
SERİ

B

CİLT

49

SAYI

1 - 2 - 3 - 4

1999

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ

DERGİSİ



SICAKLIĞIN ODUNUN KİMYASAL BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Ar. Gör. Dr. Nural YILGÖR¹⁾

Kısa Özet

Ağaç malzeme çeşitli proseslerde sıcaklığa maruz kalmaktadır. Sıcaklığın etkisiyle ağaç malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Oluşabilecek bu değişikliklerden, ağaç malzemenin maruz kaldığı sıcaklık kadar ortamın basıncı, uygulanan süre, malzemenin içerdiği su miktarı ve fiziksel durumu gibi faktörler de sorumludur.

1.GİRİŞ

Odun işleyen endüstrilerde, ağaç malzeme çeşitli prosesler sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Kurutma, buharlama sırasında, boyut stabilizasyonu aşamasında, lif ve yonga levha üretimi, selüloz üretimi gibi pek çok prosesde ağaç malzeme sıcaklığın etkisiyle karşı karşıya kalmaktadır. Sıcaklık odunun hem fiziksel hem kimyasal yapısını etkilemektedir. Bu proseslerin çoğunda sıcaklık genellikle 200°C'yi aşmamaktadır. 200°C'yi aşmayan sıcaklıkların ağaç malzeme üzerinde önemli termal değişikliklere yol açmadığı bilinmektedir. Ancak bu prosesler sırasında ağaç malzemeyi etkileyen tek faktör sıcaklık değildir. Dolayısıyla oluşabilecek termal bozunmalar, ortamın basıncı, ağaç malzemenin su içeriği, uygulanan işlemin süresi ve ortamın bağıl nemi gibi faktörlerin de etkisi altındadır.

Belirli koşullar altında odundaki değişiklikler 100°C'den itibaren gözlenmeye başlamaktadır. Fiziksel özelliklerdeki başlıca değişiklikler, örneğin sorpsiyon yeteneğinin ve kuru ağırlığının azalması, kuru haldeki boyutlarındaki değişiklikler şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Odun bileşenleri, sıcaklık veya termik işlem sırasında izole edilmiş durumda hücre çeperinde birarada bulduklarından farklı değişiklikler gösterirler. Bu nedenle termik açıdan kondüsyonlanmış odunda görülen değişiklikler ancak belli sınırlar içerisinde yorumlanır. Çünkü odun veya ağaç malzeme içerisinde bir arada bulunan bileşenlerin birbirini belirli ölçülerde etkilediği bilinmektedir.

Ayrıca odun örneğinin fiziksel durumu ve boyutları da uygulanan termal işlemin sonuçlarını doğrudan etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

¹⁾ İ.Ü.Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Yayın Komisyonuna Sunulduğu Tarih: 11.09.2000

2. SICAKLIĞIN ODUNUN ANATOMİK YAPISI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Yüksek sıcaklığa maruz bırakılan ağaç malzemedeki kuruma söz konusu olur. Odunda kuruma sırasında meydana gelen daralma hücre çeperlerinin daralması sonucu ortaya çıkmaktadır. Kuruma sırasında hücre çeperlerinin boyutları önemli ölçülerde küçülmektedir.

BOUTEJE (1962), ladin odunuyla yaptığı bir çalışmada, ilkbahar odunundaki hücre çeperlerindeki hacimsel daralmayı % 26.5, yaz odunundaki daralmayı % 29.5 olarak belirlemiştir. Bu daralma ilkbahar odununun por hacminin azalması ve yaz odunun por hacminin artması sonucu gerçekleşmektedir. Ayrıca artan sıcaklığın etkisi ile birlikte termal bozunma başlamakta ve bunun sonucunda da madde kayıpları olmaktadır. Bu kayıplar değişik çeperlerde değişik derecelerde meydana gelmektedir. Farklı daralmalar sonucunda, çeper içerisinde yarıklar ve çatlaklar oluşmaktadır. Bu yarıklar ve çatlaklar hücre çeperlerinin en zayıf yerlerinde-örneğin S1 ve S2 sınırı, hücre köşeleri gibi meydana gelmektedir. KOLLMANN ve SACHS (1967), yaptıkları bir çalışmada, ısıtılan kayın odunu trahelerinde lümen yüzeyinde yumuşamanın etkisiyle sığillerin kaybolduğunu gözlemişlerdir.

FENGEL (1966), ladin odunuyla yaptığı bir çalışmada uygulanan termal işlem sırasında kenarlı geçitlerde depolanan amorf maddelerin yumuşayarak geçit boyunca akmaya başladığını saptamıştır. Çok daha yüksek (550°C) sıcaklıklarda traheidlerin çeperlerindeki spiral kalınlaşmaların kaybolduğu gözlenmiştir. FENGEL (1969), 200°C'ye kadar ısıtılan ladin odunundan izole edilen selülozun orijinal fibril yapısını kaybettiğini ve yeni fibril düzeni oluşturma eğiliminde olduğunu belirtmektedir.

3. SICAKLIĞIN ODUNUN KİMYASAL BİLEŞENLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

3.1 Polyozlar

Yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda, değişik sıcaklıklara maruz bırakılan odun örnekleri incelenmiş ve odun bileşenlerinde 100°C sıcaklığa kadar olan sıcaklıkların 48 saati aşmaması durumunda önemli değişikliklerin olmadığı belirlenmiştir. Sıcaklığın yükseltilmesi durumunda holoselüloz veriminin azalmaya başladığı, özellikle polyozların sıcaklıktaki artışına karşın alfa selüloza göre daha duyarlı oldukları saptanmıştır.

THOMPSON (1969), *Pinus taeda* L. ile yaptığı çalışmada odun polisakaritlerini holoselüloz, polyozlar ve alfa selüloz olarak üç fraksiyona ayırarak incelemiştir. 245°C'de 4, 8, 12, 16, 20 saatlik buharlama işlemi sonrasında, polyozlarda alfa selüloza göre buharlama işleminin her aşamasında daha fazla oranlarda azalmalar olduğunu belirlemiştir. 20 saatlik işlem sonrasında kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında, polyozlardaki azalma % 25 civarında gerçekleşirken, alfa selülozdaki düşüş % 8 civarında olmuştur. Yine aynı çalışmada, polyozlardaki kaybın, buharlamanın her aşamasında belirli ölçülerde gerçekleştiği gözlenirken, alfa selülozdaki kaybın ilk 12 saatten sonra meydana geldiği saptanmıştır.

Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalar fazla miktarlarda polyoz içeren alfa selülozların verimlerinin 100°C sıcaklıktan itibaren azalmaya başladığını göstermektedir. Oysa saf selülozun 150°C sıcaklığa kadar veriminde bir değişiklik olmadığı bilinmektedir.

İğne yapraklı ağaçlarda yapılan araştırmalarda 180°C'ye kadar olan sıcaklıklarda toplam polyoz miktarının düşme eğilimi göstermesine karşın, bu sıcaklık değerinin üstündeki sıcaklıklarda hissedilir ölçülerde polyoz veriminin arttığı gözlenmiştir. Polyoz A, Polyoz B, pentozan gibi çe-

şitli polyozyonları incelendiğinde polyozlardaki ilk kayıpların pentozanların parçalanmasından ileri geldiği, daha yüksek sıcaklıklardaki polyozyon verimindeki artışın ise bu sıcaklıklardaki termik parçalanma sonucunda alkalide kolayca çözünür hale gelen selüloz fraksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapraklı ağaç odunu ksilanlarının bozunması normal atmosferde 200°C'ler civarında başlamaktadır. Bu parçalanma, glikozidik bağların parçalanması, piranoz halkadaki C-C bağların ayrılması şeklinde gerçekleşir. Molekül yapısının tamamen bozunması için 225°C sıcaklıklarda termal işlem uygulamak gerekir. 275-290°C'lerde molekül parçaları dehidratize olmakta ve furfural oluşmaktadır (DOMBURG ve arkadaşları, 1966).

Depolimerizasyon ve dehidratasyonun gerçekleştiği sıcaklıklar çeşitli polyozyon türlerine göre değişmektedir.

KOSIK ve arkadaşları (1968c) kayın odununun 180°C'de ısıtılması sonucunda 4-O-metilglukuronoksilanın parçalanmasıyla, parçalanma ürünleri olarak asetaldehid, metilasetat, propilaldehid, metilketon ve bunlara ek olarak asetik asit, metanol ve furfural elde etmişlerdir.

3.2 Selüloz

Termik işlem uygulanan odun selülozunun polimerizasyon derecesinin (DP) düştüğü belirlenmiştir. Ancak 120°C'ye kadar uygulanan termal işlemler selülozun polimerizasyon derecesini etkilememektedir. 120°C'nin üstündeki sıcaklık değerleri polimerizasyon derecesindeki düşüşü hızlandırmaktadır. Ancak daha önce işlem görmüş selülozda daha düşük sıcaklıklarda polimerizasyon derecesinin düştüğü belirtilmektedir. Selülozun depolimerize olmasında sıcaklık kadar önemli olan bir diğer faktör örneğin içerdiği nem miktarıdır. 200°C'lerde yüksek miktarlarda su içeren selüloz örneğinin aynı sıcaklıklarda daha düşük oranlarda su içeren selüloz örneğine göre polimerizasyon derecesi daha az düşmektedir. Bunun nedeni su içeriği fazla olan selülozik örnekte suyun uçurulmasıyla yeniden kristalizasyon başlaması ve bu kristallenmenin zincirlerin bölünmesini engellemesi şeklinde açıklanmaktadır. Çünkü selülozun kristal yapısı sıcaklıktan pek etkilenmemektedir (FENGEL ve WEGENER, 1984).

Sıcaklığın ve buharlanmanın odun kristalitesi üzerine olan etkilerini inceleyen bir araştırmada, DWIANTO ve arkadaşları 120 ila 200°C sıcaklıklar arasında 20 saat süreyle fırında ısıttıkları odun ununu ve aynı sıcaklıklarda 10 dakika süreyle otoklavda buharlama işlemi uyguladıkları odun ununu X ışını difraksiyon yöntemiyle değerlendirmişlerdir. Buharlama işleminin uygulandığı örneklerde artan sıcaklığa bağlı olarak, kristalite derecesi artarken, ısıtma işleminin uygulandığı örneklerde artan sıcaklığa bağlı olarak bu değer düşüş göstermiştir. Selülozun termik ayrışmasını yalnızca molekül zincirlerindeki parçalanma ve ayrılma ile açıklamak yeterli olamamaktadır. Termik işlemler sırasında oluşan dehidratasyon ve oksidasyon reaksiyonları da önemli ölçüde selülozun termik ayrışmasından sorumludurlar. Selülozun havada ısıtılması hidroksil gruplarının oksidasyonuna yol açarken, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu gerçekleşmektedir. 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda selülozun termik ayrışması hızlanmakta, buna bağlı olarak uçucu bileşikler oluşumu artmaktadır. Bu bileşikler arasında levoglukoza en önemli primer degradasyon ürünüdür.

300°C sıcaklıklara çıkıldığında tüm polisakkaridler tam anlamıyla depolimerize olurlar. Levoglukoza ve diğer monosakkarid türevlerinin rastlantısal olarak birleşmeleri sonucunda oligosakkaridler oluşmaktadır. Böyle bir karışım katran olarak adlandırılmaktadır.

3.3. Lignin

Lignin, termik açıdan en dayanıklı odun bileşeni olarak bilinmektedir. Böyle olmasına karşın 200°C'nin altında bile lignin yapısında bazı değişiklikler olmaktadır.

Picea abies, *Pinus sylvestris*, *Quercus robur* ağaçlarından elde edilen odun örnekleriyle yapılan çalışmalarda 200°C sıcaklıkların üstüne çıkıldığında hidrolize edilemeyen kalıntının arttığı tesbit edilmiştir (KOLLMANN, 1967; FENGEL, 1984) Ladin odunu ligniniyle 180°C ve 200°C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda etanoliz ürünleri veriminin arttığı, metoksil içeriğinin ise azaldığı belirlenmiştir. KURSCHNER ve MELCEROVA Kayın odunu ile yaptıkları bir çalışmada 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lignin içeriğinin azaldığını ve bu azalmanın uygulama süresinin artırılmasına paralel bir gelişme gösterdiğini belirlemişlerdir.

SERGEVA (1960) 155°C sıcaklığa kadar ligninde herhangi bir değişiklik meydana gelmediğini, 175°C sıcaklığa ulaştıktan sonra lignin kondenzasyonunun başladığını ve 240°C sıcaklığa kadar bunun devam ettiğini belirtmektedir. 260-280°C sıcaklıklar arasında lignin kondenzasyonunun yanısıra lignin molekülünde birtakım başka değişiklikler de meydana gelmekte, örneğin ligninin hidrofil karakteri azalmaktadır.

FUNAOKA ve arkadaşları (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, ısıtma sırasında ligninde meydana gelen yapısal değişiklikler incelenmiştir. Bu araştırmacıların bulgularına göre, 1 saatlik bir ısıtma süresinde ligninde, metoksil gruplarda 220°C sıcaklığa kadar bir değişiklik gözlenmiştir. 120°C sıcaklığın üstüne çıkıldıkça lignin yapısında difenilmetan tipinde kondenzasyonun başladığı gözlenmiştir. Ligninin içerdiği su miktarı ne kadar fazla ise bu tip kondenzasyon reaksiyonları o ölçüde artış göstermektedir. Lif doygunluğunun üstündeki su içeriğinin bu tip kondenzasyon reaksiyonlarını etkilemediği belirtilmektedir.

4. SONUÇLAR

Odun içerisinde birarada bulunan odun bileşenlerinin sıcaklık karşısındaki davranışları, bu bileşenlerin ayrı ayrı izole edilmeleri durumundaki davranışlarından farklılık göstermektedir. Odunun temel bileşenleri genel olarak 100-120°C sıcaklıklara kadar önemli değişiklikler göstermemektedirler. Ancak sıcaklık, odunda oluşabilecek fiziksel, mekaniksel ve kimyasal değişiklikler için tek başına belirleyici faktör değildir. Lignin sıcaklığa karşı en dayanıklı temel bileşen olma özelliğini gösterirken, polyozlar sıcaklıktan en fazla ve öncelikli etkilenen odun bileşenleri olarak bilinmektedir. Örneğin fiziksel durumu, ortamın basıncı, nemi, örneğin su içeriği ve sıcaklığın uygulandığı süre gibi faktörler sıcaklığın etkisini artırmakta veya azaltabilmektedir. Kimyasal değişikliklerin yavaş yavaş başladığı sıcaklıklarda fiziksel ve mekaniksel değişiklikler hemen başlamamakta, ancak artan sıcaklık veya uzatılan süreye bağlı olarak bu özelliklerde de hissedilir değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Ağaç malzemenin kullanım amacına uygun olarak uygulanacak sıcaklık ve diğer koşullar tüm faktörler gözönüne alınarak dikkatle belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

BOUTELJE, J., 1962: Svensk Papperstid 65 209-215.

CHEN, P.Y.S.; WORKMAN, E.C., 1980: Effect of steaming on some physical and chemical properties of black walnut heartwood Wood and Fiber, 11(4), pp 218-227.

- DOMBURG, G.E.; SERGEJEVA, V.N., V.N.KALNINS, A 1966: Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis 12, 52-57.
- DWIANTO, W.; TANAKA, F., 1996: Crystallinity Changes of Wood by Heat or Steam Treatment Wood Research No.83. Preliminary.
- ERIKSSON, I., HAGLIND, I., LIDBRANDT, O., SALMÉN, L., 1991: Fiber swelling favoured by lignin softening Wood Sci. Technol. 25:135-144.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1984: Wood chemistry, ultrastructure, reactions ISBN 3-11-008481-2 Berlin. New York.
- FUNAOKA, M.; KAKO, T.; ABE, I., 1990: Condensation of lignin during heating of wood Wood Sci. Technol. 24 277-288.
- HILLIS, W.E., 1984: High temperature and chemical effects on wood stability Part 1: General considerations Wood Sci. Technol. 18:281-293.
- HILLIS, W.E.; ROZSA, A.N., 1985: High temperature and chemical effects on wood stability Part 2: The effect of heat on the softening of radiata pine Wood Sci. Technol 19, 55-56.
- JAYME, G.; BUTTEL, H., 1968: Vergleich verschiedener Verfahren zur Pentosanbestimmung einschliesslich einer neuen ISO-Methode. Das Papier (18): 249-253.
- KACÍK, F.I.; MELCER, I.; MELCEROVÁ, A., 1992: Vergleichende Charakteristik einer hydrot-hermischen und thermischen Behandlung von Buchenholz Holz als Roh- und Werkstoff 50; 79-84.
- KOLLMANN, F., and SACHS, I.B., (1967): Wood Sci. Technol. 1; 14-25.
- THOMPSON, W.S., 1969: Effect of Steaming and Kiln Drying on the Properties of Southern Pine Poles Part I: Mechanical Properties Forest Products Journal Vol.19 No:1.
- THOMPSON, W.S., 1969: Effect of Steaming and Kiln Drying on the Properties of Southern Pine Poles Part II: Chemical Properties Forest Products Journal Vol.19, No:2.