

Modifiye sedir odununun kimyasal özellikleri

Muhammed Zakir Tufan^{a,*}, Tuğba Yılmaz Aydın^a, Ergün Güntekin^b, Birol Üner^a

Özet: Bu çalışmada ısı işlem görmüş Toros sediri (*Cedrus libani* A.Rich.) odunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Isıl işlem, dört farklı sıcaklıkta (120, 150, 180 ve 210 °C) ve üç farklı zaman periyodunda (2, 5 ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin kimyasal özellikleri FT-Infrared spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Isıl işlem genellikle hücre duvarı, hemiselülozların parçalanması, indirgenmesi, uzun zincirli moleküllerin modifikasyonu ve odun içinde erişilebilir OH gruplarında değişiklikler meydana getirmektedir. Hidroksil guruplarında meydana gelen değişimler (H_{1429/897}) belirlenmiş ve 8 saatlik ısı işlem sonrası kristal yapı sırasıyla 1.21, 1.33, 1.25, 1.14 olarak belirlenmiştir. Selüloz zincirlerinde meydana gelen değişimler (A_{1370/670}) pikinde tespit edilmiş ve kontrol örneği ile farklılıklar göstermiş olup dört farklı sıcaklıkta (120,150, 180 ve 210°C) ve 8 saatlik zaman periyodunda (3.13, 3.60, 3.33, 1.29) değerleri elde edilmiştir. Karbonil piklerinde 1740 nm dalga boyunda ısı ve zamana bağlı olarak artış görülmüştür. Buna göre en belirgin değişiklikler 8 saatlik işlem için 180 ve 210°C' de gerçekleşmiştir.

Anahtar kelimeler: Isıl işlem, Kimyasal özellikler, Modifikasyon, Sedir, FTIR

Chemical properties of modified cedar wood

Abstract: In this study, physical and chemical properties of heat treated cedar (*Cedrus libani* A. Rich.) wood were investigated. Heat treatment was carried out at four different temperatures (120, 150, 180 and 210 °C) and three different time period (2, 5 and 8 hours). The chemical properties of the obtained samples were determined using FT-Infrared spectroscopy. Heat treatment generally causes changes in the cell wall, hemicellulose degradation and reduction, long chain molecule modification, and accessible OH groups in wood. The hydroxyl group changes (H_{1429/897}) were determined, and the crystal structure after 8 hours of heat treatment was 1.21, 1.33, 1.25, and 1.14, respectively. Changes in the cellulose chains were detected at the peak (A_{1370/670}) and showed differences with the control sample at four different temperatures (120,150, 180, and 210°C) and in an 8-hour time period (3.13, 3.60, 3.33, 1.29) values were obtained. Carbonyl peaks at 1740nm increased with time and heating periods. The most apparent changes takes place at 180 and 210 °C for 8 hours treatment.

Keywords: Heat treatment, Chemical properties, Modification, Cedar, FTIR

1. Giriş

Ahşap malzeme yüzyıllar boyunca önemli bir hammadde olmuş ve birçok farklı alanda kullanım alanı bulmuştur. Fakat ahşap malzemenin istenmeyen özellikleri bazı uygulama alanları için kullanımını sınırlandırmıştır. Bu özelliklerini iyileştirmek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar kimyasal, ısı işlem ve emprenye olarak sınıflandırılabilir (Hill, 2011; Bal, 2013; Sivrikaya vd., 2015a). Belirtilen yöntemler kullanılarak odunun istenmeyen özelliklerinin değiştirilmesi veya iyileştirilmesine odun modifikasyonu denilmektedir ve modifikasyon işleminde kalıcı kimyasal değişimler meydana gelmektedir (Altınok vd., 2010). Bu metotlar içerisinde ısı işlem metodu diğer işlemlerden daha çevre dostu bir yöntem olarak görülmektedir (Esteves ve Pereira, 2008). Isıl işlem, ahşabın polimerik kimyasal kompozisyonunda kalıcı değişiklikler meydana getiren bir işlemdir (Korkut vd., 2008; Korkut ve Kocaefe, 2009). Ahşap malzemeye uygulanan ısı işlem sonucunda odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanım (Sivrikaya vd., 2015b) ve boyutsal kararlılığında artış (Demirel, 2015), su alımında

azalma (Demirel, 2015), dış hava koşullarına karşı dayanımında artma (Sivrikaya vd., 2015a) meydana getirdiği tespit edilmiştir. Isıl işlem metodunun temelinde 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonların hızlandığı aralıklarda ahşap malzemenin ısı işlem ile muamele edilmesidir (Boonstra, 2008). Isıl işlemde genel kabul görülen sıcaklık aralığı 160-240 °C ' dir (Militz, 2002). Sıcaklık ve süre, ısı işlem için genellikle işleme bağlı olarak, odun türü, örnek büyüklüğü, örneğin rutubet içeriği ve istenilen mekanik özellikler, biyolojik saldırılara karşı direnci ve nihai ürünün boyutsal kararlılığına bağlı olarak 180-280 °C ve 15 dakika ile 24 saat arasında değişir (Sandermann ve Augustin, 1964; Kamdem vd., 2002).

Yapılan farklı çalışmaların sonuçlarından elde edilen bilgilere göre ahşabın yüksek sıcaklıklarda ısıtılması (özellikle 175 °C üzeri) ahşabın mukavemeti ve kırılma dayanımına etkisi ahşabın kimyasal, anatomik ve ısıtma yöntemlerine bağlı değiştiği vurgulanmıştır (Hill, 2007). Başka bir deyişle, ahşap malzeme meydana gelen değişiklik, ısı işlemi, yöntemi, ahşabın karakteristik özellikleri, başlangıçtaki nem içeriği, çevreleyen atmosfer ve

^a Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

^b Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

* Corresponding author (İletişim yazarı): zakir_65@hotmail.com

Received (Geliş tarihi): 03.07.2022, Accepted (Kabul tarihi): 22.11.2022



Citation (Atıf): Tufan, M.Z., Yılmaz Aydın, T., Güntekin, E., Üner, B., 2022. Modifiye sedir odununun kimyasal özellikleri. Turkish Journal of Forestry, 23(4): 328-334.
DOI: [10.18182/tjf.1140093](https://doi.org/10.18182/tjf.1140093)

muamele sıcaklığı ve zamanı ile belirlenir (Korkut vd., 2008). Sıcaklığın ahşap malzeme üzerindeki etkisi, süreye göre daha fazla etkili olduğu belirtilmiştir (Mitchell, 1988). Ahşabı düşük sıcaklıklarda daha uzun süre ısıtma işlemi muamele edildiğinde istenen özelliklerin elde edilmediği görülmüştür. Fakat 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda odunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinde kademeli olarak değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir (Syrjanen, 2001). Yüksek sıcaklıklarda modifiye edilen ahşabın biyolojik etkenlere karşı direnç özelliklerinin iyileştiği görülmüştür (Sivrikaya vd., 2015b). Fakat 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda odunun mekanik özelliklerinde azalmalar meydana geldiği belirlenmiştir (Rapp, 2001).

Isıl işlem ahşap malzemenin bazı mekanik özelliklerinde azalma meydana getirirken, boyutsal kararlık ve biyolojik etmenlere karşı dayanıklılık gibi özelliklerinde artış meydana getirmiştir. Ayrıca ısıtma işlemi ahşap malzemenin fiziksel özelliklerinde iyileştirmeler meydana getirmiştir. Örneğin şişmede azalma, düşük nem içeriği, rutubete karşı direncinde artış, dekoratif olarak koyu renk ve çürüklüklere karşı direncinde artış gibi özelliklerde iyileşmeler sağlanmıştır (Yıldız, 2002).

Son yıllarda ülkemizde yaygın bir şekilde ısıtma işlemi yöntemi ile odun üretimi ve kullanımı artmaya başlamıştır. Bu üretim belirli türler üzerinde gerçekleştirilmektedir. Ancak ülkemizde Akdeniz bölgesinde yaygın bir şekilde bulunan ve farklı alanlarda çeşitli amaçlar için kullanılan sedir odunu üzerinde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı; ısıtma işlemi sonucunda Sedir odununun yapısında meydana gelen kimyasal değişimleri belirlemek amacıyla ile FTIR kullanılarak belirli fonksiyonel gruplar üzerinde OH gruplarında ve selülozun kristal yapısında meydana gelen değişimleri tespit etmektir.

2. Materyal ve yöntem

Çalışmada kullanılan Sedir (*Cedrus libani* A.Rich.) örnekleri Burdur-Bucak orman şefliğine bağlı 38°-17'-07" Kuzey 30°-34'-03" Doğu koordinatlarını içeren Kuzey-Doğu bakılı kesim sahasından elde edilmiştir. Örnekler 5 adet seçilerek tomrukların 1 ve 3 metre aralığından alınmıştır. Elde edilen örneklerden 50 cm uzunluğunda örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler iklimlendirme dolabında %65 (RH) rutubet ve 20 °C sıcaklıkta kondisyonlanmıştır.

Deney örnekleri (Çizelge 1) dört farklı sıcaklık (120-150-180-210 °C) ve üç farklı sürede (2-5-8 saat) atmosferik ortamda etüvde (Şekil 1) hazırlanmıştır. Her sıcaklık grubuna ait kontrol örnekleri kullanılmıştır. Deney örnekleri sıcaklığa maruz bırakıldıktan sonra %65 bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta klimatize edilerek test edilmiştir.



Şekil 1. Deney örneklerine atmosferik ortamda ısıtma işlemi uygulaması

Çizelge 1. Deneyde kullanılan örneklerin varyasyonları

Sıcaklık	Kontrol	Uygulama süresi (saat)		
		2	5	8
120 °C	Kontrol	2	5	8
150 °C	Kontrol	2	5	8
180 °C	Kontrol	2	5	8
210 °C	Kontrol	2	5	8

2.1. FTIR analizi

Kontrol örnekleri ve ısıtma işlemi tabii tutulan sedir örneklerinde meydana gelen kimyasal değişiklikleri karşılaştırmalı olarak belirlemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Perkin Elmer Spektrum 2000 model Fourier Infrared (FTIR) spektrometre ile fonksiyonel grup analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için KBr pelletler hazırlanmıştır. Agat havanda KBr ile öğütülen numune 10 bar basınçla preslenip tablet haline getirilmiştir. Analiz sonucu, 10 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000-400 cm⁻¹ aralığında verilmiştir. Bu spektrumlar 2950 cm⁻¹ de normalize edilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Bu çalışmada farklı (120-150-180-210 °C) sıcaklık ve süre (2-5-8 saat) ile ısıtma işlemi tabii tutulan sedir örneklerinin FTIR verileri incelenmiştir. Çizelge 2'de odunun kızılötesi spektrumunda gözlemlenen fonksiyonel grupların en önemli bantları ve yerleri gösterilmiştir.

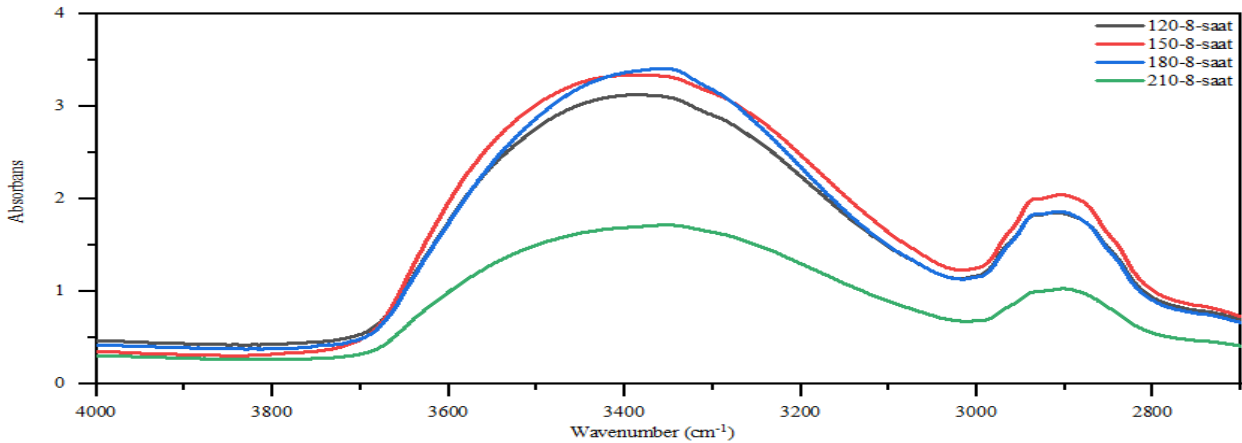
FTIR spektrumunda görülen 1430 cm⁻¹'deki bant, kristalin miktarını, 898 cm⁻¹'deki bant ise selülozda amorf bölgeyi belirlemektedir (Carrillo vd., 2004; Poletto vd., 2013). Meydana gelen değişiklikler 1430 ve 890 nm bantlardaki değişimlerle gözlenmiştir. Isıl işlem sonucunda kimyasal yapıda değişiklikler meydana gelerek (eterleşme, esterleşme vb.) ahşaba hidrofobik özellik kazandırmaktadır (Çizelge 3). Düzenli yapıların oluşumunun kontrol örneklerine göre sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi Çizelge 3'te verilmiştir. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak absorpsiyon değerlerinde artış gözlenmiştir (Şekil 2).

Çizelge 2. Modifikasyonda genel kabul görülen IR spektrumunda dalga boylarına karşılık gelen fonksiyonel grupların gösterimi (Esteves vd., 2013)

Dalga sayısı aralık (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar	Titreşim türü
3650	Serbest OH grupları	O-H gerilimleri
3400	Alkol, Fenol ve Asitlerin O-H Grupları	O-H gerilimi
2970-2850	CH ₂ , CH ve CH ₃	C-H gerilimi
1750-1720	Ester, Keton, Aldehitler ve Asitlerin C=H grupları	C=H gerilimi, Konjuge edilmemiş
1700-1550	Konjuge C=H ve C=C grupları	Konjuge C=H gerilimi ve C=C gerilimi
1600	Aromatik halka	Benzen halkasında meydana gelen titreşimlerin gerilimi
1515-1500	Aromatik halka	Benzen halkasında meydana gelen titreşimlerin gerilimi
1460	CH	C-H bozulmaları
1420	Aromatik halka ve CH	C-H bozulmaları ile birleşmiş Benzen iskeleti
1240-1330	Lignin S ve G üniteleri ile OH	C-O gerilimi ve OH kıvrılması, asetil ester gruplarının asimetric titreşim gerilimleri
1140	Guayasil Lignini ve C-O	Guayasil lignininde meydana gelen C-H bozulmaları ve C-O gerilimi
1128	Siringil Lignini ve C-O	Siringil lignininde meydana gelen C-H bozulmaları ve C-O gerilimi
1025-1035	C-O-C	Bozulma
897	Piranoz halkasındaki anti-simetrik faz fazlalığı	Piranoz halkasındaki gerilim

Çizelge 3. FTIR spektrumunda sıcaklık ve zamana bağlı olarak örneklerin 1430 nm bandındaki absorbans değerleri

	A ₁₄₃₀		A ₁₄₃₀
120°C -Kontrol	1.54	180°C -Kontrol	2.07
120°C -2 saat	1.89	180°C -2 saat	2.19
120°C -5 saat	2.28	180°C -5 saat	2.40
120°C -8 saat	2.39	180°C -8 saat	2.64
150°C -Kontrol	2.13	210°C -Kontrol	0.75
150°C -2 saat	2.17	210°C -2 saat	1.07
150°C -5 saat	2.43	210°C -5 saat	1.15
150°C -8 saat	2.56	210°C -8 saat	1.23



Şekil 2. Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin farklı sıcaklık (120-150- 180-210 °C) ve 8 saatlik süre sonunda fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimlerin FTIR spektroskopisi ile gösterimi

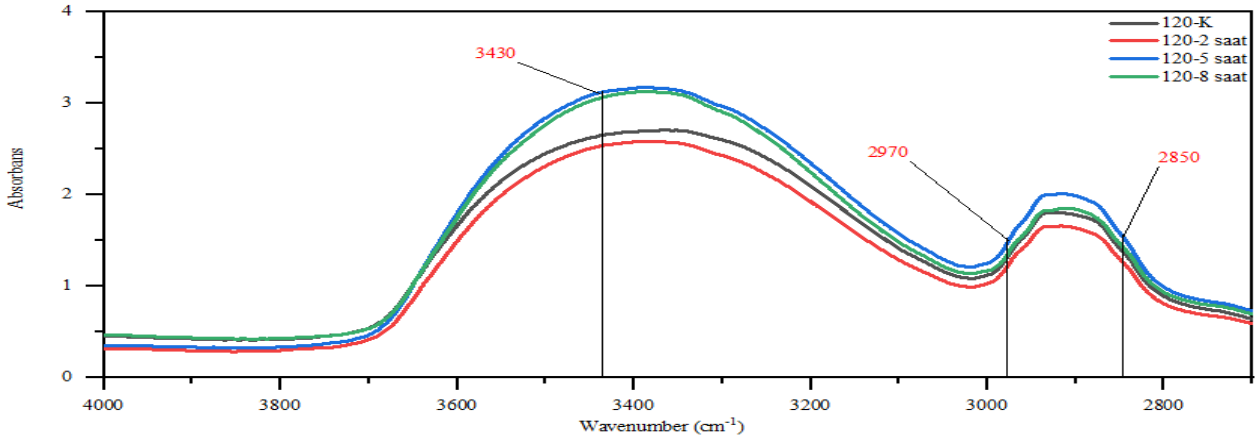
Buna göre işlemde süre sabit tutulup sıcaklık artırılmıştır. Selüloz üzerinde bulunan OH grupları FTIR spektrumu üzerinde 3700-3000 cm⁻¹ güçlü ve geniş bir bant olarak görülebilir. Isıl işlem sonucunda OH gruplarında değişiklikler meydana gelmektedir. Bu işlem sonucunda 3350 cm⁻¹ bant 180°C 8 saatlik süre sonunda meydana gelen değişim en belirgindir. Bu muhtemelen 180°C 8 saatlik süre sonunda oluşan hidrojen bağlarının sayısındaki artışla ilişkili olabilecek daha fazla sayıda hidroksil grubuna bağlıdır.

Selüloz I zinciri üzerinde 3-OHO-5 ve 2-OHO-6 şeklinde intramolekuler hidrojen bağları bulunmaktadır (Popescu vd., 2007). Bunun sonucunda hidroksil grupları farklı polariteler göstermektedir. FTIR spektroskopisi bu gibi yapısal farklılıklara duyarlı bir sistemdir. Bu sistemde serbest hidroksil grupları genellikle 3650-3600 cm⁻¹ dalga boyunda, intramolekuler bağlı hidroksil grupları 3450-3400 cm⁻¹ dalga boyunda ve intermolekuler bağlı hidroksil grupları

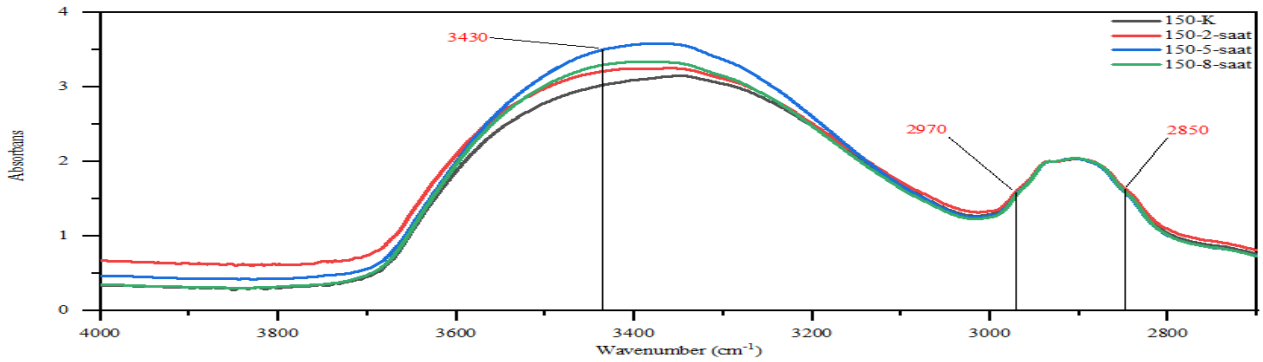
3350-3250 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. FTIR spektrumu Şekil 3'de verilen ısıl işleme tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağlarıyla bağlı hidroksil grupları içeren 3430 cm⁻¹ dalga boyunda absorbans değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda odunda O-H gerilimi 3400 cm⁻¹ dalga boyunda meydana geldiği belirlenmiştir (Esteves vd., 2013). Özellikle bu değişim 120 °C' de 2 ve 8 saat diliminde O-H geriliminde yapıda bulunan hemiselüloz gibi bileşenlerin azalmasıyla birlikte belirgin bir değişim meydana gelmiştir. Bu değişim ısıl işlem sonucunda hidroksil gruplarındaki farklılaşmaların ortaya çıktığını göstermektedir (Tuong ve Li, 2010). Aynı zamanda O-H geriliminde meydana gelen değişiklik polisakaritlerin azalması ve dehidrasyon sonucunda selüloz kristalinin modifikasyonu ile de açıklanabilir (Esteves vd., 2013). 2970-2850 cm⁻¹ dalga boyları arasında C-H gerilimleri

ve 1375-1365 cm^{-1} bandında selüloz I selüloz II ve hemiselülozlardaki C-H eğilimleri görülür (Popescu vd., 2007; Esteves vd., 2013). Buna göre yukarıda Şekil 3'te verilen FTIR spektrumunda 120-150-180-210 $^{\circ}\text{C}$ 'de 8 saatlik ısı işleme bağlı meydana gelen C-H gerilimindeki değişimin $\text{H}_{1429}/\text{H}_{897}$ ve $\text{H}_{1374}/\text{H}_{2900}$ oranlarında ortaya konulmuştur (Çizelge 4).

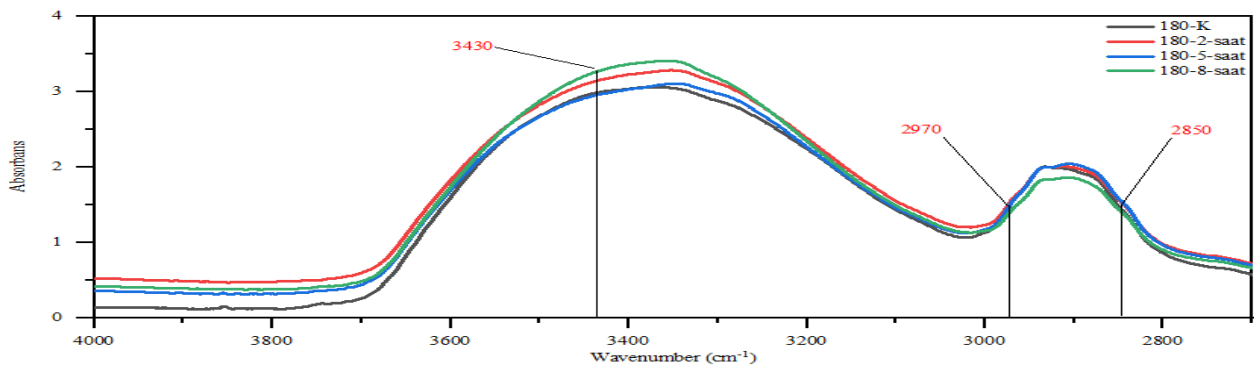
FTIR spektrumu Şekil 4'te verilen ısı işleme tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil grupları içeren 3430 cm^{-1} dalga boyunda absorpsiyon değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu değişim kontrol örneğine göre 150 $^{\circ}\text{C}$ 'de (2, 5 ve 8) saatlerinde belirgin olarak gerçekleşmiştir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü bantlarda da değişiklik meydana getirmiştir.



Şekil 3. 120 $^{\circ}\text{C}$ (2-5-8) saatte ısı işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısı işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm^{-1} (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm^{-1} (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi



Şekil 4. 150 $^{\circ}\text{C}$ (2, 5, 8) saatte ısı işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısı işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm^{-1} (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm^{-1} (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi



Şekil 5. 180 $^{\circ}\text{C}$ (2-5-8) saatte ısı işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısı işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm^{-1} (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm^{-1} (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

FTIR spektrumu Şekil 5' te verilen ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil gurupları içeren 3430 cm^{-1} dalga boyunda absorpsiyon değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu değişim kontrol örneğine göre 180 °C' de (2, 5 ve 8) saatlerinde OH guruplarında meydana gelen düşüş ile birlikte O-H geriliminde belirgin olarak azalma gerçekleşmiştir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü bantlarda da değişiklik meydana getirmiştir. Selülozün kristal yapısında ve lignin metoksil guruplarında meydana gelen değişiklikler C-H gerilimini etkiler (Esteves vd., 2013).

FTIR spektrumu Şekil 6' da verilen ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil gurupları içeren 3430 cm^{-1} dalga boyunda absorpsiyon değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu değişim kontrol örneğine göre 210 °C' de (2, 5 ve 8) saatlerinde belirgin OH guruplarında meydana gelen düşüş ile birlikte O-H geriliminde belirgin olarak azalma meydana gelmiştir. Absorpsiyon değerlerinde meydana gelen değişim OH guruplarının odundan H_2O veya CH_3OH olarak uzaklaşmasıyla açıklanabilir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü absorpsiyon değerlerinde değişiklik meydana getirmiştir. Selülozün kristal yapısında ve lignin metoksil guruplarında meydana gelen değişiklikler C-H gerilimini etkiler (Esteves vd., 2013).

Isıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin kristallik indeksleri (CrI) FT-IR spektroskopisi yöntemiyle elde edilen verileri kullanmak için üç farklı şekilde belirlenmiştir. Bunlardan birincisi odun ve kraft hamuru örnekleri için önerilen A_{1370}/A_{670} oranı kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılırken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta FTIR analizleri için örnekler hazırlanırken örnek miktarı ve KBr miktarı tüm tekrarlarında aynı kullanılmalıdır. Aksi takdirde elde edilecek sonuçlar bu durumdan etkilenerek ve yanlış hesaplamalara sebep olabilecektir (Gümüşkaya, 2005). Kristallik indeksinin belirlenmesinde kullanılan diğer yollar ise 1429-897 cm^{-1} ve 1374-2900 cm^{-1} ' de tespit edilen yüksekliklerin birbirine oranlanmasıyla bulunur. Bu hesaplamalarda H_{1429}/H_{897} ve H_{1374}/H_{2900} olarak da gösterilebilir (Gümüşkaya, 2005).

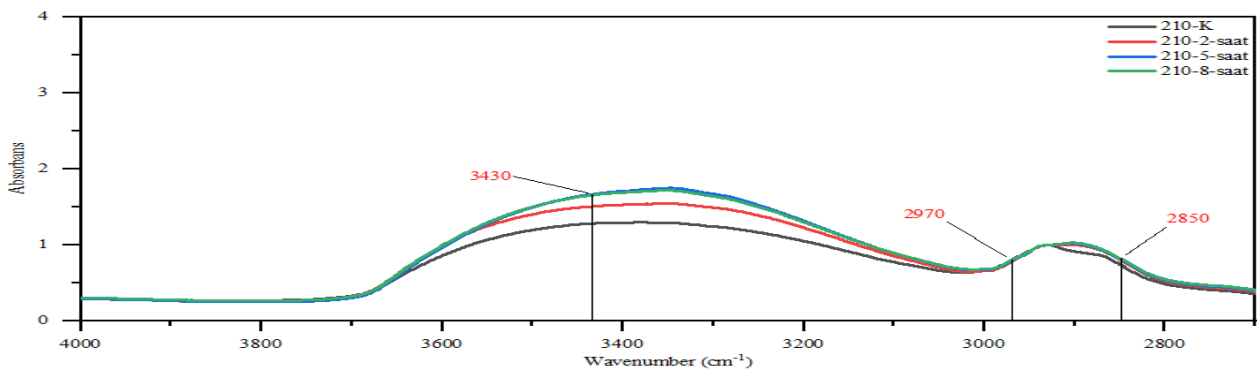
Çizelge 4' te verilen bulgular incelendiğinde ısıtılma tabi tutulan sedir örneklerinin kristallik indeksini belirlemek

için kullanılan A_{1370}/A_{670} yönteminde tüm sıcaklıklarda azalma meydana gelmiştir. En fazla azalma 5 saat diliminde meydana gelmiştir. Yapılan çalışmaları incelediğinde A_{1370}/A_{670} oranı selüloz I' in selüloz II' ye dönüştürülmesinde meydana gelen değişiklikleri belirlemek için kullanılmıştır. Buna göre selüloz I' in selüloz II' ye dönüşmesinde belirlenen sıcaklık değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca 210 °C' de meydana gelen azalma selülozün yapısının bozulması ile de açıklanabilir (Akerholm vd., 2004). Çünkü Selüloz bozunması 210-220 °C sıcaklıkları arasında başlar. Selülozün en yoğun bozunması ise 270°C sıcaklığında gerçekleşir (Aydemir, 2007). Hemiselülozlar 150 °C sıcaklığında bozulmaya başlarken lignin de ise 270 °C ve üzeri sıcaklıklarında bozulma gerçekleşir. Hemiselülozların bozunması ile beraber çoğu uçucu bileşenlerden odun yapısı da arınmış olur (Çalıova, 2011).

H_{1429}/H_{897} ve H_{1374}/H_{2900} oranlarında ısıtılma tabi tutulan sedir örneklerinin kristallik indekslerinde sıcaklığın artmasıyla beraber artış meydana gelmiştir. Bu yarı amorf bölgelerin yeniden düzenlenip kristal bölgelere dönüşmesi ve sıcaklığının artmasına paralel olarak hemiselülozün bozunmasıyla açıklanabilir (Akgül vd., 2007).

Çizelge 4. Isıtılma işlem sonucu selüloz I den selüloz II ye dönüşüm (A_{1370}/A_{670}) ve selüloz zincirlerindeki değişimlere (H_{1429}/H_{897} ve H_{1374}/H_{2900}) ait değerler

Sedir örnekleri	IR kristallik indeksi (CrI)		
	A_{1370}/A_{670}	H_{1429}/H_{897}	H_{1374}/H_{2900}
120 °C Kontrol	3.30	1.17	0.37
120 °C 2 saat	3.18	1.14	1.00
120 °C 5 saat	3.01	1.12	0.89
120 °C 8 saat	3.13	1.21	0.39
150 °C Kontrol	4.66	1.20	1.24
150 °C 2 saat	3.29	1.34	1.76
150 °C 5 saat	2.63	1.31	0.39
150 °C 8 saat	3.60	1.33	1.70
180 °C Kontrol	2.39	1.20	0.35
180 °C 2 saat	5.86	1.45	0.38
180 °C 5 saat	5.11	1.26	1.37
180 °C 8 saat	3.33	1.25	0.80
210 °C Kontrol	4.03	0.62	0.27
210 °C 2 saat	1.83	1.03	0.36
210 °C 5 saat	1.02	1.02	0.43
210 °C 8 saat	1.29	1.15	0.39



Şekil 6. 210 °C (2-5-8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm^{-1} (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm^{-1} (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

Çizelge 4' te verilen bulgular incelendiğinde ısı işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin kristallik indeksi artmıştır. Kristallik indeksinde en düşük artış 180 °C, 8 saat işleme tabi tutulmuş örnekte meydana gelmiştir. Bu artışı ısı işleme tabi tutulan örnekte sıcaklık arttıkça hemiselüloz ve karbonhidratların bozunmasına bağlanabilir. Aynı zamanda kristallığın artması yarı kristal amorf bölgelerin yeniden düzenlenmesi şeklinde olabilir. Ayrıca örnekte depolimerizasyon ve termal bozulma hem kristal hem de kristal olmayan bölgelerde meydana geldiği için örneklerin kristallik indekslerinde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (Akgül vd., 2007). H_{1429}/H_{897} ve H_{1374}/H_{2900} oranları ile sedir örneklerinin kristalliklerinin belirlenmesi için kullanılan ikinci yöntemdir. Bu yöntem incelendiğinde ısı işleme tabi tutulmuş örneklerde kristallik indeksinde artış gözlemlenmiştir.

Isıl işleme tabi tutulan örnekte meydana gelen değişiklikleri belirlemek için farklı pik oranlarından ve hidrojen bağı enerjilerinden faydalanılabilir. 1372 ve 2900 cm^{-1} yükseklikleri arasındaki oran örneğin toplam kristallik indeksini (TCI) belirlemek için kullanılır ve 1430 ile 898 cm^{-1} yükseklikleri arasındaki oran ise örneğin yanal düzen indeksini (LOI) belirlemek için kullanılır (Üner vd., 2016). Hidrojen bağı enerjisi (EH) ise OH arasındaki bağ gerilmesini hesaplamak için kullanılmıştır (Denklem 1) (Poletto vd., 2013).

$$EH = \frac{1}{K} \left[\frac{(V_0 - V)}{V_0} \right] \quad (1)$$

Burada;

V₀: Serbest OH gruplarına (3650 cm^{-1}) karşılık gelen standart frekans

V: OH gruplarının bağ frekansı

K: Sabit değer (1/K = 2.625 × 10² kj)

Çizelge 5. Modifiye edilmiş sedir odunu örneklerinin kristallik indeksinde ve hidrojen bağı enerjisinde meydana gelen değişiklikler

Isıl işleme tabi tutulan örnekler	CI	LOI	E _H (kj)
120 °C Kontrol	1.33	2.11	16.04
120 °C 2 saat	1.28	1.78	15.39
120 °C 5 saat	1.02	1.39	15.61
120 °C 8 saat	1.17	1.47	16.47
150 °C Kontrol	1.26	1.53	15.68
150 °C 2 saat	2.19	4.96	14.96
150 °C 5 saat	1.18	1.53	16.83
150 °C 8 saat	1.61	1.73	16.47
180°C Kontrol	0.97	1.33	16.76
180°C 2 saat	1.00	1.13	16.76
180°C 5 saat	0.95	1.17	16.97
180°C 8 saat	1.24	1.45	17.26
210°C Kontrol	0.90	1.45	13.30
210°C 2 saat	1.14	1.45	10.36
210°C 5 saat	1.18	1.62	15.53
210°C 8 saat	1.24	1.46	17.04

TCI: Toplam kristallik indeksi, LOI: Yanal düzen indeksi, E_H: Hidrojen bağı enerjisi

Çizelge 5' te verilen bulgular incelendiğinde ısı işleme tabi tutulan sedir odunu örneklerinde toplam kristallik indeksi 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 120 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde azalmıştır. Toplam kristallik indeksi 150 °C 2 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 5 saat diliminde azalmış, 180 °C 2 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 5 saat diliminde azalmıştır. Bu bağlamda düşük sıcaklıkta toplam kristallik indeksi düşük iken sıcaklık arttıkça kristallik değeri de artmıştır. Sadece (150 ve 180°C) 5 saat dilimlerinde bir azalma söz konusu olmuştur.

Yanal düzen indeksi 120, 150 ve 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artış göstermiştir. 180 °C 2 ve 5 saat dilimlerinde azalma gösterirken sadece 8 saat diliminde artış göstermiştir. Genel itibari ile sıcaklık ve süre artışı ile yanal düzen indeksi artmıştır. Kimyasal yapıda meydana gelen değişimler özellikle 1430 cm^{-1} bandında gözlenmektedir. Isıl işlem sonucu hemiselülozlar bozunmakta düzenli yapılar oluşabilmektedir.

Hidrojen bağı enerjisini incelediğimizde ise 120, 150, 180 ve 210 °C kontrol örneklerinde başlangıç değerleri itibari ile düşük değerlerle başlamıştır. Daha sonra sürelerin artmasıyla (2-5-8) birlikte hidrojen bağı artmıştır. Buna göre örnek aynı sıcaklıkta sabit tutulmak kaydı ile muamele süresi arttıkça sedir örneğinin yapısındaki hidrojen bağları arasındaki bağlar sağlamlaşmıştır. Bunun nedeni ısı işlem ile beraber odun yapısında bulunan OH grupları uzaklaşır. Su molekülleri odundan uzaklaşınca hidrojen bağları arasındaki zincirler birbirine yaklaşıncadan dolayı sağlamlaşır ve buna paralel olarak da kristallik de artmıştır. Dışarıdan herhangi bir kimyasal muamelesi olmadığı için de yeni bir bağ gerçekleşmemiştir.

4. Sonuç

Isıl işlem sonucunda sedir odununda kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Hemiselülozların bozunması ve hidroksil guruplarında meydana gelen değişimler ile küçük moleküller uzaklaşmaktadır. Erişilebilir hidroksil guruplarının konsantrasyonu, yüksek sıcaklıkta muameleden sonra azaldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmaya göre ısı işlem görmüş sedir odunu örneklerinin kimyasal yapılarında en fazla değişiklik 180 °C sıcaklık 8 saat diliminde gerçekleşmiştir. Isıl işlem sonucu özellikle 180 ve 210°C sıcaklıklarda malzemedeki OH guruplarının azalmasıyla birlikte, selülozun kristal yapısında artış meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Kristal yapısında meydana gelen iyileşme ve OH guruplarının varlığında meydana gelen azalma rutubetin düşmesine ve boyutsal olarak daha kararlı hale geldiği sonucuna varılabilir.

Kaynaklar

- Akerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmén, L., 2004. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 339(3): 569-578.
- Akgül, M., Gümüşkaya, E., Korkut, S., 2007. Crystalline structure of heat-treated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Uludağ fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)) wood. *Wood Science and Technology*, 41(3): 281-289.
- Altınok, M., Perçin, O., Doruk, Ş., 2010. Isıl işlemin (Thermo-Process) ağaç malzemenin teknolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, (023): 71-84.
- Aydemir, D., 2007. Göknar (*Abies bornmuelleriana* Mattf.) ve Gürgen (*Carpinus betulus* L.) odunlarının bazı fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri üzerine ısıl işlemin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Bal, B.C., 2013. Effects of heat treatment on the physical properties of heartwood and sapwood of *Cedrus libani*. *Bioresources*, 8(1): 211-219.
- Boonstra, M., 2008. A two-stage thermal modification of wood. Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy, France. ISBN 978-90-5989-210-1.
- Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J. J., Saurina, J., 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9): 2229-2234.
- Çalhova, Z., 2011. Kızılağaç ve Doğu ladini odunlarının bazı fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine ısıl işlemin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Demirel, G.K., 2015. Ahşap korumada çevre dostu modifikasyon yöntemleri. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 14(2): 1016-1032.
- Esteves, B., Pereira, H., 2008. Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1): 370-404.
- Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., Pereira, H., 2013. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2): 245-258.
- Gümüşkaya, E., 2005. Kendir odunsu öz kısmından elde edilen karbonhidrat bileşenlerinin kristal yapı özelliklerinin FT-IR spektroskopisi yöntemiyle belirlenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 6(1): 86-93.
- Hill, C.A., 2007. *Wood modification: Chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons, UK.
- Hill, C.A., 2011. *Wood modification: An update*. *BioResources*, 6(2): 918-919.
- Kamdern, D.P., Pizzi, A., Jermannaud, A., 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60(1): 1-6.
- Korkut, S., Kocaefe, D., 2009. Isıl işlemin odun özellikleri üzerine etkisi. *Düzce Üniversitesi Ormanlık Dergisi*, 5(2): 11-34.
- Korkut, S., Akgül, M., Dündar, T., 2008. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. *Bioresource Technology*, 99(6): 1861-1868.
- Militz, H., 2002. *Thermal Treatment of Wood: European Processes and Their Background*. IRG/WP, 40241.
- Mitchell, P.H., 1988. Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air, nitrogen, or oxygen. *Wood and Fiber Science* 20(3): 320-355.
- Poletto, M., Pistor, V., Zattera, A.J., 2013. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. In: *Cellulose-Fundamental Aspects* (Ed. Theo G.M. Van De Ven), Intechopen, London, UK, pp. 45-68.
- Popescu, C.M., Popescu, M.C., Singurel, G., Vasile, C., Argyropoulos, D.S., Willfor, S., 2007. Spectral characterization of eucalyptus wood. *Applied spectroscopy*, 61(11): 1168-1177.
- Rapp, A.O., 2001. Review on Heat Treatments of Wood. In *Proceedings of special seminar*, Antibes, France.
- Sandermann, W., Augustin, H., 1964. Chemical investigations on the thermal decomposition of wood. Part III: Chemical investigation on the course of decomposition. *Holz als roh-und Werkstoff*, 22(10): 377-378.
- Sivrikaya, H., Ekinci, E., Can, A., Tasdelen, M., Gokmen, K., 2015a. Effect of heat treatment on the weathering and hardness properties of some wood species. 11th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE). September 14-15, Poznan, Poland, pp. 83-91.
- Sivrikaya, H., Can, A., de Troya, T., Conde, M., 2015b. Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, *Reticulitermes grassei* and *Hylotrupes bajulus*. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17(3): 559-570.
- Syrjanen, T., 2001. Production and Classification of Heat Treated Wood in Finland. In *Proceedings of the special seminar held in Antibes, France*.
- Tuong, V. M., Li, J., 2010. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood. *BioResources*, 5(2): 1257-1267.
- Üner, B., Köse, G., Yürümez, Y., Yalçın, Ö.Ü., Akgül, M., 2016. Wood waste turned into value added products: Thermal plasticization by benzylation process. *Drvna industrija*, 67(4): 315-322.
- Yıldız, S., 2002. Isıl işlem uygulanan doğu kayını ve doğu ladini odunlarının fiziksel, mekanik, teknolojik ve kimyasal özellikleri. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.