

BAZI ÖNEMLİ AĞAÇ TÜRLERİ ODUNUNDA ASİT MİKTARININ SAPTANMASI

Dr. Nurgün ERDİN¹
Prof. Dr. Yılmaz BOZKURT²

K ı s a Ö z e t

Bu araştırmada ülkemizde yetişen bazı önemli ağaç türleri odunlarındaki suda çözünen ve çözünmeyen asit miktarının kimyasal analizler yardımıyla saptanması amaçlanmıştır.

Araştırma sonucunda elde edilen bulgulara göre; odundan ekstrakte edilemeyen asitin, üre formaldehit polikondenzasyon reaksiyonunun katalizinde önemli bir rol oynadığı ve odunda bağlı olan bu asit grupları varlığının dikkate değer ölçüde önemli olduğu belirlenmiştir.

GİRİŞ

Odundaki asit miktarının bilinmesi, ağaç malzemenin kullanım yeri için önemlidir. Örneğin; pH'sı düşük olan malzemede metal korozyonu ortaya çıkabilir. Bu nedenle, metallere birlikte kullanılacak ağaç malzemenin dikkatli seçilmesi gerekmektedir. pH değeri 4,5-6,0 olan ağaç malzeme, odunu tahrip eden mantarların gelişmesi için de uygun ortam sağlamaktadır. Ayrıca; asit miktarının yonga levha endüstrisi ve kağıt selüloz sanayiinde kullanılan tutkallar ile vernik üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu konuda, Sandermann ve Rothkamm (1959) tarafından yapılan bir çalışmada; odun asitlerinin; korozyon, odun tahripçisi mantarların gelişmesi, kâğıt, selüloz ve yonga levha endüstrisindeki etkisi vurgulanmıştır. Diğer taraftan Jain, Gupta ve Chauhan (1974) da, Shorea robusta'nın yapıştırılmasında ekstraktiflerin etkilerini araştırarak; su, eter, alkol, benzen, sodyum hidroksitle elde edilen ekstraktların; üre formaldehit ve fenol formaldehit ile yapışma direncinin değiştiğini belirlemişlerdir.

Bu araştırmada ise çeşitli ağaçlardan iki ayrı metodla elde edilen ekstrakt üzerinde çalışılmıştır. Metod I ile alınan ekstrakta odun yapısında bulunupta suda çözünen ve çözünmeyen asit miktarı tayin edilmiş, üre formaldehit reçinesinin serileşmesinde odunun katalitik etkisinin, suda çözünen ve çözünmeyen asit miktarlarından ileri geldiği düşünülerek jelleşme süresi tayin edilmiştir. Ayrıca, ex-

¹, ² Prof. Dr. A. Yılmaz Bozkurt, İ.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölüm Başkanı ve Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Anabilim Dalı Başkanı, Dr. Nurgün Erdin, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi.

trakt içinde bulunan reaktif fenol bileşenleri miktarının bir göstergesi olarak dü-
şünülen stiasny sayısı da tespit edilmiştir. I. metodun yanı sıra, pH değerlerinin
belirlenmesi için, farklı ikinci bir metod (Metod II) uygulanarak pH değerlerinin
farklılıkları irdelenmiştir.

DENEME MATERYALİ VE METOD

Deneme materyali olarak, *Pinus silvestris* L. (sarıçam), *Quercus frainetto*
Ten. (macar meşesi), *Fagus orientalis* Lipsky. (doğu kayını), *Picea orientalis* Link
(doğu ladinini), *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco (duglas göknarı), *Juniperus*
foeditissima willd. (kokulu ardıç) ağaç türlerinden kesilen birer ağaçtan, toprak
seviyesine yakın kısımlardan alınan 5 cm. kalınlığında tekerlekler kullanılmıştır.

Metod I

7 değişik türden alınan 5 cm. kalınlığındaki tekerlekler öz ve diri odunlarına
ayrılarak hava kurusu hale getirilmiştir. Daha sonra yongalanıp wiley değirmenin-
de öğütülerek kaba bir elekten geçirilip 105±2°C de kurutulmuş ve denemeler ya-
pılmaya kadar kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmişlerdir.

Her ağaç türü için; 2 adet öz odun, 2 adet diri odun örneği olmak üzere 28,
her öz odun ve diri odun örneği için, 2 şer adet su ekstraksiyonu, 2 şer adet sod-
yum asetat ekstraksiyonu olmak üzere elde edilen 112 adet ekstraktta pH titras-
yonu ile, nötr oldukları noktalar bulunmuştur.

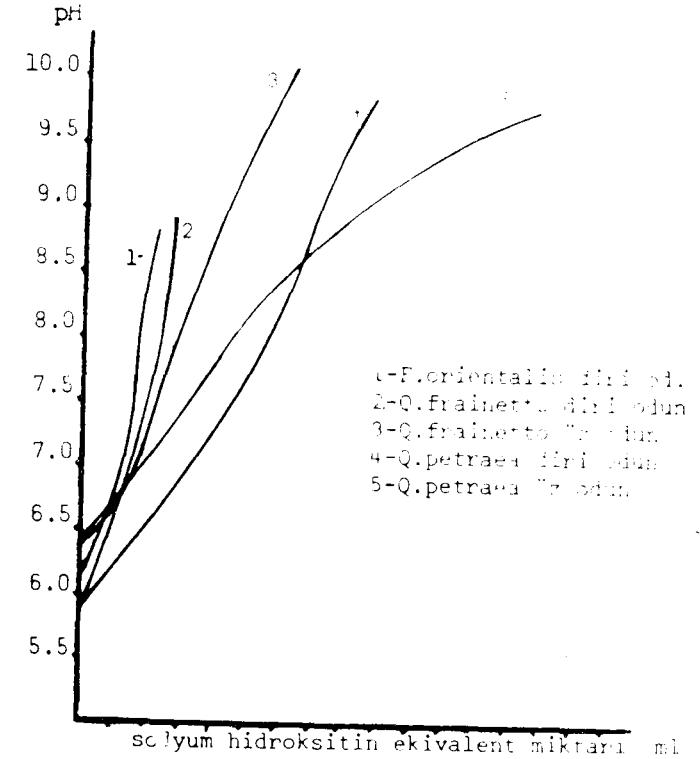
Su ekstraksiyonu : Daha önce öğütülerek tam kuru hale getirilmiş odun ta-
laşından 25 gr, 800 ml lik bir behere konarak üzerine 300 ml destile su ilâve edil-
miş ve oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra filtre kâğıdından tortusu çal-
kalanmadan süzölmüştür. Beherde kalan odun talaşı 4 kez 175 ml destile suyla yı-
kanarak filtre edilmiş ve daha önce elde edilen 300 ml lik ekstrakt ile birlikte bu
yıkama suları beraberce bir ölçme kabında toplanarak bir litreye tamamlanmıştır.

Sodyum asetat ekstraksiyonu : Öğütülerek tam kuru hale getirilmiş değişik
türlerden odun talaşlarından 25 şer gr, 800 ml lik bir behere konarak üzerine, des-
tile su ile hazırlanmış 0,1 N sodyum asetatın 300 ml. ilâve edilmiş ve 24 saat
oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sonra yine, su ekstraksiyonunda olduğu gibi filtre
kâğıdından tortusu karıştırılmadan süzölmüş ve beherde alan odun talaşı bir defa
175 ml sodyum asetat çözeltisi ile üç defa da 175 şer ml lik destile su ile yıkan-
mıştır. Elde edilen ekstrakt ve yıkama suları beraberce bir ölçü kabında toplanıp
bir litreye tamamlanmıştır.

pH titrasyonları : Bilindiği gibi, asidite çözeltide bol miktarda bulunan hidro-
jen iyonları konsantrasyonundan ileri gelmekte ve çözeltiye hidroksil iyonları ka-
tilmasıyla ortadan kaldırılmaktadır. Pratik olarak nötrleşmede esas, hidrojen ve
hidroksil iyonlarının disosiyasyon olmayan suyu meydana getirmek ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$)
üzere birleşmesidir.

Bu metodla elde edilen ekstrakt içerisindeki asit miktarını tayinde; bir asitle,
bir bazın tam eşdeğer olduğu ekivalan noktanın bulunması esasından hareket edil-
miş ve önce, R.V. Subramanian (1983) tarafından önerilen «stoichiometrik metod»

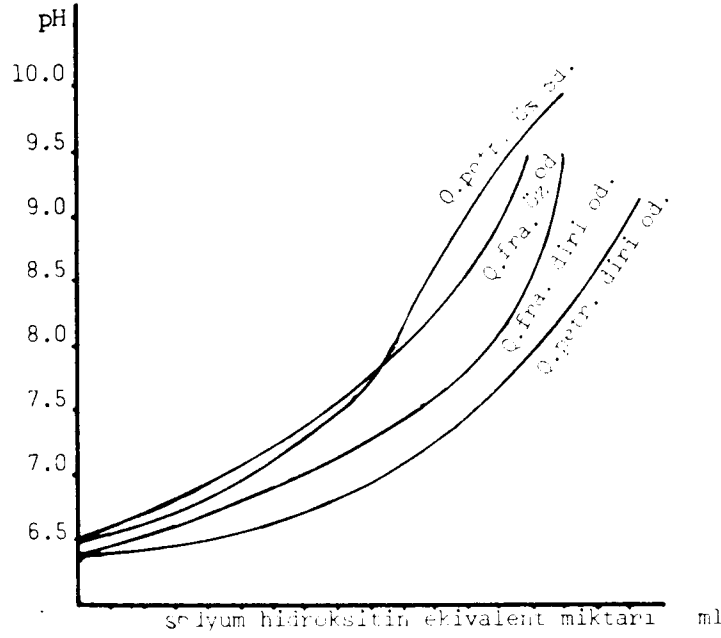
denenmiştir. Bu metoda göre; bir ekstrakt içindeki asit miktarı, belli hacimdeki
asitle reaksiyona girmek için ihtiyaç duyulan ve normalitesi bilinen bir bazın hac-
minden bulunabilmektedir. Ancak, elde edilen ekstrakt renkli olduğundan bu me-
todla, ekivalan nokta tam olarak görülememiştir. Bunun üzerine, bilinen bir hac-
im ekstrakt içindeki asit karışımının potansiyometrik tayini metodu denenmiştir. Bu
metotta; ekstrakt üzerine her 0,1 ml. standart sodyum hidroksit ilâvesinden sonra
120 saniye beklenerek pH metreden pH değeri okunmuş ve büretteki okumalara
karşı alınan pH okumaları milimetrik kağıda çizilmiştir. Şekil 1-2 de görüldüğü
gibi, ekstrakt içinde çeşitli asit komponentlerinin bulunuşu nedeniyle titrasyon eğ-
rilerinde bükülmeler olsa bile ekivalan nokta belirgin olarak elde edilememiştir.



Şekil 1: Suda çözünen asitlerin sodyum hidroksit ile titrasyonu.

Bu durumda; ekivalan noktanın, elektrometrik titrasyon yöntemlerinden biri
olan kondüktometrik titrasyon metodu ile ekivalan noktanın tespit edilmesinin isa-
betli olacağı anlaşılmıştır. Kondüktometrik metodun uygulanmasında; 200 ml. lik
ekstrakt sıvısı bir pipet yardımıyla 400 ml. lik beher içine boşaltılarak ekstraktın
sıcaklığını sabit tutabilen bir manyetik karıştırıcı üzerine konmuş ve kondükto-
metre ile pH metrenin elektrotlarına karıştırıcı çubuğun zarar vermemesi için

elektrotlar yüksekseğe ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken standart sodyum hidroksit çözeltisi ilavesinden 120 saniye sonra okunan iletkenlik değeri (1/R) milimetrik kağıda çizilmiştir. Burada 1/R, ekstraktın elektriksel direncinin tersi olarak ifade edilmektedir. Birimi ise ohm^{-1} veya mho dur . Böylece ekivalan nokta kesin olarak tespit edilebilmiştir (Şekil 3-4-5).



Şekil 2: Sodyum asetatta çözünen ekstraktın, sodyum hidroksitle titrasyonu.

Farklı ağaç türleri için, kondüktometrik titrasyonla bulunan nötralizasyon noktalarında pH değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi nötralizasyon noktasında; en düşük pH değerleri, su ekstraktında kayın diri odununda, sodyum asetat ekstraksiyonunda macar meşesi diri odununda, en yüksek pH değerleri ise su ekstraktında sarıçam öz odununda, sodyum asetat ekstraktında duglas göknarı diri odununda bulunmuştur.

Ekstraksiyon ve titrasyon deneylerinin hepsi, her örnek için paralel çalışma olarak gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığında ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) yapılmıştır.

Titrasyon kör deneyleri; su ekstraksiyonu için 200 ml. damıtık su ile, 0,1 N sodyum asetatla yapılan ekstraksiyon için ise 0,1 N sodyum asetatla yapılmıştır.

pH değerini okumada kullanılan pH metre, her örnekte pH 7,0 ye göre kalibre edilmiştir.

Tablo 1. Nötralizasyon noktasında pH değerleri.

Ağaç türü	Su ekstraktı	Sodyum asetat ekstraktı
Quercus frainetto diri odun	7,20	7,30
Quercus frainetto öz odun	7,30	7,70
Quercus petraea diri odun	7,25	7,45
Quercus petraea öz odun	7,30	7,60
Fagus orientalis diri odun	7,10	7,75
Picea orientalis diri odun	7,20	7,45
Picea orientalis öz odun	7,45	7,85
Pseudotsuga menziesii diri odun	7,55	7,95
Pinus silvestris diri odun	7,40	7,65
Pinus silvestris öz odun	7,60	7,85
Juniperus foeditissima diri odun	7,25	7,75
Juniperus foeditissima öz odun	7,45	7,85

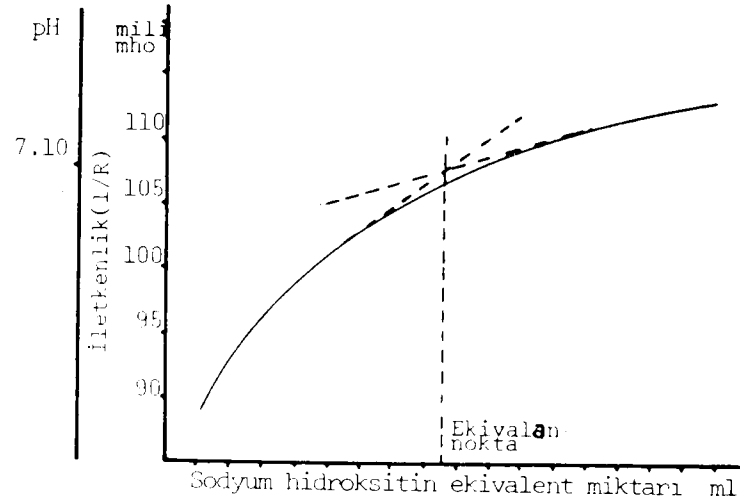
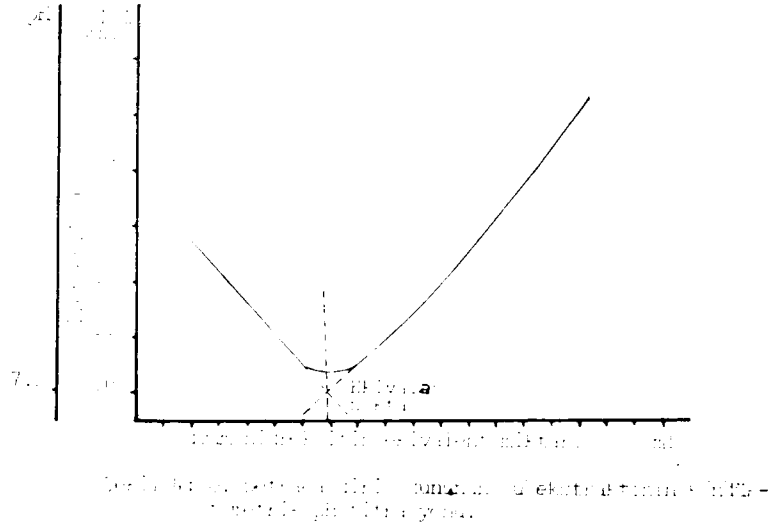


Şekil 3: Q. petraea diri odununun sodyum asetat ekstraktında kondüktometrik pH titrasyonu.

Jelleşme süresi tespiti :

Su ve sodyum asetatta çözünen ekstraktifler üreformaldehit reçineleriyle reaksiyona girdiğinde meydana gelen, reçinenin jelleşme süresini tespitde ekstraktın uzun süre bekletilmemesine özen gösterilmiştir. Hall, Leonard ve Nicholis (1960)'a göre; uzun süre bekletme, ekstrakt özelliklerini değiştirebilmektedir. Jelleşme sü-

resi tespitinde öncelikle, su ve sodyum asetat ekstraktifleri ayrı ayrı evaporatörde buharlaştırılarak katı hale getirilmiştir. Daha sonra deneylerde kullanılacak üre-formaldehit reçinesinin pH'sı ölçülmüş ve pH 4,5 oluncaya kadar formik asit (hacmen % 2 lik)'le kataliz edilmiştir. Kataliz edilen üreformaldehit, bir deney tüpüne konan 1,5 gr. kuru ekstraktın üzerine ilâve edilmiş ve ucu geri kıvrılarak hazırlanan (0,64 mm. çapında) paslanmaz çelikten bir karıştırıcı telle birlikte kayna-



Şekil 5: F. orientalis odununun su ekstraktında kondüktometrik pH titrasyonu.

yan suyun içine daldırılarak devamlı karıştırılmıştır. Böyle polimerize bir karışımda birdenbire akışkanlık kaybolup, hava kabarcıklarının yükselmediği anda kronometre durdurulmuş ve jelleşme süresi kayıt edilmiştir. Ortalama jelleşme süresini tespit için, her örnekte paralel çalışma yapılarak toplam 56 örnek değerlendirmeye alınmıştır.

Ekstraktın reaktivitesi :

Bu metodu elde edilen su ve sodyum asetat ekstraktlarının formaldehitte reaktiviteleri, 56 örnekte Stiasny metodu (Gnamm 1949) kullanılarak tespit edilmiştir. Metoda göre; % 0,4 konsantrasyondaki 50 ml ekstrakt solüsyonu üzerine % 37 lik formaldehit solüsyonundan 10 ml, % 38 lik hidroklorik asitten 5 ml ilâve edilerek 30 dakika kaynatılmış ve bu süre sonunda filtre kağıdından süzölmüştür. Elde edilen katı kalıntı yıkandıktan sonra 105°C de kurutulup tartılmıştır. Ekstraktların formaldehite karşı reaktivitesini hesaplamak için $S(\%) = \frac{A}{B} \times 100$ eşitliği kullanılmıştır. Burada; S = reaktivite (stiasny sayısı), A = katı maddelerin kuru ağırlığı, B = % 0,4 konsantrasyondaki 50 ml. ekstrakt solüsyonu içinde bulunan ekstraktın ağırlığını göstermektedir.

Metod II

Metod I de kullanılan ağaç türlerinin başka bir metodu ekstraktları elde edildiğinde pH değerlerinde ne ölçüde bir fark ortaya çıkacağını gözlemek için McNamara (1970) tarafından önerilen bu metod kullanılmıştır. Metoda göre; her ağacın dip kısmından alınan tekerleklerde özodun ve diri odun ayrılarak yongalandıktan sonra wiley değirmeninde öğütölmüştür. Elde edilen odun talaşı ağzı kapalı kaplarda ve 4,5 - 10°C sıcaklıkta en fazla 24 saat bekletilerek, bu süre içinde su ve tuzlu su ile ekstraksiyon yapılmıştır.

Su ekstraksiyonu için; öz ve diri odundan ayrı ayrı alınan 2 şer gr. odun talaşı üzerine 50 ml. kaynayan damıtık su ilâve edilerek bu karışım 30 dakika beklemeye bırakılmıştır. Sonra süratle oda sıcaklığına kadar soğutulularak çeşitli ağaç türlerinin öz ve diri odununa ait 56 ekstraktın pH'sı, pH metre ile okunmuştur.

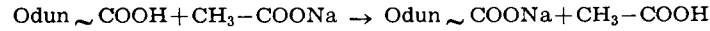
Tuzlu su ekstraksiyonu için; öz ve diri odundan ayrı ayrı alınan 2 gr. odun talaşı üzerine 50 ml. 0,05 M kaynayan sodyum klorür ilâve edilmiş ve 30 dakika sonra süratle oda sıcaklığına kadar soğutulularak elde edilen 56 ekstraktın pH'sı, pH metre ile okunmuştur. Her okumadan önce pH metre 4 ve 7 pH'ya kalibre edilmiştir.

Deney sonuçları

Odundaki asit miktarını tayin için literatürde birçok metod bulunmaktadır. Bunların çoğunda, odun çeşitli çözücülerle ekstrakte edilmekte ve sadece ekstraktiflerde asit miktarı tahmin edilmektedir. Bazı literatürde de, odunun su ile kaynatılması esas kabul edilmektedir. Böylece, esterlerin hidrolize uğraması sonucunda asit grupları meydana getirilmektedir. Bu metodlardan farklı olarak, bu araş-

tırmada kullanılan I. Metodla odunda, çözünebilen ve çözünemeyen asitlerin var olduğu kabul edilmekte ve kabul edilen ekstraksiyon şartlarında asit meydana getirilmemektedir. Zira, sodyum asetat nötr değere (pH=7) yakın olup, ekstraksiyon oda sıcaklığında yapılmaktadır.

Çözünabilir asitler soğuk suda çözündürülüp çıkarılmakta, çözünemeyen asitler sodyum asetatla muamele edilerek asetik asitin ekvivalent miktarı serbest bırakılmaktadır. Sodyum asetat ekstraksiyonunda asetik asit mevcut olduğundan, asetik asit nötralizasyon noktası daha iyi belirlenebilmiştir. Subramanian (1983), bu reaksiyonda meydana çıkan asit grupları tipinin karboksilik asit olacağını tahmin etmekte ve odundan ekstrakte edilemeyen, odun karboksilik asit bağlarının basitleştirilmiş bir şekilde aşağıda görüldüğü gibi yazılabileceğini belirtmektedir.



Denemelerde kullanılan ağaç türlerinin öz ve diri odunlarında asit miktarı ve ekstraktla temasta olan üreformatdehit reçinesinin Jelleşme süresi sonunda bulunan değerler Tablo 2'de verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü üzere, üreformatdehit reçinelerinin suda çözünen ekstraktla jelleşme süreleri, sodyum asetat ekstraktından daha kısa bulunmuştur. Odundaki asit miktarı ile jelleşme süresi arasındaki ilişki ise Tablo 3'de görülmektedir. Tablo tetkik edildiğinde korelasyon katsayısının en yüksek değeri suda çözünmeyen asitlerde (bağlı asitlerde) elde edilmiştir. Su ve sodyum asetatla alınan ekstraktların pH'sı Tablo 4'de görülmektedir. Benzer şekilde; bu ekstraktların pH'ları ile Jelleşme süresi arasındaki ilişkide korelasyon katsayısının sodyum asetat ekstraktında (bağlı asitlerde) daha yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 5).

Tablo 2. Odunda asit miktarı ve Jelleşme süresi.

Ağaç türü	Asit miktarı (m. ek./100 g odun)			Jelleşme süresi (dakika)	
	Suda çözünen	Toplam ^(a)	Suda çözünmeyen ^(b)	Su ekstraktı	Asetik asit ekstraktı
Quercus frainetto diri odun	1.060	3.728	2.668	3.27	17.67
Quercus frainetto öz odun	0.400	2.296	1.896	2.92	18.00
Quercus petraea diri odun	1.192	2.376	1.184	3.27	18.33
Quercus petraea öz odun	0.446	1.464	1.018	3.33	23.00
Fagus orientalis diri odun	0.328	1.890	1.562	3.00	14.83
Picea orientalis diri odun	0.603	2.792	2.189	5.50	6.00
Picea orientalis öz odun	0.423	2.540	2.117	4.00	10.50
Pseudotsuga menziesii diri odun	1.379	6.512	5.136	6.00	7.77
Pinus silvestris diri odun	1.359	3.676	2.317	6.67	10.63
Pinus silvestris öz odun	1.032	3.584	2.552	3.75	15.83
Juniperus foeditissima diri odun	0.452	2.232	1.780	11.91	17.67
Juniperus foeditissima öz odun	0.402	1.375	0.973	5.33	25.38

(a) Sodyum asetat ekstraksiyonu ile elde edilen değerler

(b) Toplam değerden farkları

Tablo 3. Odundaki asit miktarı (X) ile üreformatdehit Jelleşme süresi (Y) ilişkisi.

Asit miktarı		r	a	b
(Doğrusal denklem) Y = ax + b	Suda çözünen	-0.253	18.181	-3.588
	Toplam	-0.628	23.036	-2.635
	Suda çözünmeyen	-0.655	22.791	-3.461
(Üslü denklem) Y = a · b ^b				
	Suda çözünen	-0.380	12.962	-0.312
	Toplam	-0.602	26.620	-0.645
	Suda çözünmeyen	-0.655	21.758	-0.651

Tablo 4. Su ve sodyum asetatla alınan ekstraktların pH'sı.

Ağaç türleri	Su ekstraktı	Sodyum asetat ekstraktı
Q. frainetto diri odun	5.80	6.40
Q. frainetto öz odun	6.40	6.50
Q. petraea diri odun	5.90	6.40
Q. petraea öz odun	6.45	6.50
F. orientalis diri odun	6.25	6.45
P. orientalis diri odun	5.70	6.25
P. Orientalis öz odun	5.90	6.30
P. menziesii diri odun	4.30	5.95
P. silvestris diri odun	5.25	6.25
P. silvestris öz odun	5.60	6.35
J. foeditissima diri odun	5.70	6.30
J. foeditissima öz odun	5.90	6.35

Tablo 5. Ekstrakt pH'sı (X) ile jelleşme süresi (Y) arasındaki ilişki.

	r	a	b	
Y = a + bx				
	Su ekstraktı	0.590	-19.306	6.034
	Sodyum asetat ekstraktı	0.668	-151.495	26.364
Y = a · x ^b				
	Su ekstraktı	0.592	0.218	2.395
	Sodyum asetat ekstraktı	0.699	7.882	12.799

Bu gözlemlerden çıkarılan sonuçlara göre odundan ekstrakte edilmeyen asitin, üreformaldehit polikondensasyon reaksiyonunun katalizinde önemli bir rol oynadığı ve odunda bağlı asit grupları varlığının dikkate değer ölçüde önemli olduğu söylenebilir.

Ekstrakt içindeki reaktif fenol bileşenleri miktarının bir göstergesi olarak düşünülen stiasny sayısına ait tespitlerimiz ise Tablo 6'da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, su ekstraktında en yüksek değer Pinus Silvestris öz odununda, sodyum asetat ekstraksiyonunda en yüksek değer Pseudotsuga menziesii diri odununda bulunmuştur.

Tablo 6. Çeşitli ağaç türleri odununda stiasny sayısı.

Ağaç türü	Stiasny sayısı	
	Su ekstraktı	Sodyum asetat ekstraktı
Quercus frainetto diri odun	—	6.5
Quercus frainetto öz odun	5.5	7.5
Quercus petraea diri odun	—	10.0
Quercus petraea öz odun	3.5	4.5
Fagus orientalis diri odun	5	6.0
Picea orientalis diri odun	3.5	5.5
Picea orientalis öz odun	6.5	8.0
Pseudotsuga menziesii diri odun	9.5	12.5
Pinus silvestris diri odun	2	3.5
Pinus silvestris öz odun	12	—
Juniperus foeditissima diri odun	3.5	4.5
Juniperus foeditissima öz odun	4	5

II. Metoda göre elde edilen ekstraktlarda yapılan pH ölçümleri Tablo 7'de görülmektedir. Tablo 7, Tablo 4 ile karşılaştırıldığında görüleceği gibi, I. Metotla elde edilen su ekstraktı pH değerleri, II. Metotla bulunan su ekstraktı pH değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılık odun talaşı su ile kaynatıldığında, bünyesindeki asterlerin hidrolize uğraması nedeniyle meydana gelmiş ve pH değerleride daha düşük elde edilmiştir.

Tablo 7. Su ve Sodyum klorür ekstraksiyonu ile bulunan pH değerleri.

Ağaç türü	Su ekstraksiyonu	NaCl ekstraksiyonu
Quercus frainetto diri odun	5.3	4.9
Quercus frainetto öz odun	4.7	4.5
Quercus petraea diri odun	5.6	5.1
Quercus petraea öz odun	4.9	4.85
Fagus orientalis diri odun	6.1	6.0
Picea orientalis diri odun	6.05	5.85
Picea orientalis öz odun	6.05	5.85
Pseudotsuga menziesii diri odun	5.4	5.0
Pinus silvestris diri odun	5.2	4.8
Pinus silvestris öz odun	4.95	4.35
Juniperus foeditissima diri odun	5.55	5.5
Juniperus foeditissima öz odun	4.7	4.3

SONUÇ

Bu çalışmadaki denemelerde; öz odun ve diri odun ayrı ayrı hazırlanan örnekler kullanılmış ve yapılan testler öz ve diri odun ekstraktında farklılıklar olduğunu göstermiştir. Gelecekteki araştırmalarda, öz ve diri odun ayrımından başka ağaç gövdesinin farklı yüksekliğinden ve dal odunundan alınacak örneklerin değerlendirilmesi, daha geniş bilgiler elde edilmesini sağlayacaktır.

ÖZET

Odununda mevcut bazı asit grupları kimyasal olarak bağlı olup, çözücülerle açığa çıkmayabilir. Böylece bağlı asit gruplarının konsantrasyonu kolay ve güvenilir bir şekilde, yeni geliştirilen bazı metodlarla ölçülebilmektedir (Metod I). Odununda bulunan ve suyla çözünmeyen bu asit gruplarının kimyasal analizinden odunun toplam asit miktarı saptanmaktadır. Metod I; 0,1 N sodyum asetatla, odun asitlerinin reaksiyonu sırasında, ekvivalent miktardaki asetik asitin serbest bırakılması esasına dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonunda elde edilen ekstraktta, pH titrasyonu ile toplam asit miktarı bulunmuştur.

Odununda çözünebilen asitler, su ekstraksiyonu ile çıkarılmakta ve pH titrasyonu ile çözünen asit miktarı tayin edilmektedir. Toplam asit miktarı ise 0,1 N sodyum asetat ekstraksiyonu ile odundan çıkarılmakta ve pH titrasyonu ile tayin edilmektedir. Toplam asit miktarından, çözünen asit miktarı çıkarılarak çözünmeyen asit miktarı veya diğer bir deyimle «odununda bağlı» asit miktarı bulunmuştur.

Asit grupları konsantrasyonu ile üreformaldehit kondenzasyonunun jelleşme süresi arasındaki ilişki araştırıldığında; bağlı asitlerin, çözünebilen asitler ve toplam asitlerden daha güçlü bir korelasyon katsayısına sahip olduğu bulunmuştur. Üreformaldehit ile ekstraktın reaktivitesini tayin için Stiasny metodundan yararlanarak, ekstrakt içinde bulunan reaktif fenol bileşenleri yüzdesi de saptanmıştır.

Ayrıca, bu metodla (Metod I) elde edilen pH değerlerinin karşılaştırmasını yapmak için, ikinci bir metoddan yararlanarak (Metod II), pH değerleri bir defa daha tespit edilmiş ve arada farklar bulunduğu görülmüştür.

DETERMINATION OF WOOD ACIDITY IN SOME IMPORTANT TREE SPECIES IN TURKEY

Dr. Nurgün ERDİN
Prof. Dr. Yılmaz BOZKURT

A b s t r a c t

A new method was experimented for chemical analysis of insoluble acids contained in wood. It is based on the reaction of wood acids with aqueous sodium acetate to liberate an equivalent amount of acetic acid, pH titration of which gives the total acid content. The results of this research for adhesive bonding of wood are pointed out.

SUMMARY

Acidity of wood is of high importance for application. Timbers with low pH value might cause metal corrosion. Discoloration of wood, too, might be influenced or even caused by pH values in many cases. It is a well-known fact that pH values influence glue and lacquer bonding and play an important roll in paper, pulp and chipboard industries.

Fiberboard production requires that a lignocellulosic raw material be fiberized and recombined into a homogeneous product. During the production of fiberboard several chemical aspects of the fiberized material become important. The curing reaction of urea-formaldehyde resin, one of the main bonding agents for fiberboard, is sensitive to fiber pH. Since wood pH is controlled in part by extractives (Stamm, A.J. 1964, wood and cellulose Science, P. 549), In addition, extractives may interfere with other aspects of the curing reaction of resins.

This research examines the interaction between the chemistry of adhesives and the acidity of wood, which has been the subject of recent investigations.

Some acid groups present in wood may be chemically bounded and not be extractible by solvents. The concentration of such bounded acid groups can be measured easily and reliably using certain newly developed methods of which The Subramanian 1983 method (Acidity of wood. *Holzforschung* 37 (3) P. 117-120), here referred to as Method (I) has been used. The total acid amount is determined from the chemical analysis of soluble and insoluble acids contained in the wood. The method is based on the release of the equivalent amount of acetic acid during the reaction of the wood acids with decinormal of sodium acetate. In the extract obtained at the end of this reaction, the total acid content is found by pH titration.

The soluble acids in the wood are extracted by means of water extraction and the soluble acid content is determined by pH titration. After the total acid content has been extracted from the wood by decinormal sodium acetate extraction, it is determined by means of pH titration. The insoluble acid content, in other words, the wood bounded acid content is found by subtracting the soluble acid content from the total amount of acid.

Use of the boiling water gel test to determine the cure rate and the degree of catalization of a resin is a common industrial procedure. Although the gel time of a catalyzed resin is not the actual curing time it is typically considered as a relative measure of the rate of bond formation in the fiberboard process. The gel point of a polymerizing mixture is defined as the point at which the mixture suddenly loses fluidity and bubbles no longer rise in it (Billmeyer, F.W. 1971 Textbook of polymer Science. Wiley-Interscience P. 274). Measuring the effects of extractives on the boiling water gel test of a catalyzed ureaformaldehyde resin was chosen as a method that would give a simple indication of the effect of extractives on resin cure rate.

To determine effects of extractives on the gel time of urea-formaldehyde resin; One Percent, based on resin weight, of each decinormal sodium acetate- and watersoluble extractive was added to urea formaldehyde resin which had been initially precatalyzed with a dilute solution (2% by volume) of formic acid to pH of 4.5 from an original pH of 7.1. The boiling water gel test was conducted by placing a 1.5 g sample of each resin-extractive mixture into a test tube. The test sample was stirred with a stainless steel wire 1.55 mm in diameter which was bent into a 0.64 mm loop at the immersed end. The sample was allowed to stand for 5 minutes. With the stirring wire in the test tube, the test tube was inserted into a beaker of boiling water and the sample was vigorously stirred with an up-and-down motion. The gel point was reached when the stirring wire and test tube moved as a unit. The time between insertion of the test tube in the boiling water and the gel point was noted and recorded as the gel time.

In this research, each extractives effects on the gel time of catalyzed urea-formaldehyde resin were determined. Decinormal sodium acetate and water extractives had a significant effect on resin gel time.

Decinormal acetic acid soluble extractives lengthened the resin gel time and the water soluble extractives shortened the resin gel time.

When the relation between the concentration of acids and the gel times for the urea-formaldehyde condensation is investigated; the bounded acids are found to have a higher correlation than the soluble acids and the total acids.

For the determination of the reactivity of the extract with urea-formaldehyde the Stiasny method (Gnamm 1949) is used, and percentage of reactive phenolic compounds included in the extracts is found.

In addition, to compare the pH values obtained by Method (I) a second method (method II - McNamara 1970) was used and certain differences were found.

In the experiments in this research, samples of both sapwood and heartwood have been used and discrepancies in the amounts of acids have been revealed. Therefore, the methods of extraction are considered to be inadequate.

In future research work, in addition to the use of sapwood and heartwood, the evaluation of samples taken at different heights in the trunk and also from branchwood will supply a wider basis of knowledge.

K A Y N A K L A R

- ALBRITTON, R.O. and P.H. SHORT, 1979. *Effects of Extractives From Pressure-Refined Hardwood Fiber on the Gel Time of urea-Formaldehyde Resin. Forest Products Journal* 29 (2) P. 40-41.
- JAIN, N.C., R.C. GUPTA and B.R.S. CHAUHAN, 1974. *Effect of Extractives on Gluing of shorea robusta (sal). Holzforschung Holzverwertung* 26 (6) P. 129-130.
- LEICESTER, F. HAMILTON, and STEPHAN G. SIMPSON, 1967. *Quantitative chemical Analysis. Twelfth edition* P. 416-421.
- McNAMARA, W.S., C.E. SULLIVAN and J.C. HIGGINS, 1970. *pH Measurements on Northeastern woods. Wood science* 3 (1) P. 48-51.
- SANDERMANN, W. and M. ROTHKAMM, 1959. *Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die praxis (on the Determination of pH. Values in Timbers and Their practical importance). Holz Rohwerkstoff* 17 (11) P. 433-440.
- SUBRAMANIAN, R.V., K.N. SOMASEKHARAN and W.E. JOHNS, 1983. *Acidity of wood. Holzforschung* 37 (3) P. 117-120.
- VOULGARIDIS, E., A. GRIGORIOU and C. PASSIALIS, 1985. *Investigations on bark extractives of Pinus halepensis Mill. Holz als Roh- und werkstoff* 7/85 P. 269-272.