



**ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ DİŞBUDAK ODUNLARININ KİMYASAL VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Veysel TEKDEMİR

**Yüksek Lisans Tezi
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç.Dr. Emrah PEŞMAN**

2020

Artvin

**T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI**

**ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ DIŞBUDAK ODUNLARININ KİMYASAL VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel TEKDEMİR

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

Artvin 2020

TEZ BEYANNAMESİ

Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Isıl işlem görmüş Dişbudak odunlarının kimyasal ve termal özelliklerinin belirlenmesi “ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Emrah Peşman'ın sorumluluğunda tamamladığımı, veriler örnekleri kendim topladığımı deneyleri analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
.....\.....\2019

Veysel TEKDEMİR
İmza

T.C.
ARTVİN ÇORUM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ DIŞBUDAK ODUNLARININ KİMYASAL VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Veysel TEKDEMİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi :30/12/2019

Tezin Sözlü Savunma Tarihi :15/01/2020

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emrah PEŞMAN

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Evren ERSOY KALYONCU

Jüri Üyesi : Dr. Öğr Üyesi Hüsnü YEL

ONAY:

Bu Yüksek Lisans Tezi Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından \...\.... Tarihinde uygun görülmüş ve Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...\...\.... Tarih ve Sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

.../.../.....

.....
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Isıl İşlem Görmüş Dişbudak Odunlarının Kimyasal ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi” konusunda yapılan bu çalışma Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Emrah PEŞMAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Elde edilen verilerinin analiz edilmesinde ve tezin yazım aşamasında ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli çalışanlarına, araştırmalarım için laboratuvar imkânını kullanıma sunan A.Ç.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarının değerli çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve diğer çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmanın bilimsel ve teknik açıdan uygulayıcılara faydalı olmasını dilerim.

Veysel TEKDEMİR
Artvin - 2020

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEZ BEYANNAMESİ	1
ÖNSÖZ	I
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
1 GENEL BİLGİLER	1
1.1 Giriş.....	1
1.2. Dar Yapraklı Dişbudak (<i>Fraxinus angustifolia vahl.</i>)	2
1.2.1. Botanik özellikleri	2
1.2.2. Doğal Yayılışı	3
1.2.2.1. F. Angustifolia Vahl. Subsp. Oxcarpa	4
1.2.3. Makroskobik Özellikleri	4
1.2.4. Mikroskobik Özellikleri	5
1.2.5. Teknolojik Özellikleri	5
1.2.6. Geleneksel ve Modern Kullanım Alanları	5
1.3. Isıl İşlem Teknolojisi.....	6
1.3.1. Avrupa’da Uygulanan Isıl İşlem Yöntemleri.....	7
1.3.1.1. Thermo Wood Metodu.....	8
1.3.1.2. Plato Wood Metodu	11
1.3.1.3. Bois Perdure ve Rectification Metotları.....	11
1.3.1.4. Sıcak Yağ ile Muamele (OHT) Metodu.....	12
1.4. Isıl İşlemin Odun Özelliklerine Etkisi.....	12
1.4.1. Kimyasal Özellikler Üzerine Etkisi	12
1.4.1.1. Selüloz ’da Meydana Gelen Değişim.....	14
1.4.1.2. Hemiselüloz ’da Meydana Gelen Değişim	14
1.4.1.3. Lignin ’de Meydana Gelen Değişim	16
1.4.1.4. Ekstraktif Maddelerde Meydana Gelen Değişim.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	19

2.1.	Materyal	19
2.1.1.	Örnek Ağaçlarının Seçimi.....	19
2.1.2.	Deney Örneklerinin Hazırlanması.....	19
2.2.	Yöntem.....	20
2.2.1.	Isıl İşlem Yöntemi.....	20
2.2.2.	Kimyasal Analiz Yöntemleri.....	20
2.2.2.1.	Holoseüloz Tayini	21
2.2.2.2.	Alfa-Selüloz Tayini	21
2.2.2.3.	Lignin Tayini.....	21
2.2.2.4.	Kül Tayini	22
2.2.2.6.	%1'lik NaOH Çözünürlüğü	22
2.2.2.7.	Soğuk ve Sıcak Su Çözünürlüğü.....	23
2.2.2.8.	Siklohegzan Çözünürlüğü	23
2.2.3.	Örneklerin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu	23
2.2.4.	Termogravimetrik Analiz (TGA).....	23
2.2.5.	Örneklerin Karbonhidrat Oranlarının Belirlenmesi	24
2.2.6.	Örneklerin Elementel Analizi (CHNS)	24
3.	BULGULAR	25
3.1.	Kimyasal Özelliklere Ait Bulgular.....	25
3.1.1.	Sıcak Su, Soğuk Su, %1NaOH ve Aseton Çözünürlüğüne Ait Bulgular.....	25
3.1.2.	Holoseüloz, Alfa-selüloz, Lignin ve Kül Miktarlarına Ait Bulgular	25
3.2.	Termal Özelliklere Ait Bulgular	26
3.3.	Karbonhidrat Analizi Sonuçlarına Ait Bulgular	26
3.4.	Elemental Analiz Sonuçlarına Ait Bulgular.....	27
4.	TARTIŞMA	28
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
KAYNAKLAR	38	
ÖZGEÇMİŞ.....	46	

ÖZET

ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ DIŞBUDAK ODUNLARININ KİMYASAL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu tez çalışmasında, Bolu-Gerede bölgesinde bulunan Novawood Fabrikasından kereste numunesi alınan Dişbudak odunlarının bazı kimyasal ve termal özellikleri üzerine ısıtılmanın etkisi araştırılmıştır.

Isıtılma işlemi, 190° C sıcaklıkta 6 saat süre ile su buharı ortamında Thermowood prosesine göre keresteler fabrikada ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Keresteden alınan örneklerin; holoselüloz, a-selüloz, lignin, kül tayini, alkol hekzan çözünürlüğü, sıcak ve soğuk su çözünürlükleri, %1 NaOH çözünürlüğü, alkol-sikloheksan çözünürlükleri belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin FTIR-ATR karakterizasyonu, karbonhidrat, elementel ve termal analizleri yapılmıştır.

Isıtılma işlemi ile birlikte örneklerin karbonhidrat miktarları önemli ölçüde azalmıştır. Wise yöntemine göre holoselüloz miktarı %72,67'den %57,72'ye NREL karbonhidrat analizine göre %76,26'dan %57,87'ye kadar düşmüştür. Monomer bazında glukoz %45,18 den %43,39'a ksilan %16,32'den %9,51'e, mannoz %6,56'dan %4,37'ye gerilemiştir. Bu sonuçlar FTIR analizleri ile de desteklenmiştir. Şekerlerin bozulması nedeniyle diğer çözünürlük değerleri azalırken %1NaOH çözünürlüğü %19,99'dan %26,21'e çıkmıştır. Termal analizler de karbonhidrat bozunumunu kanıtlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Dişbudak, Isıtılma işlemi, Thermowood, Kimyasal özellikler, Termal özellikler

SUMMARY

DETERMINATION OF THE CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF HEAT TREATED DISHBUDAK WOOD

In this thesis, the effect of heat treatment on some chemical and thermal properties of Ash wood taken from Novawood Factory in Bolu-Gerede region was investigated.

Heat treatment, 190 ° C for 6 hours in water vapor environment according to the Thermowood process timber was heat-treated in the factory. Samples taken from timber; Holocellulose, α -cellulose, lignin, ash determination, alcohol hexane solubility, hot and cold water solubility, 1% NaOH solubility, alcohol-cyclohexane solubility were determined. In addition, FTIR-ATR characterization, carbohydrate, elemental and thermal analyzes of samples were performed.

Carbohydrate content of samples decreased significantly with heat treatment. According to Wise method, the amount of holocellulose decreased from 72,67% to 57,72% according to NREL carbohydrate analysis from 76,26% to 57,87%. On the basis of monomer, glucose decreased from 45.18% to 43.39% xylane from 16.32% to 9.51%, mannose decreased from 6.56% to 4.37%. These results were supported by FTIR analysis. Other solubility values decreased due to the deterioration of sugars, while the solubility of 1% NaOH increased from 19.99% to 26.21%. Thermal analysis also proves carbohydrate degradation.

Keywords: Ash wood, Heat treatment, Thermowood, Chemical properties, Thermal properties

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Thermo-s kullanım alanları.....	10
Tablo 2. Thermo-d kullanım alanları	10
Tablo 3. Örneklerin çözünürlük değerleri	25
Tablo 4. Örneklerin asli bileşenleri.....	25
Tablo 5 TGA sonuçlarına ait bulgular	26
Tablo 6. Örneklerin karbonhidrat oranları.	26
Tablo 7. Elemental analiz sonuçlarına ait bulgular	27
Tablo 8 Lignoselülozik malzemelerin kızılötesi spektrumdaki dalgasayısı karakterizasyon.....	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Dişbudak ağaçların yayılış haritası	3
Şekil 2 <i>F. angustifolia vahl. subsp. syriaca</i>	4
Şekil 3. Thermo wood üretim diyagram	9
Şekil 4 Hemiselülozların Kimyasal bileşimi	13
Şekil 5. Lignoselülozik metaryalin hidrolozi esnasında karbonhidratlarda meydana gelen reaksiyonlar	15
Şekil 6. Örnek ağaçlardan kereste şekillinde kesimi.....	19
Şekil 7. %1'lik Naoh Çözeltisi Hazırlanması	22
Şekil 8. Isıl işlem görmüş örnekler ve kontrol örneklerinin çözünürlük değerleri .	28
Şekil 9. Isıl işlem görmüş örnekler ve kontrol örneklerinin temel bileşenleri.....	29
Şekil 10. Örneklerin FTIR-ATR spektrumları	30
Şekil 11. Örneklerin karbonhidrat oranları	32
Şekil 12. Örneklerin elemental analiz sonuçları	34
Şekil 13. Örneklerin TGA eğrileri	34
Şekil 14. Örneklerin DTGA eğrileri.....	35

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AlCl ₃	Alüminyum Klorür
ZnCl ₂	Çinko klorür
DYD	Dar Yapraklı Dişbudak
DTGA	Derivatif (Türev) Termo Gravimetrik Analiz
E	Enine Kesit
VTT	Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi
FTIR-ATR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi - Attenuated Total Reflectance
OH	Hidroksil Grubu
İYA	İğne Yapraklı Ağaç
LDN	Lif Doygunluk Noktası
N ₂	Nitrojen
ORT.	Ortalama
R	Radyal Kesit
DP	Selüloz Molekülündeki Yapı Taşlarının Sayısı
STD.	Standart Sapma
T	Teğet kesit
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
YA	Yapraklı Ağaç

1 GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Odun geçmişten bu günümüze birçok malzemenin yapımında sürekli olarak kullanılan bir hammaddedir. Odun sahip olduğu birçok özelliklerle binlerce yıldır insan yaşamında olan ve önemini yitirmeyen ve koruyan yapı ve mühendislik malzemesidir(Yıldız,2002). Günümüzde yeni ürünlerin ve teknolojilerin geliştirilmesi ile hammadde olarak odunun kullanımı oldukça azalmıştır. Buna rağmen, odunun hala birçok sektör tarafından tercih edilen ve biyolojik olarak devamlılığı sağlayan bir hammaddedir. Ağaç malzemenin kullanım alanlarını sınırlayan ve kullanıldığı yerde probleme neden olan bazı olumsuz yönleri bulunmaktadır. Lif doygunluk noktası altında rutubet alıp vererek higroskopik değişimleri göstermesi (şişme ve daralma) uygun ortamlarda mantar ve böcek saldırılarına maruz kalarak tahrip olması, düşük sıcaklıklarda kolaylıkla tutuşabilmesi odunu olumsuz bazı özellikleridir. LDN: Hücre boşluklarından hiç suyun bulunmadığı, çeperlerin tamamen su ile dolduğu noktaya denir(Yıldız 2004, Hill 2006).

Isıl işlem ile odunun korunması ise kimyasal maddelerle odunu koruma yöntemlerine alternatif bir uygulama olarak ortaya çıkmıştır. Isıl işlem termal modifikasyon yöntemi olarak ele alındığından, odunun 100-250 C° arasında normal atmosfer şartlarında , Nitrojen gazı (N₂) veya başka bir inert gaz şartlarında belli bir süre bekletilmesi olarak ifade edilmektedir. Isıl işlem yöntemlerinin amacı, odunun rutubet alışverişini azaltmak ve oduna boyut stabilizasyonu kazandırmak ve tahrip edici organizmalara karşı odunun biyolojik direncini artırmaktadır. Bununla birlikte ısı işlem yöntemi odunda denge rutubeti miktarını düşürmek, permabiliteyi artırmak, üst yüzey işlemlerinin performansını yükseltmekte olabilir (Yıldız 2005, Tomak ve Yıldız 2010).

Diğer yandan kimyasal maddeler kullanılmadığı durumlarda çevre kirliliğine sebep olmaması, maliyetli ve uygulama kolaylığı yönünden odun modifikasyonu yöntemleri açısından önemi artmaktadır. Isıl işlem odun mazemesinin kimyasal yapısını değiştirdiği için bu yöntemler oduna önemli değer kazandırmaktadır. Odun kimyasal yöntemlerle modifikasyon işleminde özel bir işlem araçları, teknik kurutma ve farklı bir kalite kontrol gerekirken, Isıl işleme muamelede ise bütün bunlara gerek duyulmamaktadır(Yıldız 2002).

Dünya’da en çok kullanılan ısıl işlem yöntemi, Thermo Wood olarak bilinmekte olup ve yöntem olarak su buharı altında uygulanmaktadır. Isıl işlem yöntemi Finlandiya’da kullanılan ve patenti de bu ülkede tarafından alınmış endüstriyel bir işlemdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarla artık ısıl işlem, Finlandiya , Almanya, Fransa ve Hollanda gibi ülkelerde bir endüstri kolu haline gelmiştir.

Günümüzde Fransa gibi bazı Avrupa ülkeleri ısıl işlem uygulamalarında farklı ağaç türlerini denemekte ve ısının ağaç malzeme içerisindeki hareketi üzerine çalışmalar yapmaktadır (Saatçioğlu 1976).

Bu tez kapsamında Novawood Fabrikası (Geerede- Bolu , Türkiye) özel bir kereste fabrikasında , standartlarda göz önüne alınarak önce kapakları uzaklaştırılmış daha sonra 20*20*30 kalınlığında biçilmiş keresteler kullanılmıştır. Biçme işlemi TS 2470 esaslarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Novawood fabrikasında 190° C sıcaklık 6 saat süre şartlarında muamele edilmiş örnekler işlem görmeyen örnekler ile karşılaştırılmıştır.

1.2. Dar Yapraklı Dişbudak (*Fraxinus angustifolia vahl.*)

1.2.1. Botanik özellikleri

Dar yapraklı Dişbudak’ın sistematikteki yeri (Davis 1965)

- Sınıf : Angyospermae
- Familya : Oleaceae
- Cins : Fraxinus
- Tür : Fraxinus angustifolia Vahl. (syn Fraxinus oxycarpa Willd)

Dişbudak kuzey yarım kürenin ılıman bölgelerinde ve ender olarak da subtropikal ve tropikal yayılış gösteren bir ağaç türüdür. Türkiye’de dişbudağın Adi dişbudak, Dar Yapraklı Dişbudak-Sivri Meyveli Dişbudak ve Çiçekli Dişbudak olmak üzere üç meşçere ve bu meşçere ait yedi alt meşçere bulunmaktadır (Yaltırık 1978).

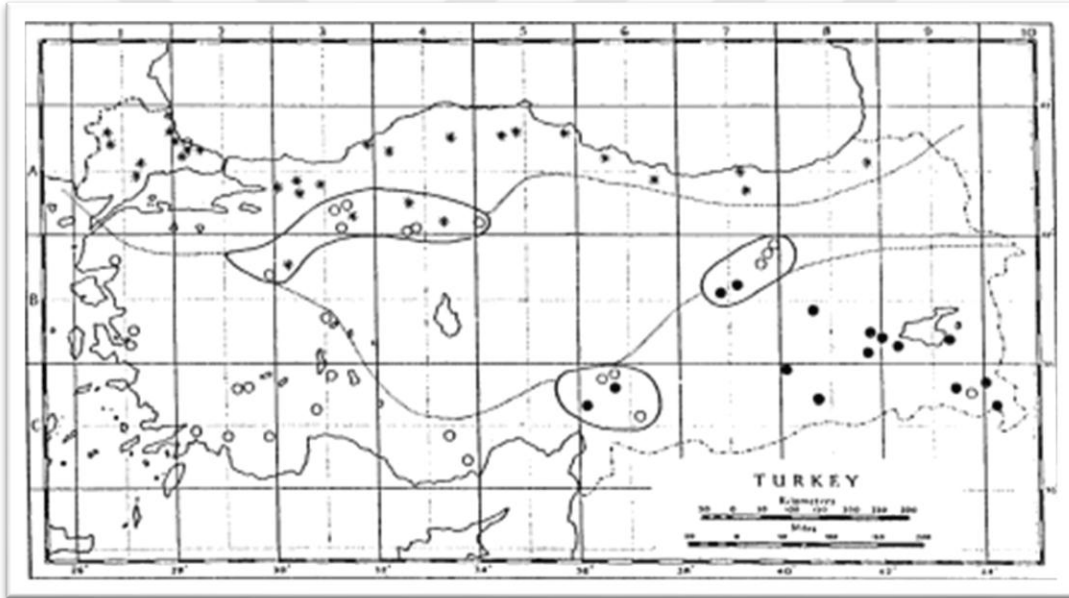
Değerli ağaç özelliklerinin yanında, hızlı gelişen meşçereler içinde DYD ülkemizde saf ormanlar yetiştirilebilmektedir. Dişbudak bütün özelliklerinden dolayı, Avrupa ve ülkemizde ekolojik ve ekonomik değeri yüksek ağaç türleri arasında yer almaktadır (Çiçek ve Yılmaz 2002, Çiçek ve dig. 2005, Tilki ve Çiçek 2005).

Dişbudak ormanlarının geneli Trakya, Doğu ve Batı Karadeniz Bölgesi ve Marmara ve Ege Bölgesi taban arazilerinde yer alan ve su basar özellik gösteren dar yapraklı Dişbudak oluşmaktadır. Bu ormanların büyük bir kısmı Adapazarı yöresinde yer almaktadır.

Farklı nedenlerden dolayı büyük zarar görmüş DYD ormanlarının hem türleri oldukça azalmış hem de meşçere yapıları bozulmuştur (Çiçek 2002, Çiçek 2004)

1.2.2. Doğal Yayılışı

Dar Yapraklı Dişbudak ağaçları, Portekiz ve İspanya'da yayılış göstererek Doğuya tüm Güney Avrupa, Orta Avrupa'nın doğusu ile Balkan Yarımadası ülkelerinde geniş bir yayılış göstermektedir. Batı Asya, Kuzey Afrika'da Cezayir'de ve Türkiye'de 2000 m'nin üzerinde çıkmaktadır.



Şekil

1.Dişbudak ağaçların yayılış haritası

Kırım, Kafkasya, Türkiye, Suriye, İran ve Türkmenistan, Orta Asya'ya kadar yayılış göstermektedir. (do Amaral Franco 1972, Anşin ve Özkan 1997).Yetişme istekleri, coğrafi yayılışı, yaprakçık sayısı ve büyüklüğü, yapraklarının rengi bakımından oldukça farklılık gösteren polimorfik bir türdür. Bu nedenle DYD, ekolojik, ikisi coğrafi üç alt türe ayrılmaktadır (Yaltırık 1971).

1.2.2.1. *F. Angustifolia* Vahl. Subsp. *Oxcarpa*

Trakya, Batı ve Doğu Karadeniz Bölgelerindeki yapraklı ormanların rutubetli yerlerinde daha çok tek ve kümeler halinde karışıma girmektedir. Derin ve zengin humuslu topraklar üzerinde oldukça geniş ormanlar kurarlar.



Şekil 2 *F. Angustifolia* Vahl. Subsp. *Syriaca*

Adapazarıcivarında Mudurnu suyunun Sakarya'ya karıştığı yerde, eskiden çok geniş alanlar kaplamış bulunan Süleymaniye Dişbudak ormanı örnek verilebilir (Yaltrık 1978).

1.2.3. Makroskobik Özellikleri

Dişbudak odunun mekanik ve teknolojik özellikleri yüksektir. Genellikle yıllık halkalar genişledikçe odunun yoğunluğu ve sertliği artar. Diri odun geniş, genellikle sarımsı beyaz renkte parlaktır. Diri ve öz odunu arasındaki renk farklılaşması yoktur. Diri odun ve öz odunun sınırı genellikle çok belirgin olmaz ve çok yaşlı ağaçlarda görülen yalancı öz odunun rengi kül rengimsi kahverengidir (Örs ve Keskin 2001, Meriv 2003).DYD, kereste üretiminde *F. Exelsior*'a benzeyen odun özellikleri ile önemli bir türüdür. Bu iki dişbudak türünün odun kalitesinin karşılaştırıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. *F. Exelsior*'un özodunu oranı (% 52-74) DYD 'den (% 30 -56) daha yüksektir (Matoviç 1977).

1.2.4. Mikroskopik Özellikleri

İlkbahar odunun traheleri 5-7 hücre genişliğindeki yer kapsarlar. Yaz zonun trahelerinde tek tek ve 2-3 hücre genişliğinde radyal gruplar olmasından dolayı homojen bir şekilde yayılırlar. Yıllık halka içerisindeki libriform lifleri ilkbahar odununda ince, yaz odununda ise kalın çeperlidir. Yaz odununun trahelerinde etrafı çevreleyen boyuna paranzim kanat şeklinde bulunan paratraheal konumdadır (Merev 1998).Yaz odunun zonunda trahe yoğunluğu daha fazladır. Dar Yapraklı Dişbudak odunun perforasyon tablası tablası basittir. Yaz odunun zonunda bulunan traheler hücrelerde şekil olarak dikine yönde yer kapsar. İlkbahar odunun traheleri hücreleri olarak enine yönde yer alırlar. Bu durumda radyal kesitlerde yaz odunu trahe hücreleri perforasyon tablasına rastlanır. Perforasyon tablasının şekli dairedir (Merev 1998).

1.2.5. Teknolojik Özellikleri

Dişbudak odunun temel kimyasal bileşenleri olarak, Selüloz oranı % 41-47, Lignin oranı % 21-30, Pentozan oranı % 21-27 arasında değiştiği, odun yan bileşenlerinden Alkol benzen çözünlüğü oranı % 5,4 ve Ph 'nın ise 5,8 olduğu belirlenmiştir (Bozkurt ve Erdin 1989). F. Exelsior odunun yoğunluğu (665-758 g\ m³), DYD 'den (645-684) daha yüksektir (Matoviç 1977). Türkiye'de yetişen bazı yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri incelemiştir. Buna göre; dar yapraklı dişbudak odununun hava kuru yoğunluğu 0.682 g\cm³, tam kuru yoğunluğu 0.650 g\cm³ hacim yoğunluk oranı 0.654 g\cm³ olarak bulunmuştur (Bozkurt ve Göker 1996).

Yapılan farklı bir çalışmada ülkemizde yetişen Dar Yapraklı Dişbudak odunun hava kuru yoğunluk değeri 0.450-0.860 g\cm³, tam kuru yoğunluk değeri ise 0.410-0.820 g\cm³ değiştiği söylenmektedir. Hacim yoğunluk değerinin 0.555 g\cm³, hacimsel daralma oranı ise % 13.20, genişleme değeri ise % 15.20 olarak ifade edilmektedir (Bozkurt 1986).

1.2.6. Geleneksel ve Modern Kullanım Alanları

Dişbudak ağacının, orman ürünleri sektöründe birden çok kullanım alanını mevcuttur. Dişbudak ağacının dinamik eğilme direnci olma özelliğiyle spor malzemeleri yapımında tercih edilmektedir. Hokey, raket, kriket, jimnastik aletleri ve bilardo sopaları, küçük gemilerin bükme kısımlarında, iskelet ve yer döşemelerinde, masif mobilya yapımında dekoratif kaplama, karoseri, levha lambri, uçak malzemesi, sandal kürekleri, vagon ve bükme eşya üretiminde kullanım alanı bulmaktadır (Gürsü 1971).

Dişbudak ağacının mobilya sektöründe, oturma odalarında sandalye ve yemek masası, vitrin ve sehpa, büfe imalatında kullanılır. Son yıllarda mobilya sanayisinde, kaplama ve ham odun malzemenin cilalanmasında polyester cilalar kullanılmaktadır. Cilalar, dişbudak odunun lümen kısımlarına girer ve düz ve parlak bir pürüzsüz yüzey oluşmaktadır. Modern görünüşlü bükme sandalye ve koltukların yapımında dişbudaktan elde edilen kontrplaklar kullanılmaktadır (Güler 2009).

Dişbudak odunu en çok tavan döşemelerinde, yolcu gemilerin vagonlarında koltuk kullanılmaktadır. Odun malzemesi aşınmaya karşı direncinin ve sertliğinin fazla oluşu dekoratif ve yüksek elastikiyeti olan renk olarak da beyaz rengi daha fazla tercih edilmektedir. Dişbudak, boyuna olan tavan kirişleri vagonları pencere pervazlarında, kanepeler, kapı kasaları korkulukları ve imalatında kullanılmaktadır(Gürsü 1971).

Gemilerin bazı kısımlarında kullanılan odun malzemenin ve döşeme imalatında, kamara duvar kaplaması ve lambri yapımında kullanılmaktadır. Dişbudak odunun aşınmaya karşı direncinin ve özgül ağırlığının ve sertliğinin meşe yakın olarak görülmesi renginin ise beyaz oluşu nedeniyle günümüzde parke üretiminde tercih edildiği rapor edilmektedir (Gürsü 1971).

1.3. Isıl İşlem Teknolojisi

Odun modifikasyonu, odunun özelliklerini geliştiren bir proses olarak tarif edilmektedir(Hill 2006). Yüksek sıcaklıkta kurutma ile odunun denge rutubetinin ve genişlemesini azaldığını ifade etmektedir(Esteves ve Dig. 2007). Sıcak preste, yüksek sıcaklık uygulayarak odunun yoğunluğunun artmış ve prosese “ Lignostone ” adı vermiştir(Kollman 1936). Basınç altında lamine edilmiş benzer bir ürün “ Lignostone ” adı altında Almanya’da pazarlanmıştır (Morsig 2000). Odunu yüksek sıcaklıklarda presleyerek “ Staypack ” olarak bilinen ürünü elde etmişlerdir(Seborg ve Dig.1945). Isıl işlem ile odunun boyutsal kararlılığı yüksek ancak direnç özellikleri düşük bir ürün (Staybwood) bulmuşlar(As ve Akbulut, 1989),(Stamm ve Dig.1964). Ancak bu ürünlerin hiçbiri yüksek kalitede ürünler olmadığından ticari olarak başarılı olamamışlardır(Esteves ve Pereira 2009).

Odunun ısıl işleme muamelesi ilk kez Almanya’da 1930’lı dönemlerde Stamm ve Hansen tarafından, 1940’lı yıllarda ise Amerika’da White, 1950’li yıllarda Almanya’da Bavendam, Rundel ve Buro tarafından yapılmıştır. Kollman ve Schnoider’in 1960’lı yıllarda ısıl işlem üzerine yaptıkları çalışmalar bilimsel birden fazla kişi tarafından kabul edilmiştir (Mayes ve Oksanen 2002).1970’lerde ise Rusche ve Burmester tekrar bu konularda bilimsel çalışmalar

yapmıştır. Bu alanda 1990'lı yıllarda sonra Fransa, Finlandiya ve Hollanda'da bilim adamları çalışmışlardır. Bunun yanında birçoğu önemli teorik ve bilimsel çalışmalar olarak Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından yürütülmüştür. Uygulama ile ilgili araştırmalar çevre teknoloji enstitüsünde (IET) devam etmektedir(Aydemir 2007, Sefil 2010).

Son yıllarda Avrupa pazarında ısı işlem görmüş odunun tanıtılması, farklı yöntemlerin gelişmesine sebep olmuştur. Bu alanda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak, hücre çeperi bileşenlerinin kimyasal değişimi, odunun fiziksel, mekanik, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine inşa edilmiştir(Militiz 2002).

Günümüzde ısı işlem görmüş oduna olan ilgi artmaktadır. Bu ilginin nedenini, kaliteli ve sağlam kereste üretiminde azalmalar, yapı endüstrisinde kullanılan oduna olan ihtiyacın artması, özellikle ormanların tahrip edilmesi ve zehirli kimyasal kullanımı kısıtlayan düzenlemelerin hükümetler tarafından desteklemesi olarak görülmektedir(Boonstra 2008).

Isıl işlem uygulamasındaki amaç, odunun rutubet alış verişini azaltarak oduna boyutsal stabilizasyon özellik kazandırmaktadır. Ayrıca ağaç malzemenin mantar ve böcek gibi zararlılara karşı biyolojik direnci artırmak ve denge rutubet oranını düşürmektir. Isıl işlem yöntemi boyunca odun renginde değişimler görülür. Oluşan bu ürünler farklı rutubet koşullarında normal odunda daha kararlı yapısı ve termal iletkenliği çok iyidir. Eğer yeterli sıcaklıklarda işlem edilirse ağaç malzemenin çürümeye karşı direnci ciddi oranlarda artmaktadır. Isıl işlem süresi boyunca biyolojik direnç ve kararlılık arttığı ve özellikle 200° C'den sonra mekaniksel özelliklerde büyük oranlarda düşüşler meydana gelmektedir(Karakaş 2008).

1.3.1. Avrupa'da Uygulanan Isıl İşlem Yöntemleri

Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem, odun özelliklerinde değişiklikler meydana getirdiği uzun zamandan beri bilinmektedir. Fakat termal olarak modifiye edilmiş odunun, endüstriyel olarak uygulanabilirliği ile ilgili Avrupa'da son birkaç yıldır bazı gelişmeler olmuştur. Isıl işlem teknolojisi, ticari olarak 5 farklı yöntem kullanılarak uygulanmaktadır. Bunlar; Finlandiya'da Thermo Wood (Viitanen ve diğ. 1994, Jamsa ve Viitaniemi 2001, Syrjanen ve diğ. 2000), Hollanda'da Plato wood (Tjeerdsma ve diğ.1998'a, Militz ve Tjeerdsma 2000), Fransa'da iki farklı yöntem, Bois Perdure ve Rectification (Rapp ve Sailer 2000, Rapp ve diğ 2000) yöntemleridir. Yukarıda belirtilen ısı işlem yöntemlerinde işlem proseleri, Danimarka (WTT) ve Avusturya (Huber Holz) gibi ülkelerde de kurulmuştur. Genel olarak yöntemler arasındaki

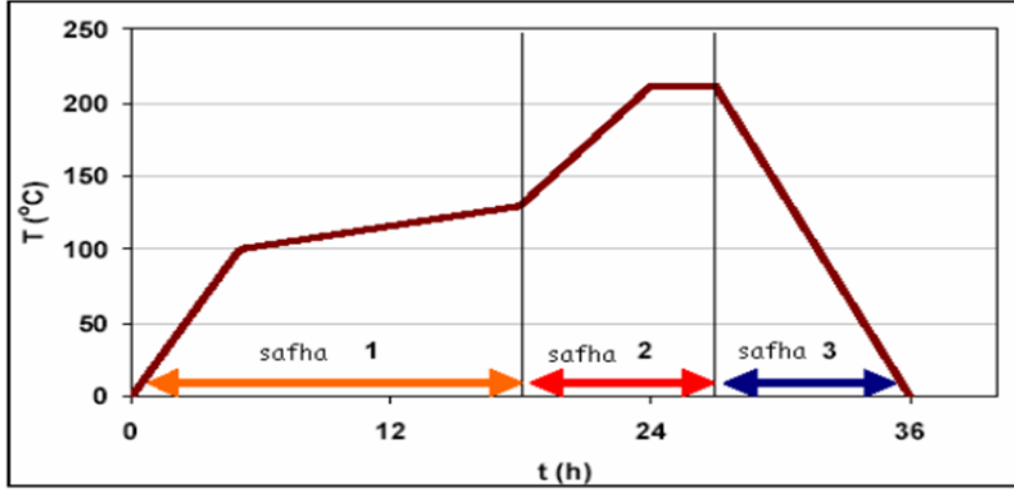
ana farklılıklar, proses adımları, inert gaz olarak su buharı, yağ, oksijen veya nitrojen uygulaması, kuru veya rutubetli kereste kullanımı, ısıtma işlem sıcaklığı ve süresidir(Militiz 2002).

1.3.1.1. Thermo Wood Metodu

Ağaç malzemeler üzerine yüksek sıcaklıkların uygulanması, Finlandiya başta olmak üzere birçok Avrupa ülkesinde kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan ısıtma işlem yöntemi, VTT tarafından geliştirilen Thermo Wood yöntemidir.

Viitaniemi ve diğ. (1977) tarafından patenti alınan yöntem Avrupa’da başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Boonstra (2008) göre; 2007 yılında ısıtma işlem görmüş kerestenin toplam üretim miktarının 130800 m³ olduğunu, bu üretimin yaklaşık % 90 ‘nın ise Thermo Wood yöntemi ile elde edilmiştir. Yöntem, atmosferik basınç altında, yüksek sıcaklıktaki su buharı ortamında uygulanmaktadır. Oksijen oranının % 35’den daha az ve hava hızının en az 10 m/sn olması gerekmektedir (Syrjanen ve Kangas 2000). İlk fabrika 1997 yılında Finlandiya’da (Mantta) kurulmasına rağmen 2001 yılının sonlarında fabrika sayısı 7’ye, 2004’te ise 12’ye ulaşmıştır. Günümüzde bu ısıtma işlem teknoloji, Kanada’nın Quebec şehrinde Ohlin Thermo Tehc. Firması tarafından pazara sunulmaktadır (Shi ve diğ.2007). Bu yöntem, ahşap malzeme üzerinde üç aşamada uygulanmaktadır (Şekil 3).

İlk safha yüksek sıcaklıkta kurutma olarak ifade edilmektedir. Şekil 3.’te de görüldüğü gibi en fazla zaman alan aşamadır. İyi bir kurutmada iç çatlakların olmaması açısından önemlidir. Sıcaklık yükseltılarak su buharı ortamında yüksek sıcaklıkta kurutma yapılır. Burada önce fırının sıcaklığı hızla 100° C’ye çıkarılır, daha sonra yavaşça 130° C’ye kadar yükseltilir. Aynı zamanda ahşapta çatlakları önlemek için ortama su buharı verilir. Bu safhada odunun rutubeti hemen hemen sıfıra indirilir (Shi ve diğ. 2007). Odun malzemenin yüksek sıcaklıklarda elastik özellik kazanması sonucu geleneksel fırında kurutma yöntemi açısından çok iyi deformasyon mukavemeti gösterir.



Şekil 3. Thermo Wood Üretim Diyagramı (Anonim 2003a)

İkinci safha ısı işlem kademesi olarak bilinir. Bu aşamada fırının sıcaklığı, ısı işlem görmüş ağaç malzemenin kullanım yerine bağlı olarak hızlı bir şekilde 185-215 °C'ye çıkarılır. Yanmayı önlemek için ortama koruyucu gaz olarak su buharı verilir. Isıl işlem kademesi yaklaşık 2-3 saat sürmektedir. Bu süre, Syrjanen ve Kangas (2000)'e göre 150-240°C'de 0,5-4 saat arasında gerçekleşmektedir (Esteves ve Pereira 2009). Son safha ise soğutma ve kondisyonlama olarak belirtilmektedir. Bu aşamada amaç, fırın içerisinde yüksek bir sıcaklığa ulaşmış olan ağaç malzemenin, soğuk olan dış ortamdan etkilenerek çatlamasının önlenmesidir. Ortamın sıcaklığı, su püskürtme sistemleri yardımı ile 80-90°C'ye kontrollü olarak düşürülür. Bu aşamada sonunda ağaç malzemenin rutubet içeriği %4-7 arasında değişir (Aydemir2007, Shivediğ.2007).

Bu metod İYA ve YA türleri için uygun olmasına karşın, proses her bir ağaç türü en uygun şartlar ayrı ayrı belirlenmelidir. İlk safhada yüksek sıcaklıkta kurutma, ısı işlem süresince kullanılan enerjinin % 80'ini oluşturmaktadır. Kullanılan enerji klasik kereste kurutma sürecinde kullanılan enerjinin sadece % 25'ine karşılık gelmektedir Ayrıca ısı işlem yönteminde hiçbir kimyasal gerektirmeyip sadece su ve ısı enerjisi kullanılmaktadır (Mayes ve Oksanen 2002). İğne yapraklı ve yapraklı ağaç türlerinin anatomik yapılarının farklı olması nedeni ile Thermo Wood programları da farklı uygulanmaktadır. Isıl işlem prosesi (Thermo Wood) ağaç türlerine göre iki ayrı grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar Thermo-S ve Thermo-D'dir. Thermo-S harfi kararlılık anlamına gelmektedir. Kararlılık gibi bu tür ısı işlem ürünlerinin son kullanım yerine göre çok önemlidir. Rutubet nedeniyle, bu sınıfta muamele görmüş odunlarının teğet yöndeki ortalama genişleme miktarı ve daralma oranı % 6-8 arasındadır. Thermo-ürünleri EN 311 standardına göre “ genellikle sağlam ” kalite sınıfa

girmektedirler. Bu yöntemde ısıtma işlem sıcaklığı YA’larda 185 ± 3 °C, İYA’larda ise 90 ± 3 °C uygulanmaktadır. İYA ve YA’lar için Thermo-S ve Thermo-D kullanım alanları Çizelge 1 ve Çizelge 2 ‘de verilmiştir. (Mayes ve Oksanen 2002).Thermo-D; D (durability) harfi dayanıklılık manasına gelmektedir. Bu ürünlerin karakteristik özellikleri biyolojik zararlara karşı dayanıklılığın yüksek olmasıdır. Rutubet nedeniyle bu sınıfta muamele görmüş odunların teğet yöndeki ortalama daralma ve genişleme miktarı %5-6 dolaylarındadır.

Tablo 1.Thermo-S kullanım alanları

Thermo-S Yumuşak Ağaç	Thermo-S Sert Ağaç
Yapı Malzemeleri	İç Cephe Kaplamaları
İç Mekân Mobilyaları	Yer Kaplamaları (Parke)
Mutfak ve Elbise Dolapları	Sauna ve Sauna Elemanları
Bahçe Mobilyaları	
Sauna ve Sauna Elemanları	
Kapı ve Pencere Malzemeleri	

Thermo-D ürünleri, EN 311 standardına göre ise “sağlam ” kalite sınıfına girmektedirler (Mayes ve Oksanen 2002). Bu yöntemle ısıtma işlem sıcaklığı YA’larda 200 ± 3 °C, İYA’larda ise 212 ± 3 °C uygulanmaktadır (Aydemir 2007).

Tablo 2.Thermo-D Kullanım Alanları

Thermo-D Yumuşak Ağaç	Thermo-D Sert Ağaç
Dış Cephe Kaplaması	İç Cephe Kaplamaları
İç ve Dış Kapı	İç Mekân Mobilyaları
Pencere ve Pencere Panjurları	Bahçe Mobilyaları
Park ve Bahçe Mobilyaları	Yer Kaplamaları (parke)
Sauna ve Sauna Elemanları	Sauna ve Sauna Elemanları
Yer Kaplamaları (Parke)	
Bahçe Elemanları (Bahçe Çitleri)	
Havuz ve Bahçe Deckleri	

Thermo Wood ile muamele görmüş odun, dış cephe kaplamaları, kapı ve pencere doğramaları, bahçe mobilyaları ve havuz kenarı döşemeleri gibi dış uygulamalarda önemli bir pazara sahiptir. Aynı zamanda ısıtma işlem görmüş odun, yer döşemeleri, panel kaplama, mutfak mobilyası, banyo ve saunanın iç bölümleri gibi uygulama alanlarında da kullanılmaktadır. Ancak direnç özelliklerinde meydana gelen kayıplar nedeniyle ısıtma işlem görmüş odunun yük taşıyıcı yerlerde de kullanılması tavsiye edilmemektedir (Şahin Kol ve Diğ.2009).

Günümüzde üretici firmalar, ısıtma işlem görmüş odunun sınıflandırılması ve kalite kontrollü üzerine araştırma projelerinde işbirliği yapmaktadırlar (Rapp ve Sailer 2001).

1.3.1.2. Plato Wood Metodu

Bu yöntem, genellikle ara bir kurutma işlemi ile birlikte iki aşamada gerçekleşmektedir. Hidrotermoliz olarak tanımlanan prosesin ilk aşamasında, rutubetli veya hava kurusu odun, 160-190°C'de ve artan basınç altında 4-5 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanır. Kurutma aşamasında ısıtma işlem görmüş oduna 3-5 gün boyunca konvansiyonel kurutma uygulanarak rutubeti % 10'a düşürülür. İkinci aşamada, odun 14-16 saat boyunca 170-190° C'de tekrar ısıtılır. Daha sonra 2-3 gün boyunca denkleştirme periyodu uygulanır. Proses zamanı kullanılan odun türüne, kalınlığına ve şekline bağlıdır (Militiz 2002, Elyıldırım 2008).

1.3.1.3. Bois Perdure ve Rectification Metotları

Bois Perdure metodu BCI-MBS şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle yeni biçilmiş haldeki keresteler ısıtma işlemine muamele edilir. Öncelikli olan keresteler kurutulmakta daha sonra doymuş su buharı koşulları altında 200-240° C'de ısıtma işlem yöntemi uygulanmaktadır (Vernois 2000, Elyıldırım 2008).

Rectification yöntemi, Ecole des Mines de Saint-Etienne tarafından geliştirilen ve New Option Wood şirketi tarafından patenti alınan bir yöntemdir. Ahşap ilk başta % 12 rutubete kadar kurutulmakta daha sonra %2'den daha az oksijenin bulunduğu inert nitrojen gazı içeren atmosfer koşullarında ısıtma işlem yöntemi uygulanmaktadır. Isıtma işlem sıcaklığı 210-240° C'dir (Vernois 2000, Elyıldırım 2008).

1.3.1.4. Sıcak Yağ ile Muamele (OHT) Metodu

Isıl işlem genellikle 180-260° C sıcaklıklar arasında inert bir gaz ortamında gerçekleştirilir. Birden çok reçinenin kaynama sıcaklığı ve doğal yağ odununa uygulanacak olan ısı işlem sıcaklığından daha yüksektir. Sıcak yağ banyosunda odunun ısıl işleme tabi tutulmasını sağlamaktadır. Yağlı ısıl işlem uygulamalarında odunun bazı özelliklerinde iyileşmeler olmaktadır (Rapp ve Sailer 2001).

Bu metotla ısıl işlem 3 fazda gerçekleşmektedir. Birinci faz ısıtma ve kurutma faz olup sıcaklık 60° C'den 160-200° C'ye kadar çıkmaktadır. İkinci fazda ahşabın kalınlığı orta noktası maksimum sıcaklığa ulaştığında asıl işlem basamağı uygulanmaktadır. Üçüncü fazda ise soğutma işlemi gerçekleştirilmektedir (Elyıldırım 2008).

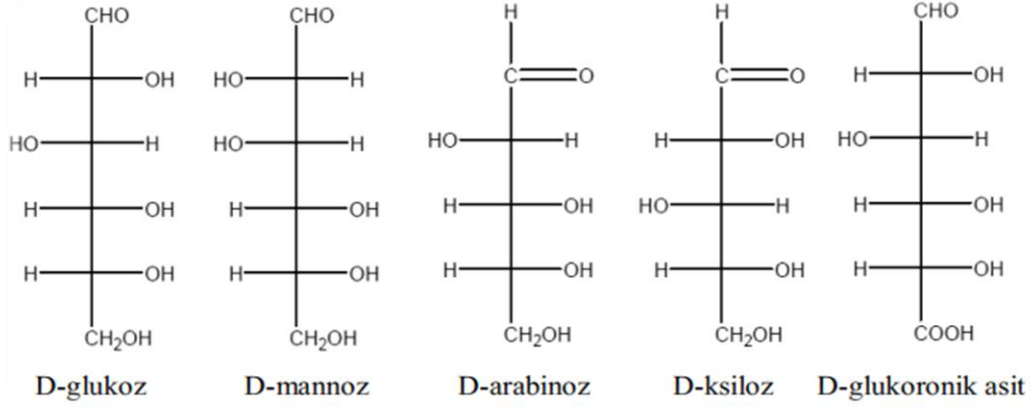
Isıl işlem kapalı bir tankta uygulanır. Odunun tanka yerleştirilmesinden sonra ortama stok tankından sıcak yağ pompalanır. Bu yağ odunun etrafında sirkülasyon sağlanarak kapalı tankın sıcaklığın yüksek olmasını sağlar. Isıl işlem sonunda tank boşaltılmadan ilk önce sıcak yağ tekrar stok tankına geri pompalanır. En yüksek dayanıklılık ve en düşük yağ tüketimi için ısıl işlem sıcaklığının 220° C'de olması gerekir.

1.4. Isıl İşlemin Odun Özelliklerine Etkisi

1.4.1. Kimyasal Özellikler Üzerine Etkisi

Odun hücre çeperi bileşenlerini lignin ve holoselüloz (polisakaritler) oluşturur. Yan bileşenleri ise ekstraktif maddeler (reçine ve yağlar) ile inorganik pektik ve proteinimsi maddelerdir. Odunun soğuk suda çözülebilen ve nötral çözücülerde veya su buharıyla uçucu duruma gelen bileşenlere ekstraktif madde denir. Ekstraktiflerinden arınmış odun lignin ve polisakaritlerden oluşur. Polisakaritler, selüloz ile birlikte nonselülozik polisakaritleri (hemiselüloz) içermektedir.

Odun polisakaritlerinin birçoğu hidrolozi ile D-glukoz, D-mannoz, D-arabinoz, D-ksiloz ve D-galaktoz meydana gelir (Şekil 4). Bunların dışında üronik asitler ve metoksi üronik asitler oluşur (Deniz 2013).



Şekil 4 Hemiselülozların Kimyasal Bileşimi (Hu ve diğ. 2008, Deniz 2013).

Selüloz odunu % 40 -45'ini oluşturmaktadır. Selüloz molekülünün yapı taşları glukoz anhidrit birimleridir. Bu birimler 1,4-β-glukozidik bağlarla birbirine bağlanarak selüloz molekülünü oluştururlar. Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı (DP) 7000-10000 arasında değişmektedir (Johansson 2008).

Hemiselülozlar tüm odun türlerinden kuru ağırlığın %25-35'ini oluştururlar. İYA'ların hemiselüloz bileşimi YA'lardan farklıdır. Hemiselüloz, polimerizasyon derecesi 150-200 arasında olan kısa bir polimerdir. Isıl işlem boyunca her iki polimerde de değişim olmakla beraber ve yüksek oksijen içerikli, kısa zincirli, amorf yapıda, hidrojen bağları az hemiselülozda ciddi oranda kayıplar meydana gelmektedir (Deniz 2013).

Odun ısıtıldığında meydana gelen değişikliklerin açıklanmasında bir takım zorluklar vardır. Ekzotermik ve endotermik reaksiyonların birleşimi olarak eş zamanlı bir dizi reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların başlangıç sıcaklıklarının belirlenmesi neredeyse olanaksızdır. Farklı odun bileşenlerinde meydana gelen reaksiyonlar arasındaki ilişkinin açıklanması daha karmaşıktır. Bu manada, odun bileşenlerinden birinin izole edilerek analiz edilmesi, odun içerisinde meydana gelen reaksiyonların açıklanmasında yardımcı olabilir. Odun hücre çeperi bileşenleri arasındaki ilişkinin yanında, odun ile ısıl işlem ortamı arasındaki ilişkinin de bilinmesi gerekmektedir.

Isıl işlemin etkisi, gerçekleştiği ortamdaki su ve oksijenin varlığına bağlıdır. Isıl işlem ortamında oksijenin olması, oksidatif reaksiyonların hızlanmasına neden olur. Bu reaksiyonlar ısıl işlemin, su buharı, nitrojen ve yağ gibi ılımlı bir ortamda gerçekleşmesini engeller. İlimli bir ortam oluşturmak için su buharı kullanmak, ucuz ve etkili bir yoldur. Üstelik su buharı, ısıl

işlem esnasında meydana gelen reaksiyonları da etkilemektedir. Oksijen veya rutubetin bulunduğu bir sistemde termal bozunma çok daha fazla olmaktadır (Johansson 2008).

1.4.1.1. Selüloz 'da Meydana Gelen Değişim

Selülozun termal degradasyonundaki ilk adım, alkalide çözülebilen bileşikler meydana getiren makro moleküllerdeki kopmalardır. Ön bir ısıl işlem tutulmuş ladin odunundan izole edilen selülozun polimerizasyon derecesi 120° C'ye kadar sabit kalmış, artan sıcaklıkla birlikte ise hızlı bir azalma meydana gelmiştir (Yıldız 2002). Selülozun parçalanma reaksiyonları 210-220° C sıcaklıklarda başlar. Sıcaklığın 270° C'ye ulaşması ile selülozun parçalanma reaksiyonları yoğunlaşmaktadır.

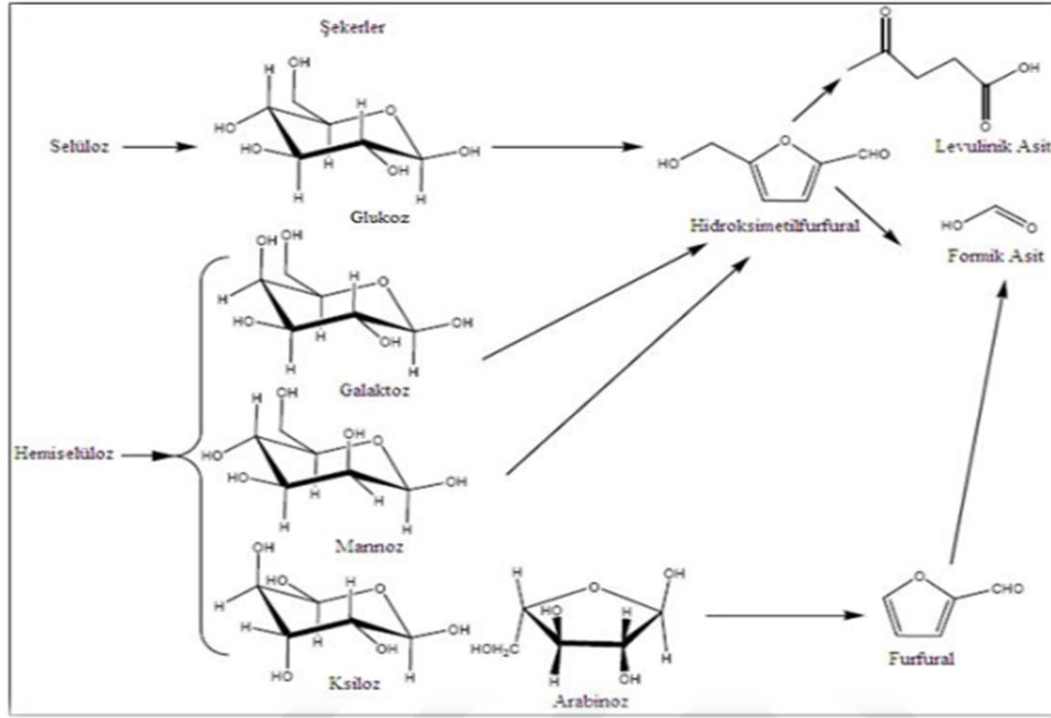
İzole edilen selülozun (ağartılmış sülfite hamuru) yalnız 20 dakikalık bir ısıl işleme tutulması ile birlikte 100° C'de bile polimerizasyon derecesinde azalmalar görülmüştür. Selülozun bozunma derecesi örneğin su içeriğinden etkilenmektedir.

200° C'de ısıl işlem sonrası, başlangıç rutubet içeriği yüksek (%60) olan bir selüloz örneğinin polimerizasyon derecesi, rutubet içeriği düşük (%7) selülozdan 200 birim daha yüksek bulunmuştur. 160° C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılan pamuğun %10'luk H₂SO₄ ile hidrolizi esnasında selülozun amorf bölgelerinde bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Gergin sentetik liflerin 200° C'de su buharı ile yumuşatılması esnasında selülozun kristalleşmesinde bir büyüme ve kristallik derecesinde bir artış meydana gelmektedir.(Fengel ve Wegener 1989). Kristal selülozun 300° C'nin bozulmaya başlaması nedeniyle odunun ısıl işlem esnasında selülozun bozulması büyük bir problem oluşmamaktadır (Kim ve diğ. 2001). Selülozun polimerizasyon derecesi (DP), 120° C'nin üzerinde (izole edilmiş selüloz da 100° C'nin üzerinde) düşmektedir. DP'deki azalma, zincirin kopması (glukozidik bağların ayrılması) nedeniyledir. Ortamdaki asitler, bağlarla reaksiyona girerek zincirin koparılmasını hızlandırır(Fengel ve Wegener 1989).

1.4.1.2. Hemiselüloz 'da Meydana Gelen Değişim

Hemiselülozlar ısıya karşı çok hassas odun çeperi bileşeni olup, üstelik su ile reaksiyona girebilen (hidrofilik) bir özellik göstermektedir. Hemiselülozların bozunması, genellikle su molekülleri bağlayacak bölgeleri (OH bağlarının) daha az bulundurulması olarak ifade edilmektedir. Asidik ortamlarda karbonhidratlar kolaylıkla bozularak furfural ve 5-hidroksimetil furfural'a dönüşürler. Reaksiyonların ilerlemesi ile furan türevleri asetik asit ve

levunilik asit gibi organik ürünlere dönüşecektir. Karbonhidratların olası bozunma reaksiyonları Şekil 5.'te gösterilmiştir (Hu ve diğ. 2008, Deniz 2013).



Şekil 5.Lignoselülozik Materyalin Hidrolozi Esnasında Karbonhidratlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar (Hu ve Diğ. 2008).

Hücre duvarına bağlı suyun 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda buharlaşması, endotermik reaksiyonlar sonucu enerjinin büyük bir kısmının tüketilmesine neden olmaktadır (Fengel ve Wegener 1989). Odun özelliklerinin kısa sürede geliştirilmesi için ısı işlem en az 170° C'de gerçekleştirilmektedir. Dehidrasyon, sadece higroskopisitenin düşürülmesi ile değil aynı zamanda bozunmuş karbonhidratlardan oluşmuş furfural polimerlerin varlığı ile de açıklanabilir. Odun hemiselülozlarından ksilan, diğer şeker birimlerine göre çok reaktif olup, genellikle bozunma ve dehidrasyon (suyun eliminasyonu) reaksiyonlarına karşı son derece hassastır(Alen ve diğ.2002, Esteves ve diğ. 2007). Yapraklı ağaçlarda ksilan selülozdan sonra buharlaşan bozunma ürünlerinin en önemli kaynağıdır. Reaktif oluşu nedeni ile ksilan, piroliz reaksiyonların başlamasında önemli bir etkiye sahiptir.

Buharlaştan ürünler esas olarak furfural ve asetaldehittir. Reaksiyon ürünlerinin kompozisyonu büyük oranda uygulanan ısı işlem şartlarına bağlıdır(Yıldız 2002).

Hemiselülozların bozunması ile asetik asit, metanol ve uçucu heterosiklik bileşikler gibi bozunma ürünleri meydana gelmektedir. Asetik asit, hemiselüloz zincirlerindeki asetillenmiş hidroksil gruplarının koparılması ile oluşur (Sundqvist 2004, Deniz 2013).

1.4.1.3. Lignin 'de Meydana Gelen Değişim

Sandreman ve Augustin (1964)'e göre, ısı işlem inert (ılımlı) ortamda gerçekleşmesi durumunda lignin termal olarak en dayanıklı odun bileşenidir. Oksijenli ortamda ise lignin aşırı bir oksidatif bozunmaya uğramaktadır. Lignin çok sağlam bir bileşen olduğu için büyük bir kütle kayıplarında bile termal olarak bozulmadan kalabilmektedir. Ancak ligninin yapısında önemli değişiklikler ortaya çıkmaktadır. 130 °C 'de lignin yapı bileşenlerinden β -O-aril eter bağlarında kopmalar görülmektedir (Westermarck ve diğ.1995).

Kondezasyon ürünleri oluşturan reaksiyonlar, serbest radikalleri de meydana getirdiği iddia edilmektedir. Üstelik bu reaksiyonlar, lignin ile polisakaritler arasında çapraz bağlanmaya neden olmaktadır (Tjeerdsma ve diğ. 1998b, Sivonen ve diğ. 2002). Lignin yapısı içinde meydana gelen çapraz bağlanmanın artması ile metoksil grup içeriğinde bir azalmaya neden olduğu belirtilmektedir. Bu azalma, ısı işlem görmüş odunun boyutsal kararlılığının artmasına neden olmaktadır.

Yapılan başka bir araştırmalarda, ısı işlem muamelesine bağlı olarak lignin içeriğinin arttığı belirtilmektedir(Boonstra ve Tjeerdsma 2006, Kartal ve diğ. 2008). Bu artışın, karbonhidratların termal bozunma ürünlerinden bazıları tekrar lignin birimlerine bağlanması ile olabileceği ifade etmektedir(Yıldız ve diğ. 2006). Isıl işlem görmüş odunun lignin içeriğindeki artış, daralma ve genişleme oranlarına olumlu bir etki yapmaktadır. Bu etki sadece lignin artışına bağlı olmayıp, aynı zamanda selüloz kristal yapısı ile hasar görmemiş karbonhidratlara da bağlıdır. Ayrıca lignin artışına bağlı olarak ısı işlem görmüş odunun renginde kararma meydana gelmektedir(Ateş ve diğ 2009).

1.4.1.4. Ekstraktif Maddelerde Meydana Gelen Değişim

Ekstraktif maddeler, odun hücre çeperi bileşenleri olmayıp, çoğu ekstraktif bileşenlerin ısı işlem esnasında kolaylıkla buharlaşırlar. Çam diri odunu 100-160° C'de ısı işleme maruz kaldığında, parafinler ve yağlar odun yüzeyine çıkarlar. Sıcaklık 180° C'nin üzerine çıktığında ise buharlaşırlar. Sıcaklık, 200°C'nin üzerine çıktığında ise reçine asitleri belirlenmemektedir(Nuopponen ve diğ 2003). Isıl işlem başlangıcında 40-90° C'de odunun kimyasal yapısında bazı Ekstraktifler nedeni ile değişiklikler meydana gelebilir. Kurutulmuş çam ve ladin odunundaki uçucu organik bileşiklerin salınımı ile ilgili yapılan bir çalışmada, monoterpenerin nispeten daha düşük konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir(Englund ve Nussbaum 2000, Aydemir 2007)

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Örnek Ağaçlarının Seçimi

Bu çalışmada örnekler, Türkiye’de Bolu Gerede’de faaliyet gösteren Nowawood kereste fabrikasından, standartlara uygun olacak şekilde hazırlanmıştır ve önce kapakları uzaklaştırılmış daha sonra 20*20*30 cm kalınlığında biçilmiş keresteler şeklinde temin edilmiştir. Biçme işlemi TS 2470 esaslarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

2.1.2. Deney Örneklerinin Hazırlanması

Kesilen ağaçlardan kimyasal analizlerden kullanılmak üzere ağacın 20*20*30 şeklinde kereste olarak temin edilmiştir. Alınan kerestelerin enine kesitlerinde gerekli yön işaretlemeleri ve numaralar yapılmıştır. Budak, çatlak düzensiz lif yönü vb. kusurlara sahip örnekler seçilerek ayrılmıştır.



Şekil 6. Örnek Ağaçlardan kereste Şekilinde Kesimi

Küçük boyutlu örnekler hazırlanırken kenar ve köşelerde oluşan kıymıklar zımpara ile uzaklaştırılmıştır. Odunu kendi bünyesinden kaynaklanan farklılıkları en aza indirmek için deney ve kontrol örnekleri, kereste ekseni boyunca birbirini izleyen ve aynı yıllık halkaları içeren kısımlardan olmasına dikkat edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Isıl İşlem Yöntemi

Çalışmada kullanılacak deney örneği fabrikadan hazır olarak temin edilmiştir. Fabrikada yapılan ısıl işlem öncesi örnekler iklimlendirme odasında 20 ± 2 ° C sıcaklık ve 65 ± 3 bağıl nem ortamında 4 hafta boyunca bekletilmiş rutubetlerinin dengelenmesi(yaklaşık %12) sağlanmıştır. Örnekler uygulanan ısıl işlem, sıcaklığı ± 3 °C hassasiyetle ayarlanabilen, bilgisayar kontrollü 1m^3 kapasiteli bir ısıl işlem fırınında gerçekleştirilmiştir.

Fabrikada deney örnekleri, su buharı ortamında 190 ° C’de 6 saat süre ile ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Örnekler, uygulanan ısıl işlem yöntemi hariç ortalama 27 saat (ısıtma, ön kurutma ve kodisyonlama aşamaları dâhil) fırın içerisinde kalmıştır. Bütün bu işlemler, Bolu-Gerede Novawood fabrikasında gerçekleştirilmiştir.

Fabrikadan kereste şeklinde alınan Dişbudak örnekleri kimyasal ve termal özelliklerini belirlemek için öğütülmüştür.

2.2.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri

Deney ve kontrol örneğinden elde edilen küçük boyutlu yongalar, TAPPI T 211 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Öğütülen parçacıkların sarsıntılı elek üzerinde elenmesinden sonra 40(425μ) mesh’lik elekten geçip 60 (250μ) mesh’lik elek üzerinde kalan kısmı alınarak 103 ± 2 ° C’de rutubeti belirlenmiştir. Daha sonra odun tozları ağzı kapalı kaplara konmuş ve analiz için hazır hale getirilmiştir.

Örnekler uygulanan kimyasal analizler; Holoselüloz tayini Wise Klorit yöntemi (Wise 1962), Alfa-selüloz oranı TAPPI T 203 om-99, Lignin oranı TAPPI T -222 om-98, Kül miktarı TAPPI T 211 om-93, Alkol-benzen çözünürlüğü TAPPI T 204 om-88,

%1 NaOH çözünürlüğü TAPPI T 212 om-98, soğuk ve sıcak su çözünürlüğü ise TAPPI T 207 cm-99 standardına uygun olarak belirlenmiştir,

2.2.2.1.Holoselüloz Tayini

DYD odunundan alınan ekstraksiyon işlemine uğratılmış ve 5 g odun tozu örneği ile 160 ml saf su, 1,5 g NaClO₂ ve 10 damla (0,5) buzlu asetik bir erlene konulmuş ve ağzı kapatılarak, bir saat süre ile 78-80° C'deki su banyosunda tutulmuştur.

Bir saat sonra karışıma 1,5 g NaClO₂ ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edilmiştir. Bu işlem bir kez daha tekrar edildikten sonra karışım cam krozeden süzölmüştür. Kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk su ile tekrar yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Daha sonra tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak hesaplanmıştır (Wise 1962).

2.2.2.2. Alfa-Selüloz Tayini

Önceden holoselüloz tayinine uğratılan örnekten 2 g alınarak, alfa-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konduktan sonra üzerine 10 ml %7,5'lük NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 5 dakika sonra 5 ml %17,5'lük NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez tekrar edilmiştir. Karışım 20° C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

1 saat süreyle bekletildikten sonra krozeden saf su ile süzölmüştür. Her bir örnek sırayla %8,3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkanıp etüvde kurutulmuştur. . Daha sonra tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak hesaplanmıştır (Tappi T203 cm99).

2.2.2.3. Lignin Tayini

Daha önceden siklohegzan çözünürlüğüne uğratılarak, oda sıcaklığında kurutulmuş olan numuneden 1g örnek tartılarak bir behere aktarılmış ve üzerine 15 ml %72'lik H₂SO₄ ilave edilmiştir. Örnek zaman zaman karıştırılarak 20° C sıcaklıkta iki saat

bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda materyal iyice yıkanarak 1 Lt'lik erlenmayer içine konulmuştur.

Üzerine 560 ml saf su eklenerek, bir geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Kalıntı 4 nolu krozeden süzülerek, 500 ml sıcak saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Daha sonra tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak hesaplanmıştır (Tappi T222 om98).

2.2.2.4. Kül Tayini

Odun tozu örneğinden 2'şer gram alınarak porselen bir krozede önce bek alevinde hafif ateşte tüm karbon uzaklaştırıncaya kadar yakıldıktan sonra kül fırınından $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma gelinceye kadar yakılmıştır. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır (Tappi T211 om93).

2.2.2.6. %1'lik NaOH Çözünürlüğü

Odun tozu 2 g materyal 200 ml'lik beher içine konulmuş, üzerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edildikten sonra beherin ağzı kapatılmış ve su banyosuna ($87-100^{\circ}\text{C}$) yerleştirilmiştir.



Şekil 7. %1'lik NaOH Çözeltisi Hazırlanması

Beherin su banyosuna yerleştirilmesinden sonraki 10,15 ve 25. Dakikalarda 3 defa karıştırılmıştır. 1 saat sonra beherdeki karışım krozeden süzülmüş ve 50 ml %10'luk

asetik asit ile sonra da sıcak su ile yıkanarak, etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır(Tappi T212 om98).

2.2.2.7. Soğuk ve Sıcak Su Çözünürlüğü

Soğuk su çözünürlüğünde, 2 g materyal bir behere konularak, üzerine 300 ml saf su ilave edilmiştir. Bu karışım $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat süreyle sık sık karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda örnek krozeden süzölmüş, saf suyla yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

Sıcak su çözünürlüğünde ise 100 ml saf su ile 2'şer g örnek, geri soğutucu altında 200 ml'lik bir erlene yerleştirilmiştir. Erlen kaynayan su banyosuna konulup, 3 saat bekletildikten sonra krozeden süzölmüş ve sıcak suyla yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. Tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır (Tappi T207 cm99).

2.2.2.8. Siklohegzan Çözünürlüğü

Bu işlem için, elimizdeki örnek miktarına göre, 0,1 gr hassasiyetle tartarak her örnekten yaklaşık 120 gr dişbudak odunu soxhlet cihazında 350 ml siklohegzan ile ekstraksiyon'a uğratılmıştır. Örnekten ekstraksiyon işlemi ile ekstrakte edilen kısım, tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanmıştır (Tappi T204 om88; Kındır 2002).

2.2.3 Örneklerin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu

Test kâğıtlarının FTIR-ATR (Fourier Transform infrared-Attenuated Total Relectance) spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 FTIR cihazına eklenmiş Pike Mlracle ATR ataçmanıyla ölçölmüştür. Ölçüm Aralığı $600-4000\text{ cm}^{-1}$, çözünürlük 16 cm^{-1} ve tekrar sayısı 24 olacak şekilde absorbans değerleri kaydedilmiştir.

2.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA örnek ağırlığının ölçüm sırasında sıcaklık veya zaman bağılı olarak ölçölmesidir. TGA analizi Şekil 15'te gösterilen ve Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuarında bulunan Pelkin Elmer (Model STA 6000) marka test cihazında yapılmıştır. Test örnekleri 3-5 mg tartıldıktan sonra

porselen kroze içerisine yerleştirilerek cihaza konulmuştur. Test esnasında sıcaklık oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10 °C/dakika oranında artırılmıştır. Azot gazı akışı 20 mL/dakika olarak ayarlanmıştır.

2.2.5. Örneklerin Karbonhidrat Oranlarının Belirlenmesi

Örnekler NREL (Sluiter ve ark., 2012) yöntemine göre hidroliz edilmiş ve metot da belirtilen şartları sağlayacak şekilde Shimadzu HPLC cihazı kullanılarak karbonhidrat oranları belirlenmiştir. Tüm örneklerin hidrolizi ve ölümleri iki tekrarlı yapılmıştır.

2.2.6. Örneklerin Elementel Analizi (CHNS)

Örneklerin karbon, hidrojen, azot ve sülfür miktarları Elementar Macro-Cube cihazı kullanılarak belirlenmiş ve ısıl işlem gören örnekler ile kontrol örneklerinin verileri karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Kimyasal Özelliklere Ait Bulgular

3.1.1. Sıcak Su, Soğuk Su, %1NaOH ve Aseton Çözünürlüğüne Ait Bulgular

Tablo3'te örneklerin soğuk su, sıcak su, siklohegzan ve %1 NaOH çözünürlüklerine ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 3.Örneklerin çözünürlük değerleri

		Alkol			
		Soğuk su	Sıcak su	Siklohegzan	%1 NaOH
Kontrol	Ort. (%)	5,90	6,86	2,92	20,00
	Std.	0,28	0,08	0,06	0,39
Isıl işlem görmüş örnek	Ort. (%)	3,00	3,52	3,32	26,21
	Std..	0,04	0,09	0,07	0,25

3.1.2. Holoselüloz, Alfa-selüloz, Lignin ve Kül Miktarlarına Ait Bulgular

Tablo 4'te örneklerin holoselüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül miktarlarına ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 4. Örneklerin asli bileşenleri

		Alfa-			
		Holoselüloz	selüloz	Lignin	Kül
Kontrol	Ort. (%)	72,67	42,35	21,46	0,48
	Std.	3,16	2,05	0,12	0,03
Isıl işlem görmüş örnek	Ort. (%)	57,72	39,17	38,90	0,58
	Std..	0,16	0,29	0,16	0,01

3.2 Termal Özelliklere Ait Bulgular

Tablo 5’te kontrol örneği ve ısıtılmış örneklerin termal özelliklerine ait bulgular görülmektedir

Tablo 5 TGA Sonuçlarına ait Bulgular

	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Son sıcaklık (°C)	Dönüm noktası sıcaklığı (°C)	ΔY (%)	550°C de ki kalıntı miktarı (%)
Kontrol	306,87	384,73	362,41	69,73	21,24
Isıtılmış örnek	323,98	382,11	362,07	63,68	26,90

3.3 Karbonhidrat Analizi Sonuçlarına Ait Bulgular

Tablo 6’da NREL metoduna göre hidrolize uğratılmış odun örneklerinin HPLC yardımı ile ölçülen karbonhidrat konsantrasyonlarına ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 6. Örneklerin karbonhidrat oranları.

		Glukoz	Ksiloz	Galaktoz	Arabinoz	Mannoz	Toplam
Kont.	Ort. (%)	45,18	16,32	0,39	1,84	6,54	70,26
	Std.	1,45	2,11	0,41	0,18	0,53	3,87
Isıtılmış örnek	Ort. (%)	43,39	9,51	0,00	0,60	4,37	57,87
	Std..	0,63	0,65	0,00	0,10	0,31	0,40

3.4 Elemental Analiz Sonuçlarına Ait Bulgular

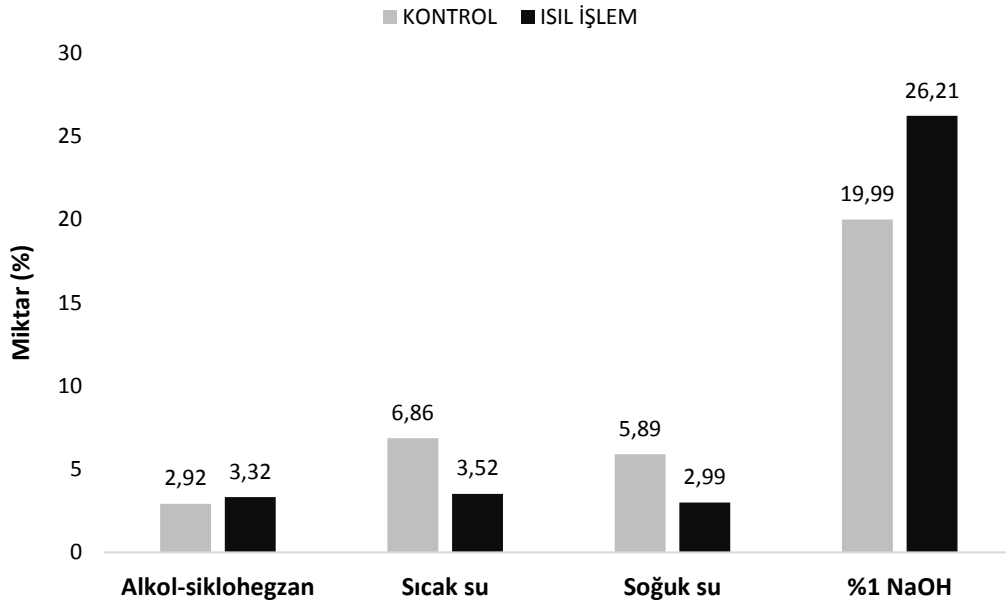
Tablo 7’de Isıl işlem görmüş ve görmemiş dişbudak odunlarının karbon hidrojen azot ve sülfür değerlerine ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 7. Elemental analiz sonuçlarına ait bulgular

		Karbon	Hidrojen	Azot	Sülfür
Kont.	Ort. (%)	47,06	6,37	2,92	0,04
	Std.	0,94	0,07	0,05	0,01
Isıl işlem görmüş örnek	Ort. (%)	51,78	6,08	2,28	0,03
	Std..	0,69	0,01	0,06	0,00

4. TARTIŞMA

Şekil 8’de çalışma kapsamında ısıl işlem görmüş ve görmemiş dişbudak odunlarının çözünürlük değerleri görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi ısıl işlem ile birlikte sıcak su ve soğuk su çözünürlüklerinin sırasıyla %6,86’dan %3,52’ye ve %5,89’dan %2,99’a gerilediği görülmektedir. Bilindiği gibi soğuk su çözünürlüğü odunun içerdiği inorganik bileşenler, tanenler, sakız ve şekerler gibi ekstra bileşenleri çözmektedir. Sıcak su ise bunlara ek olarak nişastayı da çözmektedir. Elde edilen bulgulara göre ısıl işlem görmüş örneklerde sıcaklık etkisi ile bu bileşenlerin bozunduğu anlaşılmaktadır.

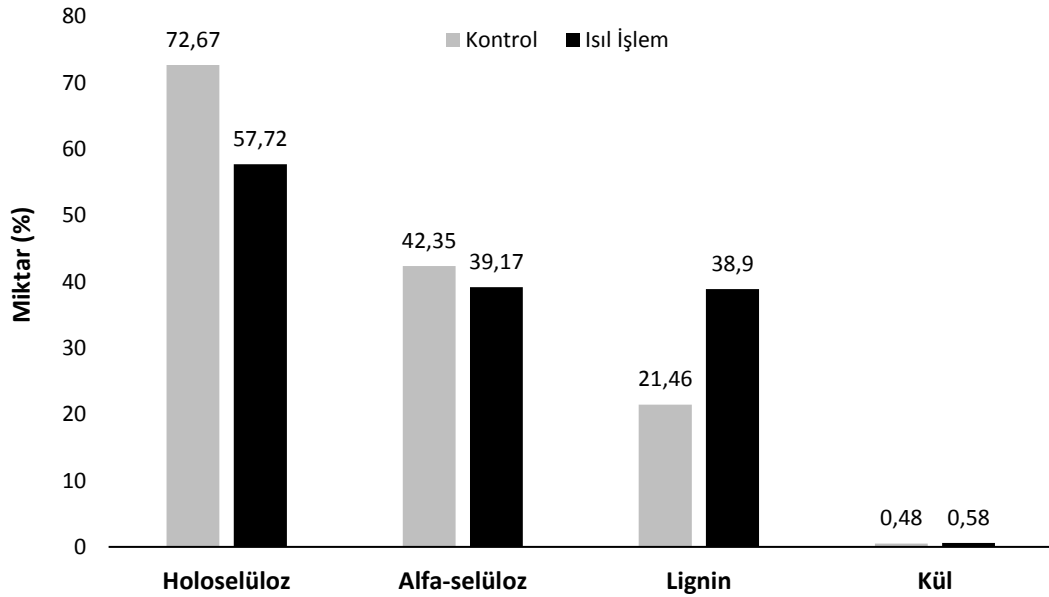


Şekil 8. Isıl işlem görmüş örnekler ve kontrol örneklerinin çözünürlük değerleri

Şekil 8’deki grafik incelendiğinde ısıl işlem görmüş örneklerin %1 NaOH çözünürlüğünün kontrol örneklerine göre yaklaşık %6,22 oranında arttığı tespit edilmiştir. Bilindiği gibi %1 NaOH çözünürlüğü biyotik ve abiyotik etkiler ile zarar gören düşük molekül ağırlığındaki karbonhidratları belirtmektedir. Isıl işlem ile beklenen etkilerden birisi özellikle holoselülozların yapısının bozunmasıdır. Bu nedenle bu değer bu çalışmada artış gösterdiği düşünülmektedir. Isıl işlem ile

ekstraktif madde miktarının ortamdaki uzaklaşan karbonhidrat oranına göre arttığı da tespit edilmiştir.

Şekil 9'da ısıtılmış örneklerin kontrole göre temel bileşenlerindeki değişim görülmektedir. Grafiği incelediğimizde en önemli bileşen olan holoselüloz miktarının %78,16'dan %57,72'ye düştüğü görülmektedir. Ayrıca alfa selüloz miktarının %45,45'ten %38,68'e düştüğü ve lignin miktarının ise %21,46'dan %38,9'a arttığı görülmektedir. Ligninin kendiliğinden sentezlenemeyeceği göz önünde bulundurulduğunda lignin miktarındaki artış ve selüloz miktarındaki azalış başlangıçtaki örnek ağırlığından kaynaklanmaktadır. Bu sonuca göre holoselülozun önemli miktarının ısıtılmış işlemle odundan uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Aynı şekilde yapısı ve yoğunluğu holoselüloz uzaklaşması ile azalan örneklerde ısıtılmış işlemle etkilenmeyen inorganik madde miktarının az da olsa artış gösterdiği tespit edilmiştir.

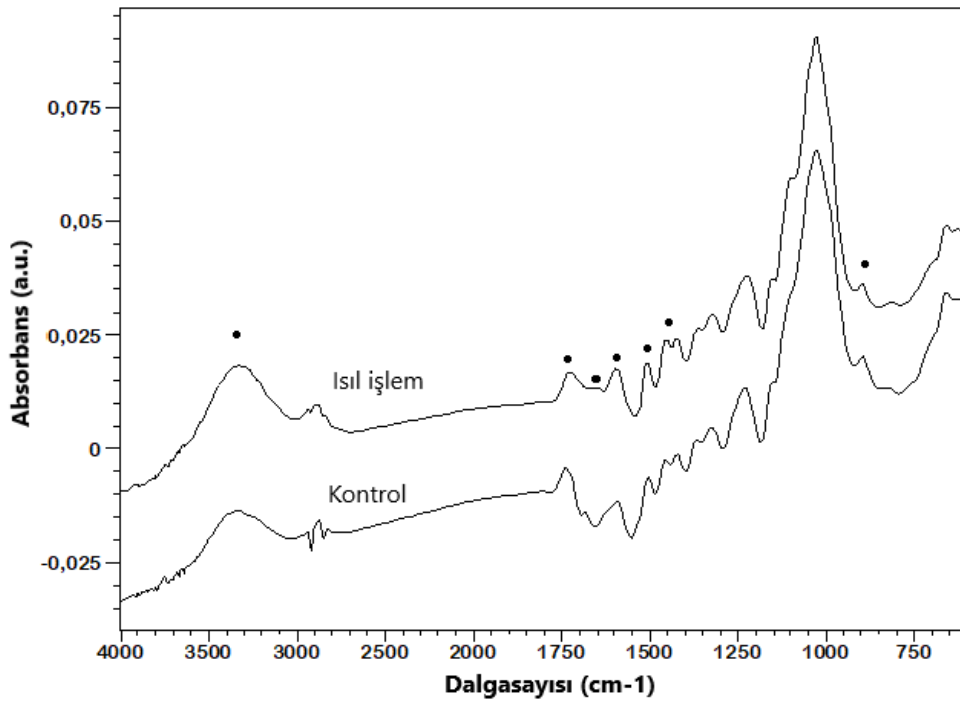


Şekil 9. Isıtılmış işlem görmüş örnekler ve kontrol örneklerinin temel bileşenleri

Hemiselülozlar düşük sıcaklıklarda bile kolaylıkla bozulabilen odun ana bileşenleridir. Yapraklı ağaç hemiselülozların en önemli birimini ksilanlar (pentozan) oluşturmaktadır. Ksilanlar dehidrasyon ve bozunma reaksiyonlarına karşı son derece hassas birimlerdir. Hemiselülozlar da bozunma, sahip oldukları asetil gruplarının kopması sonucu oluşan asetik asidin meydana gelmesi ile başlar. Kapalı ortamlarda asetik asit, bozunma reaksiyonlarının hızlanmasına da yardımcı olur (Sivonen ve diğ.

2002. Nuopponen ve diğ.2004). Selülozla karşılaştırıldığında Hemiselülozların düşük termal kararlılığı kristal yapılarının olmaması ile açıklanmaktadır (Kotilainen 2000).

Çalışmada kimyasal analiz ile elde edilen sonuçları Şekil 10’da görülen FTIR-ATR spektrumları da desteklemektedir. Spektrumlar incelendiğinde özellikle 1732 cm^{-1} bandında ısıtılma işlemi ile birlikte pik yoğunluğunun önemli miktarda azalış gösterdiği görülmektedir. Bu band Tablo 8’de de belirtildiği gibi karbonhidratların yani hemiselülozların C=O bağlarının gerilimini belirtmektedir. Bu sonuçtan ısıtılma işlemi ile hemiselülozların zarar gördüğü söylenebilir.



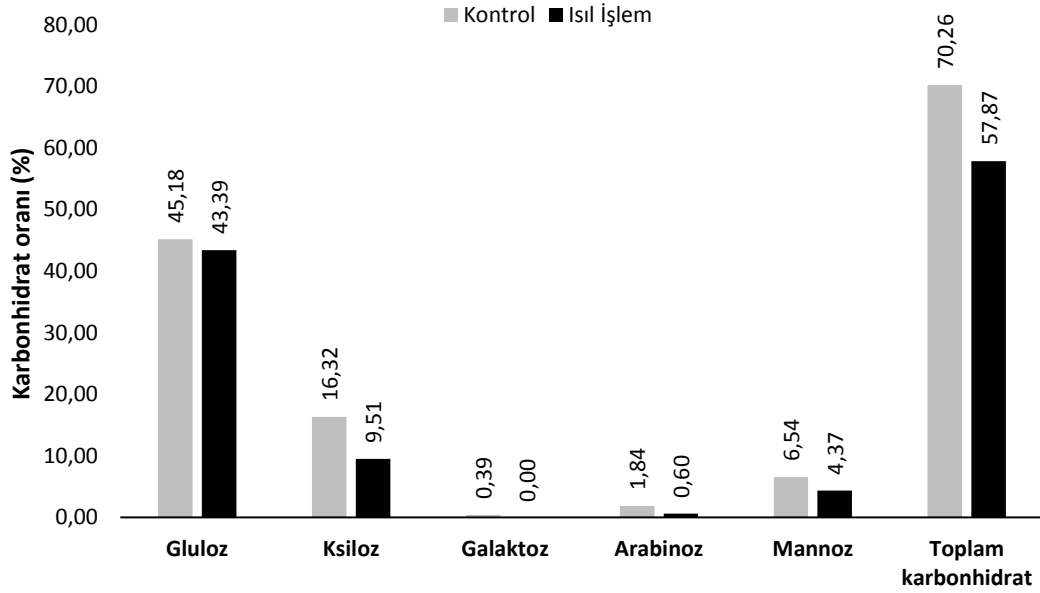
Şekil 10. Örneklerin FTIR-ATR spektrumları

Spektrumdan ayrıca ısıtılma işlemi ile 895cm^{-1} bandındaki pik yüksekliğinin de azaldığı görülmektedir. Bu pik ksilan gibi Hemiselülozlar ile amorf yapıdaki selülozu belirtmektedir. Bu sonuca göre hemiselülozların ısıtılma işlemi ile uzaklaştığı ayrıca selülozunda amorf kısımlarının bozulduğu söylenebilir. Bu bulgu alfa selülozdaki kısmi azalışı da açıklayabilir. Selülozun kristal yapısı, ısıtılma işleminin uyguladığı ortama bağlı olarak 200°C 'ye kadar bozulmadan kalabilmekte ve kristalimsi yapı oranı, amorf bölgelerin uzaklaştırılması ile de artmaktadır (Fengel ve Wegener 1989, Wikberg ve Maunu 2004, Bhuiyan ve Hirai 2005, Boonstra ve Tjeerdsma 2006, Yıldız ve diğ. 2006).

Tablo 8 Lignoselülozik malzemelerin kızılötesi spektrumdaki dalgasayısı karakterizasyonu

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Ana gruplar ve titreşim modları	Belirttiği bileşen
1739-1732	Konjuge olmayan ketonlar ile karbonhidratların karbonil ve alifatik gruplarının C=O gerilmesi (Marchessault and Liang, 1962)	Hemiselüloz (ksilan, glukomannan)
1645-1640	Koniferil ve sinapil alkolün halka konjuge C=C gerilimi (Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin
1600-1595	Aromatik halkaya konjuge olan C=O gerilmesi, karboksilik asit titreşimi, aril halka gerilimi simetrik (Hergert, 1971; Collier et al., 1992; Faix, et a., 1998; Marchessault and Liang, 1962; Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin, fenolik yapılar, ksilan
1558-1549	İkincil amidler (-CO-NH-)	Pektin
1508-1504	Aromatik yapı titreşiminin C=C gerilmesi, aril halka gerilimi asimetrik (Hergert, 1971; Collier et al., 1992; Pandey, 1999; Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin
1460-1452	C=C ve C-H bağları, düzlem deformasyonunda O-H, lignindeki asimetrik CH ₃ bükülmesi (Faix et al., 1998; Pandey, 1999; Nuopponen, 2005)	Ekstraktifler, lignin
1430-1421	CH ₂ bükülme deformasyonu (Nelson and O'Connor 1964), aromatik yapı titreşimi (Nuopponen, 2005).	Selüloz, lignin
1372-1368	C-H deformasyonu (selüloz), -CH ₃ (lignin), -CH ₂ (karbonhidrat), lignin-karbonhidrat kompleks bağları (Nuopponen, 2005)	Selüloz, lignin-karbohidratlar
1333-1327	Düzlem bükülmesinde OH, siringil halka artı guayasil halka, fenol grubu (Nelson and O'Connor 1964; Nuopponen, 2005)	Selüloz, hemiselüloz, lignin
1275-1260	Guayasil halka esnemesi, lignindeki C-O gerilimi, guayasil aromatic metoksi gruplarındaki C-O bağlanması (Faix 1991)	Lignin
1235-1226	Alkil-aril-eter bağları (Nuopponen, 2005), siringil halkası ve lignin ve ksilandaki C= gerilmesi (Faix 1991)	Lactonlar, lignin
1159-1155	Selüloz C-O-C simetrik gerilimi (Liang and Marchessault, 1959)	Selüloz
1051-1023	C-O gerilimi (Liang and Marchessault, 1959)	Selüloz ve hemiselüloz
897-895	Düzlem deformasyonun dışındaki aromatik C-H (Kato <i>et. al.</i> , 1973; Nelson and O'Connor 1964)	Hemiselüloz, selüloz
810-870	Mannoz birimindeki ekvatorial olarak hizalı hidrojenin titreşimi (Kato <i>et. al.</i> , 1973)	Glukomannan

Spektrumlar incelendiğinde lignin ile ilişkili olan 1506 ve 1592 cm^{-1} deki pik yoğunluğunun ısıtılma bağı olarak azalan hemiselulozla birlikte daha da belirginleştiği görülmektedir. Ayrıca ekstraktif madde miktarı ile ilişkili 1456 cm^{-1} bandında ki pik ısıtılma ile daha belirgin olmuştur. Bu bulgu kimyasal analiz ile elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir.



Şekil 11. Örneklerin karbonhidrat oranları

Ayrıca Şekil 11’den de görüldüğü gibi örneklerin şeker analizleri yapılmış ve karbonhidrat bileşimleri belirlenmiştir. Beklenildiği gibi ksiloz ve mannoz oranları sırasıyla %16,32’den %9,51’e ve %6,54’ten % 4,37’ye gerilemiştir. Ayrıca glukoz miktarları da %45,18’den %43,39’a düşmüştür. Bu analiz ile de karbonhidrat yapısının ısıtılma ile bozunduğu ortaya konulmuştur. Toplam karbonhidrat miktarları “Wise” yöntemine göre %72,67’den %57,72’ye HPLC analizine göre %70,26’dan %57,87’ye gerilemiştir. Her iki analiz sonuçları birbiri ile örtüşmektedir.

Yapılan benzer çalışmalarda Uludağ göknarı (uludağ fir) ve gürgen ağacı (hornbeam) odunlarını üç farklı sıcaklık (170, 190 ve 210° C) ve üç değişik sürede (4,8 ve 12 saat) ısıtılma maruz bırakmışlar ve odunların kimyasal yapılarında meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. Artan ısıtılma sıcaklık süresine bağı olarak her iki türe ait alfa-selüloz oranlarında 190°C’ye kadar önemli bir değişiklik meydana gelememiş iken sıcaklığın 210° C’ye çıkması ile azalma oranlarının %25’nin üzerine çıktığı tespit

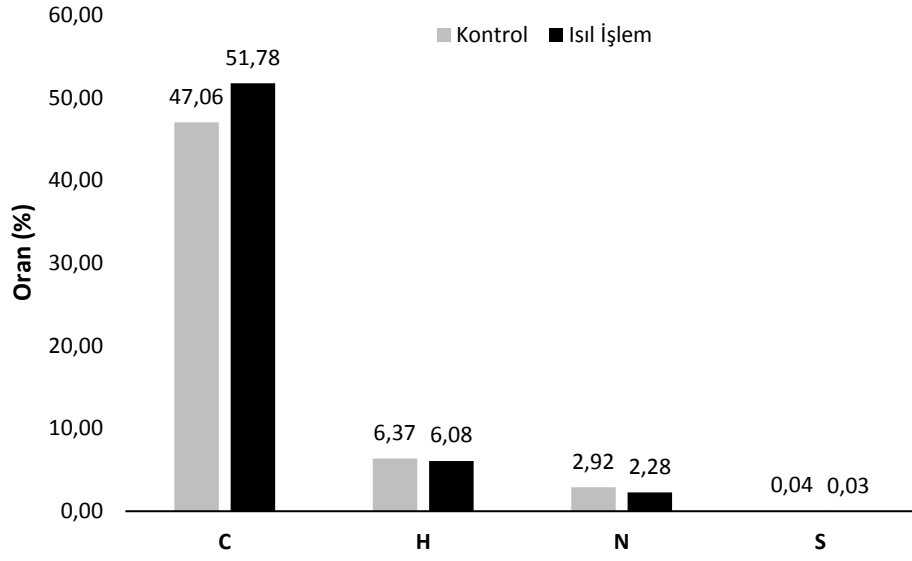
edilmiştir. En düşük azalma oranları, ısıtma işlem uygulamasının en düşük olduğu meşcerede (170°C ve 4 saat) elde edilmiştir(Tümen ve diğ. 2010).

Bazı araştırmacılar, ısıtma işlem görmüş odun örneklerinde standart metot kullanılarak belirlenen ligninin, saf olmadığı belirtilmektedir. Lignin, yüksek sıcaklıklarda diğer hücre duvarı bileşenleri ile gerçekleştirdiği çapraz bağlar sonucu oluşan polimerizasyon reaksiyonlarının, lignin içeriğinde artışlara sebep olduğunu ifade etmektedir (Tjeerdsma ve Militz 2005, Boonstra ve Tjeerdsma 2006, Esteves ve diğ.2008b).

Yapılan bir çalışmada 205-230° C’de 4 ve 8 saat ısıtma işlem uygulanmış sarıçam ve huş odunlarının kimyasal kompozisyonunda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Sonuç olarak en yüksek sıcaklık ve sürede sarıçam odunun lignin oranı %24,5’ten 38,7’e çıkarken, huş odununda ise bu oran %21,8’den %35,8’e yükselmiştir(Zaman ve diğ.2000).

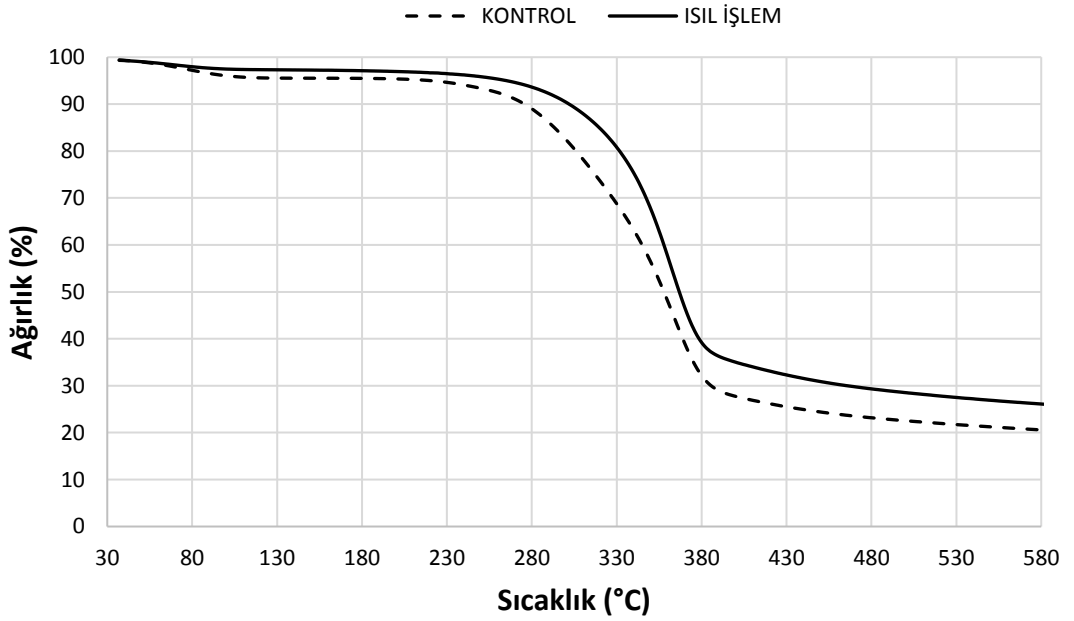
Doğu kayını ve doğu ladini odunları ile yapılan bir çalışmada, 130 ve 180°C’de hemiselüloz oranlarında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak artan ısıtma işlem sıcaklık süresine bağlı olarak hemiselüloz oranında önemli azalmaların meydana geldiği ve bu azalmanın kayın odununda, 200° C’de 10 saatlik meşcerede %80’lere kadar ulaştığı ifade edilmektedir (Yıldız 2002).

Şekil 12’de ısıtma işlem görmüş ve görmemiş dişbudak odunlarının elemental analiz sonuçları görülmektedir. Grafik incelendiğinde karbon (C) miktarının ısıtma işlem ile birlikte %47,06’dan %51,78’e çıktığı hidrojen (H) miktarının ise 6,37’den 6,08’e düştüğü görülmektedir. Hidrojen miktarındaki azalışın ve karbon miktarındaki artışın nedeni birçok çalışmada da belirtildiği gibi karbonhidrat degradasyonundan kaynaklanmaktadır (Bourgais ve ark., 1989; Alen ve ark., 2002; Inari ve ark, 2006; Ding ve ark., 2011).selülozdaki ve hemiselülozdaki oksijen/karbon oranı sırasıyla 0,83 ve 0,8 iken bu oran ligninde 0,33 civarındadır(Inar, ve ark, 2006). Bu da karbonhidrat bozunması ile oksijenin azalması durumunda karbonun artmasını açıklamaktadır. Geriye kalan karbonhidratlar dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları nedeniyle daha fazla karbon daha az oksijen ve hidrojen içermektedir(Inari ve ark., 2006).



Şekil 12. Örneklerin elemental analiz sonuçları

Şekil 13 ve 14’te sırasıyla termogravimetrik analiz sonrası örneklerin sıcaklığa göre ağırlık kayıpları ve bu ağırlık kaybının türevleri görülmektedir. Şekil 13 incelendiğinde iki bozunma basamağının olduğu görülmektedir. İlki örneğin içerdiği rutubetten kaynaklı olan buharlaşma, ikincisi ise örneğin pirolize uğraması ve yanması sonucu oluşan bozunma basamağıdır. Isıl işlem görmüş ve görmemiş ürünlerin farklı eğriler verdiği görülmektedir.



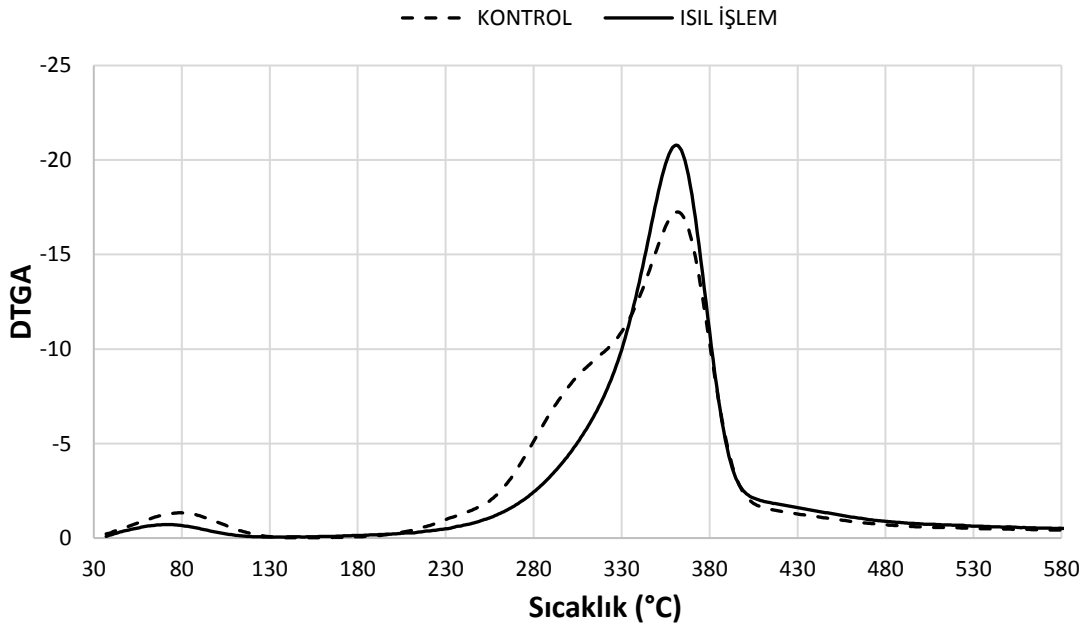
Şekil 13. Örneklerin TGA eğrileri

Şekil 14'teki DTGA eğrileri incelendiğinde bozunma pikleri daha net görülmektedir. Grafiğe göre örneklerin içerdiği rutubetin yaklaşık 80°C sıcaklıkta buharlaştığı görülmektedir. Diğer pik ise malzemenin pirolizi ile ilgilidir.

Isıl işlem görmeyen örneklerin birbirine kaynamış iki pik oluşturduğu görülürken ısıl işlem görmüş örneklerin tek ve net bir pik oluşturduğu görülmektedir. Bu fark iki örneğin içerdiği hemiselüloz miktarından kaynaklanmaktadır. Kontrol örneği daha fazla oranda hemiselüloz içermesi nedeniyle ana pik bir sırt oluşturmuştur.

Hemiselüloz en kolay bozulan bileşiktir yaklaşık 220-315°C de bozunur. Selüloz ise daha kararlı polimerik yapısı nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda 315-400°C'de prolize uğramaktadır(Yang ve ark., 2007).

Isıl işlem görmüş örneklerde hemiselüloz fazlaca olmadığı için düşük sıcaklıklarda kaynamış bir pik gözlenmemektedir. Bu durum bulgular başlığı altında yer alan Tablo 5'ten de görülmektedir. Kontrol örneklerin bozunma sıcaklığı 306,87°C sıcaklıktan başlar iken ısıl işlem görmüş örneklerin ki 323,98°C de başlamaktadır. Her iki örneğin dönüm noktası sıcaklığı 362°C civarında hesaplanmıştır.



Şekil 14.Örneklerin DTGA eğrileri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dişbudak kontrol örneklerine ait kimyasal bileşenlerdeki değişim incelendiğinde holoselüloz oranları % 78,90 ile % 77,43 arasında değişmektedir. Alfa-selüloz oranları ise % 58,48 ile % 58,07 arasında değişmektedir. Kalıntı lignin oranları % 21,54 ile % 21,37 arasında değişmektedir. Alkol-siklohegzan oranları %2,96 ile %2,88 arasında değişmektedir. %1 NaOH çözünürlüğü oranları % 20,27 ile % 19,72 arasında değişmektedir. Soğuk su çözünürlüğü oranları %5,70 ile % 6,09 arasında değişmektedir. Sıcak su çözünürlüğü oranları %6,92 ile 6,80 arasında değişmektedir.

Dişbudak kontrol örneklerinde tespit edilen nem oranı ortalama % 3,94 iken ısıtıl işlem sonrası tespit edilen nem oranı ortalama % 3,41 olarak tespit edilmiştir. Dişbudak kontrol örneklerinde tespit edilen kül tayini oranları % 0,46 ve % 0,5 iken ısıtıl işlem sonrası tespit edilen kül tayini % 0,59 ve % 0,57 olarak birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur. Bu değişikliklerde en fazla etkilenen odun bileşeni hemiselüloz birimleridir. Ksilan, ısıtıl işlem esnasında en aktif odun hemiselülozu olup, bozunma reaksiyonlarına karşı çok hassastır. Reaktifliğinden dolayı piroliz reaksiyonlarının başlamasında önemli bir rol oynamaktadır. Çalışmada ksilan oranının kontrol örneğine göre ısıtıl işlem ile birlikte %16,32'den %9,51'e kadar azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca karbonhidrat bozunması elemental analiz sonuçlarında karbon miktarında %4,84'lük artış ve hidrojen miktarında %0,3'lük azalış olarak tespit edilmiştir.

TGA analiz sonuçlarında da ksilan ve mannandaki azalış kontrol örneğindeki 300°C de oluşan ana pike kaynamış pikin ısıtıl işlem ile ortadan kalkması ile ortaya konulmuştur.

Günümüzde ABD ve Avrupa'da ısıtıl işlem uygulaması üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Ancak ülkemizde ticari olarak sadece birkaç ısıtıl işlem teknolojisi kullanan fabrikalar bulunmaktadır. Isıtıl işlem teknolojisinin, çevre kirliliğine yol açmaması, geri dönüşüm problemlerinin olmaması, uygulamanın kolay olması nedeni ile kimyasal maddelerle odun koruma yöntemlerine alternatif olarak ülkemizde

geliştirilmesi gereklidir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların belirten amaç doğrultusunda önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Isıl işlem uygulamasında herhangi bir kimyasal maddenin kullanılmaması ve zehirli atıkların oluşmaması ekolojik dengeye zarar vermemesi açısından önemlidir.

Hızlı büyüyen ağaç türleri (dişbudak, akçaağaç, ıhlamur, kızılâğaç, söğüt, kavak, kiraz vb) zayıf gelişen öz odununa ve daha yüksek oranda genç oduna sahiptirler. Büyümenin hızlanması, yıllık halkaların genişlemesine ve yoğunluğun düşmesine sebep olur. Ancak bu türler Türkiye’de doğal olarak yetişmekte, birim alandan elde edilen yüksek hammadde miktarı ve daha kısa idare süresine sahiptirler.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda ısıl işlem görmüş dişbudak örneklerinin mantar, böcek ve termit tahribatına uğratılarak, doğal dayanım özelliklerinin ne derecede iyileştiği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Anşin R., Özkan Z.C., 1997. Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta) Odunsu Taksonlar, 2.Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi,
- As N., Akbulut T., 1989. Odunun fiziksel özelliklerini iyileştiren işlemler ve mekanik özellikler üzerine olan etkisi, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri B, 39 (3) 98-112.
- Aydemir D., 2007. Gökmar (*Abies bornmülleriana* Mattf.) ve Gürgen (*Quercus petraea* L.) odunlarının bazı fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri üzerine ısı işleminin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- Ateş S., Akyıldız M.H., Özdemir H., 2009. Effects of heat treatment on Calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood, *BioResources*, 4 (3) 1032-1043.
- Alen R., Kotilainen R., Zaman A., 2002. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C, *Wood Science and Technology*, 36, 163-171.
- Bhuiyan T.R., Hirai N., 2005. Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water, *Journal of Wood Science*, 51 (1), 42-47.
- Borgin K., Faix O., Schweers W., 1975, The effect of aging in lignins of wood. *Wood Sci. Technol.* 9:207-211.
- Boonstra M., A 2008. Two-stage thermal modification of wood, Ph. D. Thesis, Soil and Forest management, Henry Poincaré University, Nancy-France.
- Boonstra M.J., Tjeerdsma B.F., 2006. Chemical analysis of heat treated softwoods, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64 (3) 204-211.
- Bourgeois, J., Bartholin, M.C., Guyonnet, R. 1989. Thermal treatment of wood: Analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology*, 23, 303-310.
- Bozkurt A. Y., 1986. Ağaç Teknolojisi, 3 Baskı, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, No: 380, İstanbul.
- Bozkurt A.Y., Göker Y., 1996. Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları Yayın No:436, İstanbul.
- Collier W.E., Schultz T.P., Kalasinsky V.F., 1992, Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C—O Stretching Peak Assignments *Holzfoorschung* 46(1992) pp.523-528

- Çiçek E., Yılmaz M., 2002. The importance of *Fraxinus angustifolia* subsp. *Oxyacarpa* as a fast growing tree for Turkey, IUFRO Meeting on Management of fast Growing plantations, Izmit-Turkey, 192-202.
- Çiçek E., 2002. Adapazarı-süleymaniye subasar ormanında meşçere kuruluşları ve gerekli silvikültürel önlemler, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Çiçek E., 2004. Subasar ormanların özellikleri ve Türkiye'nin subasar ormanları, İstanbul Üniversitesi Orman fakültesi Dergisi, Seri B, 52 (2) 107-114.
- Çiçek N., Çiçek E., Bilir N., 2005. Dar yapraklı dişbudakta (*fraxinus angustifolia* Vahl.) bazı tohum ve fidecik özellikleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri A, (1) 17-24.
- Davis P.H., 1965. Flora of Turkey and The East Aegean Islands, Edinburgh University Press, 1-10.
- Deniz İ., 2013. Odun kimyası, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü ders notları, Trabzon, 175.
- Ding, T., Gu, L., Liu, X. 2011. Influence of steam pressure on changes of heat treated mongolian pine wood. *Bioresources*, 6(2), 1880-1889.
- Do Amaral Franco J., Flora Europa (*Fraxinus*), Editors : Tutin T.G., Heywood V.H., Burges N.A., More D.M., Valentine D.H., Walters S.M., Webb D.A., University Press, Cambridge, 3 (1972) 53-54.
- Elyıldırım Y.K., 2008. Gürgeç yapraklı kayacık (*Ostra carpinifolia* Scop) odunu'nun bazı teknolojik özellikleri üzerine ısı işlemin etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi.
- Esteves B., Marques A.V., Domingos I., Pereira H., 2013. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas: Ciencia y Tecnologia* 15:254-258.
- Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H., 2007. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*eucalyptus globulus*) wood, *Wood Science Technology*, 41 (3) 193-207.
- Esteves B., Domingos I., Pereira H., 2008b. Extractive composition and summative Chemical analysis of thermally treated eucalypt wood, *Holzforchung*, 62 (3) , 344-351.
- Esteves D., Pereira H., 2009. Wood modification by heat treatment: A review, *BioResources*, 4 (1) 370-404.
- Englund F., Nussbaum R.M., 2000. Monoterpenes in Scots pine and Norway spruce and their emission during kiln drying, *Holzforchung*, 54 (5) 449-456.

- Esteves B., Domingos I. Pereira H., 2007. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C, Forest products journal, 57 (1/2) 47-52.
- Faix O., 1991. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy, Holzforschung 45(Suppl.), pp21-27.
- Faix O., Andersons B., Zakis G., 1998. Determination of Carbonyl Groups of Six Round Robin Lignins, Holzforschung 52(1998) pp.268-274.
- Fengel D., Ludwig M., 1991. Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose (Potential and constraints of FTIR-spectroscopy to characterize cellulose) Das Pap 45:45-51
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter De Gruyter, Berlin-Germany.
- Gosselink R., Krose A., Van der Putten J., Van der Kolk J., Klerk-Engels B., Dam J., 2004. Wood preservation by low-temperature carbonisation, Industrial Crops and Products 19 (1) 3-12.
- Gürsü İ., 1971. Süleymaniye ormanı sivri meyveli dişbudakları (fraxinus oxycarpa Willd.) odununun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri ve değerlendirme imkânları hakkında araştırmalar, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları. Teknik Bülten Serisi No: 47, Ankara.
- Güler C., Akbulut T., Çöpür Y., Kara Ö., 2009. Dar yapraklı dişbudak (fraxinus angustifolia vahl.). plantasyonlarındaki dikim aralıklarının, odunun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması, TÜBİTAK-TOVAG sonuç raporu, rapor No:1070537, Ankara.
- Hergert H.L., 1971. Infrared spectra. In: "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions". K.V. Sarkanen and C.H. Ludwig, Eds. Wiley-Interscience, N.Y.
- Hu G., Heitmann J., Rojas O., 2008. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and Forest residues, BioResources, 270-293.
- Hill C.A.S., 2006. Wood modification: Chemical Thermal and Other Processes, John Wiley, Sons Pres, Germany.
- Jamsa S., Viitaniemi P., 2001. Heat treatment of wood-better durability without chemicals, In: Proceedings of special seminar held in Antibes, France.
- Johansson D., 2008. Heat treatment of solid wood: Effects on absorption, strength and colour, Ph. D. Thesis, Lulea University of Technology.

- Kartal S.N., Hwang W.J., Imamura Y., 2008. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strenght properties of wood, *Jounal of Materials Processing Technology*, 198 (1-39) 234-240.
- Karakaş G., 2008. Ahlat (*pyrus elaeagnifolia pall.*) odunun fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerinde ısıl işlemin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- Kato K., Nitta M. and Mizuno T., 1973. Infrared spectroscopy of some mannans, *Agr. Biol. Chem.*, 37(2), pp433-435.
- Kollman F., 1936. *Technologie des holzes und der holzwerkstoffe*, Springer, Berlin.
- Kotilainen R., 2000. Chemical changes in wood during heating at 150-260°C, Ph. D. Thesis, Jyvaskyla University, Finland.
- Kim D.Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S., Okano T., 2001. Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood, *Holzforschung*, 55 (5) 521-524.
- Kındır Ö 2002 Kestane Ağacının (*Castanea sativa Mill.*) Kimyasal Analizi. Bilim Uzmanlığı Tezi, Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 122 s.
- Marchessault R.H. and Liang C.Y., 1962, The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. Xylans, *Journal of Polymer Science*, Vol.59, p357-378.
- Matoviç A., 1977. Characteristics of the anatomical elements of the wood of *Fraxinus excelsior* and *F. Angustifolia ssp. Pannonica*, *drevarsky Vyskum*, 22, 213-226.
- Mayes D., Oksanen O., 2002. *Thermo wood Handbook*, Finnforest, Finland.
- Merev N., (1998). *Odun Anatomisi, Cilt I B, Doğu Karadeniz bölgesindeki angiospermae taksonlarının odun anatomisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Matbaası, Genel yayın No: 189, Trabzon.
- Merev N., 2003. *Odun anatomisi ve Odun Tanıtımı*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Matbaası, Genel yayın No:210, Trabzon.
- Militiz H., 2002. Heat treatment Technologies in europe: scientific background and techonological state-of-art in: *Proceedings of Conference on Enhancing the durability of lumber and engineered wood products*, Forest Products Society, Madison, US.
- Mohebbi B., 2008. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. *J. Agric. Sci. Technol.* 10:253-259.
- Morsig N.,2000. Densification of wood-the influence of hygrothermal treatment on compression of beech perpendicular to the grain, *Institut for Barendes Konstruktioner Materialer*, Technical University of Denmark, Series R, 79, 138.

- Nelson M.L. O'Connor R.T., 1964. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II, *J. Appl. Polym. Sci.* 8(3) p.1325-1341.
- Liang C.Y. and Marchessault R.H., 1959. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. 2 Native cellulose in the region from 640 to 1700cm⁻¹, *J. Polym. Sci.* 39, p.269-278.
- Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S, Viitaniemi P., 2003. The Effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwoods studied by FTIR spectroscopic methods, *Wood Science and Technology*, 37 (2) 109-115.
- Nuopponen M., 2005. FT-IR and UV-Raman Spectroscopic Studies on Thermal Modification of Scots pine Wood and Its Extractable Compounds, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Product Chemistry, Reports Espoo, Ser A23.
- Inari, G.N., Petrissans, M., Lambert, J., Ehrhardt, J.J. 2006. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. *Surface Interface Analysis*, 38, 1336-1342.
- Örs Y., Keskin H., 2001. Ağaç Malzeme Bilgisi, Atlas Yayınevi, Ankara.
- Pandey K.K., 1999, A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy, *Journal Applied Polymer Sci.* 71(12), pp1969-1975 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D.
- Rapp A.O., Sailer, M., 2001. Review on Heat Treatments Of Wood, European thematic network for wood modification, Germany.
- Rapp A.O., Sailer. M., Westin M., 2000. Innovative Holzvergütung-neue Einsatzbereiche für Holz, In: Proceedings of the Dreiländer-Holztagung, Luzern-Switzerland.
- Rapp A.O., Sailer M., 2000. Heat treatment in Germany, Proceedings of Seminar, Production and Development of Heat Treated Wood in Europe, November 2000, Helsinki, Stockholm, Oslo.
- Saatçioğlu F., 1976. Silvikültür I, Silvikültürün biyolojik Esasları ve Prensipleri, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 2187.
- Seborg R.M., Millet M., Stamm A.J., 1945. Heat-stabilized compressed wood, *Stappack, Mechanical Engineering*, 67 (1) 25-31.
- Sefil Y., 2010. Thermo Wood yöntemiyle ısı işlem uygulanmış Gökmar ve kayın odunlarının fiziksel ve mekanik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi.

- Stamm A.J., 1964. Wood and Cellulose Science, Ronald Press, New York-USA
- Stefke B., Windeisen e., Schwanninger M., Hinterstoisser B., 2008, Determination of the weight percentage gain and of the acetyl group content of acetylated wood by means of different infrared spectroscopic methods. Anal Chem.80:1272-1279.
- Shi J., Kocaefe D., Zhang J., 2007. Mechanical behaviour of Quebec wood species heat treated using thermowood process, Holz als Roh-und Werkstoff, 65 (4). 255-259.
- Syrjanen T., Kangas E., 2000. Heat treated timber in Finland, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-40158, 14-19 May, Hawaii-USA.
- Syrjanen T., Jamsa S., Viitaniemi P., 2000. Heat treatment of wood in Finland, Proceedings of Seminar, Production and Development of Heat Treated Wood in Europe, November 2000, Helsinki, Stokckholm, Oslo.
- Sundqvist B., 2004. Colour changes and acid formation in wood during heating, Doctoral thesis, Lulea Tekniska Universitet.
- Şahin Kol H., Özbay G., Altun S., 2009. Shear strength of heat-treated Tali (*Erythrophleum ivorense*) and Iroko (*Chlorophoro excelsa*) woods, bonded with various adhesives, Bioresources, 4 (4) 1545-1554.
- Sivonen H., Maunu S.L., Sundholm F., Jamsa S., Viitanemi P., 2002. Magnetic resonance studies of thermally modified wood, Holzforschung 56 (6), 648-654.
- Tappi T 203 cm 09, 2009. Alpha-, beta-and gamma-cellulose in pulp, TAPPI Test Methods.
- Tappi T 204 cm 97, 1997. Solvent extractives of wood and pulp. TAPPI Test Methods.
- Tappi T 207 cm 08 , 2008. Water solubility of wood and pulp. TAPPI Test Methods.
- Tappi T 211 om 02, 2002. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius. TAPPI Test Methods.
- Tappi T 212 om 02, 2002. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. TAPPI Test Methods.
- Tappi T 222 om 02 2002. Acid-insoluble Lignin In Wood And Pulp. TAPPI Test Methods.
- Tappi T 257 cm 02 2002. Sampling and Preparing Wood For Analysis. TAPPI Test Methods .
- Tilki F., Çicek E., 2005 . Effects of stratificaion, temperature and storage on germination in three provenances of *Fraxinus angustifolia* subsp. *Oxycarpa*, Turkish jounarnal of Agriculture and Foresty ,323-330.

- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H., 1998b. Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56 (3), 149-153.
- Tjeerdsma B., Militz H., 2005. Chemical changes in hydroheat wood: FTIR analysis of Combined hydroheat and dry heat-treated wood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63 (2) 102-111.
- Tintner J., Smidt E., Tieben J., Reschreiter H., Kowarik K., Grabner M., 2016. Aging of wood under long-term storage in a salt environment.
- Tümen İ., Aydemir D., Gündüz G., Üner B., Çetin H., 2010. Changes in the Chemical structure of thermally treated wood, *Bioresources*, 5 (3), 1936-1944.
- Tomak E.D., Yıldız Ü.C., 2010. Odunun kimyasal modifikasyonu, III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs, Cilt: IV, 1681-1690.
- Uçar G., Meier D., Faix O., Wegener G., 2005, Analytical pyrolysis and FTIR spectroscopy of fossil *Sequoiadendron giganteum* (Lindl.) wood and MWLs isolated hereof. *Holz Roh Werkst* 63:57-63.
- Vernois M., 2000. Heat treatment in France, Proceedings of Seminar, Production and development of heat treated wood in Europe, November 2000, Helsinki, Stockholm, Oslo.
- Viitanen H.A., Jamsa S., Paaajanen L.M., Nurmi A.J., Viitaneniemi P., 1994. The effect of heat treatment on the properties of spruce, International Research Group on Wood Preservation, IRG /WP 94-40032, Nusa Dua, Bali-Indonesia.
- Viitaniemi P., Jamsa S., Viitanen H., 1997. Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products, US Patent, Patent Number: 5678324.
- Westermarck U., Samuelsson B., Lundqvist K., 1995. Homolytic cleavage of the β -ether bond in phenolic β -O-4 structures in wood lignin and guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether, *Research on Chemical Intermediates*, 21 (3-5) , 343-352.
- Wikberg H., Maunu S.L., 2004. Characterisation of thermally modified hard-and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR, *Carbohydrate Polymers*, 58 (4), 461-466.
- Wise E.L., Karl H.L., 1962. Cellulose and hemicellulose in pulp and paper Science and Technology, Vol.1, Edited By C. Earl Libby, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12):1781- 1788.
- Yaltrık F., 1971. Türkiye’de doğal yetişen dişbudak (*fraxinus L.*) taksonları, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Serisi A, 21 (1) , 143-158.

- Yaltrık F., 1978. Türkiye'deki doğal Oleaceae taksonlarının sistematik revizyonu, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No:2404, 31-54.
- Yıldız S., 2002. Isıl işlem uygulanan doğu kayını ve doğu ladini odunlarının fiziksel, mekanik, teknolojik ve kimyasal özellikleri, Doktora Tezi , Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Yıldız Ü.C., 2004. Odun modifikasyonu, *Ahşap Teknik Dergisi*, 3, 72-79.
- Yıldız S., 2005. Odunda ısıl işlem uygulaması, *Ahşap teknik Dergisi-7*, 6-10.
- Yıldız S., Gezer E.D., Yıldız Ü.C., 2006. Mechanical and Chemical behavior of spruce wood modified by heat, *Building and environment*, 41 (12), 1762-1766.
- Zaman A., Alen R., Kotilainen R., 2000. Heat behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200-230°C, *Wood and Fiber Science*, 32 (2), 138-143.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı soyadı : Veysel TEKDEMİR
Uyruğu : T.C
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.11.1986 Ergani
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0534-825-47-84
E-mail : Veysel.tekdemir@gmail.com.tr

EGİTİM BİLGİLERİ

DERECE BİTİŞ	EGİTİM BİRİMİ	BAŞLANGIC-
Yüksek Lisans	Artvin Çoruh Ünv/ Orman End. Müh ABD	2014 - 2019
Lisans	Artvin Çoruh Ünv. Orman End Müh. Bölümü	2009-2013
Ön Lisans	Akdeniz Ünv. Coğrafi bilgi Sistemleri (CBS)	2016-2018
Ön Lisans	Anadolu Ünv. Tarım	2015-2019

İŞ DENEYİMİ

YIL	YER	GÖREV
2010-2012	Isparta- CANER Mobilya	Stajer Müh
2013-2014	Elazığ -OBM	Serbest Müh
2016-2018	Antalya-Turkcell	Veri-operatörü
2018-2019	Konika Kağıt bobin ambalaj sanayi	mühendis

YABANCI DİL : İngilizce