

SERİ
SERIES
SERIE
SÉRIE

A

CİLT
VOLUME
BAND
TOME

44

SAYI
NUMBER
HEFT
FASCICULE

1

1994

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
D E R G İ S İ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



ALTI DEĞERLİKLİ KROMUN ODUN YÜZEYİNDEN YIKANMASI

Doç. Dr. Nurgün ERDİN¹⁾

Kısa Özet

Altı değerlikli krom bileşikleri ile empenye edilmiş odun yüzeyleri açık hava etkilerinden oluşacak değişikliklere karşı dayanıklı olmakta, bu bileşiklerle empenye edilmiş yüzeylere boya tatbiki kolaylaşmakta ve boyanın dayanma süresi uzamaktadır. Ayrıca kromatlar, tuzların korozyon etkisini azaltmakta ve empenye maddelerinin yıkanmasını engellemektedir. Ancak, altı değerlikli krom zehirli olduğundan, odundan yıkanan miktarının bilinmesi çevre kirlenmesi ve insan sağlığı bakımından önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) öz odununa Cr VI içeren üç kimyasal bileşik tatbik edildikten sonra hazırlanan su ekstraksiyonlarında, yıkanmanın az olduğu tesbit edilmiştir. Laboratuvar boyutunda hazırlanan örneklerden yıkanan krom miktarı % 1-11 arasında değişmektedir. Bu sonuç, serviste normal boyutta kullanılan ağaç malzemede yıkanmanın % 1'den çok daha az olacağını göstermektedir. Kimyasal işlemler CrO₃ ile yapıldığında altı değerlikli krom oduna tamamen fikse edilebilmektedir. CrO₃ ile empenye edilmiş yüzeylerin 135°C'de 10 dakika ısıtılması ile de altı değerlikli kromun tam fiksasyonu sağlanabilmektedir. Krom altı içeren diğer kimyasal bileşikler ise ısı işlemi ile odun yüzeylerinde etkili bir şekilde fikse edilemezdir.

1. GİRİŞ

Altı değerlikli krom içeren dikromat bileşikleri, dinitrofenol ve benzeri empenye maddelerinin koroziv özelliklerini azaltmak amacıyla 1910'lu yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra, dikromatlı bileşikler ile krom trioksidin, yani altı değerlikli kromun, empenye maddelerinin ağaç malzemede fikse olmasını artırdığı ve yıkanmaya karşı dayanıklı olduğu tesbit edilmiştir. Bu nedenle günümüzde suda çözünen tuzların içersinde değişik oranlarda Cr VI kullanılmaktadır.

Suda çözünen tuzlarda Cr VI bileşiklerinin kullanılması empenye işlemlerinden sonra baki tuzlarının fiksasyonuna da yardımcı olmakta ve ağaç malzemeye aşağıda verilen özellikleri kazandırmaktadır.

1) İ. Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi.

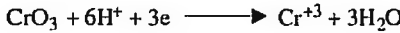
- (a) Ultraviyole ışınları ile oluşturulan degradasyona dayanıklılık sağlamakta,
- (b) Odunun kimyasal yapısı içerisinde bulunan suda çözünen ekstraktif maddelerin fikse edilmesine yardım etmekte,
- (c) Odunda suyla şişme azalmakta ve su iticilik artmakta,
- (d) Odun yüzeyi mantarlara karşı bir dereceye kadar direnç göstermekte,
- (e) Yağ ve lateks esaslı boyaların dayanmasını artırmaktadır.

Krom, doğada -2'den +6'ya kadar bütün oksidasyon durumlarında görülebilmekte, fakat +3 ve +6 oksidasyon durumlarında stabil bileşikler olarak bulunmaktadır. en stabil oksidasyon durumu +3 değerlidir. Cr VI organik maddeler ile temasta süratle Cr III'e indirgenmektedir. Yani, biyolojik bir materyalde kromun daima Cr III olarak bulunması mümkündür. Buna karşın Cr III, hidrojen peroksit gibi alkali şartlar altında Cr VI'ya oksitlenebildiğinden, atık sulara, nehirlere ya da limanlarda her iki değerlikteki kroma rastlanabilmektedir. Yapılan birçok araştırmaya göre krom III bileşiklerinin düşük zehirlilikte, krom VI bileşiklerinin ise zehirli olduğu tesbit edilmiştir. Bu nedenle krom içeren emprenye maddelerinin insan sağlığı ve çevre kirlenmesi bakımından incelenmesi önem kazanmaktadır.

Emprenye çözeltileri ağaç malzeme içerisine enjekte edildiğinde kendi özelliklerine ve diğer şartlara göre farklılıklar göstermelerine rağmen, genellikle oduna üç aşamada fikse olmaktadır.

- (a) Emprenye maddeleri kısa süre selülozik ve lignin yapılar tarafından absorbe edilmekte,
- (b) Fiksasyon düşüşü başlamakta,
- (c) Dönüşüm reaksiyonları görülmektedir.

Cr VI'nın oduna fikse olması da bu genel çerçevede gerçekleşmektedir. Reaksiyonun absorpsiyon aşamasında altı değerlikli krom glukozla reaksiyona girdiğinde pH hızla artmaktadır. Bu safhada Cr VI'nın bir kısmı selüloz ve lignine kuvvetle bağlanırken, çoğunluğu fiksasyon düşüşü aşamasında üç değerlikli kroma indirgenmektedir. Bu redoks reaksiyonu CrO₃ ve kromatlar için stokiometrik olarak aşağıda verildiği şekilde açıklanmaktadır.



Kromatların yapısındaki Cr VI da, D (+) glukoz ile birleşerek Cr III'e indirgenmektedir (Anderson, 1990),



Üçüncü aşamada, yani dönüşüm reaksiyonları periyodunda ise, fiksasyon periyodları sonunda oluşmuş reaksiyon ürünleri ilave reaksiyonlarla dönüşüme uğramaktadır. Örneğin CCA (CrO₃+CuO+As₂O₅) çözeltisi oduna tatbik edildiğinde, birinci ve ikinci reaksiyonlarla önce bakır arsenat, kromik arsenat ve kromik kromat oluşmakta, son safhada ise bu bileşikler sırasıyla bazik bakır arsenat, kromik hidroksit ve kromik kromata dönüşmektedir (Anderson, 1990).

Krom VI'nın, oduna krom III'e indirgenmesinin hızı, Pizzi (1981) tarafından laboratuvar şartlarında elde edilen bir formülle hesaplanabilmektedir. Bu formül aynı zamanda endüstriyel uygulamalarda da sağlıklı bir yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Krom VI'nın oduna fiksasyon zamanını tesbit etmek için kullanılan bu formül aşağıda verilmiştir.

$$t = \frac{0.462}{k_{\text{ads}}} + \frac{2.303}{k_{\text{red}}}$$

Burada; t = Fiksasyon zamanını (saniye),

k_{ads} = Holoselüloz üzerine Cr VI'nın absorpsiyon miktarını,

k_{red} = Holoselüloz üzerine absorbe edilmiş Cr VI'nın (zehirli), Cr III'e (zehirli olmayan) indirgenme miktarını ifade etmektedir.

Krom içeren tuzlarla yeni empenye edilmiş keresteyi çıplak elle taşıyan işçilerin, malzeme yüzeyinde Cr VI bulunması nedeniyle dermatitis olabilecekleri bilinmektedir. Yukarıda verilen formülde görüldüğü gibi dermatitise neden olan Cr VI, Cr III'e indirgenmeden önce holoselüloz tarafından absorbe edilmekte, ancak bu durumda, yani üç değerlikli kroma indirgenmeden önce hâlâ yıkanabilmekte ve çalışanlarda cilt problemlerine neden olmaktadır. k_{ads} ve k_{red} değerleri sıcaklıkla değiştiğinden, Pizzi (1981) fiksasyon zamanını farklı sıcaklıklar için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Örneğin; 26°C'de saf kromla empenye edilen ağaç malzemede fiksasyon zamanı aşağıdaki şekilde bulunmaktadır.

$$t = \frac{0.462}{7.1 \times 10^{-4}} + \frac{2.303}{7.1 \times 10^{-5}} = 9.5 \text{ dakika} + 38 \text{ saat}$$

Formüle göre krom içeren çözelti odun yüzeyi ile temas ettikten 9.5 dakika sonra Cr VI, yüzeydeki holoselüloz tarafından absorbe edilmekte ve 38 saatte Cr VI'nın % 98'i Cr III'e indirgenmektedir. Bu durumda Cr VI içeren tuzlarla empenye edilmiş ağaç malzeme yaklaşık iki gün sonra emniyetle ellenebilmekte ve taşınabilmektedir. Sıcaklık artırıldığında (80°C), altı değerlikli kromun fiksasyon süresi;

$$t = \frac{0.462}{1.09 \times 10^{-3}} + \frac{2.303}{5.59 \times 10^{-4}} = 423.853 + 4119.859 = 7+69=76 \text{ dakika}$$

olmaktadır.

Emprenye edilmiş ağaç malzemeden fiksasyon süresi sonunda kromun yıkanmasının çok az olduğu bilinmektedir. Dunbar (1962), su soğutma kulelerinde kullanılan Cu-Cr ve Cu-Cr-As ile empenye edilmiş ağaç malzemede fiksasyon süresi sonunda yıkanma hızının sıfır olduğunu bildirmiştir. Krom VI'nın çevre kirlenmesi üzerine etkisi üzerinde çalışmalar yapan T.R.G. COX'at al. (1979), tesislerde empenye çözeltilerinin önemli miktarlarda dökülüp saçılmasının ve yeni empenye edilmiş ağaç malzemeden damlayarak çevreye karışan krom miktarının, diğer endüstri tesislerinden (çelik yapımı, elektrolizle kaplama, deri endüstrisi v.b.) çevreye katılan krom miktardan çok daha az olduğunu tesbit etmiştir.

Bu çalışmada ise, son yıllarda insan sağlığı ve çevre kirlenmesi bakımından dikkatleri çeken Cr VI'nın odun yüzeyine fikse olmasından önce ve sonra yıkandığında ne miktar çözüldüğü araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Odun Örneklerinin Hazırlanması

Denemelerde kullanılacak örnekler Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) öz odunundan 5.2 cm (boyuna) x 1.5 cm (teğet) x 2.5 cm (radyal) boyutunda 54 adet olarak hazırlanmış ve 27°C'de % 30 nispi rutubette kondüsyonlanmıştır.

2.2. Kimyasal Maddelerin Hazırlanması

Kondüsyonlanan sarıçam öz odun örneklerinin empenye edilmesinde Cr VI içeren $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve CrO_3 çözeltileri kullanılmıştır (Tablo-1).

Tablo 1: Krom içeren çözeltilerin özellikleri ve kompozisyonları.

Table 1: Composition and properties of chromium containing solutions.

$K_2Cr_2O_7$ (g)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (g)	CrO_3 (g)	H_2O (g)	Cr (%)	pH
7.20	–	–	92.80	2.54	2.70
3.58	6.00	–	90.42	1.24	3.00
–	–	4.80	95.20	2.49	0.75

2.3. Emprenye İşlemi

Tablo 1'de verilen miktarlarda hazırlanan kimyasal çözeltiler, odun örneğinin her iki radyal yüzeyine 0.1 ml/6.45 cm² olacak şekilde tatbik edilmiştir. Bunun için bir pipetle alınan 0.1 ml çözeltiler odun örneği üzerine konulduktan sonra bir cam çubukla düzgünce yayılmış ve enine kesitlerde absorpsiyon hızı olduğundan çözeltilerin enine kesitle temas etmemesine dikkat edilmiştir.

İşlemden sonra 18 örnek % 90 nispi rutubette 26°C'de 1 gün, 18 örnek aynı sıcaklık ve rutubette 5 gün kondüsyonlanmış, diğer 18 örnek ise yüzeylerine çözeltiler sürüldükten sonra 10 dakika havada bekletilmiş ve 135°C sıcaklığa ayarlanmış fırında 10 dakika kurutulmuştur. Böylece sıcaklık uygulamasının ve kondüsyonlama süresinin Cr VI fiksasyonu üzerinde ne derece etkili olduğunun gözlenmesi hedeflenmiştir.

2.4. Su Ekstraksiyonlarının Hazırlanması

Emprenye edilmiş ve yukarıda verilen şartlarda 1 ile 5 gün kondüsyonlanmış ya da 135°C'deki fırında kurutulmuş örnekler 20 ml destile su içersinde 30 dakika, 24 saat, 48 saat bekletilmiş ve bu süreler içersinde örnekler zaman zaman alt üst edilmiştir. Odun örnekleri sudan çıkarıldıktan sonra elde edilen su ekstraktlarında Cr VI olup olmadığı Saltzman metoduna göre yapılan analizler ile tesbit edildi.

2.5. Altı Değerlikli Krom Analizi

Su ekstraktlarında Cr VI analizi için kullanılan ayraçlar aşağıda verilmiştir.

- (1) 0.5 N Sülfürik asit,
- (2) 1.5-Difenilkarbazid
10 gram fitalik anhidrid, 175 ml ılık % 95'lik etil alkol içerisinde çözülmüş, bu çözeltiye, 50 ml % 95'lik etil alkol içerisinde 0.625 gram difenilkarbazid çözülerek ilâve edilmiş ve elde edilen solüsyon % 95'lik etil alkolle 250 ml'ye tamamlanarak kahverengi bir şişede ve buzdolabında saklanmıştır.
- (3) 4 M Sodyum dihidrojen fosfat,
- (4) Standard potasyum dikromat
Her ml'nin 80 µg Cr VI içermesi için 0.2263 gram potasyum dikromat 1 litre destile suda çözülmüştür.

Bütün cam eşya 50 ml konsantr nitrik asit, 150 ml konsantr hidroklorik asit ve 200 ml destile suyla hazırlanan çözeltide yıkandıktan sonra deneyde kullanılmıştır.

2.6. Metod

Su ekstraktlarından alınan 1 ml örnek, 25 ml'lik kaplara konulmuş ve üzerine 10 ml 0.5 N sülfürik asit, 1 ml difenilkarbazit ayracı ilâve edilip, karıştırıldıktan ve renk değişimi için 1 dakika beklendikten sonra 2.5 ml 4 M sodyum hidrojen fosfat eklenmiş ve destile suyla 25 ml hacme tamamlanarak karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti içerisindeki Cr VI konsantrasyonu atomik absorpsiyon aletinde ölçülmüş, bütün değerler, difenilkarbazid ayracı ilâve edildikten sonra 30 dakika içerisinde okunmuştur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Krom VI içeren üç değişik kimyasal madde ile işlem gören odun örneklerinden yıkanan krom miktarı yüzdeleri Tablo-2'de verilmiştir. Tablo'da görüldüğü gibi Cr VI'nın en düşük fiksasyonu potasyum dikromatta, en yüksek fiksasyonu ise krom trioksitte tespit edilmiştir. Fiksasyon süresi sonunda suda çözünen Cr VI yüzdesi, $K_2Cr_2O_7$ 'da % 5.9, $K_2Cr_2O_7+CuSO_4$ 'da % 1-2, CrO_3 'de ise % 0.09-0.61 arasında bulunmuştur. Ayrıca, krom trioksit ile işlem görmüş örneklerin 135°C fırında 10 dakika bekletilmesiyle, 26°C ve % 30 nispi rutubette 5 gün bekletmeye yakın olarak tam fiksasyon sağlanmıştır.

$K_2Cr_2O_7$ ile birlikte $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kullanıldığında yıkanan Cr VI yüzdesinin az olması, uygun tuz karışımları seçildiğinde bu kimyasal maddelerin odunla ve birbirleri ile reaksiyona girmeleri sağlandığından, yıkanma hızının daha da düşeceğini göstermektedir. Emprenye edilmiş malzeme bu reaksiyonlar tamamlanmadan önce servise konursa çevre kirliliği riskinin ortaya çıkabileceği açıktır. Ancak, su ekstraktlarında yapılan ölçümler, fiksasyondan sonra (5 gün sonra) yıkanan odun örneklerinden çok küçük miktarda altı değerlikli krom yıkandığını göstermiştir. Bu durumda altı değerlikli kromun insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yapmaması için alınacak önlemlerin, sadece emprenye tesislerinde uygulanması yeterli olacaktır. Bu amaçla, tesislerde çalışma ortamı atmosferinde Cr VI içeren toz miktarını azaltmak ve vücudun açıkta kalmış kısımları ile çözeltilerin temasını önlemek yeterli kabul edilmektedir. Toz riskini minimuma indirmek için emprenye mad-

Tablo-2: Odun örneklerinden Cr VI ekstraksiyonu.
Table-2: Extraction of Cr VI from wood species.

Kimyasal maddeler Chemical composition	Örnek kondüsyonlama Sample conditioning		Ekstraksiyon zamanı Extraction time (Saat-Hour)	Suda Çözünen Cr VI Water soluble Cr VI extracted (%)
	Zamanı* Time*	Sıcaklık Temperature (°C)		
Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	10 D	135	0.5	9.10
	10 D	135	24	8.93
	10 D	135	48	9.52
	1 G	26	0.5	9.21
	1 G	26	24	11.38
	1 G	26	48	11.02
	5 G	26	0.5	5.79
	5 G	26	24	9.27
	5 G	26	48	9.02
Bakır kromat ($CuSO_4 + K_2Cr_2O_7$)	10 D	135	0.5	2.66
	10 D	135	24	1.73
	10 D	135	48	1.41
	1 G	26	0.5	2.97
	1 G	26	24	2.45
	1 G	26	48	2.73
	5 G	26	0.5	1.37
	5 G	26	24	1.73
	5 G	26	48	1.29
Krom trioksit (CrO_3)	10 D	135	0.5	0.56
	10 D	135	24	0.76
	10 D	135	48	0.29
	1 G	26	0.5	0.81
	1 G	26	24	1.41
	1 G	26	48	1.14
	5 G	26	0.5	0.61
	5 G	26	24	0.26
	5 G	26	48	0.09

* D=Dakika, Minutes G=Gün, Day

deleri formülasyonlarını pasta şekline getirmek mümkündür. Eğer bu şekil pratik değilse, minimum parça boyutunun ciğerlere kolayca inhale edilemeyen büyüklükte hazırlanması da önerilebilir. Örneğin; İngiltere'de minimum parça boyutunun 53 µm olması kabul edilmektedir.

Emprenye maddelerinin odunda fikse olması, sıcaklık, konsantrasyon, pH, ağaç türü, empenye maddesinin tuz ya da oksit formunda olması, suda çözünen tuzların oranı, empenye maddesine ilâve edilen indirgeyici ayraçlar ve odun rutubeti faktörlerine bağlıdır. Bu araştırmada İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Fakültesi imkânlarından faydalanıldığından bütün bu şartları inceleyecek sayıda örnek üzerinde çalışılamamıştır. Altı değerlikli kromun odunda fikse olduğunu ve çok az miktarda yıkandığını daha açık biçimde gösterebilmek için araştırmanın genişletilmesi yararlı olacaktır.

4. ÖZET

Altı değerlikli krom içeren kimyasal maddelerle işlem görmüş odun yüzeylerinin, işlem görmeyen ağaç malzemeden daha dayanıklı olduğu bilinmektedir. Ayrıca işlem görmüş malzemelere uygulanan boya gibi yüzey işlemleri tatmin edici sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada kullanılan üç kimyasal maddeden sadece CrO_3 ile empenye edildikten sonra 5 gün kondüsyonlanan ya da $135^{\circ}C$ 'de 10 dakika bekletilen örneklerde altı değerlikli kromun fiksasyonu iyi sonuç vermiştir. Bu örnekler 48 saat suya daldırıldığında ise çok az miktarda $Cr VI$ yıkanmıştır (Tablo-2).

Emprenye edilmiş odundan yıkanan krom miktarının çok küçük olması, kimyasal bileşiklerin odunla reaksiyona girerek fikse olduğunu ve çevre kirlenmesi bakımından önemli bir tehlike yaratmadığını göstermektedir. Emprenye fabrikalarında çözeltilerin önemli miktarda dökülüp saçılması ve yeni empenye edilmiş malzemeden damlamalar ile çevreye katılan krom miktarı, diğer endüstrilerden çevreye katılan krom miktarı ile karşılaştırıldığında özellikle çok küçük kalmaktadır. Ancak, işçi sağlığı bakımından fabrikalarda yeterli önlemler alınmalı, kuru tuz formülasyonları çözelti tankına boşaltılırken tozun yayılmasından ve deri ile empenye çözeltilisinin temasından kaçınılmalıdır.

THE LEACHABILITY OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WOOD SURFACES

Doç. Dr. Nurgün ERDİN

Summary

Wood surfaces treated with hexavalent chromium (Cr VI) compounds are known to be more durable than untreated surfaces, and finishes applied over them perform much more satisfactorily. Although the dichromate was originally introduced to reduce the corrosiveness of the dinitrophenol it was soon realized that it considerably improved fixation and the resistance of the treatment to leaching, and the dichromate contents have been progressively increased in attempts to further improve fixation. But, a serious disadvantage of the chromium treatments is the toxicity of it. However it is apparently only the Cr VI is the hazardous form of chromium containing compounds.

The object of this study was to examine the leachability of hexavalent chromium from wood surfaces. Scots pine heartwood blocks (*Pinus sylvestris* L.) treated with three chemicals containing Cr VI show that extent of leaching of chromium from treated wood is small and it amounted from 0 % to 11 % of the chromium introduced. It is therefore likely that, in service, much less than 1 % will be lost from timber which are generally larger. Fixation of Cr VI is achieved if the treating chemical is CrO₃. Total fixation of Cr VI is achieved by heating wood surfaces treated with CrO₃ for 10 minutes at 135°C.

The conclusion that fixation Cr VI on CrO₃ treated surfaces was almost complete was based on an observation that small amounts of Cr VI were extracted by soaking in water for 48-hours. Other Cr VI containing chemicals were not as effectively fixed on the wood surface by heat treatment (Table-2).

The extend of leaching of chromium from treated wood is small. If the chemical compounds have reacted with the wood (fixation) there is no significant danger of contamination of the environment. Even with substantial spillage of preservative solutions at treatment plants and drippings from freshly treated wood, the amount of chromium entering the environment is very small, particularly if compared with that from other sources such as electroplating and the leather industry, and relative to the amounts of chromium already present in the environment. In the treatment plants, providing adequate precautions are taken to prevent the spreading of dust when handling dry powder formulations and to prevent contact of the preservative solution with skin, there should be no unusual dangers associated with chromium in wood preservation.

KAYNAKLAR

- ANDERSON, D.G. 1990: *The Accelerated Fixation of Chromated Copper Preservative Treated Wood*. American Wood-Preservers' Association, P. 129-151.
- COX, T.R.G. AND B.A. RICHARDSON, 1979: *Chromium in Wood Preservation; Health and Environmental Aspects*. (The International Journal of) Wood Preservation Vol. 1, Num. 1, P. 27-31.
- DREISBACH, R.H. 1983: *Handbook of Poisoning, Eleventh Edition*, Lange Medical Publications, California, P. 250-252.
- DUNBAR, J. 1962: *The Fixation of Water-Borne Preservatives in Cooling Tower Timber*. Rec. Ann. Con. BWPA P. 25-51.
- ELLIS, W.D. 1978: *Fixation of Hexavalent Chromium on Wood Surfaces*. Wood Science, Vol. 11/2, P. 76-81.
- PIZZI, A. 1981: *The Chemistry and Kinetic Behaviour of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. Part 1. Fixation of Chromium on Wood*. *Holzforschung und Holzverwertung*, 33/5, P. 87-100.