

Nano seryum-oksit ile muamele edilen odunun hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrasında renk ve yüzey kimyasındaki değişimi

Color change and surface chemistry of nano cerium-oxide treated wood after accelerated weathering

Uğur ÖZKAN¹

Sebnem Sevil ARPACI²

Eylem DİZMAN TOMAK²

¹ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi,
Orman Fakültesi, Isparta

² Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi,
Bursa

Sorumlu yazar (Corresponding author)

Uğur ÖZKAN

ugurozkan@isparta.edu.tr

Geliş tarihi (Received)

17.03.2022

Kabul Tarihi (Accepted)

27.06.2022

Sorumlu editör (Corresponding editor)

Samet DEMİREL

sdemirel@ktu.edu.tr

Atıf (To cite this article): Özkan, U. , Arpacı, S. S. & Dizman Tomak, E. (2022). Nano seryum-oksit ile muamele edilen odunun hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrasında renk ve yüzey kimyasındaki değişimi . Ormanlık Araştırma Dergisi , Karok 2021 , 212-223 . DOI: 10.17568/ogmoad.1089235



Creative Commons Atıf -
Türetilemez 4.0 Uluslararası
Lisansı ile lisanslanmıştır.

Öz

Doğal biyolojik polimer olan ahşap malzemenin, diğer yapı malzemelerine kıyasla önemli avantajları bulunmaktadır. Ancak ahşap malzeme, dış ortam koşullarında dayanıklı bir yapıya sahip olmadığı için mutlaka empenye edilerek veya çeşitli üst yüzey işlemleri yapılarak kullanılmalıdır. Bu çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) örnekleri %0,1; %0,2; %0,5; %0,7; %1; %2; %3; %4 ve %5 konsantrasyonda nano seryum oksit (CeO_2) ile muamele edilmiş ve örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrasında renk değişimi ile yüzey kimyasındaki değişim araştırılmıştır. Hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz bırakılan örneklerde başlangıçtan sonra 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 48, 72, 96, 120, 144 ve 168 saatte renk ve yüzey kimyasındaki değişim belirlenmiştir. Seryum oksidin etkinliği aynı konsantrasyon değerlerinde hazırlanan Tanalith-E çözeltilisi ile muamele edilen örnekler ile kıyaslanmıştır. Böylece, seryum oksidin dış ortama maruz kalan ahşap malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde, referans maddeye kıyasla kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, seryum oksit ve Tanalith-E ile muamele edilen örneklerde kontrol örneklerine kıyasla yüzey özellikleri korunmuştur. Araştırılan yüzey özelliklerindeki değişim en fazla, yaşlandırma testinin ilk saatlerinde gözlenmiş, seryum oksidin bakır bazlı empenye maddesine (Tanalith-E) benzer sonuçlar verdiği bulunmuştur.

Anahtar kelime: Nano seryum oksit (CeO_2), hızlandırılmış yaşlandırma, renk değişimi, sarıçam, yüzey kimyası

Abstract

Wood as a natural biological polymer has significant advantages compared to other building materials. However, it has to be impregnated or surface coated since it does not have a resistant structure in outdoor conditions. In this study, Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) samples were treated with nano cerium oxide (CeO_2) at 0.1%, 0.2%, 0.5%, 0.7%, 1%, 2%, 3%, 4% and 5% concentrations, and then were exposed to accelerated weathering. Color changes and surface chemistry were determined after 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 48, 72, 96, 120, 144 and 168 hours of weathering period. Tanalith-E was used as a reference chemical at the same concentration levels. The efficiency of cerium oxide treated samples was compared with the samples treated with Tanalith-E. Thus, the potential of cerium oxide to improve the surface properties of wood exposed to outdoor conditions, instead of a reference chemical, was evaluated. As a result of the study, the surface properties of the samples treated with cerium oxide and Tanalith-E were better protected in comparison to the control samples. Initial weathering periods had a greater impact on surface properties. It was found that cerium oxide showed similar results to the copper-based wood preservative.

Keywords: Nano cerium oxide (CeO_2), accelerated weathering, color changes, *Pinus sylvestris*, surface chemistry

1. Giriş

Ahşap, doğada en çok bulunan ve yapısal olarak binaların iç ve dış uygulamalarında en çok tercih edilen malzemedir. Kolay işlenebilmesi, iyi ısı yalıtımını göstermesi, yenilenebilir olması, çevre dostu ve işleme maliyetlerinin az olması ve yüksek taşıma gücüne sahip olması gibi özellikleri tercih edilmesindeki en büyük etkenlerdendir. Bu sayede uzun yıllar değerini kaybetmeden kullanılmaktadır. Ancak ahşap malzemenin bu avantajlarının yanı sıra bazı önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Ahşabın, dış ortam koşullarında mantar ve böcek gibi biyotik zararlılar ile rutubet, dış hava koşulları, ultraviyole (UV) ışığı, kuvvetli asit ve bazlar gibi abiyotik zararlılara karşı dayanıklı bir yapısının olmamasından dolayı (Bozkurt ve ark., 1993; Yıldız, 2005; Tomak, 2011), ahşabın renginde, kimyasal ve fiziksel yapısında ve bütünlüğünde değişim meydana gelmektedir. Böylelikle malzemenin hizmet ömrü azalmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Williams, 2005; Kılıç ve Hafızoğlu, 2007). Fotodegradasyon (Güneş ışınları nedeniyle meydana gelen bozunma) olayında bu faktörler arasında en önemli etkinin UV tarafından olduğu bildirilmiştir (Feist ve Hon, 1984; Anderson ve ark., 1991; Temiz ve ark., 2005, 2007; Zhang ve ark., 2009).

Ahşap malzeme dış ortam koşullarında kullanıldığında kimyasal yapısındaki kromoforik gruplar UV ışınlarını absorbe ederek ve kimyasal bağları kopararak fotodegradasyon olayını gerçekleştirmektedir (Kartal, 1992; Temiz, 2005). Bu gruplar karbonil, karboksil, peroksit, kinon, hidroperoksit, konjuge çifte bağlar, asetil vb. gibi gruplar olup ahşabın fotodegradasyonunda önemli ölçüde etkilidir. Ahşabın yapısındaki bileşenlerden (selüloz, hemiselüloz, lignin) fotodegradasyon sonucunda etkilenen en fazla lignin olup (%80-90), UV'nin etkisi sonucu serbest radikaller oluşturmaktadır. Bunun sonucunda ise yüzey kimyasında birtakım değişiklikler meydana gelmektedir (Derbyshire ve Miller, 1981). Lignin UV ışınının emilimini yaparak serbest radikaller oluşturmakta ve bu radikallerin etkisiyle moleküler yapı ayrılarak oksitlenmiş radikaller oluşmaktadır. Aynı zamanda bu radikaller selülozun yapısındaki oksijenin ayrılmasına sebep olmaktadır. Ahşap malzemedeki UV degradasyonu (bozunma) sonucu metoksil ve lignin içeriğinde bir azalma, karboksil ve asidite oranında bir artış ortaya çıkmaktadır. Ultraviyole etkisiyle odunun yüzeyinde renk değişimleri, koyulaşmalar, açıklıklar ve çatlaklar meydana gelmektedir. Degradasyonun oluşması ise hücre çeperi bağlarının dayanımı yüzeye yakın olan yerlerde kaybedilmesiyle meydana gelmektedir (Feist ve Hon, 1984).

Ultraviyole ışınları foto-fiziksel bozunmaya ve foto-kimyasal reaksiyonlara neden olmaktadır. UV'ye karşı koruma sağlamak veya bunları engellemek için, UV ışınları absorbe ederek zararı daha az olan ısı enerjisine dönüştüren materyaller (organik UV koruyucular) ya da uyarılmış duruma geçmeleri için gerekli olan bant aralığında enerjiyi doğrudan absorbe ederek ve ışığı saçarak/yansıtarak etki gösteren materyaller (inorganik UV koruyucular) kullanılabilir. Günümüzde çoğunlukla kullanılan organik UV absorplayıcılar 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol (BTZ) ve 2-hidroksifenil-s-triazin (HPT) türevleri iken inorganik UV absorplayıcılar titanyum dioksit, çinko oksit ve seryum oksit partikülleridir. Organik UV absorplayıcıların kullanıldığı durumlarda foto-kimyasal degradasyon gibi kimyasal bozulmalardan dolayı ve migrasyon, evaporasyon gibi fiziksel kayıplardan dolayı UV'ye karşı koruma etkinliği zamanla kaybedilebilir (Decker ve ark., 1995). İnorganik UV absorplayıcılar ise foto-degradasyona ve fiziksel kayıplara karşı kararlıdır, uzun süre boyunca etkin kalmaları sayesinde organik UV absorplayıcılara kıyasla büyük avantaja sahiptirler (Gençer, 2014). Seryum oksit (CeO₂), düşük fotokatalitik etkiye sahip olduğundan dolayı organik matrislerde yüzey modifikasyonuna gerek duyulmadan kullanılabilir ve UV absorplayıcı olarak titanyum oksit ve çinko oksitten daha iyi bir aday olarak gösterilmektedir. Ahşap malzemedeki, 10-20 nm aralığında partikül boyutuna sahip CeO₂ nano partikülleri kullanılarak yüzeye UV koruyucu özellik kazandırılmaktadır (Mosher ve ark., 2006).

Bu çalışmanın amacı, nano seryum oksit (CeO₂) ile muamele edilen odunun hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrasında renk ve yüzey kimyasındaki değişimin araştırılmasıdır. Nano seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinde UV ile yüzey bozunmasının önlenmesi konusunda bazı umut verici sonuçlar elde edilmiş ve referans madde olarak seçilen Tanalith-E kimyasalına alternatif bir madde olabileceği görülmüştür.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Örnek hazırlama

Odun kusurları içermeyen, herhangi bir budak ve çatlak bulundurmayan 11 x 75 x 152 mm boyutundaki sarıçam (*Pinus sylvestris* L) örnekleri, 180'lik kum zımpara kağıdı ile hafifçe zımparalanmış, ardından numaralandırılarak 2 hafta boyunca 20°C ve %65 bağıl nemde kondisyonlanmıştır.

2.2. Emprenye maddeleri

Nano seryum oksit (CeO_2) ve Tanalith-E emprenye maddesi kullanılmıştır. Nano seryum oksit, BYK firmasından (Feza Kimya, İstanbul, Türkiye) tedarik edilmiştir. Malzeme 1,013 g/ml yoğunlukta olup içerisinde %23 uçucu özelliği bulunmayan madde vardır. Nano seryum oksit, 10nm partikül boyutunda ve %18 nano partikül içermektedir. Çözücüsü su olan nano seryum oksitin, ultraviyole ışınlar karşısı iyi bir koruyucu olması nedeniyle çeşitli alanlarda katkı maddesi olarak kullanılabilceği bildirilmiştir (URL-1). Tanalith-E ise Bursa ilinde faaliyet gösteren bir emprenye firmasından stok-çözeltili olarak alınmıştır.

2.3. Muamele işlemi

Seryum oksit ve Tanalith-E çözeltileri için 9 farklı konsantrasyonda %0.1, %0.2, %0.5, %0.7, %1, %2, %3, %4 ve %5 çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Tanalith-E için bu konsantrasyonlara ek olarak stok çözeltili konsantrasyonu olan %100 konsantrasyon da kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler, zımparalanmış üst yüzeylere her konsantrasyon grubu için farklı fırçalar kullanılarak toplam 3 kat sürülecek şekilde uygulanmıştır. Yüzeylere sürülen çözeltilerin diğer bir uygulamaya kadar yaş kalmaması için her kat sonunda 4-6 saat beklenmiş ve harcanan çözeltili 200 g/m² olmuştur. Daha sonra bütün örnekler yapılacak testler öncesinde %65 bağıl nem ve 20°C sıcaklıkta 14 gün iklimlendirme dolabında kondisyonlanmıştır.

2.4. Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testi

Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testi UV cihazında (Atlas Marka) ASTM G154-12a standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma testi standarttaki 1 numaralı prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Örnekler düzgün bir şekilde cihaza yerleştirilmeden önce üst yüzeyin UV ışığına denk gelecek kısmı çizilmiş ve boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Örnekler yüksek sıcaklıklarda, UV ışığına ve çeşitli nem döngülerine 168 saat boyunca maruz kalmıştır. Dış ortam koşulları için kullanılan 340nm lambalar, 0,89 W/m² /nm ışınımında, 60(±3)°C sıcaklıkta 8 saat ultraviyole ışık (UV) ve ardından 50(±3)°C sıcaklıkta 4 saat kondenzasyon döngüsünde gerçekleştirilmiştir (Arpacı, 2020).

Örnek yüzeylerindeki renk değişimlerinin ölçümü için 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saatte örnekler cihazdan alınmış daha sonra örnek yüzeyindeki su damlaları dikkatli bir şekilde peçete ile silinmiş ve örnek yüzeylerinde renk

ölçümleri yapılmıştır. İlgili işlemlerin ardından örnekler tekrar UV Atlas test cihazına yerleştirilmiştir. Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testinde belli aralıklarla örneklerin yüzeyinde ölçüm yapılacağından tahribatsız muayene/test yöntemleri esas alınmıştır. Test sonrasında örnekler güneş ışığı görmeyen bir alanda muhafaza edilmiştir.

2.5. Renk ölçümü

Renk ölçümü Konica-Minolta 2600d cihazı kullanılarak, CIE L*, a* ve b* renk parametrelerinin hesaplanması ile gerçekleştirilmiştir. Açık renk değerlerini L*, kromatik koordinatları a* ve b* belirtmektedir (+a* kırmızı renk için, -a* yeşil renk için, +b* sarı renk için, -b* mavi renk için). Örnek yüzeylerinde oluşan renk farklılıklarını belirlemek için örneklerin ultraviyole ışıklara maruz kalan yüzeylerinde belli aralıklarla aynı yüzey alanından ölçümler gerçekleştirilmiştir. Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testi öncesinde aynı yüzey alanından ölçümler alınmış ve bu ölçümler ultraviyole ışıkları sebebiyle meydana gelen renk farklılıkları için başlangıç kabul edilmiştir. Her bir örnekten 5 farklı bölgeye ait ölçüm alınmış ve bunların ortalamaları hesaplanmıştır (Yazıcı, 2019).

Toplam renk değişimi (ΔE^*) denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta L^* = L_s^* - L_i^*$$

$$\Delta a^* = a_s^* - a_i^*$$

$$\Delta b^* = b_s^* - b_i^*$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}) / 2$$

Formüller, ΔL^* , Δa^* , Δb^* başlangıç (i) ve test sonrasında (s) meydana gelen renk değişikliklerini (ΔE^*) ifade etmektedir (Ustaömer, 2008).

2.6. FTIR analizi

Her bir örnek gruplarının FTIR analizleri, Bruker Optics Tensor 37 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ATR ünitesi ile odun yüzeyinden alınan ölçümler aynı yüzey alanından minimum 2 ölçüm olarak yapılmıştır. Dalga boyu aralığı 400-4000 cm⁻¹ olarak esas alınmıştır ve 4 cm⁻¹ resolasyonda spektrum alınacak şekilde yapılmıştır.

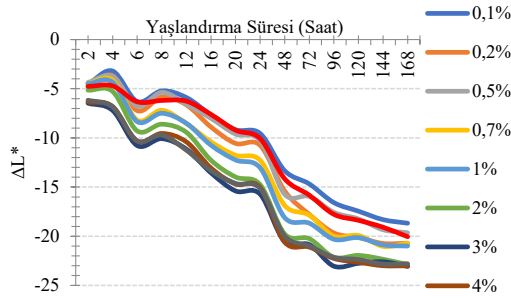
2.7. İstatistiksel analiz

Verilerin testleri IBM SPSS Statistics 22 programı kapsamında %95 güven düzeyinde yapılmıştır. Konsantrasyon grupları ile kontrol grupları arasındaki renk farklılık değerleri istatistiksel açıdan incelendiğinde aralarında anlamlı bir fark olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) ile belirlenmiştir. Analizin anlamlı çıkması sonucunda ortalama değerler “Duncan” homojenlik grupları ile kıyaslanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Örneklerin renk değişimlerine ilişkin bulgular

Laboratuvar ortamında yapay yaşlandırma testine bırakılan seryum oksit ve Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin renk parametreleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE^*) Şekil 1 ile Şekil 8’ de verilmiştir. 168 saat boyunca hızlandırılmış yapay yaşlandırma testine maruz bırakılan seryum oksit ile muamele edilmiş sarıçam test örneklerinde ΔL^* değerlerine bakıldığında zamanla tüm grupların koyulaştığı görülmektedir. Özellikle 6. ve 48. saatte keskin bir azalış olmakla beraber bu saatlerde ligninin önemli ölçüde bozunduğu düşünülmüştür. 48. saatten sonra koyulaşmanın yavaşladığı ve daha stabil olduğu görülmektedir. %2, %3, %4 ve %5 konsantrasyon gruplarının birbirine yakın değerler verdiğini, başlangıçta %2 konsantrasyon grubunun farklı değerler verdiğini ancak 24. saatte diğer gruplarla birleştiği görülmektedir (Şekil 1).

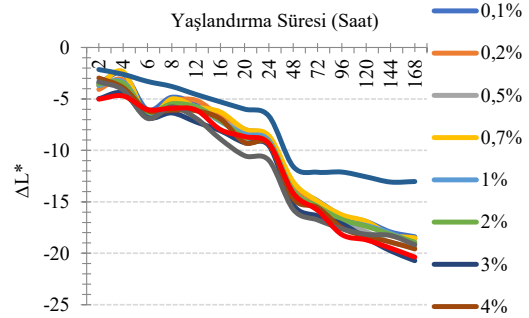


Şekil 1. CeO₂'li örneklerin ΔL^* değerleri

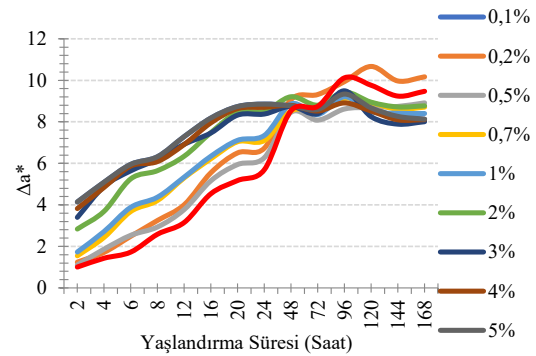
Figure 1. ΔL^* values of the samples with CeO₂ 168 saat boyunca hızlandırılmış yapay yaşlandırma testine maruz bırakılan Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam test örneklerinin ΔL^* değerlerine bakıldığında ise stok çözelti olarak değerlendirilen %100 konsantrasyon grubunun en az koyulaşma gösterdiği görülmektedir. 6. ve 48. saatte tüm konsantrasyon gruplarında keskin bir koyulaşma görülürken, %100 konsantrasyon grubunun 6. saatte stabil bir koyulaşma ancak 48. saatte aynı şekilde keskin bir koyulaşma verdiği görülmektedir. %4 ve %5 konsantrasyon gruplarının 168. saat sonunda benzer değerler verdiği görülmektedir (Şekil 2).

Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin Δa^* değerleri incelendiğinde, bütün konsantrasyon gruplarının 48. saate kadar kontrol grubundan daha fazla kırmızılaştığı ancak 48. saatten sonra 168. saate kadar %0,2 konsantrasyon grubu hariç diğer konsantrasyon gruplarının kontrol grubundan daha az kırmızılaşma gösterdiği görülmektedir. En fazla kırmızılaşma gösteren konsantrasyon grubunun %0,2 ve kontrol grubu olduğu görülmektedir. En

az kırmızılaşmanın ise %3, %4 ve %5 konsantrasyon grupları olduğu görülmektedir (Şekil 3).



Şekil 2. Tanalith-E'li örneklerin ΔL^* değerleri
Figure 2. ΔL^* values of samples with Tanalith-E



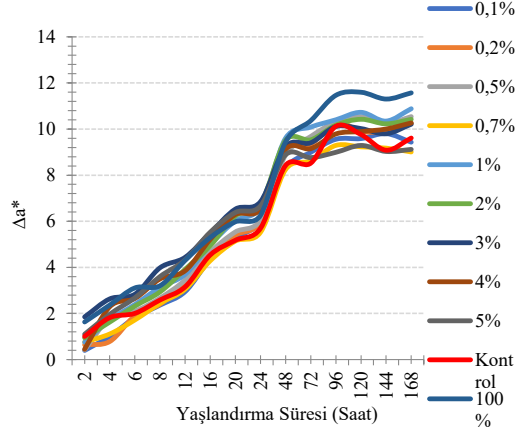
Şekil 3. CeO₂'li örneklerin Δa^* değerleri
Figure 3. Δa^* values of the samples with CeO₂

Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam test örneklerinin Δa^* değerleri incelendiğinde ise en fazla kırmızılaşma gösterilen konsantrasyon grubunun %100 olduğu görülmektedir. En az kırmızılaşma ise %0,7 konsantrasyon grubunda gözlenmiştir. Diğer konsantrasyon gruplarının kontrol grubu ile hemen hemen aynı değerler verdiği ancak istatistiksel açıdan kontrol grubundan daha fazla kırmızılaştığı görülmektedir (Şekil 4).

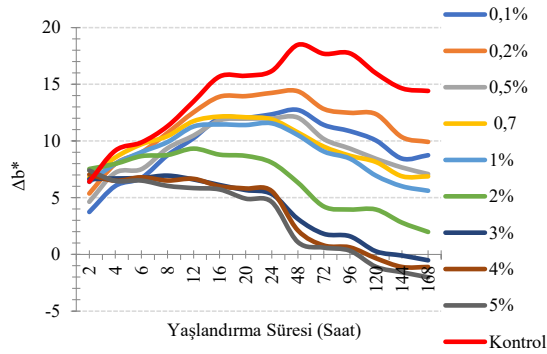
Seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinin Δb^* değerleri incelendiğinde test boyunca %3, %4 ve %5 konsantrasyon grupları hariç geri kalan grupların sarılaşma eğilimi gösterdiği ve %3, %4 ve %5 konsantrasyon gruplarının 120. saatten sonra mavileşme eğilimi gösterdiği görülmektedir. %0,7 ve %1 konsantrasyon grupları ile %3, %4 ve %5 konsantrasyon gruplarının kendi içinde benzer değerler verdiği görülmektedir (Şekil 5).

Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam test örneklerinin Δb^* değerleri incelendiğinde ise en fazla sararma gösteren grubun kontrol grubu olduğu

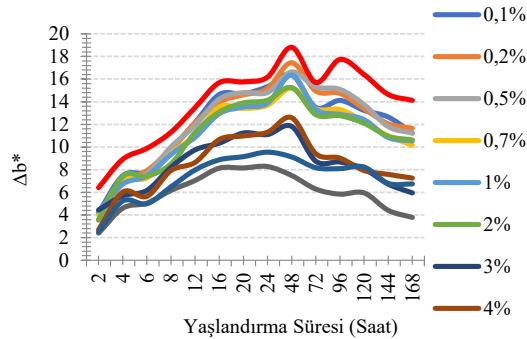
görülmektedir. Bütün konsantrasyon grupları kontrol grubu ile kıyaslandığında daha az sararma göstermiştir. En az sararmayı %5 konsantrasyon grubu göstermiş olup, en fazla sararma gösteren konsantrasyon grubunun %0,1 ve %0,2 olduğu görülmüştür (Şekil 6).



Şekil 4. Tanalith-E'li örneklerin Δa^* değerleri
Figure 4. Δa^* values of samples with Tanalith-E



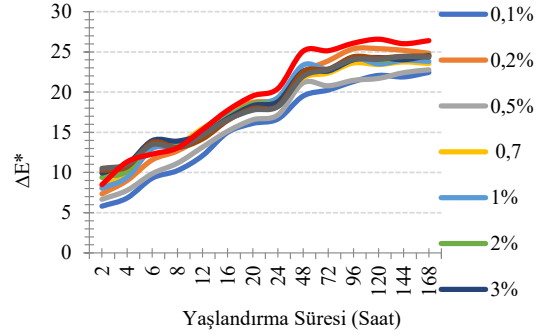
Şekil 5. CeO_2 'li örneklerin Δb^* değerleri
Figure 5. Δb^* values of the samples with CeO_2



Şekil 6. Tanalith-E'li örneklerin Δb^* değerleri
Figure 6. Δb^* values of samples with Tanalith-E

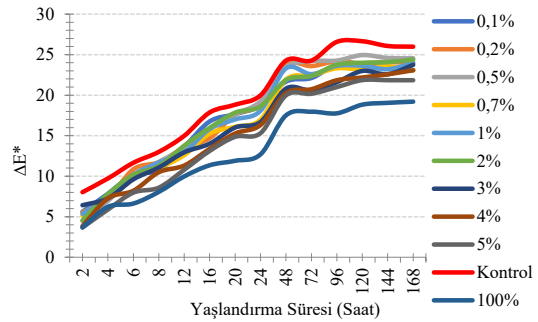
Seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinin ΔE^* değerleri incelendiğinde kontrol grubunun 168. saat sonunda en fazla renk değişimi

değeri verdiği görülmektedir. Kontrolle kıyasla tüm konsantrasyon gruplarının daha az renk değişikliği gösterdiği görülmektedir. %0,1 ve %0,5 konsantrasyon gruplarının toplam renk değişimi en azdır. Ancak 2 saat ve 168 saatteki toplam renk değişimi kıyaslandığında yani renk değişim değerlerindeki başlangıç ile sonuç değerlerindeki stabilite incelendiğinde bunun en az %3, %4 ve %5 konsantrasyon gruplarında olduğu görülmektedir (Şekil 7).



Şekil 7. CeO_2 'li örneklerin ΔE^* değerleri
Figure 7. ΔE^* values of the samples with CeO_2

Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam test örneklerinin ΔE^* değerleri incelendiğinde ise 168. saat sonunda en fazla renk değişimine uğrayan grup kontrol grubu olmakla beraber, bütün konsantrasyon gruplarının kontrol grubundan daha az renk değiştirdiği görülmektedir. En az renk değişimine uğrayan konsantrasyon grubunun ise stok çözelti olan %100 konsantrasyon grubu olduğu görülmektedir. %100 konsantrasyon grubundan sonra en az renk değişimine uğrayan grubun %5 konsantrasyon grubu olduğu anlaşılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. Tanalith-E'li örneklerin ΔE^* değerleri
Figure 8. ΔE^* values of samples with Tanalith-E

Seryum oksit ve Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin 168 saat sonundaki toplam renk değişimi değerlerine Basit Varyans Analizi (BVA) yapılmış ve gruplar arasında %95 güven düzeyi ile anlamlı farklılıklar bulunmuştur. Konsantrasyonların homojenlik grupları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Seryum Oksit ve Tanalith-E ile Muamele Edilen Sarıçam Örneklerinin Homojenlik Grupları
Table 1. Homogeneity Groups of Scots Pine Samples Treated with Cerium Oxide and Tanalith-E

168 saat ΔE^*	Duncan Homojenlik grupları	
	Seryum Oksit	Tanalith-E
%0,1	22,44 ^d	23,08 ^{bc}
%0,2	24,83 ^b	23,99 ^b
%0,5	22,77 ^{cd}	24,56 ^{ab}
%0,7	23,55 ^{bcd}	23,05 ^{bc}
%1	23,82 ^{bc}	23,99 ^b
%2	24,61 ^b	24,38 ^{ab}
%3	24,54 ^b	23,74 ^b
%4	24,46 ^b	23,08 ^{bc}
%5	24,33 ^b	21,85 ^c
Kontrol	25,98 ^a	25,98 ^a
%100	-	19,20 ^d

Seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinin, 168. saat sonunda ΔE^* değerleri incelendiğinde en az renk değişiminin %0,1 ve %0,5 konsantrasyonda olduğu görülmektedir. Genel olarak konsantrasyon grupları arasında çok bir fark olmadığı gözükse de istatistiksel olarak fark olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kontrol grubuyla kıyaslandığında, kontrol grubunun en fazla renk değişimine uğradığı görülmektedir. %0,2, %1, %2, %3, %4 ve %5 konsantrasyon gruplarının aynı grup altında toplandığı ve istatistiksel açıdan benzer değerler verdiği görülmektedir. En çok tercih edilen inorganik UV absorplayiciler titanyum dioksit, çinko oksit ve seryum oksit partikülleridir. Yarı iletken nanopartikül olan CeO_2 , dolu valans bandları ile boş iletkenlik bandlarına sahiptir ve UV absorplayici özellik göstermektedirler, ayrıca foto-aktiflerdir. İnorganik UV absorplayiciler UV ışımayı absorbe edip dönüşümlü olarak uyarılmış hale geçerler ve malzemeyi UV'ye karşı korurlar (Gençer, 2014). Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin, 168. saat sonunda ΔE^* değerleri incelendiğinde en az renk değişimine uğrayan

konsantrasyon grubunun stok çözelti olan %100 konsantrasyon grubu olduğu görülmektedir. Daha sonra en az renk değişimine uğrayanın %5 konsantrasyon grubu olduğunu görmeye beraber diğer grupların, benzer değerler verdiği görülmektedir. 168. saat sonunda kontrol grubunun en fazla renk değişimine uğradığı görülmektedir. Buna takiben aynı grup altında toplanan %0,5 ve %2 konsantrasyon gruplarının kontrol grubuna en yakın değerleri verdikleri ve aralarında istatistiksel açıdan bir fark olmadığı görülmektedir. Örneklerde meydana gelen renk değişikliği lignin ve diğer bileşenlerin bozunması sonucu meydana gelen eşleşmiş keton aldehit ve kinonların karbonil gruplarına bağlanabilir (Temiz, 2005). Tanalith-E odundaki delignifikasyonu ve karbonil grupların yapısını etkileyerek odunun fotodegradasyonunu yavaşlatır. Bakır içeren emprenye maddeleri ile odun bileşenleri arasında bir kompleks oluşur ve bu fotodegradasyon olayında önemli bir rol oynayan serbest fenolik gruplarla etkileşime girer ve fotodegradasyona karşı daha kararlı yüzeyler elde edilir (Temiz, 2005).

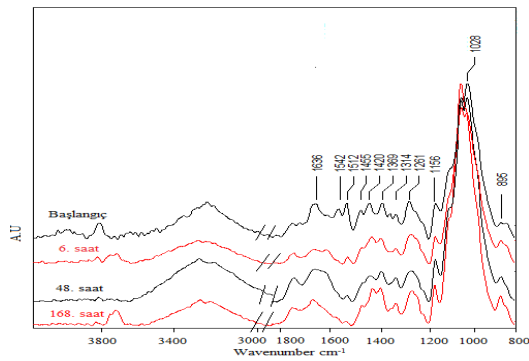
3.2. Örneklerin FTIR analizlerine ilişkin bulgular

Seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinin çeşitli konsantrasyonlardaki FTIR grafikleri Şekil 9 ile Şekil 17' de, kontrol örneklerinin FTIR grafikleri Şekil 18'de verilmiştir.

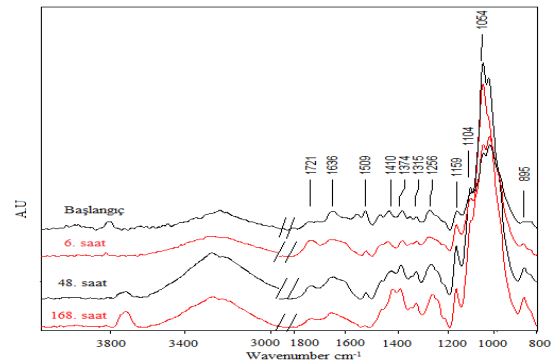
Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin çeşitli konsantrasyonlardaki FTIR grafikleri Şekil 19 ila Şekil 28' de verilmiştir.

Örnek gruplarının FTIR spektralarında, renk ölçüm değerlerinde değişimin en kritik olduğu satırlere yer verilmiştir. 1800-800 cm^{-1} fingerprint bölgesi olup, odun bileşenlerinde meydana gelebilecek değişimlerin gözlemlenebileceği band aralığıdır.

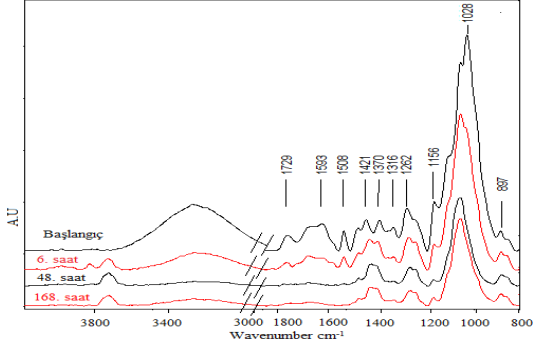
UV ışınlarına karşı en hassas odun bileşeni olan



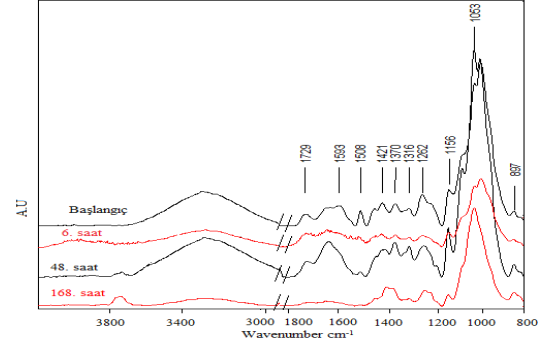
Şekil 9. %0,1 CeO_2 'li örnekler
Figure 9. Samples with 0.1% CeO_2



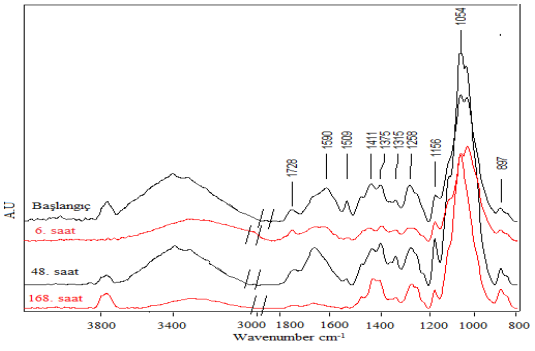
Şekil 10. %0,2 CeO_2 'li örnekler
Figure 10. Samples with 0.2% CeO_2



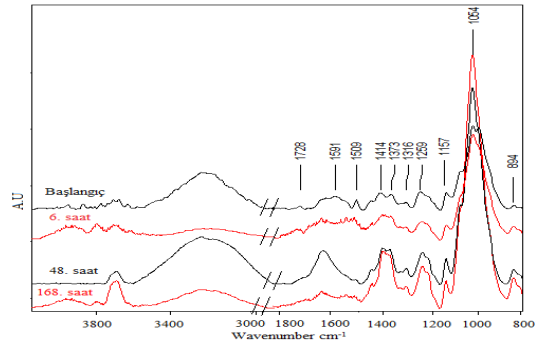
Şekil 11. %0,5 CeO₂'li örnekler
Figure 11. Samples with 0.5% CeO₂



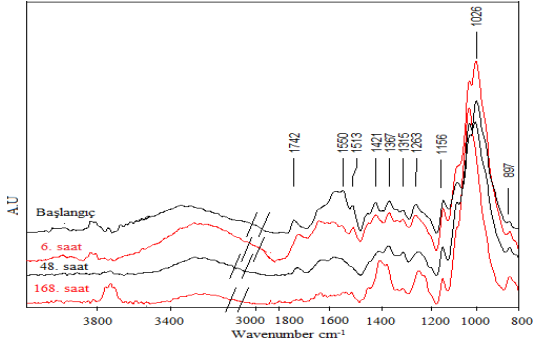
Şekil 12. %0,7 CeO₂'li örnekler
Figure 12. Samples with 0.7% CeO₂



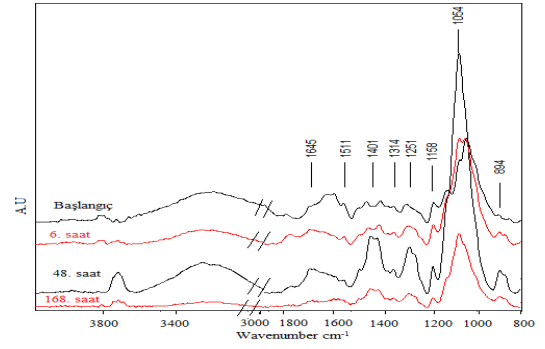
Şekil 13. %1 CeO₂'li örnekler
Figure 13. Samples with 1% CeO₂



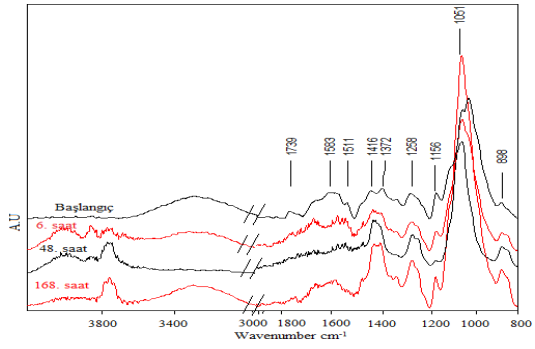
Şekil 14. %2 CeO₂'li örnekler
Figure 14. Samples with 2% CeO₂



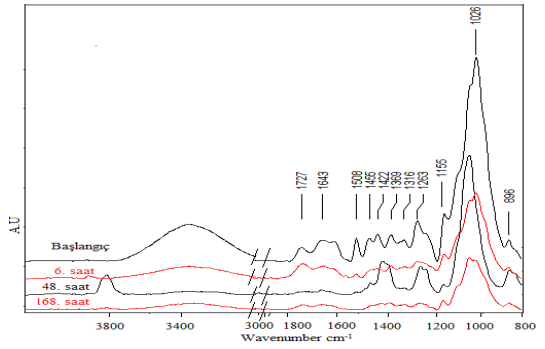
Şekil 15. %3 CeO₂'li örnekler
Figure 15. Samples with 3% CeO₂



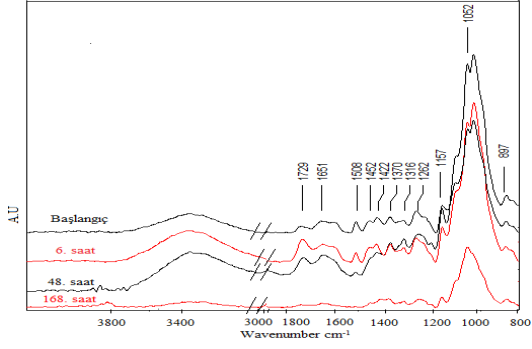
Şekil 16. %4 CeO₂'li örnekler
Figure 16. Samples with 4% CeO₂



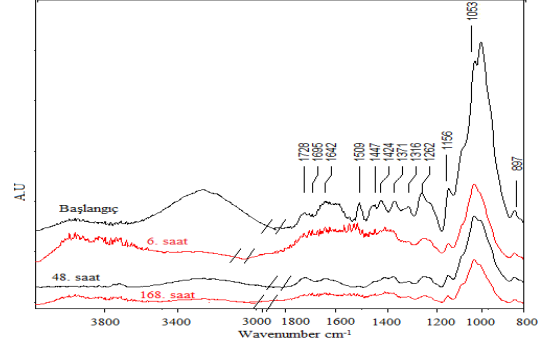
Şekil 17. %5 CeO₂'li örnekler
Figure 17. Samples with 5% CeO₂



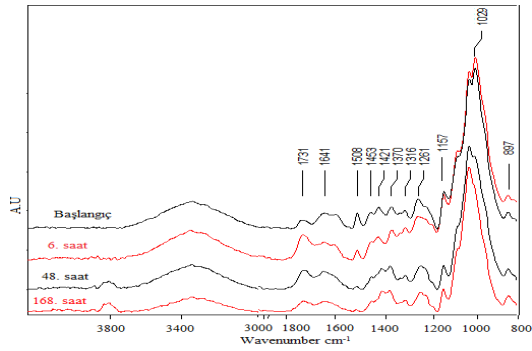
Şekil 18. Kontrol örnekleri
Figure 18. Control samples



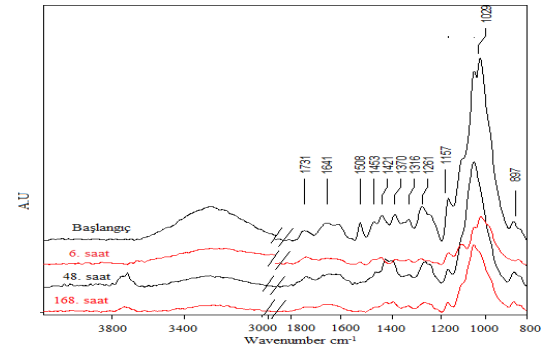
Şekil 19. %0,1 Tanalith-E'li örnekler
Figure 19. Samples with 0.1% Tanalith-E



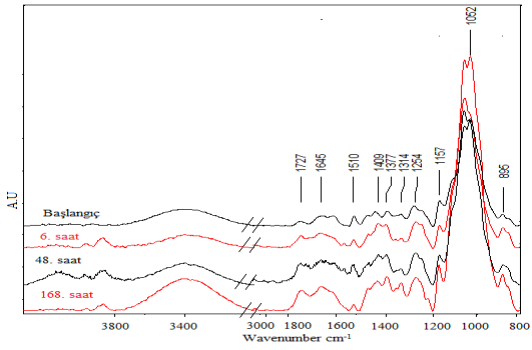
Şekil 20. %0,2 Tanalith-E'li örnekler
Figure 20. Samples with 0.2% Tanalith-E



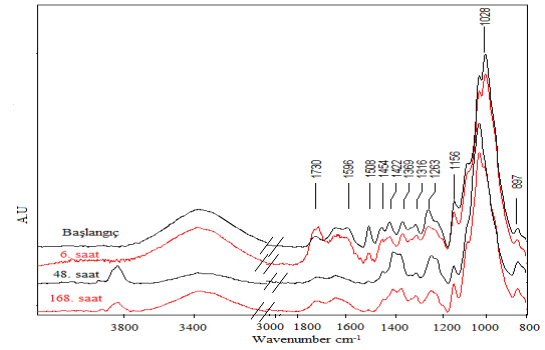
Şekil 21. %0,5 Tanalith-E'li örnekler
Figure 21. Samples with 0.5% Tanalith-E



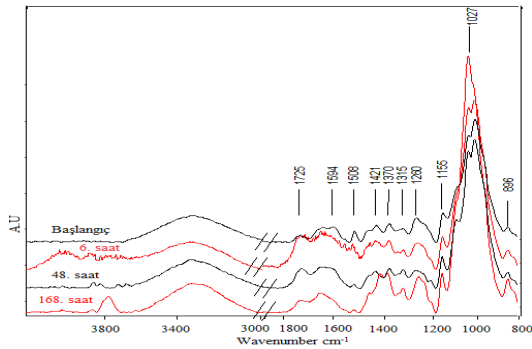
Şekil 22. %0,7 Tanalith-E'li örnekler
Figure 22. Samples with 0.7% Tanalith-E



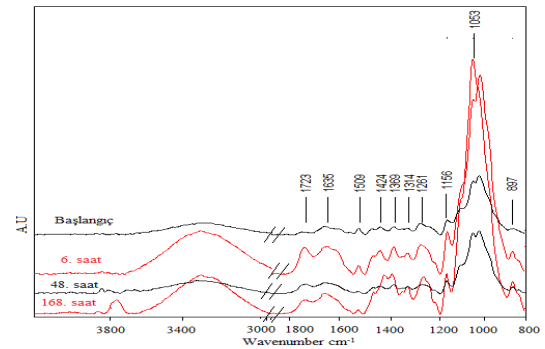
Şekil 23. %1 Tanalith-E'li örnekler
Figure 23. Samples with 1% Tanalith-E



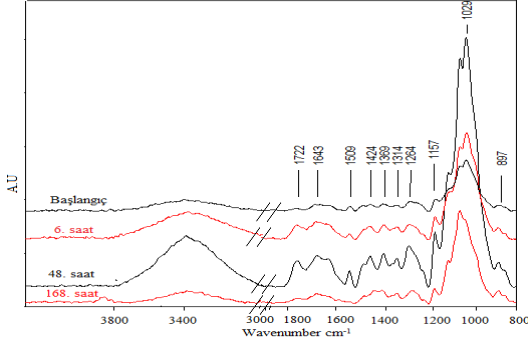
Şekil 24. %2 Tanalith-E'li örnekler
Figure 24. Samples with 2% Tanalith-E



Şekil 25. %3 Tanalith-E'li örnekler
Figure 25. Samples with 3% Tanalith-E



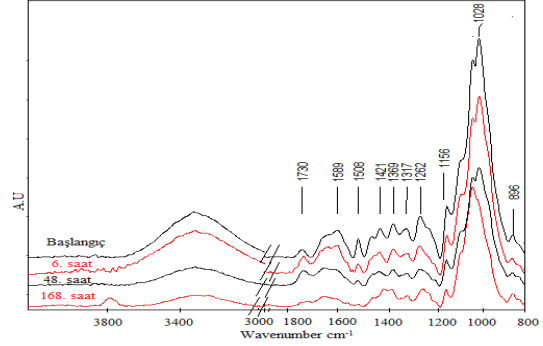
Şekil 26. %4 Tanalith-E'li örnekler
Figure 26. Samples with 4% Tanalith-E



Şekil 27. %5 Tanalith-E'li örnekler
Figure 27. Samples with 5% Tanalith-E

lignin olup, 1510-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülebilmektedir (Anderson ve ark., 1991; Co-gulet ve ark., 2016). Laboratuvarında yapay yaşlandırma testine bırakılan sarıçam test örneklerinde belirtilen dalga boyu aralığında kabul edilen pik hızlandırılmış yaşlandırma test süresi arttıkça azalmakta ve nihayetinde 168. saat sonunda gözden kaybolmakta, bu da ligninin yüzeyde büyük oranda bozulduğunu göstermektedir. Seryum oksit ile muamele edilen örneklerde konsantrasyon artışının lignin pikindeki etkisi çok net gözlenmemiştir. Tanalith-E ile emprenye edilen örneklerde konsantrasyon artışının özellikle %1 ve üstü konsantrasyonlarda lignin pikindeki değişim daha net olarak görülmüştür. 1160-1030 cm^{-1} band aralığında olan selüloz ve hemiselülozun kuvvetli pikin değişime uğramadığı hatta arttığı görülmektedir. Bununla birlikte yaşlandırma zamanına bağlı olarak 1460 ve 1267 cm^{-1} deki piklerinin de azaldığı söylenebilir.

Yapay yaşlandırma sonucunda genel olarak örneklerin yüzeyinde ligninin bozulduğu, selüloz ve hemiselülozca daha zengin yüzeyler oluştuğu görülmüştür. Test örneklerindeki bozunma kontrol örneklerine kıyasla nispeten daha az görülmüştür.



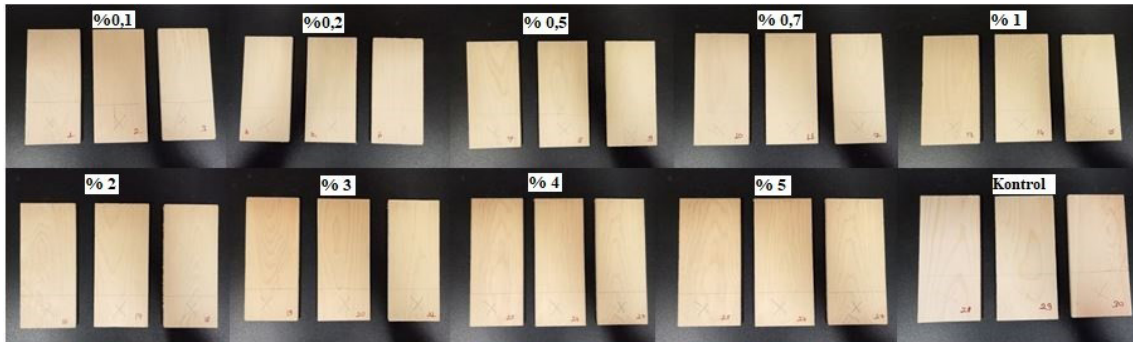
Şekil 28. %100 Tanalith-E'li örnekler
Figure 28. Samples with 100% Tanalith-E

3.3. Seryum oksit ve Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin yaşlandırma testi boyunca görüntüleri

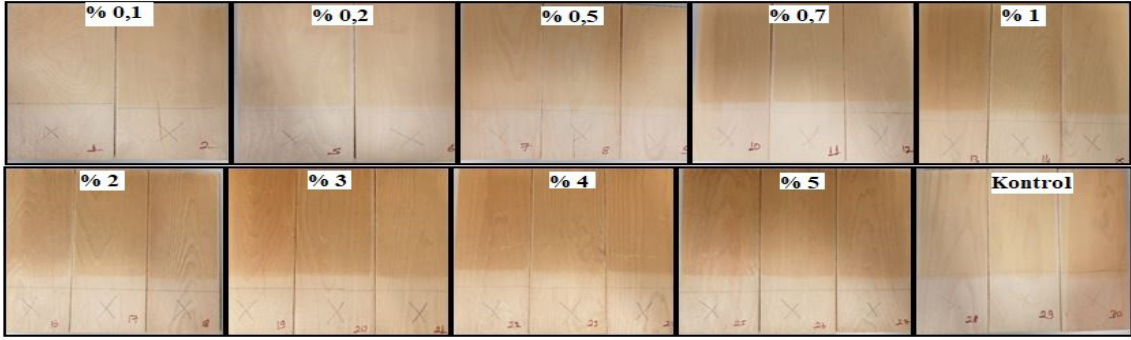
Seryum oksit ile muamele edilen sarıçam örneklerinin yaşlandırma test süresince görüntüleri Şekil 29 ila Şekil 32'de gösterilmiştir. Tanalith-E ile muamele edilen sarıçam örneklerinin yaşlandırma test süresince görüntüleri Şekil 33 ila Şekil 36'da gösterilmiştir.

Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin gözlemlenebilir renk değişimi konsantrasyon arttıkça daha fazla olmuştur. Ancak daha önce de ifade edildiği gibi 2 saatlik renk değişimi ile 168 saatlik renk değişimi arasındaki fark incelendiğinde seryum oksidin konsantrasyon değeri arttıkça daha iyi renk stabilitesi sağlandığı görülmüştür.

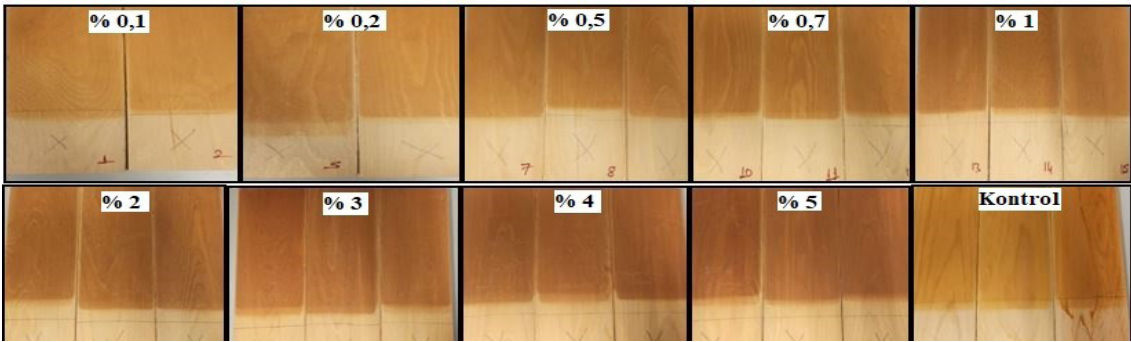
Tanalith-E ile muamele edilen örneklerin gözlemlenebilir renk değişimi üzerinde konsantrasyon artışının etkisi çok belirgin değildir. Test süresi arttıkça örneklerin daha koyu renk aldığı görülmüştür. Test süresi boyunca tüm örneklerde herhangi bir çatlak oluşumu görülmemiştir.



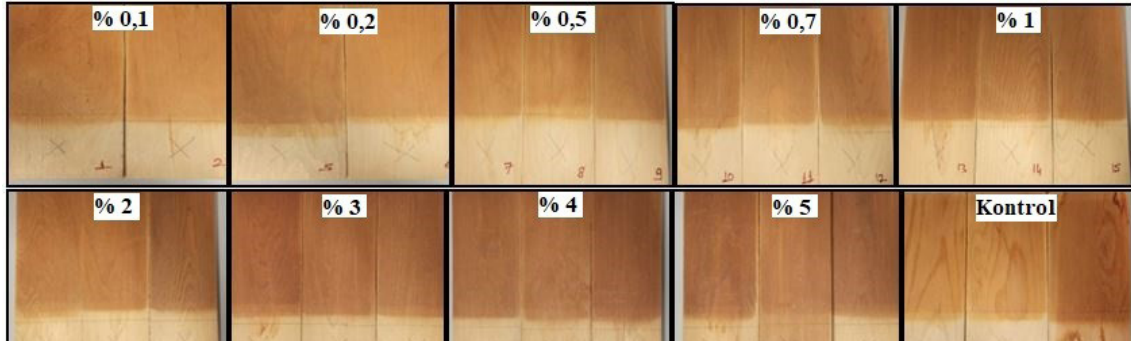
Şekil 29. Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi öncesi görüntüleri
Figure 29. Pictures of cerium oxide treated samples before accelerated weathering



Şekil 30. Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin 6 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 30. Pictures of cerium oxide treated samples after accelerated weathering for 6 hours



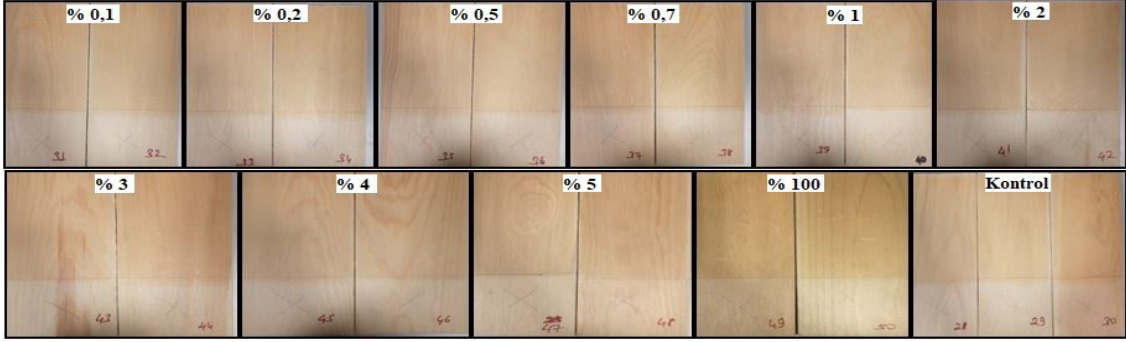
Şekil 31. Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin 48 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 31. Pictures of cerium oxide treated samples after accelerated weathering for 48 hours



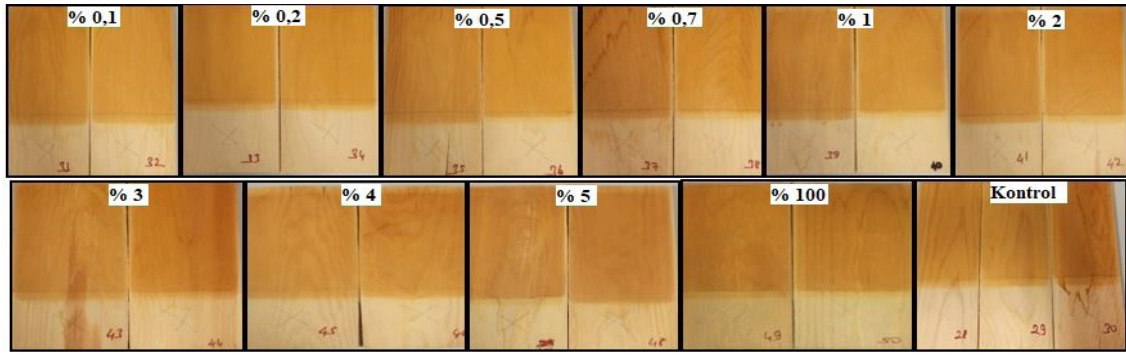
Şekil 32. Seryum oksit ile muamele edilen örneklerin 168 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 32. Pictures of cerium oxide treated samples after accelerated weathering for 168 hours



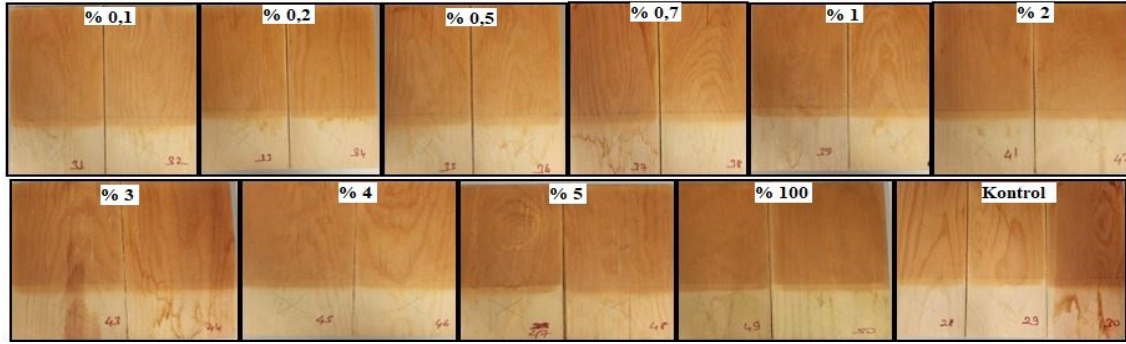
Şekil 33. Tanalith-E ile muamele edilen örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi öncesi görüntüleri
Figure 33. Pictures of Tanalith-E treated samples before accelerated weathering



Şekil 34. Tanalith-E ile muamele edilen örneklerin 6 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 34. Pictures of Tanalith-E treated samples after accelerated weathering for 6 hours



Şekil 35. Tanalith-E ile muamele edilen örneklerin 48 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 35. Pictures of Tanalith-E treated samples after accelerated weathering for 48 hours



Şekil 36. Tanalith-E ile muamele edilen örneklerin 168 saatlik yaşlandırma testi sonrası görüntüleri
Figure 36. Pictures of Tanalith-E treated samples after accelerated weathering for 168 hours

4. Tartışma ve Sonuç

Renk değişim değerlerine göre, seryum oksitin tüm konsantrasyonlarındaki renk değişimlerinin kontrol örneğinden daha az olduğu gözlemlenmiştir. 168. saat sonunda seryum oksitte en az renk değişimine uğrayan %0,1 ve %0,5 konsantrasyon grubu olmakla beraber geri kalan konsantrasyon grupları hemen hemen aynı değerleri vermiştir. Ancak 2 saatlik toplam renk değişimi ile 168 saatlik toplam renk değişimi arasındaki fark yani renk değişim değerlerindeki stabilite incelendiğinde %5, %4 ve %3 konsantrasyonlar daha az değişim göstermiştir.

Tanalith-E, seryum oksite benzer olarak tüm konsantrasyon gruplarındaki renk değişimlerinin kontrol örneğinden daha az olduğu gözlemlenmiştir. 168. saat sonunda Tanalith-E'de stok çözelti olarak değerlendirilen %100 konsantrasyonlu örneklerin en az renk değişimine uğradığı gözlemlenmiştir. Daha sonra en az renk değişimine uğrayan %5 konsantrasyon grubu olup geri kalan konsantrasyon grupları hemen hemen benzer değerleri vermiştir. 1510-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığında, lignin degradasyonunun 6. saatten itibaren başladığı ve test süresi arttıkça daha fazla degradasyon olduğu görülmüştür. Bu durum lignin bozunması ile

ilişkilendirilmiştir.

Örneklerin yüzey kimyasının yaşlandırma test süresinin başından itibaren değiştiği görülmüştür. Bu durum, yüzeyde lignin bozunması sonrasında selülozca zengin yüzeyler olduğunu göstermiştir. Seryum oksit ve Tanalith-E'nin yüksek konsantrasyonlarda daha iyi koruma sağladığı ve seryum oksit ile Tanalith-E kıyaslandığında aralarında çok bir fark olmadığı, UV'ye karşı korumada iki çözümlerin de benzer performans sergilediği gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada kullanılan Nano-seryum oksit Feza Kimya'dan (İstanbul, Türkiye) ücretsiz temin edilmiştir. Yazarlar Feza Kimya'ya desteklerinden dolayı teşekkür ederler.

Açıklama

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi'nin 50. yılına özel etkinlikleri kapsamında, 6 - 9 Aralık 2021 tarihleri arasında düzenlenen IV. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi'nde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Ancak, tam metin halinde hiçbir yerde yayımlanmamıştır.

Kaynaklar

Anderson, E.L., Pawlak, Z., Owen, N.L., Feist, W.C. 1991. Infrared studies of wood weathering. *Part I: Softwoods*, *Applied Spectroscopy*, 45(4), 641-647.

Arpacı, Ş. S. 2020. *Çeşitli odun türlerinin dış ortam koşullarında ultraviyole ışınlarına karşı dayanımlarının belirlenmesi* (Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi).

ASTM G154-12a, ABD Test ve Malzeme Kurumu) (astm.org), Standard practice for operating fluorescent ultraviolet (uv) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials.

Bozkurt A, Göker Y ve Erdin, N 1993. Emprenye tekniği, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları No:2779, İstanbul.

Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V. 2016. Wood degradation under Uv irradiation: A Lignin Characterization. *Journal of Photochemistry And Photobiology B: Biology*, 158, 184-191

Decker, C., Biry, S. And Zahouily, K., 1995. Photostabilisation of organic coatings. *Polym. Degrad. Stab.*, 49: 111-119.

Derbyshire, H., Miller, E. R. 1981. The Photodegradation of wood during solar irradiation. *Holz Roh Werkstoff Journal*, 39(8), 341-350.

Feist, W.C., Hon, D.N.S. 1984. Chemistry Of Weathering And Protection, The Chemistry Of Solid Wood, *Advances In Chemistry Series*, 207, 401-451

Gençer, A. 2014. Anorganik nanopartiküller içeren ultraviyole koruyucu sert kaplamalar (Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi).

Kartal, S.N. 1992. Odun degradasyonunda güneş ışığı ve su etkileri, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 42, 169-176.

Kılıç A., Hafizoğlu H. 2007. Açık hava koşullarının ağaç malzemenin kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimler ve alınacak önlemler. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2, 175-183.

Mosher, B. P., Wu, C., Sun, T. And Zeng, T. 2006. *J. Non-Cryst. Solids*, 352: 3295.

Temiz, A. 2005. Benzetlenmiş dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkileri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Trabzon.

Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., & Hafren, J. 2007. Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253(12), 5355-5362.

Temiz, A., Yildiz, U.C., Aydın, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., Colakoglu, G. 2005. surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test, *Applied Surface Science*, 250, 35-42.

Tomak, E.D. 2011. Masif odundan bor bileşiklerinin yıkanmasını önlemede yağlı ısıtma işleminin ve emülsiyon teknikleri ile emprenye işleminin etkisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Trabzon.

URL-1: NanoBYK3810 ürün bilgi formu., Erişim: 12 Haziran 2018.

Ustaömer, D. 2008. Çeşitli yanmayı geciktirici kimyasal maddelerle muamele edilerek üretilmiş orta yoğunlukta lif levhaların (mdf) özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Trabzon.

Williams, R. S. 2005. Weathering of wood. *Handbook of Wood Chemistry And Wood Composites*, 7, 139-185.

Yazıcı, A. Ö. 2019. Ahşap malzemenin fotodegradasyona karşı dayanıklılığının tanen ve nano metal oksitler ile artırılması (Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi).

Yıldız, Ü.C. 2005. Odun koruma ders notları (Basılmamış). Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi

Zhang, J., Kamdem, P.D., Temiz, A. 2009. "Weathering of copper-amine treated wood", *Applied Surface Science*, 256, 842-846.