daha zayıf düzeyde olduğu belirlenmiştir ($R^2=0,39$). Farklı harfler ile gösterilen değerlerdeki farklılıklar ise istatistiksel olarak önemlidir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1. Farklı sıcaklık koşullarında yapılan piroliz işlemlerinde elde edilen piroliz ürün verimleri

Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi piroliz işleminin sonucunda maksimum ve minimum biyokömür verimi sırasıyla %45,38 ile 280 °C ve %30,11 olarak 600 °C piroliz sıcaklığında meydana gelmiştir. Maksimum ve minimum pirolitik sıvı verimi ise %31,51 ile 350°C ve %22,97 olarak 600 °C piroliz sıcaklığında belirlenmiştir. Maksimum ve minimum piroliz gazı verimi ise %46,91 ile 600°C ve %27,68 olarak 300 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir.

Bu sonuçlar incelendiğinde Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi piroliz işleminde sıcaklık artışının biyokömür veriminde azalmaya sebep olduğu, piroliz gazının veriminde ise artış sağladığı anlaşılmaktadır.

Ferjani vd. (2019) tarafından gıda fabrikası atığı olarak üzüm posasına uyguladıkları yavaş piroliz işleminde işlem sıcaklığının biyokömür özelliklerine etkileri incelenmiştir. 300 ile 700 °C arasında piroliz sıcaklıklarında yapılmış olan denemelerde bizim sonuçlarımızla benzer olarak sıcaklığın yükselmesinin biyokömür verimini azalttığını bildirmişlerdir.

Çizelge 3. 1. Piroliz ürünlerinin sıcaklığa göre verim yüzdeleri

Sıcaklık	Ürün verimi (%)		
	Biyokömür	Pirolitik Sıvı	Piroliz Gazı
280°C	45,38	24,28	30,34
300°C	40,84	31,48	27,68
350°C	38,35	31,51	30,13
400°C	35,24	28,94	35,82
450°C	33,60	25,78	40,62
500°C	31,70	27,28	41,02
550°C	30,96	25,76	43,28
600°C	30,11	22,97	46,91

3.2 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar

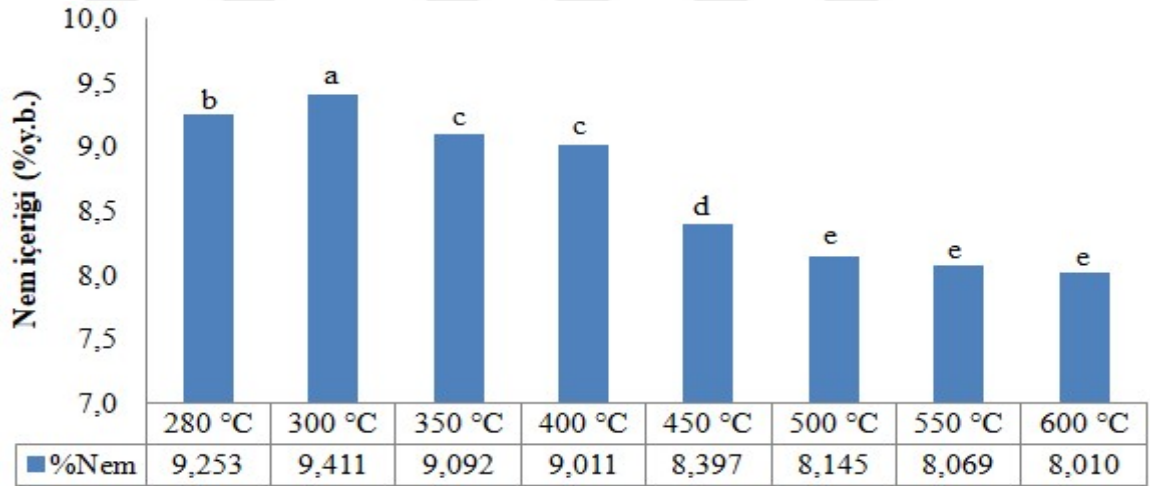
Elde edilen biyokömür örneklerinin; nem, kül, elementel analiz, ısı değeri, FT-IR analiz, SEM görüntü ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Biyokömür Örneklerinin Nem İçeriklerine İlişkin Sonuçlar

Piroliz işlemleri sonucunda piroliz katı ürünü olarak elde edilen biyokömür örneklerinin nem içerikleri Şekil 3.2'de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Farklı harfler ile gösterilen

değerlerdeki farklılıklar ise istatistiksel olarak önemlidir ($P<0,05$). Nem değerleri incelendiğinde genel olarak piroliz sıcaklığının artışı ile nem değerlerinde bir azalma olduğu anlaşılmaktadır. 500, 550 ve 600 °C sıcaklıkta elde edilmiş olan biyokömürlerin nem içerikleri arasında istatistiksel olarak fark bulunmamaktadır ($P>0,05$).

500 °C ve daha yüksek sıcaklıkta elde edilen biyokömürlerin nem içeriklerinin daha düşük olması genel olarak biyokütlelerde düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz işleminde (500 °C'nin altında), biyokütlenin bileşenlerinden birisi olan ligninin hidrofobik bir polisiklik aromatik hidrokarbona (PAH) dönüşmemesi ve biyokömürün daha hidrofilik (suyu seven moleküler özellik) hale gelmesi ile açıklanabilir. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda elde edilmiş biyokömürler termal açıdan daha kararlıdır ve daha hidrofobik (sudan kaçan moleküler özellik) hale gelmektedirler. (Ghani vd., 2013).



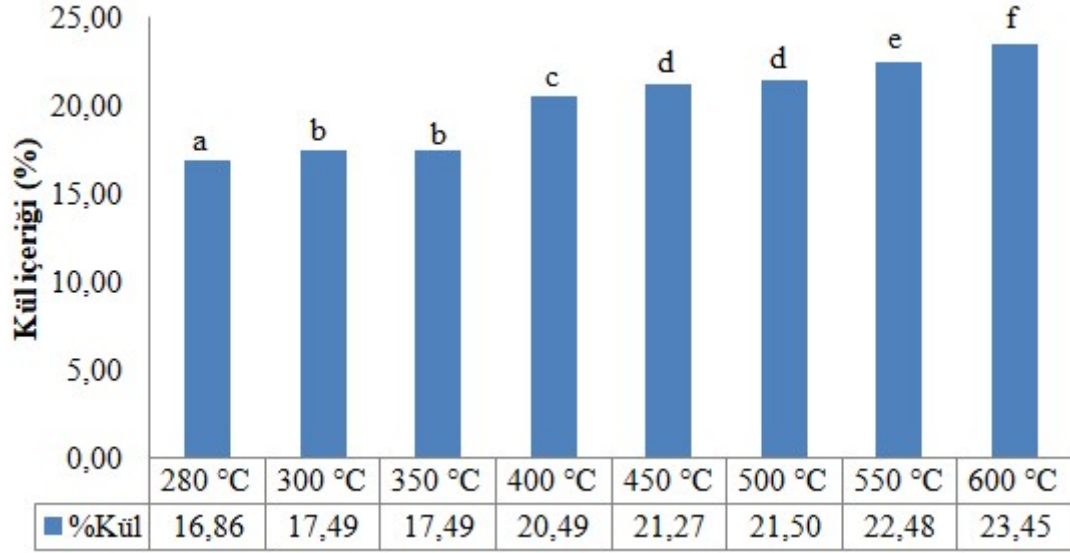
Şekil 3. 2. Biyokömür örneklerinin sıcaklığa göre % nem içerikleri

3.2.2 Biyokömür Örneklerinin Kül İçeriklerine İlişkin Sonuçlar

Elde edilmiş olan biyokömürlerin kül içerikleri Şekil 3.3’de görüldüğü gibi belirlenmiş ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak elde edilmiş olan kül içeriklerinin grupları harflendirilmiştir. Farklı harfleri alan değerlerin arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0,05$).

Biyokömür örneklerinde yanmaz bileşenlerin ve uçucu olmayan maddelerin bir ölçüsü olan kül içeriğinin piroliz sıcaklığının artışı ile arttığı belirlenmiştir. 280 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömürün kül içeriği %16,86 olarak saptanırken piroliz sıcaklığının 600 °C 'ye çıkmasıyla kül içeriği de %23,45 değerine çıkmıştır. Angın (2013) benzer şekilde, piroliz sıcaklığının artışı ile biyokömürün kül içeriğinde artış olduğunu bildirmiştir. Kanola sapından

elde edilen biyokömür örneklerine ait kül içerikleri incelendiği zaman, kül içeriğinin genel olarak palmiye atığı, portakal kabuğu, pamuk sapı gibi diğer biyokütlelerden elde edilen biyokömür örneklerinin kül içeriklerinden oldukça fazla olduğu belirlenmiştir (Chen ve Chen, 2009; Chen, Yang, Wang, Zhang ve Chen, 2012; Lua ve Guo, 1998).



Şekil 3. 3. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin kül içeriklerinin değişimi

3.2.3 Biyokömür Örneklerinin Elementel Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Farklı sıcaklık şartlarında kanola sapının yavaş pirolizinden elde edilen biyokömür örneklerinin elementel analiz sonuçları Şekil 3.4’ de sunulmuştur. Şekilde ayrıca biyokömür örneklerinin C, H ve O içerikleri ve piroliz sıcaklıkları arasındaki ilişkiler için belirlenmiş olan eğilim çizgileri, denklemler ve R^2 değerleri de gösterilmiştir.

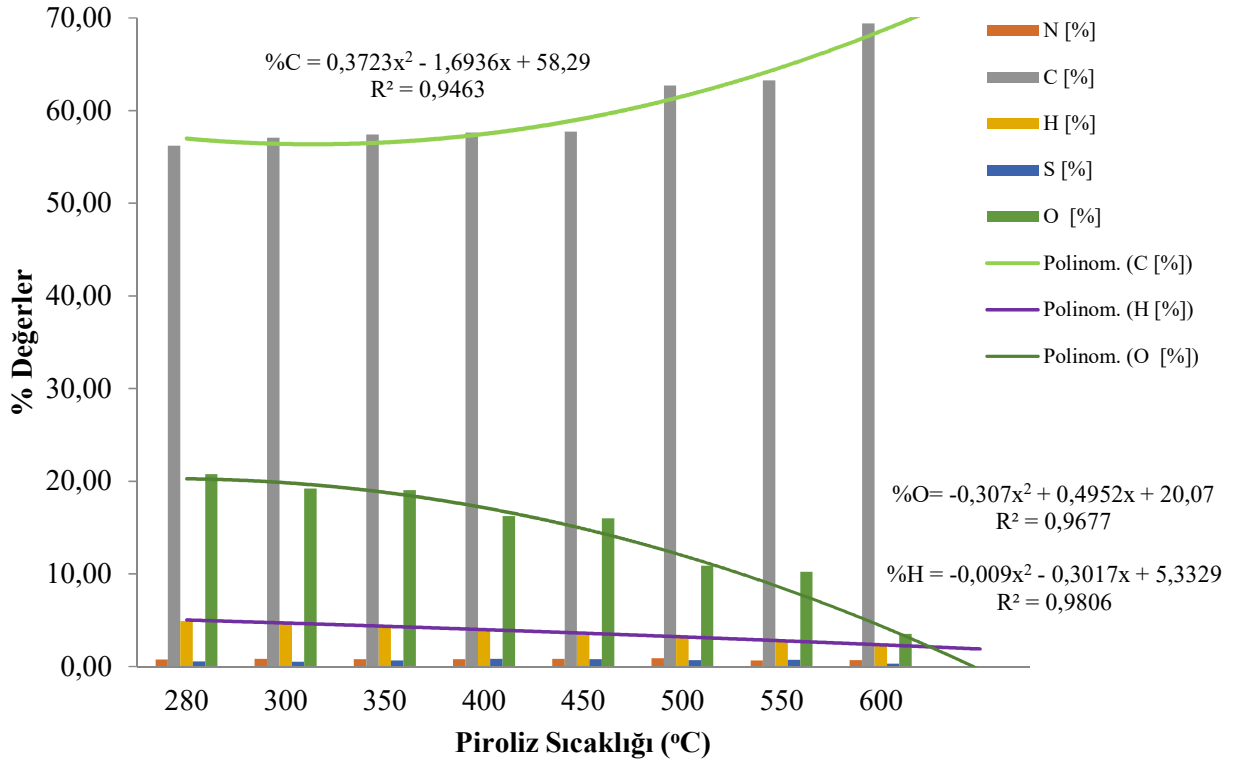
Örneklerin elementel bileşimi incelendiğinde piroliz işleminin karbon oranını yükselttiği anlaşılmaktadır. Piroliz edilmeyen kanola sapının karbon değeri %41,81 iken piroliz işleminden sonra elde edilen biyokömür örneklerinin en düşük karbon yüzdesi 56,19 olarak saptanmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı da karbon miktarını artırmıştır. En düşük karbon içeriği 280 °C 'de piroliz sonucu elde edilmiş olan örnekte %56,19 iken, en yüksek karbon miktarı ise %69.39 olarak 600 °C sıcaklıkta piroliz edilmiş örnekte saptanmıştır. Birçok araştırmacı da piroliz sıcaklığının karbon yüzdesini arttırdığını belirtmişlerdir (Fuertes vd., 2010; Tomczyk, Sokołowska ve Boguta, 2020). EBC (2012) Avrupa Biyokömür Kuruluşu tarafından hazırlanmış “Sürdürülebilir Biyokömür Üretimi”ne yönelik bir rehber olup bu rehberde piroliz işlemi ile elde edilecek biyokömür karbon içeriğinin kuru kütlenin %50' sinden daha yüksek

olması gerektiği bildirilmiştir. Bu tez kapsamında elde edilmiş tüm biyokömür örneklerinde bu gerekliliğin sağlandığı anlaşılmaktadır.

Örneklerin oksijen içerikleri incelendiğinde oksijen içeriğinin piroliz işlemi ile düştüğü görülmektedir. Piroliz edilmeyen kanola sapının oksijen içeriği %43,93 iken piroliz işleminden sonra elde edilen biyokömür örneklerinde en yüksek oksijen yüzdesi 20,80 olarak saptanmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı oksijen miktarının azalmasına sebep olmuştur. En yüksek oksijen içeriği %20,80 olarak 280 °C sıcaklıkta piroliz edilmiş örnekte saptanırken en düşük oksijen içeriği ise 600 °C' de piroliz sonucu elde edilen örnekte %3,49 olarak ölçülmüştür. Yakıtlarda oksijen içeriğinin yüksek olmasının ısı değer üzerine olumsuz etkisi olmaktadır (Goyal vd., 2008). Bu sebeple oksijen içeriği açısından yüksek piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin daha iyi yakıt özelliği taşıdığı söylenebilir.

Örneklerin hidrojen içeriklerine bakıldığında ise hidrojen içeriğinin piroliz işlemi ile düştüğü anlaşılmaktadır. Piroliz edilmemiş kanola sapının oksijen içeriği %6,49 iken piroliz işleminden sonra elde edilen biyokömür örneklerinde en yüksek hidrojen yüzdesi 4,90 olarak saptanmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı hidrojen miktarının azalmasına sebep olmuştur. En yüksek hidrojen içeriği %4,90 olarak 280 °C sıcaklıkta piroliz edilmiş örnekte saptanırken en düşük hidrojen içeriği ise 600 °C' de piroliz sonucu elde edilmiş olan örnekte %2,39 olarak ölçülmüştür.

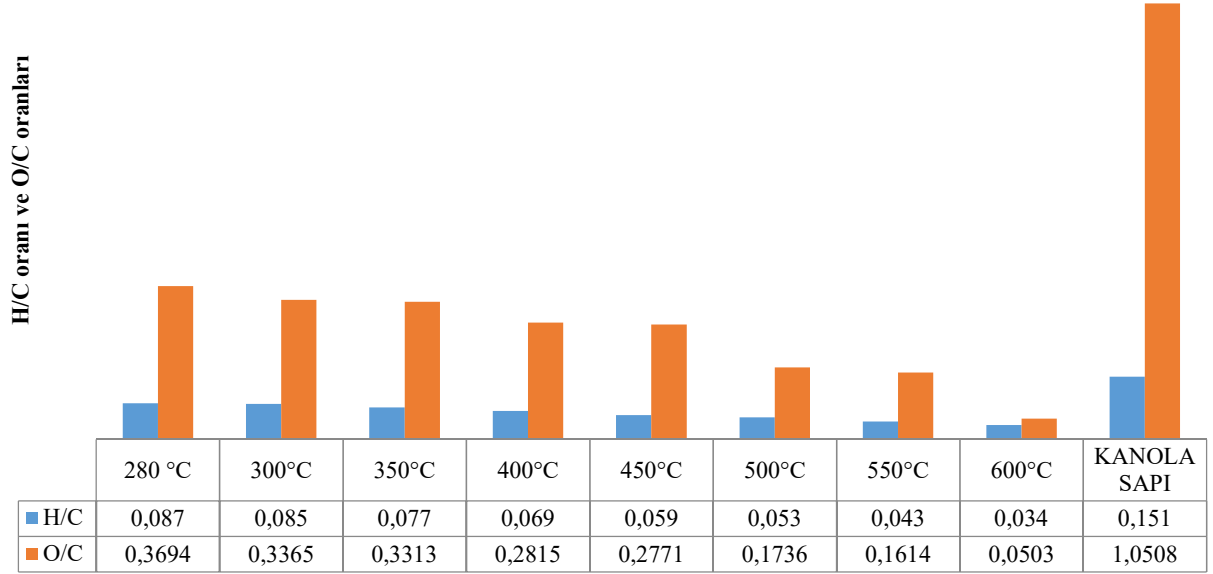
Yanma işlemi sırasında azot, N_2 ve NO_x gazlarına dönüşerek çevreye zararlı hale gelmektedir (Aydoğan, 2008). Çok az miktarda azot küle dönüşmektedir. Diğer bir içerik sülfür de benzer şekilde SO_2 formuna dönüşerek kül oluşturmakta ya da ısı değiştirici yüzeylerinde yoğunlaşmaktadır (Aydoğan, 2008). Bu nedenle yakıtlarda düşük azot ve sülfür içeriği istenmektedir. Örneklerin azot ve sülfür içerikleri incelendiğinde bu değerlerin istenen şekilde oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 4. Biyokömür örneklerinde C, H, N, S ve O içerikleri

Katı ürünlerin H/C oranı 0.034-0.087 arasında değişmiştir (Şekil 3.5). En yüksek H/C mol oranı piroliz işlemi uygulanmamış kanola sapı örneği için 0,151 olarak hesaplanmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı H/C mol oranını düşürmüştür. Aynı şekilde O/C oranı da piroliz sıcaklığının artışı ile azalma göstermiştir (Şekil 3.4). EBC (2012) tarafından piroliz işlemi ile elde edilecek biyokömürlerin stabilitesinin bir göstergesi olarak kabul edilen H/C oranının 0,7'den az olması gerektiği ve aksi durumun piroliz işlemindeki bir eksikliğin işareti olduğu belirtilmiştir (EBC, 2012; Schimmelpfennig ve Glaser, 2012). Bu çalışma kapsamında tüm örnekler için elde edilmiş olan H/C mol oranının belirtilmiş olan bu değerden oldukça düşük olduğu dolayısıyla piroliz işleminin uygun şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi O/C oranı da piroliz sıcaklığının artışı ile düşme eğilimi göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artması ile H/C ve O/C mol oranlarının düşmesine ve piroliz katı ürünü olarak elde edilen biyokömürlerin daha aromatik ve karbonlu bir yapı kazanmalarına sebep olduğu belirtilmektedir (Fu vd. 2011). H/C oranına benzer olarak O/C oranın da biyokömürlerin stabilitesinin ve karbonizasyonunun bir göstergesi olduğu ve bu oranın 0,4 değerinden az olması gerektiği bildirilmektedir (EBC, 2012). Tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan biyokömürlerde bu değerin tüm örnekler için 0,4'den daha düşük olduğu saptanmıştır.



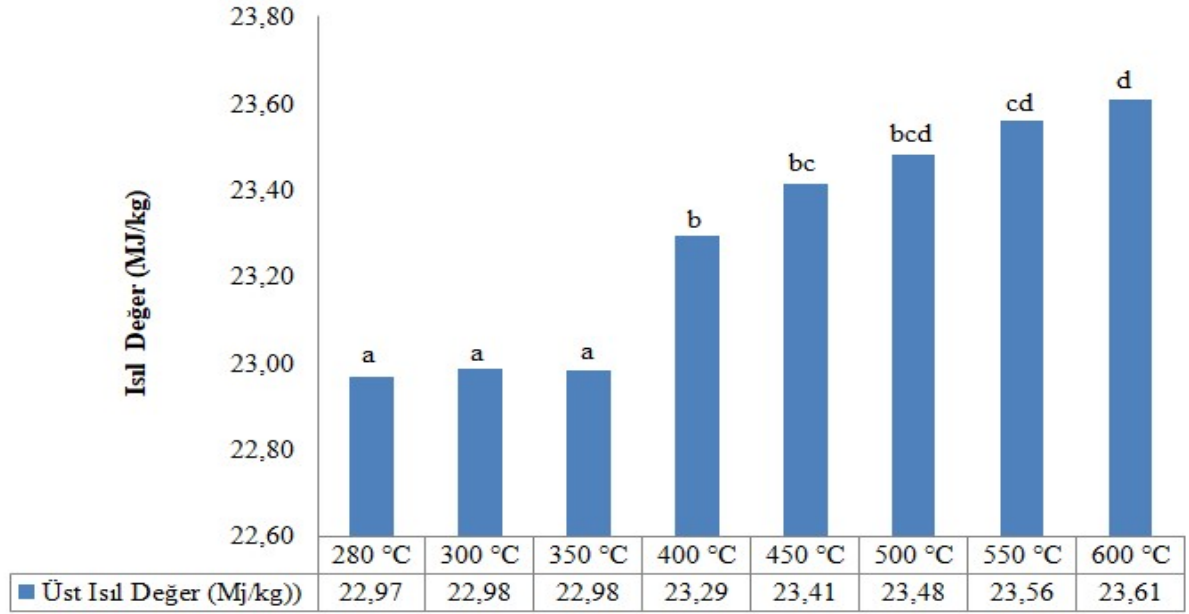
Şekil 3. 5. Biyokömür örneklerinde H/C ve O/C oranları

3.2.4 Biyokömür Örneklerinin Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar

Elde edilen biyokömürlerin ısı değerleri Şekil 3.6'da görüldüğü gibi belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel analize göre değerler arasındaki farkın önemli olup olmadığı saptanmıştır ($P=0,05$). Piroliz sıcaklığına bağlı olarak elde edilmiş olan ısı değerlerinin grupları Şekil 3.6'daki gibi harflendirilmiştir. Aynı harfleri alan değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ($P>0,05$).

Sonuçlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmasa da örneklerin ısı değerlerinin piroliz sıcaklığındaki artışa paralel olarak arttığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde pek çok araştırmacı piroliz sıcaklığının yükselmesi ile elde edilen biyokömür örneklerinin ısı değerlerinin de yükseldiğini saptamışlardır (Angin, 2013; Chen vd., 2012). 280 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olan biyokömür örneklerinin ısı değeri 22,97 MJ/kg olarak saptanırken piroliz sıcaklığı 600 °C sıcaklığa çıkartıldığında ısı değeri 23,61 MJ/kg değerine çıkmıştır. Elde edilen biyokömür örnekleri diğer biyokütlelerden elde edilmiş olan ürünler ve diğer katı yakıtların yüksek ısı değerleri ile karşılaştırıldığında bunların katı yakıt olarak kullanım potansiyellerinin olduğu anlaşılmaktadır.

Sıvı piroliz ürünleri yani sirke örneklerinde herhangi bir yanma gerçekleşmediği için bu ürünlerin ısı değerlerinin belirlenmesi mümkün olmamıştır.



Şekil 3. 6. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin ısı değerlerinin değişimi

3.2.5 Biyokömür Örneklerinin FT-IR Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Piroliz işlemleri sonrasında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin moleküler yapılarının incelenmesi, bunların verimli kullanımı açısından önem taşımaktadır. 8 Farklı piroliz sıcaklığında (280, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C) elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.7' de gösterilmiştir. 8 farklı piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin FT-IR spektrumları 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boyu bant aralığında kaydedilmiştir.

Şekil 3.7 verilen FT-IR sonuçlarından da anlaşılabacağı gibi farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin genel olarak benzer kimyasal gruplara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Shan, Zhao, Ma, Mo ve Wei (2022) tarafından fosil kökenli 5 farklı kömür çeşidi için gerçekleştirilen FT-IR analizleri sonucunda bu kömürlerin aromatik, alifatik, oksijenli, nitrojenli ve sülfürlü fonksiyonel gruplara sahip olduğu anlaşılmıştır. Bizim çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz biyokömürlerin FT-IR analizleri ise bu örneklerin içerdikleri fonksiyonel grupların ağırlıklı olarak aromatik ve alifatik fonksiyonel grupları Çizelge 2.3 dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu fonksiyonel grupların ayrıntısı Çizelge 3.2' de verilmiştir. Kaydedilen en önemli bağlar şu şekildedir:

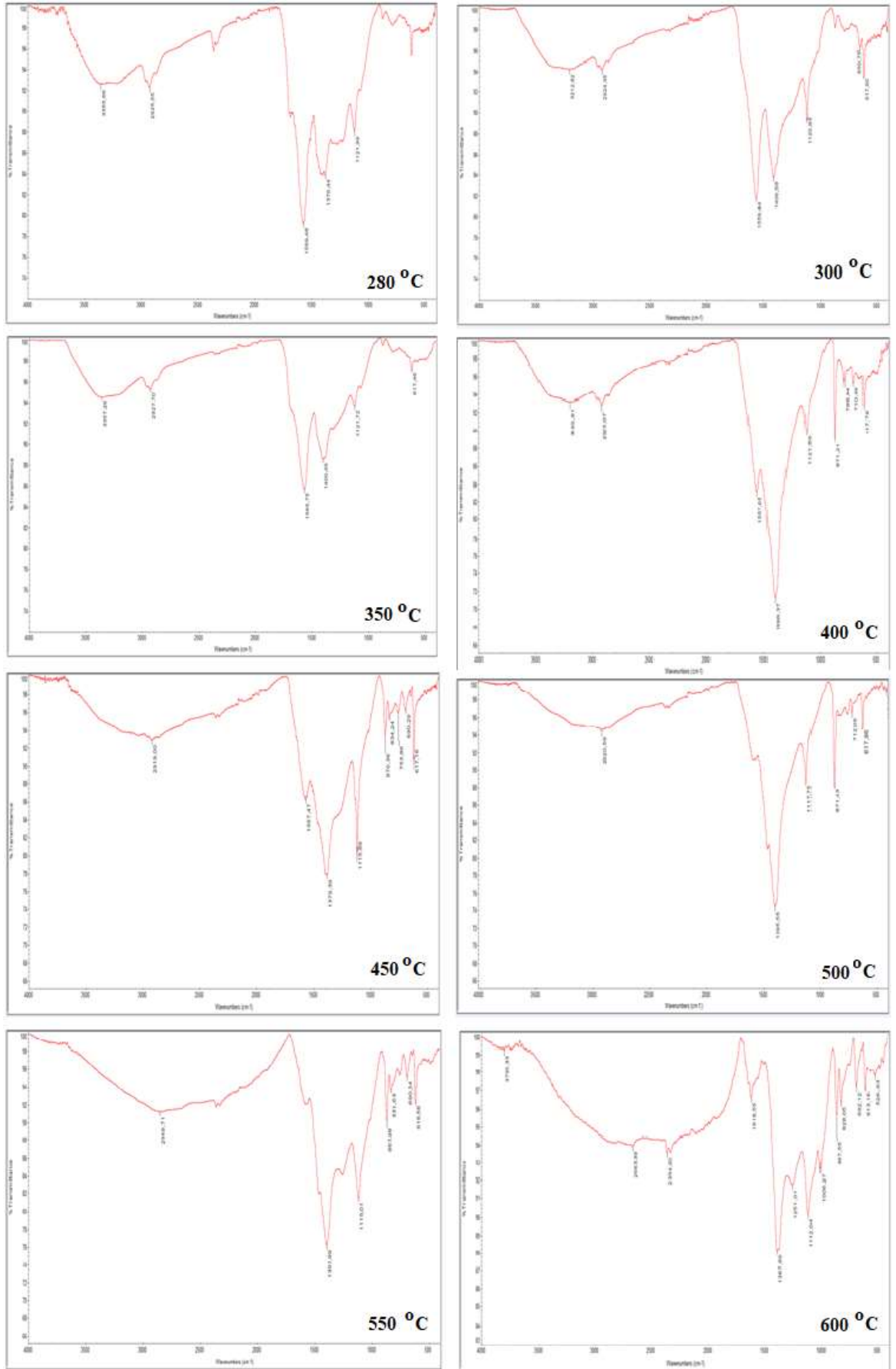
3600-3200 cm^{-1} arasındaki karakteristik bantlar, karbonhidratların kaba yapısını oluşturan hidroksil (O-H) gerilmesini temsil etmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde;

280, 300, 350 ve 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin O-H hidroksil grubu içerdikleri öte yandan piroliz sıcaklığı 450 °C ve üzerinde olduğunda elde edilen örneklerde O-H hidroksil gruplarının varolmadığı anlaşılmıştır. Benzer şekilde; Ray, Banerjee ve Dubey (2020)'de biyokütlelerin 400 °C'nin üzerinde piroliz edilmesi durumunda spektrumlarında elde edilmiş olan absorban piklerinin oldukça düştüğünü bildirmişlerdir. Sonuç olarak kanola sap örneklerinin 400 °C'nin üzerinde piroliz edilmesi sonucunda pirolize edilmeyen sapsapların içerisinde bulunan fenol ve amid grupları gibi selüloz bileşenlerinin biyokömürün karbonlu yapılarına dönüşecek şekilde yok olduğu söylenebilir. 4000 ila 3500 cm^{-1} bantlı pikler, piroliz sırasında örneklerden H_2O salınımı olduğunu göstermektedir (Ray vd., 2020). Şekil 3.7' de verilmiş olan spektrumlar incelendiğinde tüm biyokömür örneklerinde 4000 ila 3500 cm^{-1} bantlı piklerin oluştuğu yani H_2O salınımının ortaya çıktığı anlaşılmaktadır.

600 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür örnekleri hariç diğer tüm örneklerde Alifatik C-H grupların gerilim titreşimini temsil eden band aralığı tespit edilirken (2944-2849 cm^{-1}) 600 °C sıcaklıkta elde edilmiş olan biyokömür örneğinde C-H grubunu temsil eden gerilim titreşiminin olmadığı belirlenmiştir. Öte yandan yüksek piroliz sıcaklığında elde edilmiş bu biyokömür örneğinde Aromatik C=C bükülme titreşimini temsil eden 1619 cm^{-1} pikinin ortaya çıktığı görülmektedir.

Tüm biyokömür örneklerinde 1200–1000 cm^{-1} band aralığında aromatik CO– gerilme titreşimini oluşturan pikler elde edilmiştir ve bunun hidroksil grubu (C-O (H)) bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Biyokömür örneklerinde 700 ve 900 cm^{-1} band aralığında belirlenen pikler aromatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelen bitişik aromatik hidrojenin varlığını ve bitişik H deformasyonunun göstermektedirler (Ray vd., 2020). Çizelge 3.2 ve Şekil 3.7'de de görüldüğü gibi 400 °C ve üzerinde piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinde bitişik H deformasyonları oluşmaya başlamıştır.



Şekil 3. 7. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür örneklerinin FT-IR spektrumu

Çizelge 3. 2. FT-IR spektrumları ile ilişkili olarak biyokömür örneklerinin fonksiyonel grupları

Örnek: 280 °C		Örnek: 300 °C		Örnek: 350 °C		Örnek: 400 °C	
<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>
3355	O-H hidroksil grubu	3212	O-H hidroksil grubu	3360	O-H hidroksil grubu	3200	O-H hidroksil grubu
2925	Alifatik C-H gerilimi	2924	Alifatik C-H gerilimi	2928	Alifatik C-H gerilimi	2923	Alifatik C-H gerilimi
1569	Aromatik C=C bükülme titreşimi	1560	Aromatik C=C bükülme titreşimi	1566	Aromatik C=C bükülme titreşimi	1558	Aromatik C=C bükülme titreşimi
1376	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1406	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1400	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1396	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1121	Aromatik CO- gerilme	1121	Aromatik CO- gerilme	1121	Aromatik CO- gerilme	1121	Aromatik CO- gerilme
-		-		-		871	1 bitişik H deformasyonu
-		-		-		788	3 bitişik H deformasyonu

Çizelge 3.2. FTIR spektrumları ile ilişkili olarak biyokömür örneklerinin fonksiyonel grupları (devamı)

Örnek: 450 °C		Örnek: 500 °C		Örnek: 550 °C		Örnek: 600 °C	
<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar</i>
2919	Alifatik C-H gerilimi	2920	Alifatik C-H gerilimi	2850	Alifatik C-H gerilimi	-	-
-	-	-	-	-	-	1619	Aromatik C=C bükülme titreşimi
1396	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1396	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1394	Alifatik CH ₃ deformasyonu	1388	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1118	Aromatik CO- gerilme	1118	Aromatik CO- gerilme	1115	Aromatik CO- gerilme	1112	Aromatik CO- gerilme
871	2 bitişik H deformasyonu	871	2 bitişik H deformasyonu	868	1 bitişik H deformasyonu	868	1 bitişik H deformasyonu
-	-	-	-	831	2 bitişik H deformasyonu	828	2 bitişik H deformasyonu

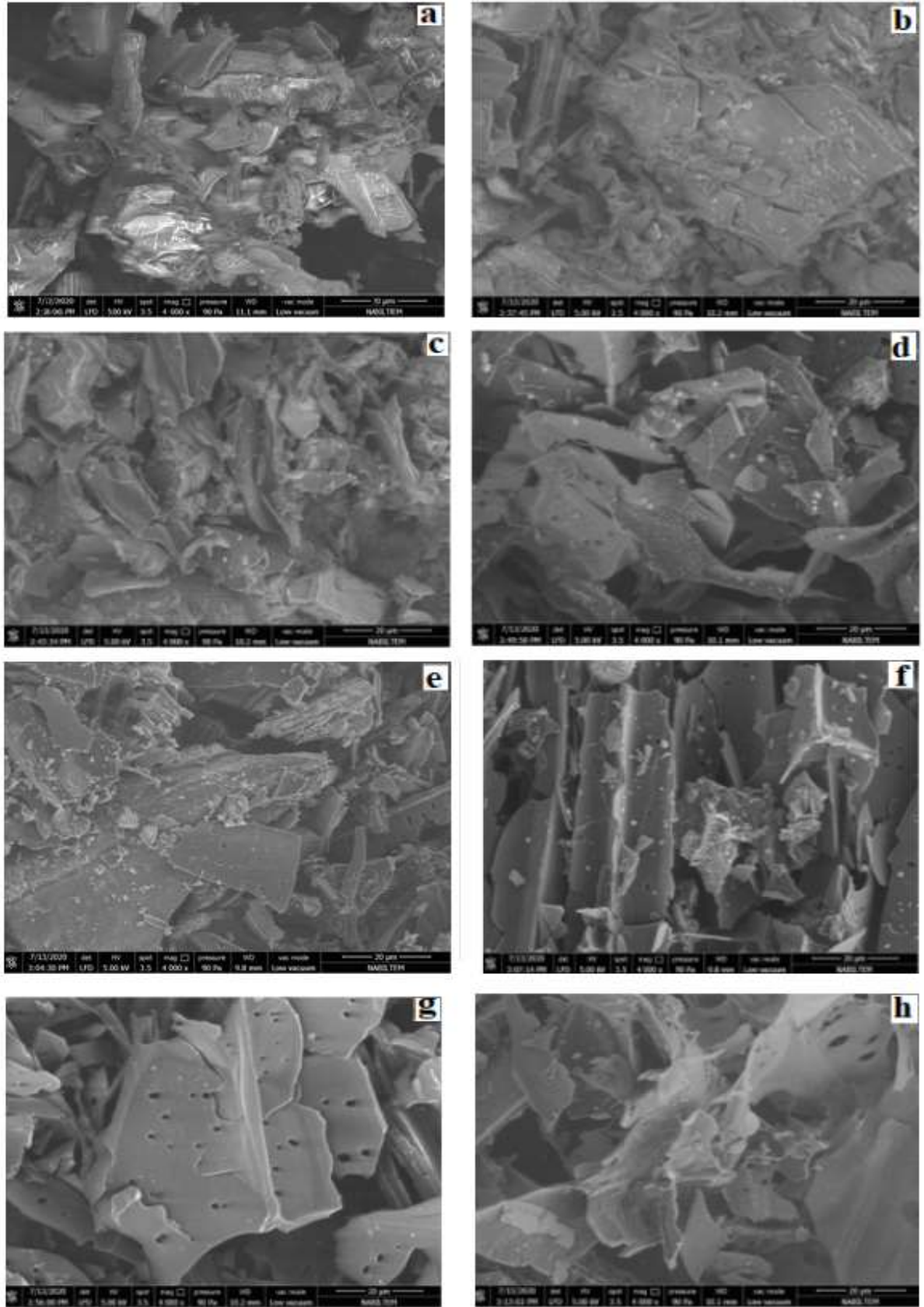
3.2.6 Biyokömür Örneklerinin SEM Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Farklı sıcaklıklarda elde edilen biyokömür örneklerinin poroz yüzey yapısını, şeklini karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi uygulanmıştır. 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C sıcaklıklarda kanola sapından elde edilen biyokömürlerin 4000 kez büyütülmüş SEM mikrografları Şekil 3.8' de verilmiştir. SEM mikrografları incelendiğinde 400°C ve daha yüksek piroliz sıcaklığı uygulanmış örneklerde gözenekli oluşumun açıkça görülmeye başlandığını ve sıcaklığın artışıyla gözenek sayısında da artış olduğu anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Shaaban, Se, Mitan ve Dimin (2013) tarafından kauçuk odunu talaşından elde edilen biyokömür örneklerinde de görülmüştür.

Gözeneklerin oluşması, piroliz sıcaklığındaki artış ile birlikte biyokütleden bulunan uçucu ve organik bileşiklerin aşamalı bir şekilde biyokütleden uzaklaşması yani buharlaşmasıyla açıklanabilir. Bileşiklerin uzaklaşması sonucu önemli ölçüde oluşan aşırı iç basınç açık yapıların oluşumuna sebep olmaktadır. SEM mikrografları incelendiğinde, piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin yüzey morfolojisinin yanı sıra şeklinin ve parçacık boyutlarının etkilendiği açıkça görülmektedir.

Ertaş (2010) ve Onay (2007), bazı biyokütle atıklarının yavaş piroliz yöntemi sonucu ortaya çıkan ürünlerinin karakterize edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada; genellikle boşluk oranı ve boyutunda sıcaklığın yükselmesi ile birlikte artış olduğunu, sıcaklık artışıyla hücre duvarı kalınlığının azaldığını, ek olarak katı ürünlerin sıcaklığın etkisiyle hücre duvarlarının kırılma ve çok ince bir hale büründüğünü bildirmiştir.

Piroliz sırasında biyokütlenin içerdiği uçucu maddelerin uzaklaşmasından (devolatizasyon) dolayı elde edilen biyokömürlerin çatlak ve delik içeren karbonlu malzemeleri içerdiği anlaşılmaktadır. Genel olarak piroliz sıcaklığının artışı ile elde edilen biyokömürlerin karbon içeriği artmış, oksijen içeriği ise buharlaşma ve dehidrasyon yoluyla uzaklaştırıldığı için azalmıştır. Piroliz sıcaklık artışı beraber elemental analiz sonuçlarından biri olan karbon yüzdesinin de artması ve oksijen içeriğinin azalması da bu sonucu desteklemektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3. 8. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür örneklerinin SEM görüntüleri
a: 280°C; b: 300°C; c: 350°C; d: 400°C; e: 450°C; f: 500°C; g: 550°C; h: 600°C)

3.2.7 Biyokömür Örneklerinin Renk Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Uygulanan piroliz sıcaklığının elde edilen biyokömürlerin renk özelliklerine etkisine ilişkin bir çalışmaya rastlanmamış olmakla beraber daha düşük sıcaklıkta yapılan piroliz işlemi olarak da tanımlanan torefikasyon işleminde torefikasyon sıcaklığının ve işlem süresinin elde edilen ürün rengi üzerinde oldukça etkili olduğu ve rengin koyulaşmasıyla ısı değerinde de artış olduğu bildirilmektedir (Brachi, Chirone, Miccio ve Ruoppolo, 2018).

Genel olarak rengin L^* (açıklık-koyuluk eksen değeri), a^* (kırmızı-yeşik eksen değeri) ve b^* (sarı-mavi eksen değeri) koordinatları aracılığıyla tanımlanmasındansa daha çok kroma C^* ve renk açısı h ($^\circ$) değerinin kullanılmasıyla tanımlanması daha münasip olduğu için Çizelge 3.3'te de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan L^* , a^* ve b^* değerlerinin yanısıra h ve C değerleri de ölçülerek ortalama ve standart sapma değerleri bunlarla birlikte verilmiştir.

Bütün örnekler için L^* değeri 0 olarak ölçülse de yani koyuluk değeri maksimum seviyede olsa da genel olarak piroliz sıcaklığının artışıyla renk doygunluğunun yani kroma değerinin artışı, kırmızılık (a^*) ve sarılık (b^*) değerlerinin ise azaldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 3. 3. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin renk parametrelerinin değişimi

Piroliz sıcaklığı		L^*	a^*	b^*	C	h
280 $^\circ\text{C}$	Ortalama	0	2,99	-0,68	2,4	342,26
	Standart sapma	0	1,552	0,248	0,424	3,671
300 $^\circ\text{C}$	Ortalama	0	2,35	-0,97	2,66	348,09
	Standart sapma	0	0,583	1,22	0,997	7,132
350 $^\circ\text{C}$	Ortalama	0	-1,89	-6,24	6,6	252,84
	Standart sapma	0	0,411	1,217	1,184	5,115
400 $^\circ\text{C}$	Ortalama	0	-3,63	-6,63	7,6	242,64
	Standart sapma	0	0,277	1,311	0,981	3,764

Çizelge 3.3. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin renk parametrelerinin değişimi (devamı)

Piroliz sıcaklığı		L *	a*	b*	C	h
450 °C	Ortalama	0	-5,83	-6,63	8,95	224,84
	Standart sapma	0	1,186	1,676	0,988	5,573
500 °C	Ortalama	0	-3,48	-8,42	9,17	247,27
	Standart sapma	0	1,029	1,193	0,916	8,267
550 °C	Ortalama	0	-4,58	-7,96	9,24	239,57
	Standart sapma	0	0,625	1,426	0,918	8,053
600 °C	Ortalama	0	-4,67	-9,28	10,39	243,29
	Standart sapma	0	0,332	0,279	0,288	1,796

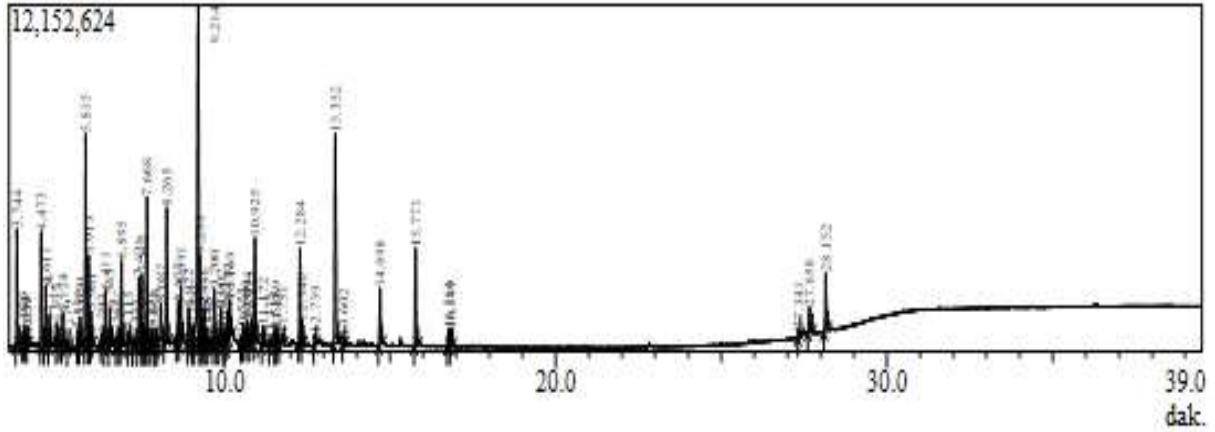
3.3 Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonuna İlişkin Sonuçlar

Tez kapsamında farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan pirolitik sıvıya çöktürme ve süzme işlemleri uygulanarak odun sirkesi elde edilmiş ve odun sirkesi örneklerini karakterize etmek amacıyla GC/MS, FT-IR ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Odun Sirkesi Örneklerinin GC-MS Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Kanola sapının farklı sıcaklıklarda yavaş piroliz işlemin sonucunda elde edilen odun sirkesi örneklerinin yapılarını detaylı aydınlatmak amacı ile elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği bileşikler GC/MS yardımıyla incelenmiştir. 8 farklı sıcaklıkta elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinden 350 °C ‘de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kromatogramı örnek olması açısından Şekil 3.9 ‘da verilmiştir. GC/MS kromatogramında belirlenen pikler WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiş, pik yüzdeleri ise TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmıştır ve sirke örneklerinin içerdiği bileşikler belirlenmiştir. 350 °C ‘de elde edilen odun sirkesinin GC/MS analiz sonuçları yine örnek olması açısından Çizelge 3.4’te sunulmuştur. Diğer sıcaklıklarda elde edilen örneklere ilişkin kromatogramlar EK 1-7’ de GC/MS analizi sonuçları da Ek 8-14’ de verilmiştir.

Bilindiği üzere odun sirkesinin ana bileşenleri organiklerdir. Asetik asit asitleri, fenolikler, alkanlar, alkol ve ester bileşikleridir odun sirkesinin ana bileşenleridir. GC/MS sonuçları incelendiğinde kanola sapının farklı sıcaklıklarda piroliz edilmesiyle elde edilmiş olan sirke örneklerinde özellikle fenol bileşiklerinin (Phenol, 2-methoxy- ve Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS)2,6-Dimethoxyphenol) yüzdelere göre oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır. Fenol bileşikler yüksek ticari değere sahip olduklarından önemli bileşiklerdir. Sonuçların yüksek fenolik yüzdelere sahip olması literatürdeki sonuçlarla da uyum sağlamaktadır (Ateş ve Işıkdag, 2008; Tophanecioğlu, 2010).



Şekil 3. 9. Kanola sapından 350°C 'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kromatogramları

Çizelge 3. 4. Kanola sapından 350°C 'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pik No	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.744	7339224	2,69	Cyclopentanone
2	3.926	1018054	0,37	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
3	4.030	1310525	0,48	Butanoic acid (CAS) n-Butyric acid
4	4.059	494190	0,18	Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropyl ester
5	4.473	8599469	3,15	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentenone
6	4.611	3985900	1,46	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
7	4.724	1957328	0,72	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
8	4.935	1819042	0,67	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
9	5.124	2300004	0,84	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-
10	5.279	509123	0,19	2,4 HEXADIENAL, TRANS-, TRANS-
11	5.586	1365494	0,5	Cyclohexanone
12	5.650	2344440	0,86	4-Hydroxy-3-hexanone
13	5.815	14117175	5,17	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14	5.913	6173221	2,26	Ethanone,1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Acetylfuran

Çizelge 3.4. Kanola sapından 350°C 'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

Alıkonma				
Pik No	Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
15	5.981	2321931	0,85	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
16	6.293	677395	0,25	2-Cyclohexen-1-one (CAS) 2-Cyclohexenone
17	6.411	4085691	1,5	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl-
18	6.545	2606505	0,95	Pentalene, octahydro-, cis- (CAS) cis-Bicyclo[3.3.0]octane
19	6.757	595304	0,22	3-Ethylcyclopentanone
20	6.844	923975	0,34	2-Butanone, 3,3-dimethyl- (CAS) 3,3-Dimethyl-2-butanone
21	6.895	7147154	2,62	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
22	7.115	842564	0,31	Methyl 2-furoate
23	7.311	1226554	0,45	Cyclohexaneethanol, acetate (CAS) Cyclohexylethyl acetate
24	7.421	6083196	2,23	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
25	7.515	5770935	2,11	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
26	7.569	1819990	0,67	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
27	7.668	10268102	3,76	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
28	7.735	597170	0,22	1-Propanone, 1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Furyl ethyl ketone
29	7.816	1127188	0,41	2-Furanmethanol, tetrahydro-
30	7.936	1526356	0,56	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl
31	8.087	5502261	2,02	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
32	8.265	9856864	3,61	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl
33	8.607	3421603	1,25	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
34	8.691	4853661	1,78	4-Methoxy-2,5-dihydrotoluene
35	8.922	4403976	1,61	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONEBV
36	9.060	2131190	0,78	Phenol, 3-methyl-
37	9.214	39370050	14,42	Phenol, 2-methoxy-
38	9.255	5848166	2,14	2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl- (CAS) 4,4-DIMETHYL-3-ETHYL-2PENTI
39	9.347	2745383	1,01	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-
40	9.396	2978159	1,09	2-Cylopenten-1-one, 3-(1-methylethyl)-
41	9.485	966162	0,35	Oxirane, 2-(hexyn-1-yl)-3-methoxymethylene-
42	9.530	1023669	0,37	Phenol, 2,6-dimethyl-
43	9.700	4606847	1,69	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
44	9.810	820811	0,3	5-Ethyl-2-furaldehyde
45	9.902	2939839	1,08	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-
46	10.022	1104813	0,4	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
47	10.102	2390990	0,88	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
48	10.269	2746556	1,01	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
49	10.522	476760	0,17	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
50	10.604	1691817	0,62	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-
51	10.694	1869982	0,68	2-Methoxy-5-methylphenol
52	10.822	2135095	0,78	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-

Çizelge 3.4. Kanola sapından 350°C 'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

Pik No	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
53	10.925	8558863	3,13	2-Methoxy-4-methylphenol
54	11.172	1627667	0,6	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
55	11.375	628607	0,23	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl- (CAS) 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclop
56	11.515	498445	0,18	2-Isopropyl-4-methylhex-2-enal
57	11.569	1953321	0,72	2-Hexenal, 2-ethyl-
58	11.751	1237465	0,45	1-MENTHONE
59	12.284	7983648	2,92	Phenol, 4-ethyl-2methoxy-
60	12.340	1538754	0,56	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS) 1-Indanone
61	12.739	915996	0,34	1,2,3-Trimethoxybenzene
62	13.352	19727676	7,23	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
63	13.602	487335	0,18	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
64	14.698	4793918	1,76	1,2,4-Trimethoxybenzene
65	15.773	8107354	2,97	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	16.761	1350778	0,49	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
67	16.849	1320506	0,48	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
68	27.341	490320	0,18	Eicosanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester
69	27.658	2325557	0,85	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.152	4648649	1,7	13-Docosenamide, (Z)-

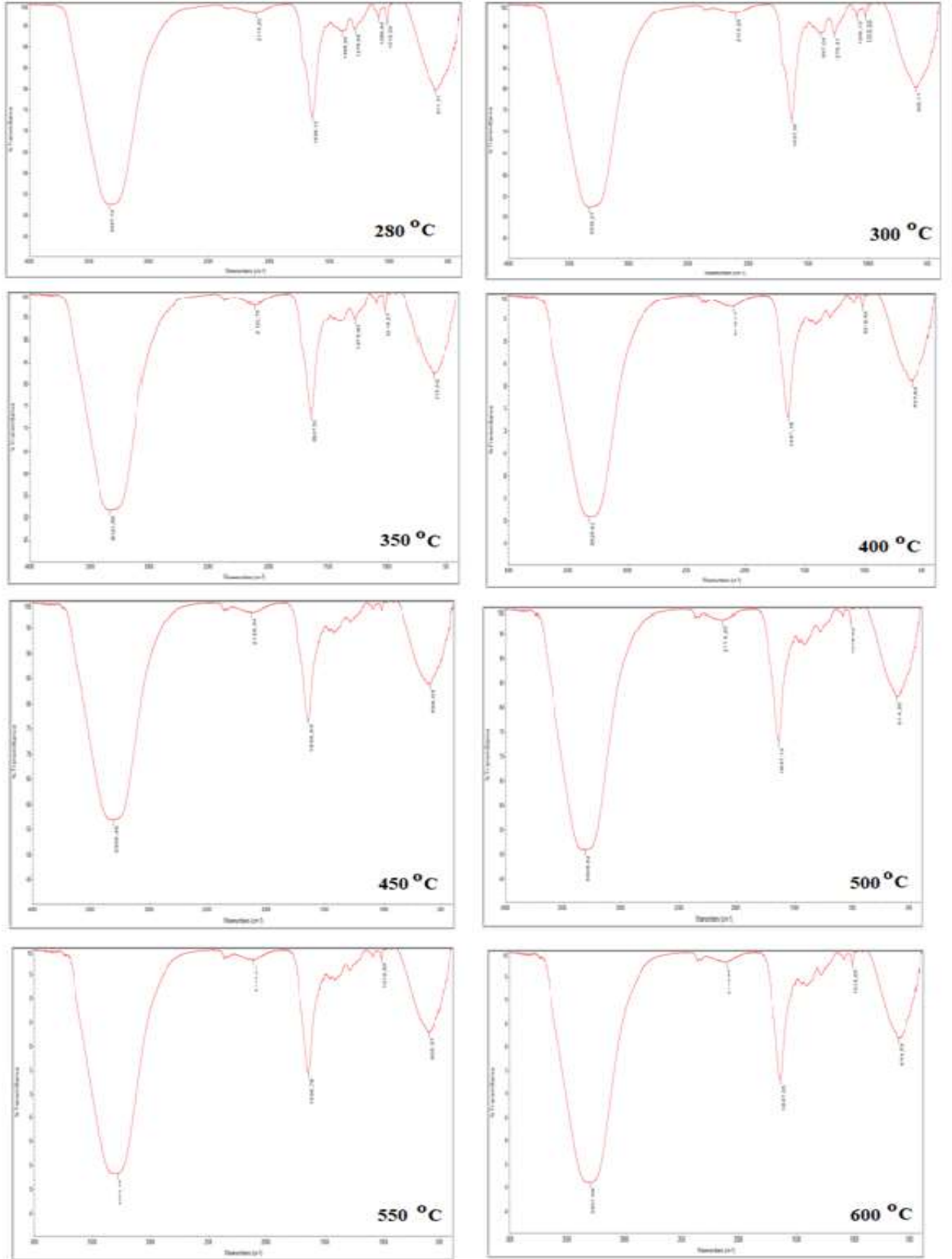
Piroliz sonucu elde edilen odun sirkesinin 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C sıcaklıklarındaki GC/MC kromatogramlarının sonuçlarına bakıldığında; % olarak en fazla olan bileşiğin 'Phenol, 2-methoxy-' olduğu ve 400 °C'de %15 ile en fazla değere sahip olduğu, tüm sıcaklıklarda en yüksek ikinci % değerine sahip olan bileşiğin 'Phenol, 2,6-dimethoxy-(CAS)2,6-Dimethoxyphenol' olduğu ve 500°C'de %9,63 ile en yüksek oranına sahip olduğu, pik noktaları açısından yüksek olan diğer bileşenlerin '2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-', '2-Furanmethanol, tetrahydro-(CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol', 'Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl' olduğu, '2,4-Hexadienal (CAS) Sorbaldehyde' bileşiğinin ise sadece 280°C ve 300°C'de var olduğu görülmektedir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3. 5. Kanola sapından farklı sıcaklıklarda elde edilen odun sirkesi örneklerinde en fazla görülen bileşenler (%)

Bileşik	280 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
2,4-Hexadienal (CAS) Sorbaldehyde	5,04	4	-	-	-	-	-	-
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	3,38	3,7	5,17	5,87	5,1	4,4	5,27	4,34
2-Furanmethanol, tetrahydro-(CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol	5,53	4,11	3,76	3,28	0,29	3,64	3,71	3,41
Phenol, 2-methoxy-	14,35	14,46	14,42	15	14,89	12,46	13,62	14,76
Phenol, 2,6-dimethoxy-(CAS)2,6- Dimethoxyphenol	9,49	8,19	7,23	7,01	8,88	9,63	8,1	9
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl	3,93	3,66	2,97	2,76	2,67	3,04	2,5	2,82

3.3.2 Odun Sirkesi Örneklerinin FT-IR Analizlerine İlişkin Sonuçlar

8 Farklı piroliz sıcaklığında (280, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C) elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.10'da gösterilmiş ve spektrumların değerlendirilmesi ise Çizelge 3.6'da verilmiştir. 8 farklı piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin FT-IR spektrumları 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boyu bant aralığında kaydedilmiştir. Her bir sıcaklıkta elde edilen odun sirkelerinin spektrumları incelendiğinde bunların yapılarının birbirlerine çok benzer olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla tüm sirke örneklerinin spektrumları için benzer yorumlar yapılabilir.



Şekil 3. 10. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirkesi örneklerinin FT-IR spektrumları

Çizelge 3.6’da farklı sıcaklıklarda elde edilen odun sirkesi örnekleri için frekans aralıkları ile oluşan bileşik sınıflarını gösteren FT-IR spekturumları için Çizelge 2.3 dikkate alınarak yapılan değerlendirme gösterilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen piklere göre kaydedilen en önemli bağlar aşağıdaki gibi açıklanabilir:

Tüm örneklerde $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında saptanmış olan bantlar, O-H yani hidroksil gerilmesini temsil etmektedir (Mutlu, 2022). Tüm odun sirkesi örneklerinde $3338-3293\text{ cm}^{-1}$ arasında bantlı pikler saptanmış olup bunların polimerik O-H, su, alkol ve fenol bileşik sınıflarını içerdikleri anlaşılmaktadır. $1638-1637\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C=O gerilme titreşimleri, ketonların, aldehitlerin ve karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir (Boer, Valette, Commandré Fournier, Thévenon, 2021).

$1398-1397\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar sadece 280 ve 300 °C sıcaklıkta piroliz işlemi sonucunda elde edilen odun sirkesi örneklerinde belirlenmiş olup bu bandların O-H gerilme ile C-O gerilme titreşimlerine işaret ettiği ve 1-heksanol, 2-metil-1-bütanol gibi alkollerin varlığını gösterdiği düşünülmektedir (Reina, Callejon, Oliver-Pozo, Amigo ve García-Gonzalez, 2017).

$1279-1278\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar da 280, 300 ve 350 °C sıcaklıkta piroliz işlemi sonucunda elde edilen odun sirkesi örneklerinde belirlenmiş olup bu bandların alifatik ve aromatik C-O ve C=O gerilme titreşimlerine işaret ettiği ve etil asetat, izoamil asetat, etil propanoat gibi esterlerin varlığını gösterdiği düşünülmektedir (Reina vd., 2017).

280 ve 300 °C sıcaklıkta piroliz işlemi sonucunda elde edilen odun sirkesi örneklerinde belirlenmiş olan $1087-1086\text{ cm}^{-1}$ ile 450 °C sıcaklıkta piroliz işlemi sonucunda elde edilen odun sirkesi örneği hariç tüm diğer örneklerde belirlenmiş olan 1017 cm^{-1} bandının C–O esneme ve O–H deformasyon titreşimini gösterdiği ve bunların da alkollerin, karboksilik asitlerin, eterlerin, esterlerin ve fenollerin varlığına karşılık geldiği düşünülmektedir (Boer vd., 2021).

Çizelge 3. 6. FT-IR spektrumları ile ilişkili olarak biyokömür örneklerinin fonksiyonel grupları

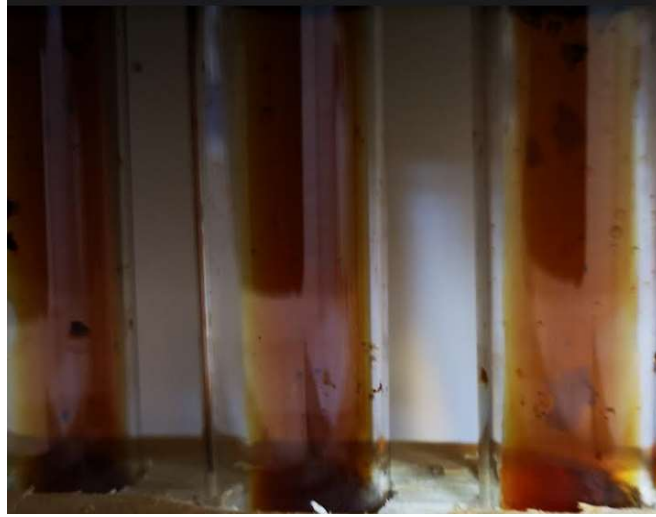
Örnek: 280 °C		Örnek: 300 °C		Örnek: 350 °C		Örnek: 400 °C	
<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>
3338	O-H gerilme	3338	O-H gerilme	3326	O-H gerilme	3325	O-H gerilme
1638	C=C gerilme	1638	C=C gerilme	1638	C=C gerilme	1637	C=C gerilme
1398	O-H gerilme, C-O gerilme	1397	O-H gerilme, C-O gerilme	-	-	-	-
1279	C-O ve C=O gerilme	1278	C-O ve C=O gerilme	1279	C-O ve C=O gerilme	-	-
1087	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1086	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	-	-	-	-
1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi
Örnek: 450 °C		Örnek: 500 °C		Örnek: 550 °C		Örnek: 600 °C	
<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>	<i>Dalga sayısı aralığı (cm⁻¹)</i>	<i>Fonksiyonel gruplar ve bileşik sınıfları</i>
3307	O-H gerilme	3309	O-H gerilme	3293	O-H gerilme	3307	O-H gerilme
1637	C=C gerilme	1637	C=C gerilme	1637	C=C gerilme	1637	C=C gerilme
-	-	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi	1017	C-O esneme ve O-H deformasyon titreşimi

3.3.3 Odun Sirkesi Örneklerinin Renk Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Renk ve şeffaflık odun sirkesinin kalite özelliklerinden sayılmaktadır ve elde edilen odun sirkesinin mümkün olduğunca şeffaf, renginin ise kullanılan biyokütle kaynağına ve piroliz koşullarına bağlı olarak soluk sarı, parlak kahverengi veya kırmızımsı kahverengi olması istenmektedir (Theapparath, Chandumpai ve Faroongsarng, 2018). Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin renk özelliklerine ilişkin ölçüm sonuçlarının ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde piroliz sıcaklığının artışı ile sirkelerin L* değerinin yani parlaklığın azaldığı 600 °C’de elde edilmiş sirke örneğinde ise 0 olarak ölçüldüğü görülmektedir. Odun sirkesi örnekleri genellikle kırmızımsı veya sarımsı bir renge sahip olduklarından beklendiği gibi, a* için tüm sirke örneklerinde ve b* için de 550 °C ve 600 °C yüksek piroliz sıcaklıklarında elde edilen örnekler hariç diğerlerinde pozitif değerler ölçülmüştür. Piroliz sıcaklığının artışıyla kırmızı-yeşil eksen değerinin (a*) genel olarak azaldığı ve sarı-mavi eksen değerlerinin de (b*) aynı şekilde oldukça düştüğü anlaşılmaktadır. a* ve b* değerlerinin düşüşüne bağlı olarak C (kroma) ve hue (h) değerleri de piroliz sıcaklığının artışı ile düşmüştür.

Petchpoung, Soiklom, Siri-anusornsak, Khlangsap, Tara ve Maneeboon (2020) renk ve spektrofotometrik parametreler kullanılarak odun sirkesinin antioksidan aktivitesinin tahmin edilmesine yönelik yaptıkları çalışmalarında araştırma kapsamında 88 farklı odun sirkesi örneği toplamışlar ve bunlar için ortalama L* değerini 60,72 (standart sapma: 20,58), a* değerini 28,50 (standart sapma: 11,96) ve b* değerini ise 85,54 (standart sapma: 25,38) olarak hesaplamışlar ve daha koyu olan ve daha az sarı olan odun sirkesinin muhtemelen daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Bizim çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz örneklere ilişkin a* değerleri bu araştırmacılar tarafından belirlenen değerlere kısmen yakın bulunurken, L* ve b* değerleri bu araştırmacıların belirledikleri ortalama değerlerin oldukça altında kalmıştır. Çalışmamız kapsamında elde ettiğimiz odun sirke örneklerinin oldukça koyu renkli kırmızımsı kahverengine sahip olmaları da bu sonucu teyit etmiştir. 350 °C piroliz sıcaklığında 3 tekerrürlü olarak elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin görünüşü Şekil 3.11’de örnek olarak verilmiştir.



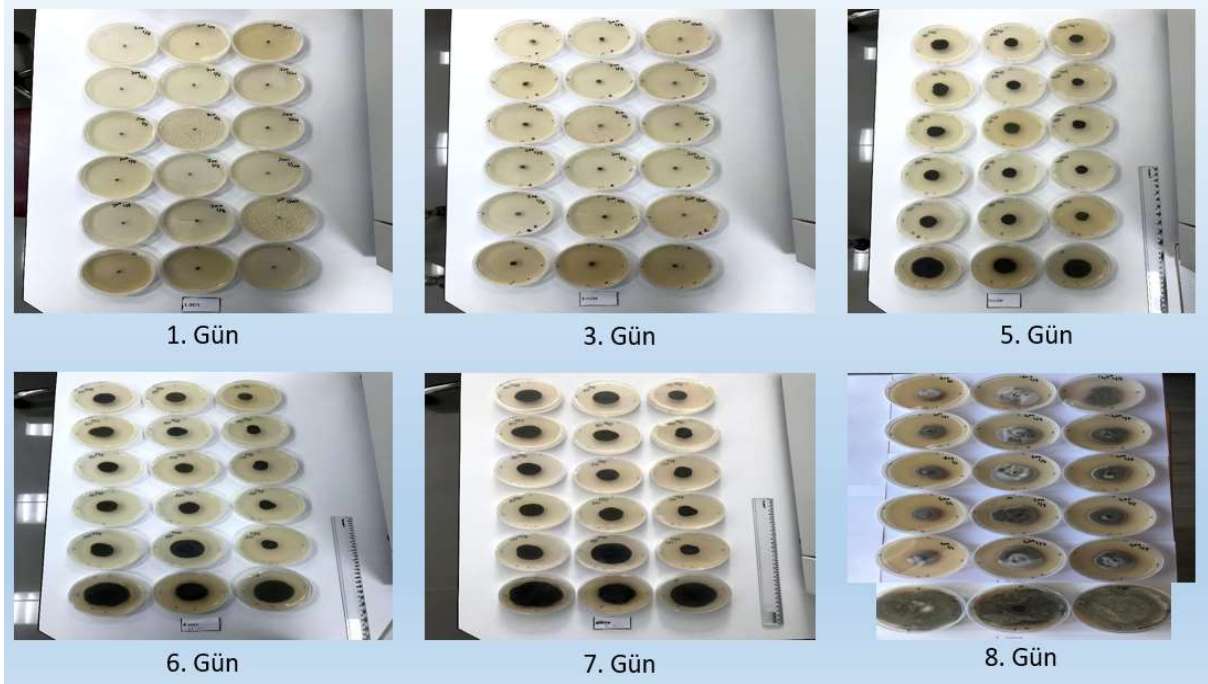
Şekil 3. 11. Odun sirkesi örneğinin rengi (350 °C)

Çizelge 3. 7. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak odun sirkesi örneklerinin renk parametrelerinin değişimi

Piroliz sıcaklığı		L *	a*	b*	C	h
280 °C	Ortalama	17,87	22,36	20,13	30,1	42,04
	Standart sapma	1,179	2,478	1,387	2,616	2,105
300 °C	Ortalama	13,46	22,34	13,76	26,42	32,02
	Standart sapma	1,79	4,06	2,659	2,984	8,571
350 °C	Ortalama	11,29	20,36	13,65	24,73	33,02
	Standart sapma	1,816	3,072	5,372	4,756	9,761
400 °C	Ortalama	10,56	18,77	8,22	20,51	23,63
	Standart sapma	0,806	0,254	0,982	0,207	2,769
450 °C	Ortalama	9,56	19,13	7,41	20,54	21,3
	Standart sapma	1,81	1,647	0,516	1,358	2,933
500 °C	Ortalama	8,6	16,28	4,05	16,79	14,03
	Standart sapma	1,595	1,108	0,862	1,048	3,177
550 °C	Ortalama	0,51	11,32	-5,18	12,47	-24,81
	Standart sapma	0,423	1,371	0,326	1,172	3,652
600 °C	Ortalama	0	11,41	-6,09	12,97	-28,39
	Standart sapma	0	1,513	0,462	1,143	4,739

3.4 Odun Sirkesinin Antifungal Aktivite Sonuçları

Araştırmanın bu bölümünde yavaş piroliz yoluyla 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C ve 550°C gibi farklı sıcaklıklarda elde edilmiş odun sirkesi örneklerinin, depolama koşullarında tohumluk materyalinde çürümelere yol açan *Alternaria alternata* fungus türünün misel gelişimine etkisi ve hastalık şiddeti değerlerine ait ortalamalar hesaplanmıştır.



Şekil 3. 12. Farklı oranda odun sirkesi uygulanan besi ortamlarında fungusların günlük gelişimi

Besi ortamına fungus ekiminin 3, 5, 6, 7, ve 8. günlerinde gelişimi saptamak amacıyla 5 tekerrürlü olarak yapılan ölçüm işlemlerine göre fungusların günlük gelişimini gösteren fotoğraflar Şekil 3.12’de, koloni çap ortalamaları ise sırasıyla Çizelge 3.8’de görülmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi uygulanan tüm sirke konsantrasyonlarında ve kontrol örneklerinde miselyum çapı zamanla artmaktadır. Fungus gelişiminin sirke örneğine ve uygulanan sirke dozlarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

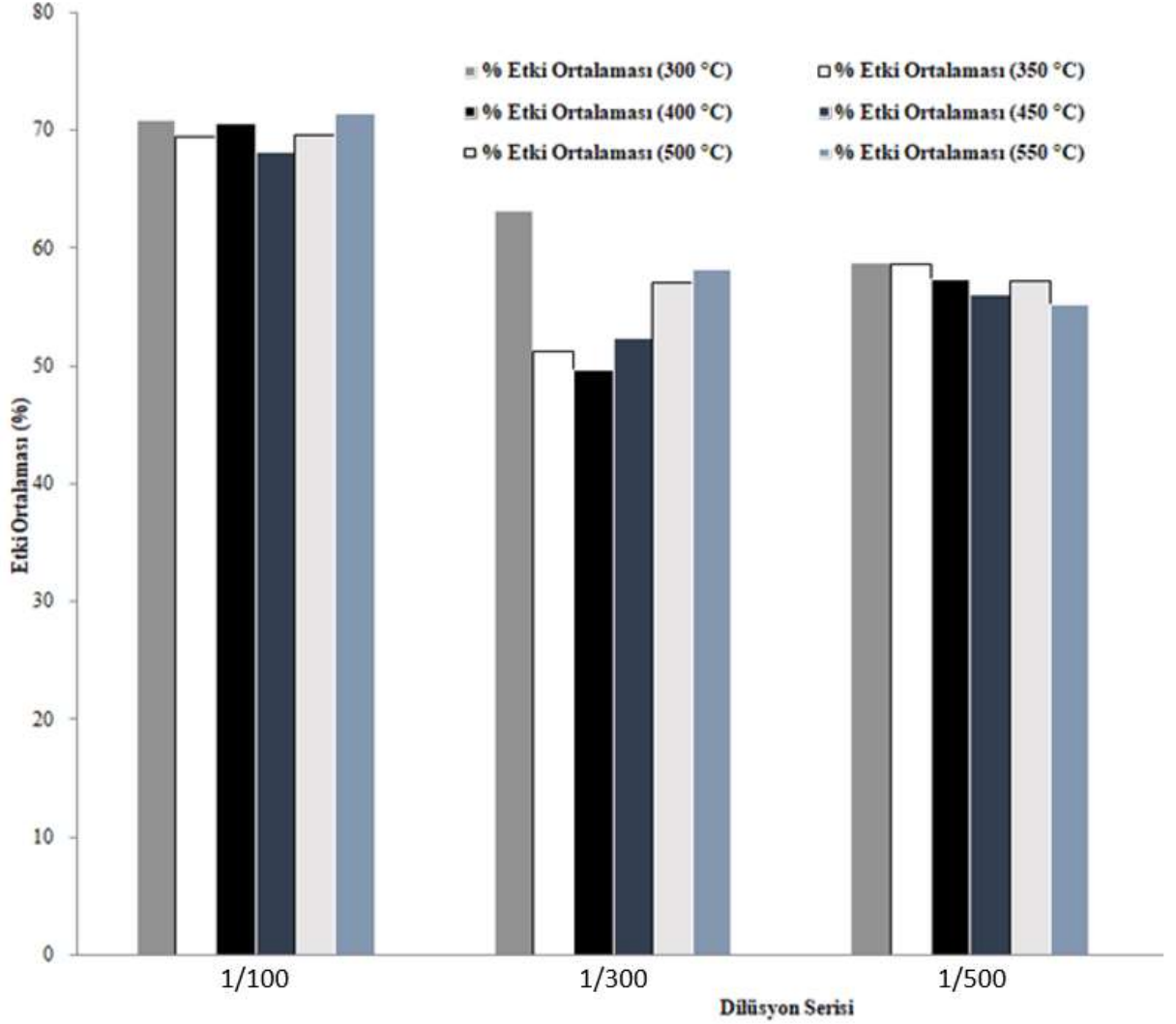
Çizelge 3.8’den 8. gün sonunda en düşük ortalama misel çapının 550°C piroliz sıcaklığında elde edilerek 1/100 konsantrasyon uygulanmış örnekte (2,81 cm) olduğu ve en yüksek ortalama misel çapının ise kontrolde 8 cm olduğu belirlenmiştir. Koç, Yardım ve Yıldız (2017) tarafından *Aspergillus niger* ve *Penicillium digitatum* mikrofunguslarını inhibe etmek için odun sirkesi uygulanan araştırmada benzer şekilde odun sirkesi uygulanmamış kontrol örneklerinde fungal izolatların gelişim çaplarının odun sirkesi uygulanmış örneklere göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3. 8. *Alternaria alternata*'nın gelişme hızı (ortalama miselyum çapı) sonuçları

3. Gün Ölçüm Sonuçları							
Konsantrasyon oranı	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	Kontrol(+)
1/100	0,82	0,94	0,90	1,00	0,97	0,91	1,7
1/300	0,91	1,16	1,26	1,40	1,20	1,22	1,7
1/500	1,09	1,13	1,20	1,24	1,19	1,19	1,7
5. Gün Ölçüm Sonuçları							
Konsantrasyon oranı	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	Kontrol(+)
1/100	1,95	1,96	2,04	2,08	2,05	1,93	4,25
1/300	2,27	2,65	2,82	2,82	2,62	2,58	4,25
1/500	2,58	2,57	2,57	2,75	2,66	2,72	4,25
6. Gün Ölçüm Sonuçları							
Konsantrasyon oranı	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	Kontrol(+)
1/100	2,24	2,22	2,28	2,41	2,32	2,25	5,38
1/300	2,66	3,24	3,37	3,33	3,09	2,98	5,38
1/500	3,03	3,01	3,03	3,19	3,08	3,17	5,38
7. Gün Ölçüm Sonuçları							
Konsantrasyon oranı	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	Kontrol(+)
1/100	2,58	2,66	2,60	2,76	2,72	2,50	6,19
1/300	3,09	3,84	3,90	3,84	3,57	3,42	6,19
1/500	3,47	3,43	3,47	3,62	3,58	3,65	6,19
8. Gün Ölçüm Sonuçları							
Konsantrasyon oranı	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	Kontrol(+)
1/100	2,84	2,96	2,85	3,05	2,95	2,81	8,00
1/300	3,44	4,42	4,54	4,31	3,95	3,85	8,00
1/500	3,81	3,81	3,92	4,03	3,94	4,08	8,00

Not: Her bir değer 5 tekrarın ortalamasıdır.

Odun sirkesi örneklerinin *Alternaria alternata* fungusunun gelişimine etkisi ve hastalık şiddeti değerine ait ortalama değerleri Duncan çoklu karşılaştırma testine göre değerlendirilmiştir. İlgili veriler Çizelge 3.9'da verilmiş, farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan odun sirke örnekleri için uygulanan seyreltme oranlarının fungusun misel gelişimine % etkisi Şekil 3.13 'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 13. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirke örneklerinin uygulama oranları ile etki miktarının (%) değişimi

Çizelge 3.9 ve Şekil 3.13'ten de görüldüğü üzere, seyreltme % değerinin artışı ile etki ortalaması düşmüş ve hastalık şiddeti artmıştır. En yüksek etki ortalaması ve en düşük hastalık şiddeti tüm sıcaklıklarda elde edilmiş olan odun sirke örnekleri için 1/100 seyreltme oranlarında elde edilmiştir.

Çizelge 3. 9. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen odun sirkesinin *Alternaria alternata* gelişimine etki oranları ve hastalık şiddeti değerlerine ait ortalamalar

300 °C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	70,80±0,73 a	2,34±0,04 d
Odun Sirkesi	1/300	63,20±1,15 b	2,94±0,09 c
Odun Sirkesi	1/500	58,80±1,28 c	3,31±0,09 b
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a
350°C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	69,40±0,97 a	2,46±0,08 c
Odun Sirkesi	1/300	51,20±5,65 b	3,92±0,44 b
Odun Sirkesi	1/500	58,60±1,72 b	3,31±0,13 b
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a
400°C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	70,60±0,92 a	2,35±0,06 d
Odun Sirkesi	1/300	49,60±0,81 c	4,04±0,06 b
Odun Sirkesi	1/500	57,40±0,50 b	3,42±0,03 c
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a
450°C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	68,20±0,37 a	2,55±0,03 c
Odun Sirkesi	1/300	52,40±3,50 b	3,81±0,26 b
Odun Sirkesi	1/500	56,00±1,64 b	3,53±0,13 b
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a
500°C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	69,60±0,87 a	2,45±0,06 c
Odun Sirkesi	1/300	57,00±0,70 b	3,45±0,05 b
Odun Sirkesi	1/500	57,20±0,73 b	3,44±0,06 b
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a
550°C sıcaklıkta elde edilen odun sirkesi			
Uygulamalar	Dilüsyon Serisi	% Etki Ortalaması	Hastalık Şiddeti
Odun Sirkesi	1/100	71,40±0,74 a	2,31±0,04 c
Odun Sirkesi	1/300	58,20±0,86 b	3,35±0,06 b
Odun Sirkesi	1/500	55,20±0,66 c	3,58±0,05 d
Kontrol	Saf su	-	8,00±0,00 a

Her bir değer 5 tekrarın ortalaması olup, aynı sütun içerisinde farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre önemlidir ($p<0.01$).

En yüksek etki ortalaması 500 °C sıcaklıkta piroliz sonucu elde edilmiş olan odun sirkesi örneğinin 1/100 oranında seyreltilmesi ile yapılan uygulama sonucunda %71,40 olarak saptanırken en düşük etki ortalaması ise %49,60 olarak 400 °C sıcaklıkta piroliz sonucu elde edilmiş olan odun sirkesi örneğinin 1/300 oranında seyreltilmesi ile yapılan uygulama sonucunda elde edilmiştir (Çizelge 3.9).

Sirke örneklerinin GC/MS analiz sonuçları dikkate alındığında sirke örneklerinin pekçok fenolik ve asidik bileşen içerdiği görülmektedir. Daha yüksek odun sirkesi oranına sahip olan seyreltilmiş sirke örneği (1/100) uygulamasının *Alternaria alternata* gelişimini önlemede daha yüksek etki derecesine sahip olmasının bu fenolik ve asidik bileşenlerinde bu örnek içerisinde daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aynı şekilde, Baimark ve Niamsa (2009); Oramahi ve Yoshimura (2013), çalışmaları sonucunda; toplam asit içeriğinin yanı sıra, odun sirkesinin fenolik bileşiklerinin de antimikrobiyal aktivitede önemli bir rol oynadığını bildirmişlerdir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde ve hatta dünyada tarımsal üretimden ortaya çıkan artık ve atıkların gerek direkt gerekse belli işlemlerden geçirildikten sonra enerji kaynağı olarak kullanılarak değerlendirilmesi konusu son yıllarda pekçok araştırmaya konu olmuştur. Yüksek potansiyeli ile kanola sapının da bu konuda çalışılması yararlı olacak tarla artıklarından birisi olduğu açıktır. Öte yandan bu tür atık ve artıklar çoğu zaman değerlendirilmek bir yana tüm yasal kısıtlamalara karşın genelde tarladan yakılarak uzaklaştırılmakta olup enerji kaynağı olarak değendirilse dahi termal verimi çok düşük olan doğrudan yakma yöntemiyle ısı enerjisine dönüştürülmektedir. Oysa bunların piroliz gibi daha modern termokimyasal yöntemlerle katma değeri daha yüksek olan ve enerji olarak kullanımının yanı sıra farklı alanlarda kullanılma potansiyeline sahip katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi oldukça önemli ve faydalıdır.

Bu çalışmada kanola bitkisinin hasadından sonra tarlada kalan ve bu haliyle çok fazla kullanım alanı bulamayan kanola sapının pirolizi için bir yavaş piroliz sistemi geliştirilmiş, farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi sonucunda katı (biyokömür) ve sıvı (piroliz sıvısı) piroliz ürünleri elde edilmiştir. Ortaya çıkan piroliz sıvısından odun sirkesi elde edilmiştir. Biyokömür ve odun sirkesi ürünlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Biyokömürlerin yakıt olarak kullanımına yönelik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen odun sirkesi örneklerinde karakterizasyonu yapılarak *Alternaria alternata* fungusu için antifungal aktiviteleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen temel sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Piroliz ürün verimleri, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak değişmiştir. Piroliz işlem sıcaklığı arttıkça biyokömür veriminin düştüğü görülmüştür. Maksimum biyokömür verimi %45,38 ile 280 °C piroliz sıcaklığı uygulamasında elde edilmiştir. Bunu %40,84 ile 300 °C'de elde edilen verim izlemiştir. 600 °C piroliz sıcaklığında biyokömür verimi %30,11'ye kadar düşmüştür. Bu sonuçlara göre nihai hedefin biyokömür elde etmek olması durumunda düşük piroliz sıcaklıklarının uygulanması önerilmektedir. Pirolitik sıvı verimi ise belli bir piroliz sıcaklığına kadar yükselirken daha yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz koşullarında düştüğü saptanmıştır. Piroliz sıvısı için bu çalışma kapsamında geliştirilmiş olan sistem ile 350 °C piroliz sıcaklığı uygulamasında maksimum sıvı verimi %31,52 olarak belirlenmiştir. Bu durumda nihai ürünün sıvı olması istendiğinde piroliz işleminin 350 °C sıcaklığı geçmemesi önerilmektedir. Gaz ürün veriminin sıcaklık artışına paralel olarak arttığı anlaşılmakla beraber

nihai ürünün gaz ürün olması durumunda piroliz sıcaklığına karar vermek için gaz analizinin de yapılarak gaz ısı değeri dikkate alınması önerilmektedir.

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan kanola saplarının ortalama nem içeriği %11,22, kül içeriği %7,26, uçucu madde yüzdesi %63,91, sabit karbon içeriği %17,62 ve alt ısı değeri 13,76 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Kanola sapının ısı değerinin düşük olması; elementel analiz sonuçlarının da gösterdiği gibi C ve H içeriklerinin odun biyokütlelerine kıyasla daha düşük olması ve ısı değeri düşüren O ve N içeriklerinin ise daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Kanola sapının kül içeriğinin benzer tarımsal atıklara kıyasla daha yüksek, ısı değerinin ise daha düşük olması bu artışın direkt yakıt olarak kullanılmasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu tez kapsamında tasarlanıp imal edilen yavaş piroliz sistemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılmış olan piroliz denemeleri neticesinde elde edilen biyokömür örneklerinin nem içerikleri hammaddenin nem içeriğine kıyasla düşük bulunurken, tüm biyokömür örneklerinin kül içerikleri ise kanola sapının kül içeriğine kıyasla daha yüksek saptanmıştır. Piroliz işlemi ve işlem sıcaklığının artışı örneklerin C oranını da yükseltmiş, O içeriğini de düşürmüştür. Aynı şekilde H içeriği de piroliz işlemi ile düşmüş ve piroliz sıcaklığının artışı ile H içeriği daha da düşmüştür. Biyokömürlerin stabilitesinin ve karbonizasyonunun göstergesi olarak kabul edilen H/C ve O/C mol oranlarının değerlerinin Avrupa Biyokömür Kuruluşu (EBC) tarafından kabul edilen sınırlarda olduğu ve piroliz işleminin uygun şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Biyokömür örneklerinin ısı değerlerinin piroliz sıcaklığındaki artışa paralel olarak arttığı ve piroliz sıcaklığı 600 °C olarak uygulandığı durumda elde edilen örneklerin ısı değerini 23,61 MJ/kg değerine çıktığı belirlenmiştir. Biyokömür örneklerinin FT-IR analizleri, kanola sap örneklerinin 400 °C'nin üzerinde piroliz edilmesi sonucunda hammadde içinde bulunan fenol ve amid grupları gibi selüloz bileşenlerinin biyokömürün karbonlu yapılarına dönüşecek şekilde yok olduğunu göstermiştir. SEM mikroyrafları, piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömür örneklerinin yüzey özelliklerinin ve şeklinin etkilendiğini göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artışı, biyokömürlerin karbon içeriğini arttırmış ve oksijen içeriğini azaltmıştır. Biyokömürlerin renk analizleri; piroliz sıcaklığının artışının kroma yani renk doygunluğu değerini arttırdığını dolayısıyla rengin daha da koyulaşmasını sağladığını göstermiştir. Benzer çalışmalarda rengin koyulaşmasının daha yüksek ısı değeri göstergesi olduğu bildirilmiştir. Biyokömür örneklerine yönelik elde edilmiş tüm bu sonuçlar dikkate

alındığında özellikle yüksek piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş olan biyokömürlerin yakıt olarak kullanımı önerilmektedir.

Kanola sapının yavaş piroliz işlemini sonucunda elde edilmiş olan piroliz sıvısından elde edilmiş olan odun sirkesi örneklerinin içerdiği bileşikler GC/MS yardımıyla incelenmiştir. Organik ana bileşenlere sahip olan odun sirkesi örneklerinin Phenol, 2-methoxy- ve Phenol, 2,6-dimethoxy-(CAS)2,6-Dimethoxyphenol gibi fenol bileşik yüzdelerinin diğer bileşenlere göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. 8 farklı piroliz sıcaklığında elde edilen odun sirkelerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde de bunların benzer spektrumlara sahip olduğu görülmüştür. GC-MS sonuçları ile paralel olarak örneklerin bileşiminde; polimerik O-H, su, alkol (1-heksanol, 2-metil-1-bütanol vs.), fenol bileşik sınıfları, ketonlar, esterler, aldehytler, karboksilik asitlerin vs. varlığı belirlenmiştir. Sirke örneklerinin renklerine ilişkin sonuçlar; bu örneklerin kırmızılık değerlerinin ticari olarak kullanılan odun sirkesi örneklerine yakın olduğunu ve kırmızımsı kahverengi renklerinin kalite özelliği olarak uygun bir renk olduğunu göstermiştir. Fenol, metanol, formik asit, ester, keton, asetal vb. pek çok organik kimyasal bileşene sahip olan odun sirkesinin tarımsal uygulamalarda pek çok farklı ürün için zararlı ve hastalıkların önlenmesine yönelik daha detaylı çalışmaların yapılması önerilmektedir.

Yukarıda belirtilen özellikleri ve özellikle içerdiği yüksek oranda fenolik bileşiklerden dolayı odun sirkesinin antifungal özelliğinin olması bitkilere zarar veren mantar hastalıklarına karşı kullanılabilecek etkili bir fungusit olabileceğini göstermiş olup bu çalışma kapsamında bu özelliğini test etmek amacıyla farklı seyreltme oranlarında hazırlanmış olan odun sirkesi örneklerinin *Alternaria alternata* fungusunun gelişimine etkisi incelenmiştir. Uygulanan tüm sirke konsantrasyonlarında ve kontrol örneklerinde miselyum çapının zamanla arttığı belirlenmiştir. Seyreltme % değerinin artışı ile etki ortalaması düşmüş ve hastalık şiddeti artmıştır. Uygulanan en yüksek doz olan 1/100 seyreltme oranlarında tüm örnekler için en yüksek etki oranları belirlenmiştir. Maksimum etki ortalaması 500 °C sıcaklıkta piroliz sonucu elde edilmiş olan odun sirkesi örneğinin 1/100 oranında seyreltilmesi ile yapılan uygulama sonucunda %71,40 olarak saptanırken en düşük etki ortalaması ise %49,60 olarak 400 °C sıcaklıkta piroliz sonucu elde edilmiş olan odun sirkesi örneğinin 1/300 oranında seyreltilmesi ile yapılan uygulama sonucunda elde edilmiştir. Bu açıdan bakıldığında genel olarak odun sirkesi uygulamasının oldukça yüksek bir etki ortalamasına sahip olduğu söylenebilir. Seyreltme yüzdesinin düşürülmesiyle bu etki değerinin daha da yükseltilebileceği düşünülebilmekle beraber yüksek odun sirkesi konsantrasyonunun ters etki yapabileceği ve

miselyum gelişimini destekleyebileceği de bilindiğinden bu konuda daha ayrıntılı araştırmaların yapılması önerilmektedir.

Sonuç olarak bu çalışma ile elde edilen sonuçların, tarımda odun sirkesinin ve biyokömür kullanımının arttırılmasına yönelik yapılacak olan daha detaylı çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Özellikle odun sirkesinin funguslara karşı antifungal etkisi üzerine yapılan çalışmaların daha da detaylı olarak yapılması önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbo, A. Z., Idris, M. O. and Hammad, A. M. (2014). The antifungal effects of four tomato rhizosphere *Bacillus* spp. Against. *Alternaria alternata*. *International Journal of Science and Research*, 3(7): 1324–8.
- Açıkgöz, F. E., Aktaş, T. ve Şahin, F. H. (2015). Komatsuna (*Brassica Rapa* L. Var. *Perviridis*) Bitkisine Ait Bazı Fiziko-Mekanik ve Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*.
- Aguiar, L., Marquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sanchez, J.L., Arauzo, J. (2008). Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 83: 124-130.
- Akçay, T. ve Aktaş, T. (2014). Estimation of Biomass Potential, Energy Values, and Characterization of Field Wastes: Example of Paddy Wastes in Tekirdag City. *12th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture*. Pp: 149-154.
- Aktaş, T. ve Öztıp, M.H. (2012). Üzüm Posası ve Bileşenlerinin Bazı Termokimyasal Özellikleri ve İzotermal Olmayan Şartlarda Piroliz Kinetikleri. *27. Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi*, s: 509-517, 5-7 Eylül 2012, Samsun.
- Aktaş, T., Dalmış, İ. S. ve Tuğ, S. (2016). Farklı Biyokütle Saplarının Gazlaştırılması Amacıyla Laboratuvar Tipi Bir Gazlaştırıcının Geliştirilmesi. NKUBAP.00.24.AR.14.28 nolu proje sonuç raporu.
- Al, K. (2021). Biyokütle enerji santralleri için tarımsal atıklar: şanlıurfa ilinde tarımsal atık ve atıkların değerlendirilmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4(2): 67-76.
- Alexopoulos, C. J., Mims, C. W. and Blackwell, M. (1996). *Introductory mycology* (No. Ed. 4). John Wiley and Sons.
- Angın, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128, 593-597.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2006). Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18 (4): 535-542.
- Anonim. (2011). Tesisat teknolojisi ve iklimlendirme. *Atık su tesisatı* (14). Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı.
- Anonim, (2018). Electronic Supplementary Material (ESI) for Sustainable Energy & Fuels. The Royal Society of Chemistry. Erişim adresi <http://www.rsc.org> › suppdata
- Anonim. (2020). Flue Gas Condensation. 23 Ocak 2020, Erişim adresi https://en.wikipedia.org/wiki/Flue-gas_condensation#External_links

- Apai, W. and Thongdeethae, S. (2002). Wood vinegar: new organic for Thai Agriculture. *The 4th Toxicity Division Conference, Department of Agriculture*, (pp. 166-169).
- Apaydın-Varol, E., Pütün, E. and Pütün, A.E. (2007). Slow Pyrolysis of Pistachio Shell. *Fuel*, 86(12-13), 1892-1899.
- Asadullah, M., Rahman, M. A., Ali, M. M., Rahman, M. S., Motin, M. A., Sultan, M. B. and Alam, M. R. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, 86(16), 2514-2520.
- Asadullah, M., Rahman, M. A., Ali, M. M., Motin, M. A., Sultan, M. B., Alam, M. R. and Rahman, M. S. (2008). Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 99(1), 44-50.
- Ateş, F. (2001). *Euphorbia Rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi* (Doktora Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Ateş, F., Pütün, E. and Pütün, A. E. (2004). Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 71(2), 779-790.
- Ateş, F. and Işıkdag, M. A. (2008). Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC-MS. *Energy and Fuels*, 22(3), 1936-1943.
- Ateş, F., Tophanecioglu, S. and Pütün, A. (2015). The evaluation of mesoporous materials as catalyst in fast pyrolysis of wheat straw. *International Journal of Green Energy*, 12(1), 57-64.
- Aydoğan, B. (2008). *Biyodizel kullanılan dizel motorlarda NO_x emisyonlarının ve NO_x emisyonları azaltma yöntemlerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Baimark, Y., Threeprom, J., Dumrongchai, N., Srisuwan, Y. and Kotsaeng, N. (2008). Utilization of wood vinegars as sustainable coagulating and antifungal agents in the production of natural rubber sheets, *Journal of Environmental Science and Technology*, 1(4), 157-163.
- Baimark, Y. and Niamsa, Y. (2009). Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungalagents on the production of natural rubber sheets. *Biomass and Bioenergy*, 33(6-7), 994-998.
- Barth, T. (1999). Similarities and differences in hydropyrolysis and source rocks. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1495-1507.
- Basu, P. (2010). "Pyrolysis and Torrefaction", biomass gasification and pyrolysis. *Academic Press*, 65-96.
- Benjlali, B., Tantadui-Elaraki, A., Ayadi, A. and Ihlal, M. (1984). Method to study antimicrobial effects of essential oils: application to the antifungal activity of six Moroccan essences. *Journal of Food Protection*, 47(10), 748-752.

- Bhaskar, T., Bhavya, B., Singh, R., Naik, D.V., and Kumar, A. (2011). Thermochemical conversion of biomass to Biofuels. *Biofuels*. Burlington: Academic Press. 51-77.
- Blik, A., Van Poelje, W. M., Van Swaaij, W. P. M., and Van Beckum, F. P. H. (1985). Effects of intraparticle heat and mass transfer during devolatilization of a single coal particle. *AIChE journal*, 31(10), 1666-1681.
- Boateng, A. A., Cooke, P. H. and Hicks, K. B. (2007). Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls. *Fuel*, 86(5-6), 735-742.
- Boer, F.D., Valette, J., Commandré J-M., Fournier, M. and Thévenon, M-F. (2021). Slow pyrolysis of sugarcane bagasse for the production of char and the potential of its by-product for wood protection. *Journal of Renewable Materials*, 9(1), 97-117.
- Brachi, P., Chirone, R., Miccio, M., Ruoppolo, G.(2018). Fluidized bed torrefaction of commercial wood pellets: process performance and solid product quality. *Energy Fuels*, 32, 9459–9469
- Brammer, J. G., Lauer, M. and Bridgwater, A. V., (2006). Opportunities for biomass-derived “bio-oil” in European heat and power markets. *Energy Policy*, 34(17), 2871- 2880.
- Bridgwater, A.V. (1990). Biomass pyrolysis technology, Biomass For Energy and Industry. *5th E.C. Conference, London: Elsevier Applied. Science*, (pp. 2-489).
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S. A. (1991)a. A. V. Bridgwater (ed.), Pyrolysis liquids upgrading a utilization. *Elsevier Applied Science*, 12, 145-165.
- Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A. (1991)b. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, 11–92.
- Bridgwater, A. V. Meier, D. and Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493.
- Bridgwater, A. V., Czernik, S. and Piskorz, J. (2001). An overview of fast pyrolysis. *Prog. Thermochem. Biomass Convers.* 2, 977–997.
- Bridgwater, A. V., Toft, A. J. and Brammer, J. G. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 181-246.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3), 87-102.
- Bridgwater, T. (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755-1768.
- Bridgewater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.

Bridgwater, A. V. ve Grassi, G. (Eds.). (2012). *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. Springer Science and Business Media.

Brown Jr, R. M., Larson, D. A. and Bold, H. C. (1964). Airborne algae: their abundance and heterogeneity. *Science*, 143(3606), 583-585.

Campuzano, F., Brown, R. C. and Martínez, J. D. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102, 372-409.

Chaerani, R. and Voorrips, R. E. (2006). Tomato early blight (*Alternaria solani*): the pathogen, genetics, and breeding for resistance. *Journal of General Plant Pathology*, 72(6), 335–347.

Chen, B. and Chen, Z., (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), 127–133.

Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S. and Chen, H. (2012). Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource Technology*, 107, 411–418.

Conrad, S., Apfelbacher, A., and Schulzke, T. (2014, June). Fractionated condensation of pyrolysis vapours from ablative flash pyrolysis. In *22nd European Biomass Conference: Setting the Course for a Biobased Economy* (pp. 1127-1133). Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/263922640_FRACTIONATED_CONDENSATION_OF_PYROLYSIS_VAPOURS_FROM_ABLATIVE_FLASH_PYROLYSIS.

Das, P. and Ganesh, A. (2003). Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-a near fuel. *Biomass and Bioenergy*, 25(1), 113–117.

Das, P., Sreelatha, T. and Ganesh, A. (2004). Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell characterisation and related properties. *Biomass and Bioenergy*, 27(3), 265-275.

Daouk, K. D., Dagher, M. S. and Sattout, J. E. (1995). Antifungal activity of the essential oil of *Origanum syriacum* L. *Journal of Food Protection*, 58(10), 1147-1149.

Demirbaş, A. and Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources*, 24(5), 471-482.

Demirbaş, A. (2007)a. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88(6), 591-597.

Demirbaş, A. (2007)b. Producing bio-oil from olive cake by fast pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(1), 38-44.

Dok, M., Gizlenci, Ş., Acar, M., ve Özçelik, H. (2007). Karadeniz sahil ve iç geçit bölgelerinde kolza üretiminin geliştirilme imkanları.

Dube, J. P. (2014). *Characterization of Alternaria alternata isolates causing brown spot of potatoes in South Africa* (Doctoral dissertation), University of Pretoria.

EBC (2012) 'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.' European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 4.7 of 18th October 2013, Accessed: 4.11.2022.

Eken, S. (2007). *Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun ortak pirolizinden elde edilen katların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Erdoğan, P. ve Toros, S. (2005). *Melia azaderach* L.(Meliaceae) ekstraktlarının Patates böceği [*Leptinotarsa decemlineata* Say (Col.: Chrysomelidae)] larvalarının gelişimi üzerine etkisi. *Bitki Koruma Bülteni*, 45(1-4), 99-118.

Erdoğan, A. E. (2018). *Vakum piroliz ünitesi tasarımı ve hayvansal atıkların pirolizinden elde edilen katı ürünlerin toprak düzenleyici olarak kullanımının araştırılması* (Doktora Tezi), Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.

Ertaş, M. (2010). *Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu* (Doktora Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Faaij, A. (2006). Modern biomass conversion technologies. *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 11(2), 343-375.

Ferjani, A. I., Jeguirim, M., Jellali, S., Limousy, L., Courson, C., Akrou, H., Thevenin, N., Ruidavets, L., Muller, A. and Bennici, S. (2019). The use of exhausted grape marc to produce biofuels and biofertilizers: Effect of pyrolysis temperatures on biochars properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 425-433.

Fu, P., Yi, W., Bai, X., Li, Z., Hu, S., Xiang, J. (2011). Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 102, 8211-8219.

Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Macia'-Agullo', J. A., Fiol, S., Lo'pez, R., Smernik, R. J., Aitkenhead, W. P., Arce, F. and Macias, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.

García-Pérez, M., Chaala, A. and Roy, C. (2002). Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 65(2), 111-136.

García-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D. and Roy, C. (2007). Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass: comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(1), 104-116.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G. and Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technology*, 103(1), 249-258.

- Gerçel, H. F. (2002a). Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse. *Bioresource Technology*, 85(2), 113-117.
- Gerçel, H. F. (2002b). The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake. *Biomass and Bioenergy*, 23(4), 307-314.
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U. and Ala'a, H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18-24.
- Gizlenci, Ş., Üstün, A., and Torun, M. (2002). Alternatif bir yağ bitkisi kanola ve önemi. *Türk Tarım Dergisi*, 147, 54-57.
- Goldemberg, J. ve Coelho, S. T. (2004). Renewable energy—traditional biomass vs. modern biomass. *Energy Policy*, 32(6), 711-714.
- Goyal, H. B., Seal, D. and Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(2), 504-517.
- Günel, E. ve Birol, M. (2022). Odun sirkesinin tarımda kullanımı. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 596-608.
- Hagner, M. (2013). *Potential of the slow pyrolysis products birch tar oil, wood vinegar and biochar in sustainable plant protection-pesticidal effects. soil improvement and environmental risks* (Doctoral dissertation), University of Helsinki Faculty of Biological and Environmental Sciences, Helsinki.
- He, R., Ye, X. P., English, B. C. and Satrio, J. A. (2009). Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. *Bioresource Technology*, 100(21), 5305-5311.
- Heydari, A. and Pessarakli, M. A. (2010). A review on biological control of fungal plant pathogens using microbial antagonists. *Journal of Biological Sciences*, 10(4), 273–90.
- İbrahim, K. O. Ç., Yardım, E. ve Yıldız, Ş. (2017). In vitro şartlarında küf etmenlerine karşı tavuk gübresinden elde edilmiş odun sirkesinin antifungal etkisi. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 27(4), 516-520.
- İbrahim, K. O. Ç. ve Yardım, E. N. (2019). Pestisitlerin ve odun sirkesinin bazı mikrobiyal ve fiziko-kimyasal toprak parametrelerine etkilerinin araştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(6), 896-904.
- İleri A. ve Kesim S. (1999). Soğutma sistemleri için optimum boru boyutları. 4th Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, Türkiye, 4-7 Kasım, 1999.
- İmamoğlu, Ö. (2011). Biyokontrolde doğal ürünlerin kullanılması; Kitosan. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68(4), 215-22.

- Ji-Lu, Z. (2007). Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1), 30-35.
- Joardder, M. U., Halder, P. K., Rahim, A. and Paul, N. (2014). Solar assisted fast pyrolysis: a novel approach of renewable energy production. *Journal of engineering*, 2014.
- Jothityangkoon, D., Koolachart, R., Wanapat, S., Wongkaew, S. and Jogloy, S. (2008). Using wood vinegar in enhancing peanut yield and in controlling the contamination of aflatoxin producing fungus, *International Crop Science*, 4, 253-253.
- Kadota, M., Hirano, T., Imizu, K. and Niimi, Y. (2002). Pyroligneous acid improves in vitro rooting of Japanese pear cultivars. *HortScience*, 37(1), 194-195.
- Kadota, M. and Niimi, Y. (2004). Effects of charcoal with pyroligneous acid and barnyard manure on bedding plants. *Scientia Horticulturae*, 101(3), 327-332.
- Kang, B. S., Lee, K. H., Park, H. J., Park, Y. K. and Kim, J. S. (2006). Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of a char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 32-37.
- Kar, Y. (2008). *Çörekotu (nigella sativa l.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi* (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karakaya, N. (2016). *CU-%24,2MN alaşımının yapısal, kristalografik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Amasya.
- Karapınar, H. S. (2013). *Bazı gıdaların aflatoksin içeriğinin hplc metodu ile tayini* (Yüksek Lisans Tezi), Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Kim, D. H., Seo, H. E., Lee, S. C. and Lee, K. Y. (2008). Effects of wood vinegar mixed with insecticides on the mortalities of Nilaparvata lugens and Laodelphax striatellus (Homoptera: Delphacidae). *Animal Cells and Systems*, 12(1), 47-52.
- Klein, A. (2002). Gasification: an alternative process for energy recovery and disposal of municipal solid wastes. *Columbia University*, 1-50.
- Koç, İ., Yardım, E. N. Ve Yıldız, Ş., 2017. In Vitro şartlarında küf etmenlerine karşı tavuk gübresinden elde edilmiş odun sirkesinin antifungal etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 27(4), 516-520.
- Kumar S. 2012. Biopesticides: a need for food and environmental safety. *Journal of Fertilizers and Pesticides*, 3(4): 1000e107.
- Kumbar, N. ve Unakıtan, G. (2011). Trakya bölgesinde kanola üretiminin ekonomik analizi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8(1), 75-80.

- Liscinsky, D. (2002). *Biomass Gasification and Power Generation Using Advanced Gas Turbine Systems*. United Technologies Research Center (US).
- Lua, A.C. and Guo, J. (1998). Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*, 36(11), 1663–1670.
- Luik, H., Luik, L., Tiikma, L. and Vink, N. (2007). Parallels between slow pyrolysis of Estonian oil shale and forest biomass residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 205-209.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. and Cen, K. (2004). Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*, 26(5), 455-462.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M. and Parker, J. (1997) Brock biology of microorganisms. *Eighth Edition, Prentice Hall International, Inc.*
- Miao, X. and Wu, Q. (2004). High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of chlorella protothecoides. *Journal of Biotechnology*, 110(1), 85-93.
- Miao, X., Wu, Q. and Yang, C. (2004). Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 855-863.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı. (2015). Tarım. *Hastalık etmenleriyle genel mücadele yöntemleri*, (10-11). Ankara.
- Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Mu, J., Uehara, T. and Furuno, T. (2003). Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants. *Journal of Wood Science*, 49(3), 262-270.
- Mutlu, G., İmir, T., Cengiz, T. A., Ustaçelebi, Ş., Tümbay, E. ve Mete, Ö. (1999). Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. *Mantarların yapıları, üreme özellikleri ve sınıflandırılması (Editör: Ş. Ustaçelebi)* (1. Baskı) içinde 1015-1021. Ankara: Güneş Kitabevi.
- Mutlu, Ş. (2022). *Chia tohumuna atmosferik plazma uygulamasının farklı metotlarla elde edilen müsilajın teknolojik özelliklerine olan etkisinin incelenmesi* (Doktora Tezi), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Nag, A. (2007). *Study on carbonization of non woody biomass species* (Bachelor thesis), The National Institute of Technology, Rourkela.
- Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T. and Imamura, Y. (2007). Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Building and environment*, 42(3), 1236-1241.
- Namlı, A., Akça, M. O., Turgay, E. B. ve Soba, M. R. (2014). Odun sirkesinin tarımsal kullanım potansiyelinin araştırılması. *Toprak Su Dergisi*, 3(1), 44-52.

- Neergaard, P. (1945). Danish species of *Alternaria* and *Stemphylium*. *Danish species of Alternaria and Stemphylium*.
- Onay, O. and Koçkar, O. M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, 28(15), 2417-2433.
- Onay, O. and Koçkar, O. M. (2006). Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. *Fuel*, 85(12-13), 1921-1928.
- Onay, O. (2007). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 523-531.
- Oramahi, H. A. and Yoshimura, T. (2013). Antifungal and antitermitic activities of wood vinegar from *Vitex pubescens* Vahl. *Journal of wood science*, 59(4), 344-350.
- Öğütçü, Z. ve Kolsarıcı, Ö. (1979). Kışlık kolza çeşitlerinin Antalya, Edirne ve Ankara şartlarına adaptasyonu. *TC Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırma Dergisi*, 1(3), 175-188.
- Ökten, S.S. ve Asan, A. (2009). Hastane iç ortam havasının mikrobiyal açıdan incelenmesinin önemi. *IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*, 717-723.
- Özbay, N., Pütün, A. E. and Pütün, E. (2001). Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1), 89-101.
- Özbay, N., Uzun, B. B., Varol, E. A. and Pütün, A. E. (2006). Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. *Fuel processing technology*, 87(11), 1013-1019.
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B. B. and Pütün, A. E. (2008). Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, 33(8), 1233-1240.
- Özçimen, D. and Karaosmanoğlu, F. (2004). Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable energy*, 29(5), 779-787.
- Özgüven, M. (1990). Türkiye’de kanola tarımı potansiyeli ve geleceği. *TMO yem maddeleri toplantısı*, Ankara.
- Özmay, Y. A. (2007). *Adana’daki ev dışı (outdoor) fungusların izolasyonu, identifikasyonu, mevsimsel dağılımı ve alerjik hastalıklarla ilişkilendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Peng, W., Wu, Q. and Tu, P. (2000). Effects of temperature and holding time on production of renewable fuels from pyrolysis of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Applied Phycology*, 12(2), 147-152.

Petchpoung K, Soiklom S, Siri-Anusornsak W, Khlangsap N, Tara A, Maneeboon T. (2020). Predicting antioxidant activity of wood vinegar using color and spectrophotometric parameters. *MethodsX*, 7:100783. doi: 10.1016/j.mex.2020.100783.

Pütün, A. E., Özcan, A. and Pütün, E. (1999). Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52(1), 33-49.

Pütün, E. A., Apaydın, E. and Pütün, E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. *Energy*, 27(7), 703- 713.

Pütün, A. E., Apaydın, E. and Pütün, E. (2004). Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 29(12-15), 2171-2180.

Pütün, A. E., Uzun, B. B., Apaydın, E. and Pütün, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87(1), 25-32.

Quinn, L. P., Fernandes-Whaley, M., Roos, C., Bouwman, H., Kylin, H., Pieters, R. and Van Den Berg, J. (2011). Pesticides in the modern world pesticides use and management. *Pesticide Use in South Africa: One of the Largest Importers of Pesticides in Africa*, Ed. Stoytcheva M, 49, 96.

Rakmai, J. (2009). *Chemical determinations antimicrobial and antioxidant activities of thai wood vinegar* (Master Thesis). Prince of Songkla University, Thailand.

Rao, RP. (1965). The fungusgenus *Alternaria* in Bombay-Maharashtra I. And II. *Sydowia*, 18, 44-64.

Ray, A., Banerjee, A. and Dubey, A. (2020). Characterization of biochars from various agricultural byproducts using FTIR spectroscopy, sem focused with image processing. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology (IJAEB)*, 13(4): 423-430.

Reina, R.R., Callejon, R.M., , Oliver-Pozo, C., Amigo, J.M. and García-Gonzalez, D.L. (2017). ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories. *Food Control*, 78: 230-237.

Saberi, M., Askary, H., Sarpeleh, A. and Hosseini, A. (2013). Wood vinegar as a biological product for managing fusarium oxysporum f. sp. radicis-cucumerinum. *Canadian Journal of Plant Protection (CJPP)*, 1(4).

Salan, T. (2014). *Pulper atıklarının katalitik pirolizi* (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Sameshima, K., Sasaki, M. and Sameshima, I. (2002, September). Fundamental evaluation on termiticidal activity of various vinegar liquids from charcoal making. *Proceedings of the fourth international wood science symposium* (pp. 134-138).

Schimmelpfennig, S., Glaser, B. (2012). One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. *Journal of Environmental Quality*. 41: 1001-1013.

Scholze, B., Hanser, C. and Meier, D. (2001). Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 387-400.

Shaaban, A., Se, S. M., Mitan, N. M. M. and Dimin, M. F. (2013). Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, 68, 365-371.

Shan, X-K., Zhao, S-L., Ma, Y-Y., Mo, W., Wei, X-Y. (2022). Analysis of Pyrolysis Performance and Molecular Structure of Five Kinds of Low-Rank Coals in Xinjiang Based on the TG-DTG Method. *ACS Omega*, 7:8547–8555.

Speight, J. G. (2015). Occurrence and formation of crude oil and natural gas. *Subsea and Deepwater Oil and Gas Science and Technology*, 1-43.

Strezov, V., Evans, T. J. and Hayman, C. (2008). Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology*, 99(17), 8394-8399.

Svoboda, K., Martinec, J., Pohořelý, M. and Baxter, D. (2009). Integration of biomass drying with combustion/gasification technologies and minimization of emissions of organic compounds. *Chemical Papers*, 63(1), 15-25.

Şensöz, S., Angin, D. and Yorgun, S. (2000). Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassicanapusl.*): fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, 19(4), 271-279.

Şensöz, S. (2003). Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. *Bioresource Technology*, 89(3), 307-311.

Şensöz, S., Demiral, İ. and Gerçel, H. F. (2006). Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresource technology*, 97(3), 429-436.

Şensöz, S. and Angin, D. (2008a). Pyrolysis of safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) seed press cake: part 1. the effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology*, 99(13), 5492-5497.

Şensöz, S. and Angin, D. (2008b). Pyrolysis of safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: part 2. structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource Technology*, 99(13), 5498-5504.

Tarım ve Orman Bakanlığı. (2020). *Bitkisel Üretim Verileri*, 2 Şubat 2021, Erişim adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BUGEM.pdf>

Theapparath Y., Chandumpai A. and Faroongsarn D. (2018). Physicochemistry and Utilization of Wood Vinegar from Carbonization of Tropical Biomass Waste. *Tropical Forests* (Chapter 8). <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77380>.

Telmo, C., Lousada, J. and Moreira, N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, 101(11), 3808-3815.

Tiilikkala, K., Fagernäs, L. and Tiilikkala, J. (2010) History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product. *The Open Agriculture Journal*, 4, 111-118.

Tomczyk, A., Sokołowska, Z. and Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215.

Tophanecioğlu, S. Ö. (2010). *Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi* (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M. (2006). Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 230-237.

Tsuzuki, E., Wakiyama, Y., Eto, H. and Handa, H. (1989). Effect of pyroligneous acid and mixture of charcoal with pyroligneous acid on the growth and yield of rice [*Oryza sativa*] plant. *Japanese Journal of Crop Science*, 58(4), 592-597.

Türe, S., (2001). Biyokütle Enerjisi, *Temiz Enerji Vakfı Yayınları*, No: 7, pp. 1-26, Ankara.

TÜİK, Türkiye İstatistik Kurumu. (2022). *Bitkisel Üretim Verileri*. 26 Ocak 2023, Erişim adresi: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504>

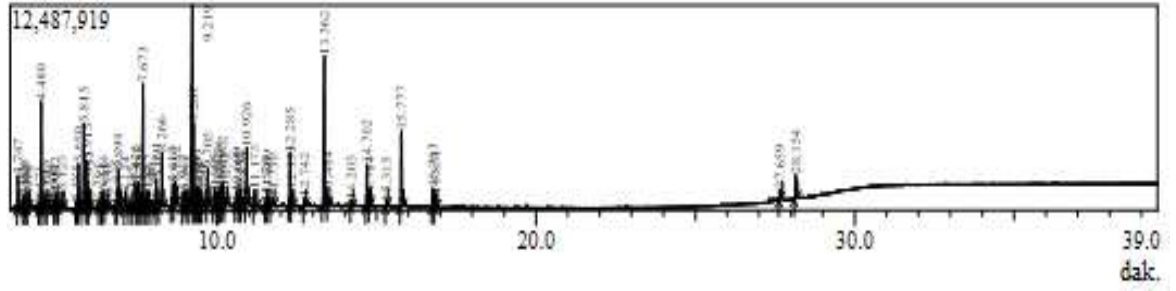
Uçar, S. and Özkan, A. R. (2008). Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technology*, 99(18), 8771-8776.

Uzun, B. B., Pütün, A. E. and Pütün, E. (2007). Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 147-153.

Velmurugan, N., Chun, S. S., Han, S. S. and Lee, Y. S. (2009). Characterization of chikusaku-eki and mokusaku-eki and its inhibitory effect on sapstaining fungal growth in laboratory scale. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6(1), 13-22.

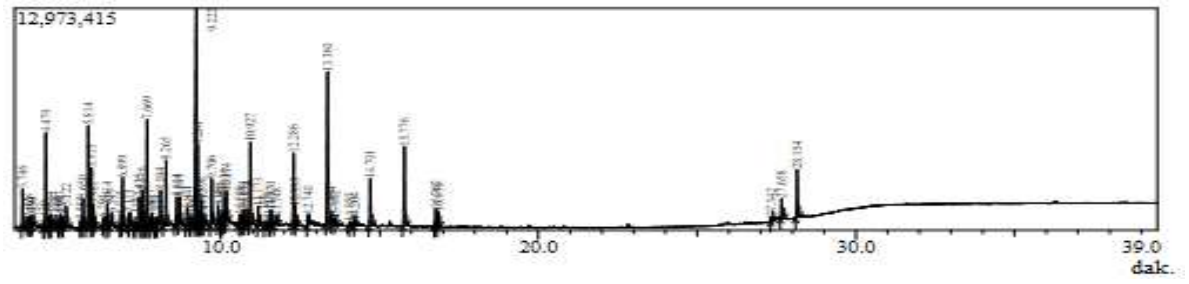
- Verma, M., Godbout, S., Brar, S. K., Solomatnikova, O., Lemay, S. P., and Larouche, J. P. (2012). Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies, *International Journal Of Chemical Engineering*, 1–18.
- Wardoyo, E. R. P., Anggraeni, W. and Oramahi, H. A. (2020). Antifungal activity of wood vinegar derived from oil palm empty bunches against *Colletotrichum* sp. (WA2). *Jurnal Bioteknologi & Biosains Indonesia (JBBI)*, 7(2): 271-279.
- Winer, B. J., Brown, D. R. and Michels, K. M. (1971). Statistical principles in experimental design. Vol. 2, *McGraw-Hill*, New York.
- Yagi, T. and Tsukamoto, S. (2002). Influence of wood vinegar on phytopathogen. Development of phytopathogenic fungi on the media containing wood vinegar. *Proceeding of Assoc. Plant Prot*, 93, 98.
- Yarsan, E. ve Çevik, A. (2007). Vektör mücadelesinde biyopestisitler. *Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 64(1): 61-70.
- Yin, A.L. (2008). Isolation and characterization of antioxidant compounds from pyroligneous acid of *Rhizophora apiculata* (Thesis Doctor of Philosophy). Sains University, Malaysia.
- Yorgun, S., Şensöz, S. ve Şölener, M. (1998). Biyokütle enerji potansiyeli ve değerlendirme çalışmaları, *Uzman Enerji*, Yıl 3, Sayı 8, 44-48.
- Yorulmaz, S. ve Recep, A. Y. (2010). Akar ve böceklerde pestisitlerin detoksifikasyonunda rol oynayan enzimler. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 24(2), 137-148.
- Zeng, K. (2016). *Solar pyrolysis of biomass at laboratory scale* (Doctoral Thesis), Université de Perpignan, Perpignan.
- Zheng, J. L., Yi, W. M. and Wang, N. N. (2008). Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management*, 49(6), 1724-1730.

EK-1. KANOLA SAPINDAN 280°C ‘DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



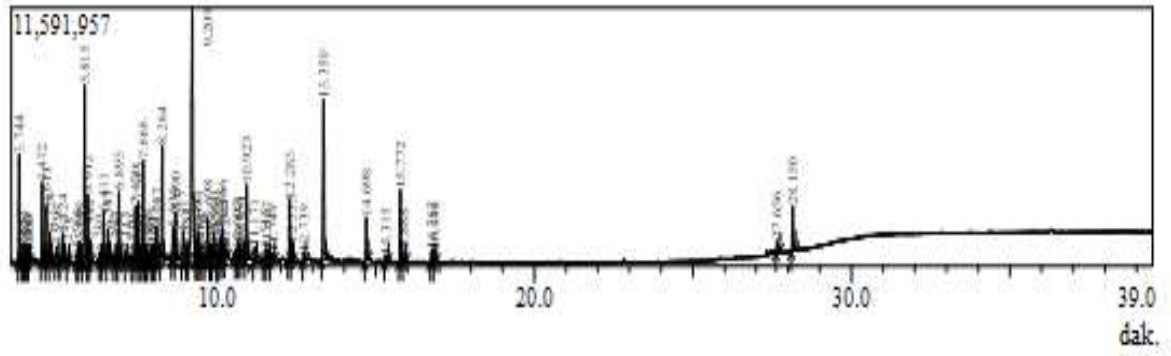
Ek Şekil 1. Kanola sapından 280°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları

EK-2. KANOLA SAPINDAN 300°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



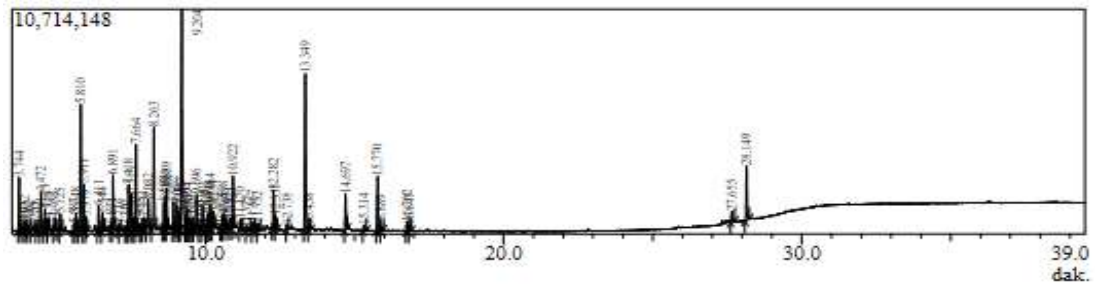
Ek Şekil 2. Kanola sapından 300°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kromatogramları

EK-3. KANOLA SAPINDAN 400°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



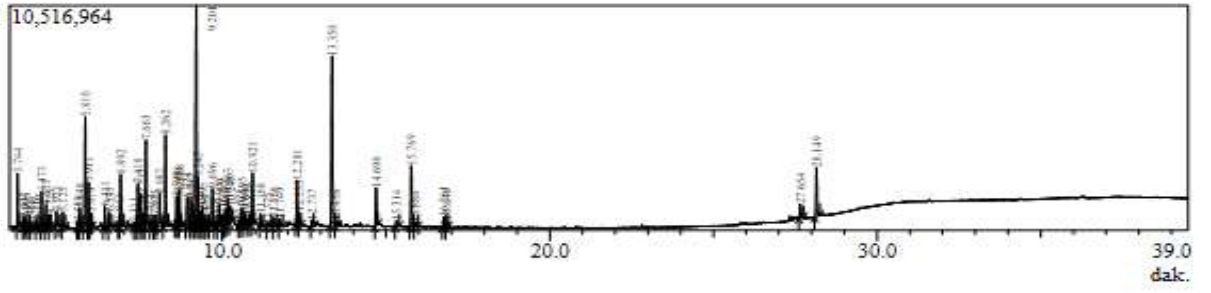
Ek Şekil 3. Kanola sapından 400°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kromatogramları

EK-4. KANOLA SAPINDAN 450°C ‘DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



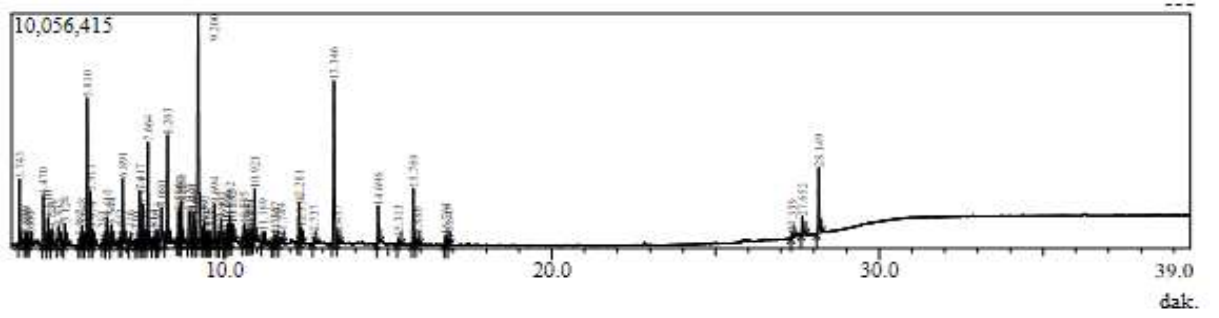
Ek Şekil 4. Kanola sapından 450°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları

EK-5. KANOLA SAPINDAN 500°C ‘DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI

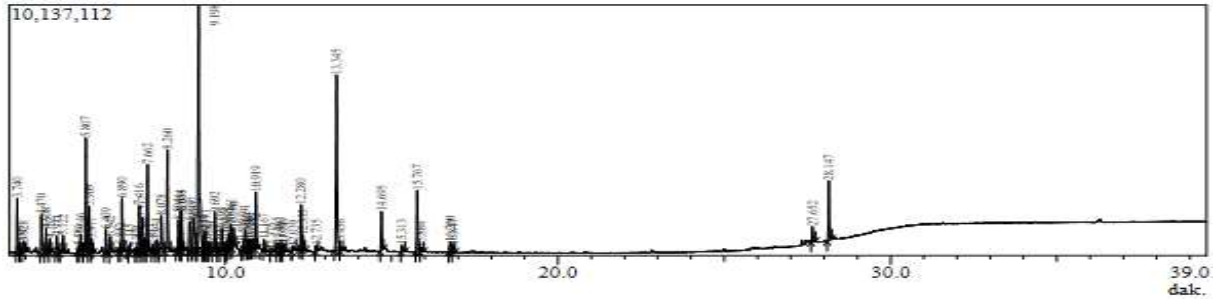


Ek Şekil 5. Kanola sapından 500°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları

EK-6. KANOLA SAPINDAN 550°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



EK-7. KANOLA SAPINDAN 600°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS KRAMATOGRAMLARI



Ek Şekil 7. Kanola sapından 600°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS kramatogramları

EK-8. KANOLA SAPINDAN 280°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 1. Kanola sapından 280°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pik No.	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.747	3559648	1,28	Cyclopentanone
2	3.926	1703532	0,61	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
3	4.000	970139	0,35	Butanoic acid (CAS) n-Butyric acid
4	4.060	808535	0,29	2-HYDROXY-PROPIONIC ACİD ISOBUTYL ESTER
5	4.423	559785	0,2	Furan, 2-(methoxymethyl)-
6	4.480	14055770	5,04	2,4-Hexadienal (CAS) Sorbaldehyde
7	4.615	1506186	0,54	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
8	4.730	728816	0,26	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
9	4.900	546731	0,2	3-Hexanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-3-hexanone
10	4.937	2077128	0,75	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
11	5.123	2302567	0,83	2,3-Dimethylenebutane-1,4-diacetate
12	5.585	802931	0,29	Cyclohexanone
13	5.650	4941838	1,77	4-Hydroxy-3-hexanone
14	5.815	9434577	3,38	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15	5.915	5453385	1,96	Ethanone,1-(2-furanyl)-
16	5.983	2417999	0,87	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
17	6.295	900232	0,32	2-Cyclohexen-1-one (CAS) 2-Cyclohexenone
18	6.414	1915019	0,69	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl- (CAS) 1-Butyl-2-ethylcyclopropene
19	6.548	912950	0,33	Pentalene, octahydro-, cis-
20	6.845	1173478	0,42	Propanoic acid, ethenyl ester (CAS) Vinyl propionate
21	6.899	5453421	1,96	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
22	7.114	1484794	0,53	Methyl 2-furoate
23	7.315	1187620	0,43	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester (CAS) METHYL 4-OXO-PENTANOAT
24	7.425	4452665	1,6	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
25	7.518	3885371	1,39	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
26	7.572	1883566	0,68	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
27	7.673	15420468	5,53	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
28	7.735	607242	0,22	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
29	7.817	2087867	0,75	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
30	7.940	1872785	0,67	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
31	8.091	4938714	1,77	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
32	8.266	6921392	2,48	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
33	8.610	3374802	1,21	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
34	8.692	3662377	1,31	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
35	8.942	3190691	1,15	2,5-Furandione, 3-(1,1-dimethylethyl)-
36	9.062	3177788	1,14	Phenol, 3-methyl-
37	9.219	39974813	14,35	Phenol, 2-methoxy-
38	9.261	10104122	3,63	2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl-
39	9.348	1926808	0,69	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-

Ek Çizelge 1. Kanola sapından 280°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

40	9.399	2688278	0,96	2-Cyclopenten-1-one, 3-(1-methylethyl)-
41	9.473	1020669	0,37	2(1H)-PENTALENONE, 3,3A,4,6A-TETRAHYDRO-
42	9.530	720010	0,26	Phenol, 2,3-dimethyl-
43	9.705	4850014	1,74	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
44	9.905	2070964	0,74	Cyclohexanone, 3-ethenyl-
45	10.022	1903472	0,68	Bicyclo[2.2.2]octan-1-ol, 4-methyl-
46	10.105	3128429	1,12	1-Oxetan-2one, 4,4-diethyl-3-methylene-
47	10.172	3305048	1,19	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
48	10.252	1497008	0,54	Phenol, 2,4-dimethyl- (CAS) 2,4-Xylenol
49	10.600	2614424	0,94	4-ISOPROPYLIDENE-CYCLOHEXANOL
50	10.692	1578746	0,57	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-
51	10.826	1384721	0,5	2-Methoxy-4-methylphenol
52	10.926	7929043	2,85	2-Methoxy-4-methylphenol
53	11.173	2433238	0,87	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
54	11.520	480081	0,17	2-Isopropyl-4-methylhex-2enal
55	11.569	1830809	0,66	2-Cyclohexen-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-6-(1-methylethyl)- (CAS) Diospher
56	11.750	1317015	0,47	1-MENTHONE
57	12.285	7403686	2,66	Phenol, 4-ethyl-2methoxy-
58	12.335	1986502	0,71	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
59	12.742	1192248	0,43	3-Butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
60	13.362	26451084	9,49	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
61	13.464	839870	0,3	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
62	14.203	745030	0,27	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
63	14.702	6057976	2,17	1,2,4-Trimethoxybenzene
64	14.784	551358	0,2	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
65	15.315	618210	0,22	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
66	15.777	10956227	3,93	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
67	16.763	2575717	0,92	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
68	16.851	1680182	0,6	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
69	27.659	1240920	0,45	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.154	3216977	1,15	13-Docosenamide, (Z)-

EK-9. KANOLA SAPINDAN 300°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 2. Kanola sapından 300°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pik No.	Altkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.746	4050368	1,34	Cyclopentanone
2	3.928	1213519	0,4	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
3	4.030	1230264	0,41	Butanoic acid
4	4.059	573489	0,19	Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2methylpropyl ester
5	4.420	348597	0,12	Furan, 2-(methoxymethyl)-
6	4.479	12062658	4	2,4-Hexadienal (CAS) Sorbaldehyde
7	4.614	1593111	0,53	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
8	4.728	865686	0,29	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
9	4.900	800010	0,27	3-Hexanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-3-hexanone
10	4.937	1806232	0,6	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
11	5.122	2950518	0,98	2 Propanone, 1-(acetyloxy)
12	5.585	1139817	0,38	Cyclohexanone
13	5.650	3353173	1,11	4-Hydroxy-3-hexanone
14	5.814	11173513	3,7	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15	5.915	6631750	2,2	Ethanone,1-(2-furanyl)-
16	5.981	2659941	0,88	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
17	6.294	815299	0,27	2-Cyclohexen-1-one (CAS) 2-Cyclohexenone
18	6.414	2626688	0,87	1-Methylcycloheptene
19	6.547	1275209	0,42	Pentalene, octahydro-, cis-
20	6.845	1311916	0,43	1-Acetoxy-2-propionoxyethane
21	6.899	6902838	2,29	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2 cyclopentenone
22	7.113	1259477	0,42	Methyl 2-furoate
23	7.314	1362276	0,45	1 OCTEN 3 YL ACETATE
24	7.425	4981339	1,65	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
25	7.516	5109569	1,69	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
26	7.569	2045738	0,68	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
27	7.669	12409999	4,11	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
28	7.730	760684	0,25	1-Propanone, 1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Furyl ethyl ketone
29	7.817	1695466	0,56	2-Furanmethanol, tetrahydro-
30	7.939	1320927	0,44	2-Cyclopenten 1-one, 3-4-dimethyl-
31	8.094	7154627	2,37	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
32	8.265	8384728	2,78	2-Cyclopenten 1-one, 2,3-dimethyl-
33	8.614	4333467	1,44	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
34	8.693	3409769	1,13	4-Methoxy-2,5-dihydrotoluene
35	8.941	3846288	1,28	2,5-Furandione, 3-(1,1-dimethylethyl)-

Ek Çizelge 2. Kanola sapından 300°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

36	9.060	2164497	0,72	(1S)-PROPANOL, (2S)- [(TERT,BUTYLOXYCARBONYL)AMINO]-1PHE]
37	9.222	43630949	14,46	Phenol, 2-methoxy-
38	9.261	8322395	2,76	2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl-
39	9.348	2446527	0,81	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-
40	9.398	3224467	1,07	3-isopropylcyclopentyl-2-enone
41	9.473	989414	0,33	2(1H)-PENTALENONE, 3,3A,4,6A-TETRAHYDRO-
42	9.706	5976084	1,98	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
43	9.902	2322174	0,77	Cyclohexanone, 3-ethenyl-
44	10.022	1792091	0,59	1-Oxetan-2one, 4,4-diethyl-3-methylene-
45	10.106	3493268	1,16	1-Oxetan-2one, 4,4-diethyl-3-methylene-
46	10.174	3742742	1,24	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
47	10.599	2055830	0,68	1-Oxetan-2one, 4,4-diethyl-3-methylene-
48	10.694	2310585	0,77	2-Methoxy-5-methylphenol
49	10.824	2494375	0,83	Phenol, 2-methoxy-4 methyl-
50	10.927	11346860	3,76	Phenol, 2-methoxy-4 methyl-
51	11.173	2713941	0,9	2-Hydroxy-3propyl-2cyclopenten-1-one
52	11.375	624310	0,21	1-Cyclohexene-1carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-
53	11.520	805240	0,27	2-Isopropyl-4-methylhex-2-enal
54	11.570	2833685	0,94	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
55	11.748	1512462	0,5	1-MENTHONE
56	12.286	10316131	3,42	Phenol, 4-ethyl-2methoxy-
57	12.335	2033135	0,67	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS) 1-Indanone
58	12.740	1485688	0,49	1,2,3-Trimethoxybenzene
59	13.360	24688889	8,19	Phenol, 2,6-dimethoxy-(CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
60	13.364	779518	0,26	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- (CAS) Eugenol
61	13.602	618513	0,21	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
62	14.050	625873	0,21	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
63	14.204	687278	0,23	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) Eugenol
64	14.701	6712997	2,23	1,2,4-Trimethoxybenzene
65	15.776	11049035	3,66	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	16.762	2364467	0,78	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
67	16.850	1975988	0,66	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
68	27.342	554302	0,18	Eicosanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester
69	27.658	2971029	0,98	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.154	6507676	2,16	13-Docosenamide, (Z)-

EK-10. KANOLA SAPINDAN 400°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 3. Kanola sapından 400°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pik No.	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.744	8969642	3,25	Cyclopentanone
2	3.865	560327	0,2	1-Methylbutyl acetoacetate
3	3.929	1589516	0,58	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
4	4.010	1342046	0,49	Butanoic acid (CAS) n-Butyric acid
5	4.060	774714	0,28	2-HYDROXY-PROPIONIC ACİD ISOBUTYL ESTER
6	4.472	7811632	2,83	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentenone
7	4.611	4772047	1,73	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
8	4.724	2324015	0,84	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
9	4.936	1953438	0,71	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
10	5.124	2865604	1,04	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-
11	5.278	612698	0,22	2,4 HEXADIENAL, TRANS-, TRANS-
12	5.586	1700610	0,62	Cyclohexanone (CAS) Anon
13	5.649	2660624	0,97	4-Hydroxy-3-hexanone
14	5.815	1617146 4	5,87	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15	5.912	6221627	2,26	Ethanone,1-(2-furanyl)-
16	5.980	2347660	0,85	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
17	6.293	863833	0,31	2-Cyclohexen-1-one (CAS) 2-Cyclohexenone
18	6.411	4596332	1,67	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl-
19	6.543	2853263	1,04	Pentalene, octahydro-, cis-
20	6.757	730026	0,26	3-Ethylcyclopentanone
21	6.843	867067	0,31	Propanoic acid, ethenyl ester (CAS) Vinyl propionate
22	6.893	7998007	2,9	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
23	7.115	1001151	0,36	Methyl 2-furoate
24	7.310	650123	0,24	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
25	7.420	6220189	2,26	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
26	7.515	6039421	2,19	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
27	7.567	1802017	0,65	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
28	7.666	9039267	3,28	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
29	7.730	639573	0,23	1-Propanone, 1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Furyl ethyl ketone
30	7.816	1075326	0,39	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
31	7.933	1707125	0,62	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
32	8.011	711776	0,26	Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1yl)-
33	8.087	5305502	1,93	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
34	8.264	1116778 9	4,05	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
35	8.604	3434381	1,25	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
36	8.690	5584301	2,03	4-Methoxy-2,5-dihydrotoluene
37	8.917	4473878	1,62	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE

Ek Çizelge 3. Kanola sapından 400°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

38	9.058	1845454	0,67	Phenol, 4-methyl-
39	9.209	4134955 4	15	Phenol, 2-methoxy-
40	9.345	2643477	0,96	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-
41	9.394	2974032	1,08	Cyclohexane, (1-methylethylidene)-
42	9.475	931587	0,34	1-METHYLENE-SPIRO[2.4]HEPTAN-4-ONE
43	9.536	878044	0,32	Phenol, 2,6-dimethyl-
44	9.698	4618302	1,68	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
45	9.805	824223	0,3	5-Ethyl-2-furaldehyde
46	9.900	2967110	1,08	Cyclohexane, (1-methylethylidene)- (CAS) ISOPROPYLIDENE CYCLOHEX
47	10.022	1116636	0,41	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
48	10.101	2669828	0,97	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
49	10.166	3453729	1,25	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
50	10.244	1298512	0,47	Phenol, 2,4-dimethyl- (CAS) 2,4-Xylenol
51	10.603	1566024	0,57	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyls-, (E)-
52	10.693	1603775	0,58	2-Methoxy-5-methylphenol
53	10.821	1900149	0,69	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
54	10.923	7921702	2,87	2-Methoxy-4-methylphenol
55	11.171	1509550	0,55	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
56	11.515	562091	0,2	1-MENTHONE
57	11.567	1860878	0,68	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
58	11.749	1172054	0,43	Phenol, 2,6-dimethoxy-
59	12.283	6506856	2,36	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
60	12.335	1703659	0,62	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS) 1-Indanone
61	12.739	814901	0,3	1,2,3-Trimethoxybenzene
62	13.350	1933043 4	7,01	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
63	14.698	4666734	1,69	1,2,4-Trimethoxybenzene
64	15.315	771453	0,28	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
65	15.772	7612985	2,76	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	15.888	608860	0,22	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
67	16.762	1259246	0,46	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
68	16.848	1178183	0,43	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
69	27.656	1416284	0,51	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.150	4627847	1,68	13-Docosenamide, (Z)-

EK-11. KANOLA SAPINDAN 450°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 4. Kanola sapından 450°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pi k N o.	Alıkonm a Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.744	4636975	2,01	Cyclopentanone
2	3.865	493995	0,21	2,4-Pentanedione (CAS) Acetoacetone
3	3.932	1641916	0,71	3-Pentanol (CAS) Diethyl carbinol
4	4.062	574777	0,25	2-HYDROXY-PROPIONIC ACİD ISOBUTYL ESTER
5	4.255	481875	0,21	Pentane, 2-nitro-
6	4.316	516960	0,22	Pyrazine, methyl- (CAS) Methylpyrazine
7	4.472	3949420	1,71	2-Cyclopenten-1-one
8	4.611	2042198	0,89	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
9	4.725	1108448	0,48	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
10	4.935	2046515	0,89	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
11	5.125	1956301	0,85	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-
12	5.587	837847	0,36	Cyclohexanone (CAS) Anon
13	5.648	1982232	0,86	4-Hydroxy-3-hexanone
14	5.810	11741776	5,1	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15	5.911	4636182	2,01	Ethanone,1-(2-furanyl)-
16	5.979	1583815	0,69	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
17	6.411	2487644	1,08	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18	6.544	1712981	0,74	Pentalene, octahydro-, cis-
19	6.844	519979	0,23	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
20	6.891	6273337	2,72	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
21	7.116	634765	0,28	Methyl 2-furoate
22	7.310	525336	0,23	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
23	7.418	5864063	2,55	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
24	7.513	4003630	1,74	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
25	7.568	1875708	0,81	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
26	7.664	8095630	3,52	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
27	7.815	657703	0,29	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
28	7.934	1383463	0,6	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
29	8.082	4605622	2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
30	8.263	10493070	4,56	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
31	8.598	2933694	1,27	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
32	8.660	2689167	1,17	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
33	8.689	4659373	2,02	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
34	8.922	4092323	1,78	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
35	9.046	4546072	1,97	Phenol, 3-methyl-
36	9.135	1611346	0,7	1H-Pyrazole, 3,5-dimethyl- (CAS) 3,5-Dimethylpyrazole
37	9.204	34281365	14,89	Phenol, 2-methoxy-
38	9.345	2027251	0,88	1,1-Dimethyl-4-methylenecyclohexane

Ek Çizelge 4. Kanola sapından 450°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

39	9.394	2326698	1,01	2-Cyclopenten-1-one, 3-(1-methylethyl)-
40	9.475	721283	0,31	Oxirane, 2-(hexyn-1-yl)-3-methoxymethylene-
41	9.529	1132443	0,49	Phenol, 2,6-dimethyl-
42	9.696	4088444	1,78	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
43	9.805	764050	0,33	5-Ethyl-2-furaldehyde
44	9.901	2522001	1,1	Cyclohexane, (1-methylethylidene)-
45	10.023	747926	0,32	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
46	10.098	2209621	0,96	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
47	10.164	2944371	1,28	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
48	10.251	3327095	1,44	Phenol, 2,5-dimethyl-
49	10.524	457233	0,2	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
50	10.598	2711476	1,18	Phenol, 2,4-dimethyl- (CAS) 2,4-Xylenol
51	10.691	1102438	0,48	2-Methoxy-5-methylphenol
52	10.821	1135222	0,49	2-Methoxy-4-methylphenol
53	10.922	5549596	2,41	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
54	11.170	1233474	0,54	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
55	11.375	580094	0,25	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5,-tetramethyl-
56	11.567	1509670	0,66	2-Hexenal, 2-ethyl-
57	11.752	1220170	0,53	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
58	12.282	4212228	1,83	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
59	12.335	1508664	0,66	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS) 1-Indanone
60	12.738	563682	0,24	1,2,3-Trimethoxybenzene
61	13.349	20460789	8,88	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
62	13.458	672494	0,29	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-(CAS) Eugenol
63	14.697	4042034	1,76	1,2,4-Trimethoxybenzene
64	15.314	731339	0,32	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
65	15.770	6142775	2,67	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	15.889	538211	0,23	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
67	16.762	988118	0,43	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxypher
68	16.847	649003	0,28	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
69	27.655	1297373	0,56	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.149	6005011	2,61	13-Docosenamide, (Z)-

EK-12. KANOLA SAPINDAN 500°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 5. Kanola sapından 500°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pi k N o.	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.744	4506309	2,00	Cyclopentanone
2	3.931	1275643	0,57	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
3	3.995	1086727	0,48	Butanoi acid (CAS) n-Butyric acid
4	4.062	614909	0,27	Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropyl ester
5	4.256	567188	0,25	Pentane, 2-nitro-
6	4.316	672425	0,30	Pyrazine, methyl- (CAS) Methylpyrazine
7	4.473	3581039	1,59	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentenone
8	4.611	2091045	0,93	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
9	4.725	1028512	0,46	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
10	4.933	2090672	0,93	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
11	5.125	1580093	0,70	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-
12	5.588	692848	0,31	Cyclohexanone (CAS) Anon
13	5.648	2245622	1,00	4-Hydroxy-3-hexanone
14	5.810	9913240	4,40	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15	5.911	4365666	1,94	Ethanone,1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Acetylfuran
16	5.979	1547731	0,69	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
17	6.411	2095975	0,93	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
18	6.545	1405156	0,62	Pentalene, octahydro-, cis- (CAS) cis-Bicyclo[3.3.3]octane
19	6.843	554970	0,25	Pentanoic acid, ethenyl ester
20	6.892	5898878	2,62	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
21	7.311	490316	0,22	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
22	7.418	5929171	2,63	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
23	7.513	3592839	1,59	2,3-Dimethyl-2-,cyclopenten-1-one
24	7.567	2040261	0,91	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
25	7.663	8203322	3,64	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
26	7.814	636214	0,28	2-Furanmethanol, tetrahydro-
27	7.935	1319574	0,59	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
28	8.082	47558683	2,11	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
29	8.262	9249264	4,10	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
30	8.598	3098649	1,37	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
31	8.659	2753553	1,22	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
32	8.688	4067838	1,80	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl- (CAS) 2,3,4-TRIMETHYLCYCLOP
33	8.924	4129038	1,83	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
34	9.042	5096955	2,26	Phenol, 3-methyl-
35	9.135	1926160	0,85	Bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol, 2-methylene-6,6-dimethyl-
36	9.201	28075218	12,46	Phenol, 2-methoxy-
37	9.245	4703450	2,09	2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl-
38	9.343	1933098	0,86	1,1-DIMETHYL-4-METHYLENE-CYCLOHEXANE

Ek Çizelge 5. Kanola sapından 500°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

39	9.393	2009516	0,89	3-isopropylcyclopentyl-2-enone
40	9.475	679341	0,30	Oxirane, 2-(hexyn-1-yl)-3-methoxymethylene-
41	9.527	968755	0,43	Phenol, 2,6-dimethyl-
42	9.696	4261516	1,89	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
43	9.805	734223	0,33	5-Ethyl-2-furaldehyde
44	9.900	2308207	1,02	Cyclohexane, (1-methylethylidene)- (CAS) ISOPROPYLIDENE CYCLOH
45	10.022	664191	0,29	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
46	10.097	2085609	0,93	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
47	10.163	2768430	1,23	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
48	10.248	2503015	1,11	Phenol, 2,5-dimethyl-
49	10.521	462784	0,21	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
50	10.595	2999211	1,33	Phenol, 2,4-dimethyl- (CAS) 2,4-Xylenol
51	10.690	1121396	0,50	2-Methoxy-5-methylphenol
52	10.820	1100922	0,49	2-Methoxy-4-methylphenol
53	10.921	5415105	2,40	Benzene, 1,4-dimethoxy- (CAS) DMB
54	11.168	1326540	0,59	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
55	11.375	565065	0,25	CYCLOHEXANON, 3-ETHENYL-3-METHYL-
56	11.566	1593001	0,71	2-Hexenal, 2-ethyl-
57	11.749	1284229	0,57	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
58	12.281	4904667	2,18	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
59	12.335	1295252	0,57	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
60	12.737	607754	0,27	Benzene, 1,2,3-trimethoxy- (CAS) 1,2,3-Trimethoxybenzene (CAS) Methyl
61	13.350	21709775	9,63	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
62	13.458	648197	0,29	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-(CAS) Phenol, 3-allyl-2-methoxy- (CAS)
63	14.696	4240031	1,88	1,2,4-Trimethoxybenzene
64	15.314	770443	0,34	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
65	15.769	6845334	3,04	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	15.884	687257	0,30	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
67	16.761	1062240	0,47	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxypher
68	16.846	773393	0,34	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
69	27.654	1687899	0,75	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.149	547485	2,43	13-Docosenamide, (Z)-

EK-13. KANOLA SAPINDAN 550°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 6. Kanola sapından 550°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pi k N o.	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.743	5039198	2,20	Cyclopentanone
2	3.930	1240696	0,54	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
3	3.980	828279	0,36	Butanoic acid (CAS) n-Butyric acid
4	4.060	515610	0,23	2-HYDROXY-PROPIONIC ACİD ISOBUTYL ESTER
5	4.470	4570069	2,00	2-Cyclopenten-1-one
6	4.610	2258773	0,99	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
7	4.724	1202553	0,53	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
8	4.932	2518903	1,10	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
9	5.124	2202430	0,96	Ethanone,1-(methylenecyclopropyl)-
10	5.587	903408	0,39	Cyclohexanone (CAS) Anon
11	5.648	2022481	0,88	4-Hydroxy-3-hexanone
12	5.810	12066234	5,27	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13	5.911	4628169	2,02	Ethanone,1-(2-furanyl)-
14	5.979	1588243	0,69	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
15	6.293	491038	0,21	2-Cyclohexen-1-one
16	6.410	2526831	1,10	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl-
17	6.544	1722239	0,75	Pentalene, octahydro-, cis- (CAS) cis-Bicyclo[3.3.0]octane
18	6.843	598484	0,26	2-Butanone, 3,3-dimethyl- (CAS) 3,3-Dimethyl-2-butanone
19	6.891	6629893	2,90	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
20	7.116	643427	0,28	Methyl 2-furoate
21	7.310	583812	0,26	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
22	7.417	6871098	3,00	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
23	7.513	4034931	1,76	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
24	7.567	1756082	0,77	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
25	7.664	8481519	3,71	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
26	7.814	654800,	0,29	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
27	7.934	1542642	0,67	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
28	8.080	4996053	2,18	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
29	8.263	10100720	4,42	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
30	8.596	3122240	1,36	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
31	8.657	2959661	1,29	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
32	8.688	4260361	1,86	2-cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl- (CAS) 2,3,4-TRIMETHYLCYCLOPEN
33	8.920	4121132	1,80	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
34	9.040	5252426	2,30	Phenol, 3-methyl-
35	9.130	1829455	0,80	1H-Pyrazole, 3,5-dimethyl- (CAS) 3,5-Dimethylpyrazole
36	9.200	31166349	13,62	Phenol, 2-methoxy-
37	9.343	1873073	0,82	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-

Ek Çizelge 6. Kanola sapından 550°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

38	9.393	2211854	0,97	3-isopropylcyclopentyl-2enone
39	9.473	734699	0,32	Oxirane, 2-(hexyn-1-yl)-3-methoxymethylene-
40	9.526	1020530	0,45	Phenol, 2,6-dimethyl-
41	9.694	4087145	1,79	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
42	9.805	729929	0,32	5-Ethyl-2-furaldehyde
43	9.900	2427489	1,06	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-
44	10.022	737744	0,32	Diisoamylene
45	10.096	2247180	0,98	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
46	10.162	2876090	1,26	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
47	10.252	3240627	1,42	Phenol, 2,5-dimethyl-
48	10.595	2870465	1,25	Phenol, 2,4-dimethyl- (CAS) 2,4-Xylenol
49	10.691	988398	0,43	2-Methoxy-5-methylphenol
50	10.735	487930	0,21	Phenol, 2,3-dimethyl-
51	10.821	993480	0,43	2-Methoxy-4-methylphenol
52	10.921	5037889	2,20	Benzene, 1,4-dimethoxy- (CAS) DMB
53	11.169	1182640	0,52	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
54	11.515	489477	0,21	1-MENTHONE
55	11.567	1335849	0,58	2-Cyclohexen-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-6-(1-methylethyl)- (CAS) Diospher
56	11.749	1180973	0,52	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
57	12.281	3847647	1,68	Phenol, 4-ethyl-2methoxy-
58	12.334	1450915	0,63	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
59	12.737	513765	0,22	1,2,3-Trimethoxybenzene
60	13.346	18535447	8,10	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
61	13.457	436850	0,19	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)- (CAS) Phenol, 3-allyl-2methoxy- (CAS) 3
62	14.696	3809712	1,67	1,2,4-Trimethoxybenzene
63	15.313	763489	0,33	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
64	15.769	5728960	2,50	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
65	15.886	554635	0,24	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
66	16.761	955571	0,42	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
67	16.847	617889	0,27	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
68	27.339	463485	0,20	Eicosanoic acid, 2,3-bis(trimethylsilyloxy)propyl ester
69	27.652	2019812	0,88	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.149	6374370	2,79	13-Docosenamide, (Z)-

EK-14. KANOLA SAPINDAN 600°C 'DE ELDE EDİLEN ODUN SİRKESİNİN GC/MS SONUÇLARI

Ek Çizelge 7. Kanola sapından 600°C'de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları

Pi k N o.	Alıkonma Zamanı (dk)	Alan	% Alan	Bileşik Adı
1	3.740	3906015	1,86	Cyclopentanone
2	3.865	463971	0,22	2,4-Pentanedione (CAS) Acetoacetone
3	3.928	1721463	0,82	3-Pentanol (CAS) Diethyl carbinol
4	4.470	3267881	1,56	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentenone
5	4.608	1936104	0,92	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS) 2-Methylcyclopentanone
6	4.722	980499	0,47	Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) 3-Methylcyclopentanone
7	4.931	2099525	1,00	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
8	5.122	2077571	0,99	Ethanone,1-(methylenecyclopropyl)-
9	5.586	668651	0,32	Cyclohexanone (CAS) Anon
10	5.646	1794382	0,86	4-Hydroxy-3-hexanone
11	5.807	9084740	4,34	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
12	5.909	3957900	1,89	Ethanone,1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Acetylfuran
13	5.977	1293135	0,62	Pentane, 3-bromo- (CAS) 3-Bromopentane
14	6.409	2023749	0,97	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl-
15	6.542	1300915	0,62	Pentalene, octahydro-, cis- (CAS) cis-Bicyclo[3.3.0]octane
16	6.842	549986	0,26	2-Butanone, 3,3-dimethyl- (CAS) 3,3-Dimethyl-2-butanone
17	6.890	5340570	2,55	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
18	7.115	624573	0,30	Methyl 2-furoate
19	7.309	457694	0,22	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
20	7.416	6076806	2,90	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
21	7.512	3334275	1,59	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
22	7.566	1667406	0,80	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
23	7.662	7144800	3,41	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
24	7.813	555000	0,26	2-Furanmethanol, tetrahydro-
25	7.934	1226247	0,59	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
26	8.078	4602796	2,20	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
27	8.260	8705248	4,16	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
28	8.594	2800961	1,34	3,5-DIMETHYL CYCLOPENTENOLONE
29	8.654	3237514	1,55	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
30	8.688	3831546	1,83	2-cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
31	8.924	3500254	1,67	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
32	9.037	5514728	2,63	Phenol, 3-methyl-
33	9.130	1588303	0,76	Bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol, 2-methylene-6,6-dimethyl-
34	9.198	30909833	14,76	Phenol, 2-methoxy-
35	9.341	1655036	0,79	CYCLOPENTAN-1-AL, 2-METHYL-3-METHYLEN-
36	9.393	1983794	0,95	2-Cyclopenten-1-one, 3-(1-methylethyl)-
37	9.474	622472	0,30	Oxirane, 2-(hexyn-1-yl)-3-methoxymethylene-
38	9.524	1115403	0,53	Phenol, 2,6-dimethyl-

Ek Çizelge 7. Kanola sapından 600°C’de elde edilen odun sirkesinin GC/MS sonuçları (devamı)

39	9.692	3874990	1,85	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
40	9.800	630782	0,30	5-Ethyl-2-furaldehyde
41	9.898	2150856	1,03	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-
42	10.020	617863	0,29	Diisoamylene
43	10.095	1920000	0,92	1-Oxetan-2-one, 4,4-diethyl-3-methylene-
44	10.161	2226434	1,06	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
45	10.250	2807658	1,34	Phenol, 2,5-dimethyl-
46	10.520	613695	0,29	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
47	10.591	2904301	1,39	Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS) 3,5-Xylenol
48	10.689	1054307	0,50	2-Methoxy-5-methylphenol
49	10.730	521312	0,25	Phenol, 2,3-dimethyl-
50	10.819	1008681	0,48	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
51	10.919	5025448	2,40	2-Methoxy-4-methylphenol
52	11.167	1099440	0,52	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one
53	11.375	476151	0,23	Cyclohexanone, 3-vinyl-3-methyl-
54	11.565	1435943	0,69	2-Hexenal, 2-ethyl-
55	11.680	432849	0,21	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-
56	11.749	1136869	0,54	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
57	12.039	642296	0,31	5,9,9-TRIMETHYL-SPIRO[3.5]NON-5-EN-1-ONE
58	12.280	4181206	2,00	Phenol, 4-ethyl-2methoxy-
59	12.333	1341342	0,64	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
60	12.735	524217	0,25	1,2,3-Trimethoxybenzene
61	13.345	18853560	9,00	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
62	13.456	556076	0,27	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) Eugenol
63	14.695	3745338	1,79	1,2,4-Trimethoxybenzene
64	15.313	788662	0,38	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
65	15.767	5900374	2,82	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
66	15.884	573204	0,27	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol
67	16.760	995693	0,48	
68	16.847	679179	0,32	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-,dimethyl ester, (Z,E)- (CAS)
69	27.652	1595000	0,76	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
70	28.147	5517252	2,63	13-Docosenamide, (Z)-

