



MAKÜ FEBED  
ISSN Online: 1309-2243  
<http://dergipark.gov.tr/makufebed>  
DOI: 10.29048/makufebed.421675

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9(2): 187-196 (2018)  
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 9(2): 187-196 (2018)

Araştırma Makalesi / Research Paper

## NaOH ile Modifiye Edilmiş Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) Yongalarının Levha Üretimindeki Performansı

Abdullah BERAM<sup>1</sup>, Samim YAŞAR<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta

<sup>2</sup> Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi, Isparta

Geliş Tarihi (Received): 07.05.2018, Kabul Tarihi (Accepted): 10.07.2018

✉ Sorumlu Yazar (Corresponding author\*): [samimyasar@sdu.edu.tr](mailto:samimyasar@sdu.edu.tr)

☎ +90 246 2113973 📠 +90 246 2113948

### ÖZ

Bu çalışmada, %0.25, 0.50, 0.75 ve 1'lik NaOH çözeltileri ile işlem görmüş kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) yongalarının kimyasal bileşimindeki ve termal özelliklerindeki değişimler ve bu değişimlerin üretilen levhaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Ana kimyasal bileşen ve fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizleri, alkali işlemlerde NaOH derişimi arttıkça yongalardaki ekstraktif madde, lignin ve hemiselüloz miktarlarında sürekli düşüş, selüloz miktarında ise sürekli artış olduğunu göstermiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, alkali işlemin yongaların termal dayanıklılığını düşürdüğünü ortaya koymuştur. Uygulanan alkali işlemler, üretilen levhaların su alma (SA) ve kalınlığına şişme (KŞ) değerlerini sürekli artırmıştır. Üretilen levhaların mekanik özelliklerinin uygulanan alkali işlem derişimi arttıkça gelişme gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada üretilen levhalarda belirlenen eğilmede elastikiyet modülü (EM), eğilme direnci (ED) ve yüzeye dik çekme direnci (YDÇD) değerlerinin TS EN 312 (2012) standardında belirtilen kuru şartlarda genel amaçlı kullanılan levhalar için beklenen değerlerden yüksek olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Kızılcım, alkali işlem, kimyasal bileşim, yongalevha, fiziksel ve mekanik özellikler

## Performance of Brutian Pine (*Pinus brutia* Ten.) Particles Modified with NaOH in Board Production

### ABSTRACT

In this study, particles from brutian pine (*Pinus brutia* Ten.) were soaked in 0.25, 0.50, 0.75 and 1% NaOH solutions. The changes in the chemical and thermal properties of the particles caused by these treatments were indicated and the effects of these treatments on the physical and mechanical properties of the produced boards were evaluated. Main chemical component and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic analysis showed that the extractive, hemicellulose and lignin content of the particles decreased during the alkali treatments, while the cellulose content increased. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated that the particles treated with NaOH solutions exhibited lower thermal stability than the untreated particles. Alkali treatments caused water absorption (WA) and thickness swelling (TS) increase of the produced particleboards. The mechanical properties of the produced particleboards were improved by alkali treatments. The modulus of elasticity (MOE), modulus of rupture (MOR) and internal bond (IB) strength values of the produced particleboards met the requirements for general-purpose particleboards used in dry conditions, as defined by the TS-EN 312 (2012) standard.

**Keywords:** Brutian pine, alkali treatment, chemical composition, particleboard, physical and mechanical properties

## GİRİŞ

Teknoloji, mevcut kaynakların miktar ve etkin kullanımına bağlı olarak gelişmektedir. Bu nedenle hammadde-lerden en verimli şekilde yararlanmaya yönelik yöntemler geliştirilmektedir. Günümüzde doğal kaynaklar arasında yer alan ormanlardan çok yönlü yararlanılmakta, hatta sadece odundan on bin civarında farklı ürün elde edilebilmektedir. Ancak, odunun gün geçtikçe kullanım alanının genişlemesi ve nüfusun hızlı artışına bağlı olarak orman varlığı hızla azalmaktadır. Bu durum, odun hammaddesinin değerinin sürekli yükseleceğini ortaya koymaktadır. Bundan dolayı, odun hammaddesinin en verimli şekilde değerlendirilmesi zorunluluk halini almıştır (Aydın, 2005).

Elde edilecek ürünlerin kullanım alanının genişletilmesine ve kalite özelliklerinin geliştirilmesine yönelik lignoselülozik hammaddeye uygulanan işlemleri içeren çalışmalara literatürde sıkça rastlanmaktadır. Bu işlemler arasında asetilleme (Chow ve ark., 1996; Gomez-Bueso ve ark., 1999; Abdul Khalil ve ark., 2007), enzim ile muamele (Zhang ve ark., 2003), yüksek ısı ile muamele (Boonstra ve ark., 2006; Ates ve ark., 2009 ve 2010; Timar ve ark., 2016), NaOH ile muamele (Ndazi ve ark., 2007a, b; Yaşar ve İçel, 2016), borik asit ile muamele (Var ve ark., 2002; Zaidon ve ark., 2007) ve farklı kimyasallar ile muamele (Yasar ve ark., 2010a) yer almaktadır.

Alkali işlem, lif ve yonga yüzeyinin modifiye edilmesinde sıkça kullanılan yöntemlerden birisidir ve materyaldeki reaktif OH grupları miktarının artmasını sağlamaktadır (Ndazi ve ark., 2007a, b; Mwaikambo ve Ansell, 2002; Ray ve Sarkar, 2001). Alkali işlemin uygulanması sonucunda yüzey pürüzlülüğü ve OH gruplarının artmasından dolayı lif ve yongalar arasında daha iyi yapışma gerçekleştiği görülmüş (Lopattananon ve ark., 2008) ve bu durumun üretilen levhaların bazı özellikleri üzerine önemli etkiler oluşturduğu belirlenmiştir (Yasar ve ark., 2010a; Yaşar ve İçel, 2016).

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), Türkiye'de yaklaşık 5.8 milyon hektar alanda yetişmekte, Akdeniz, Ege ve Marmara Bölgeleri ile Karadeniz Bölgesinin bazı kesimlerinde yayılış göstermektedir (OGM, 2015). Kızılçamın, Türkiye'de kompozit panel üretiminde kullanılan en önemli hammadde kaynaklarından birisi olduğu bilinmektedir (Özdemir ve Uçar, 2016).

%1 NaOH ile işleme tabi tutulmuş yongalardan üretilen levhaların mekanik özelliklerinin kontrol levhalarına göre yüksek olduğu görülmüştür (Yasar ve ark., 2010a; Yaşar ve İçel, 2016). %1'in üzerindeki NaOH derişimlerinin uygulanması durumunda ise yongalardaki hücrelerin kimyasal bileşimindeki aşırı değişim ve strüktürel

bozunma sebebiyle üretilen levhaların mekanik özelliklerinin kontrol levhalarına göre aşırı düşüş gösterdiği belirlenmiştir (Yaşar ve İçel, 2016). Bu nedenle, çalışmada kızılçam yongalarına düşük derişimlerdeki NaOH çözeltileri (%0.25, 0.5, 0.75 ve 1, w/v) ile alkali işlem uygulanmıştır. Devamında, bu uygulamaların yongaların kimyasal ve termal özelliklerinde yarattığı derişimler gösterilmiş ve bu derişimlerin üretilen levhaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Levhaların üretilmesinde kullanılan kızılçam yongaları, tutkal ve sertleştirici ORMA A.Ş.-Isparta firmasından temin edilmiştir. Kullanılan üre formaldehit (ÜF) tutkalının özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Üre formaldehit tutkalının özellikleri

Özellikler	UF Tutkalı
Katı madde oranı (%)	65±1
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.27 - 1.29
pH (25°C)	7.5 - 8.5
Viskozite, (cps, 25 °C)	150 - 200
Jelleşme süresi (s, 100 °C)	25 - 30
Kullanma süresi (gün, 25 °C)	60
Akışkanlık süresi (s, 25 °C)	20 - 30
Serbest CH <sub>2</sub> O (maks) (%)	0.19

### Yongalara alkali işlem uygulanması

Çalışmada kullanılan yongalar %0.25, 0.50, 0.75 ve 1 (w/v) derişimlerde hazırlanan NaOH çözeltileri içerisinde oda sıcaklığında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Yongalar işlemden sonra eleklerden süzülerek bol su ile yıkanmış, %10'luk asetik asit çözeltisi içerisinde bekletilip kalıntı NaOH'dan arındırılmış ve tekrar bol su ile yıkanmıştır. Yıkanan yongalar serilerek hava kuru hale getirilmiştir.

### Yöntem

#### Kimyasal analizler

Kızılçamın kontrol ve alkali işlem görmüş yongaları Retsch SK1 değirmeninde 40-100 mesh aralığında öğütülmüş ve kimyasal analizlerde kullanılmıştır. Ekstraktif madde miktarı tayini için öğütülmüş yongalar, soxhlet ekstraksiyon cihazında öncelikle siklohekzan ve etanol karışımı (2:1, v/v) ile 6 saat devamında ise etanol ile 6 saat ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Çözünmüş ekstraktif madde miktarı tam kuru materyal yüzdesi olarak elde edilmiştir. Ekstraktan arındırılmış örneklerden holoselüloz eldesinde Wise ve Karl (1962), holoselülozdan α-selüloz ve hemiselüloz tayi-

ninde ise ASTM D1103 (1980) yöntemleri kullanılmıştır.  $\alpha$ -selüloz ve hemiselüloz miktarları tam kuru materyal yüzdesi olarak tespit edilmiştir. Dill ve ark. (1984)'e ait yöntem hafif değiştirilmiş ve örneklerin asit hidrolizi için şu şekilde uygulanmıştır: Ekstraktan arındırılmış 1 g tam kuru maddeye denk gelecek şekilde tartılan örnekler ilk aşamada 20 mL %72'lik  $H_2SO_4$  ile 30 °C'de 2 saat süreyle, ikinci aşamada ise 360 ml'ye saf su ile tamamlanarak 120 °C'de 30 dakika süreyle otoklavda hidrolize edilmiştir. Devamında, süzme işlemi sonucu kalıntı olarak elde edilen klason ligninin miktarı 105±2 °C'de kurutulduktan sonra tam kuru materyal yüzdesi olarak belirlenmiştir (Yasar ve ark., 2010b).

40-100 mesh aralığında öğütülmüş örnekler mouliness değirmeninde homojen odun unu haline getirildikten sonra fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopik ve termogravimetrik analizlerde (TGA) kullanılmıştır. 10 mg odun unu örneklerinin her birinin 1:100 (w/w) oranında KBr ile preslenmesiyle üretilen peletlerin FTIR spektrumları oda sıcaklığında 4000 ile 400  $cm^{-1}$  dalga sayısı aralığında Perkin Elmer BX FTIR spektrometre cihazında elde edilmiştir. 5 mg odun unu örneklerinin TGA analizleri, dakikada 10 °C ısıtma hızında 25 ile 900 °C aralığında azot ortamında Perkin Elmer SII Diamond termal analiz cihazında yapılmıştır.

#### Yongalevha üretimi, fiziksel ve mekanik testler

Kızılcımın kontrol ve alkali işlem görmüş yongaları, levha üretiminde orta tabakada kullanılmak üzere 3-1.5 mm, dış tabakalarda kullanılmak üzere 1.5-1 mm aralığında eleklerden geçirilmiştir. Yongalar levha üretiminden önce %3 rutubet derecesine kadar 102±5°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Üretilen yongalevhaların deneysel tasarımı Tablo 2'de gösterilmiştir. Yongalar, levhaların hedef yoğunluğu 0.65 g/cm<sup>3</sup> olacak şekilde tartılmıştır. Dış tabakaları oluşturan yongalara tam kuru ağırlıklarının %11'i oranında üre formaldehit tutkalı ve %1'i oranında sertleştirici (%35  $NH_4Cl$ ), orta tabakayı oluşturan yongalara ise tam kuru ağırlıklarının %9'u oranında üre formaldehit tutkalı ve %1'i oranında sertleştirici (%35  $NH_4Cl$ ) ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Levhaların %65'ini orta ta-

bakadan ve %35'ini dış tabakalardan oluşturacak şekilde ayarlanan ve tutkallanan yongalar 31 x 35 x 1.6 cm ebatlarında metal bir çerçeve içerisine serilmiştir. Metal çerçeve daha sonra 150 ±5°C'deki sıcak preste 2.5-3 N/mm<sup>2</sup> basınç altında 5 dakika boyunca bekletilmiştir. Üretilen levhaların kondisyonlanması 20°C sıcaklık ve %65 rutubet derecesinde 30 gün süreyle klima odasında yapılmıştır. Levhaların eğilmede elastikiyet modülü (EM), eğilme direnci (ED), yüzeye dik çekme direnci (YDÇD), su alma (SA) ve kalınlığına şişme (KŞ) özelliklerinin belirlenmesi TS EN 310 (1999), TS EN 317 (1999), TS EN 319 (1999) standartları ile gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 2.** Yongalevhaların deneysel tasarımı

Levha tipi	Kullanılan kızılçım yongaları
A	İşlem görmemiş (kontrol)
B	%0.25 NaOH ile işlem görmüş
C	%0.5 NaOH ile işlem görmüş
D	%0.75 NaOH ile işlem görmüş
E	%1 NaOH ile işlem görmüş

#### İstatistiksel Analiz

Çalışmada elde edilen bulguların değerlendirilmesi MiniTab 16 istatistik programında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle verilerin basit varyans analizi (Anova Testi) yapılmıştır. Anova testi sonucunda istatistiksel açıdan farklılığın ortaya çıkması durumunda, farklı grupların tespiti için Duncan testi kullanılmıştır.

#### BULGULAR VE TARTIŞMA

İşlem görmüş ve görmemiş kızılçım yongalarının ana kimyasal bileşenleri Tablo 3'te gösterilmiştir. Varyans analizi sonucunda kontrol ve işlem görmüş yongaların ana kimyasal bileşen verilerine ait değerler arasında istatistiksel açıdan farklılık ortaya çıkmıştır. Duncan testi-ne göre ekstraktif madde verileri 3 ayrı homojen grupta toplanırken, lignin,  $\alpha$ -selüloz ve hemiselüloz verilerinde herhangi bir gruplaşma olmamıştır.

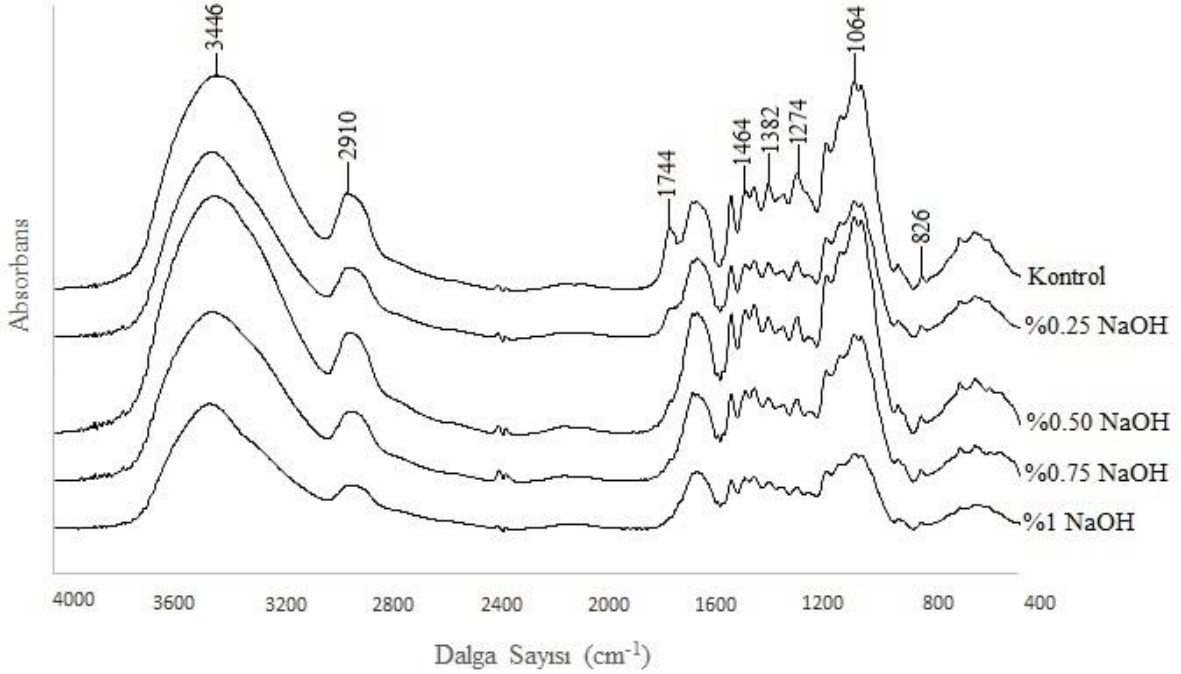
**Tablo 3.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçım yongalarının ana kimyasal bileşenleri

Bileşen (%)	Kızılcım Yongaları				
	Kontrol	%0.25 NaOH	%0.50 NaOH	%0.75 NaOH	%1 NaOH
Ekstraktif madde	4.74(0.15) <sup>1</sup> a <sup>2</sup>	4.61(0.15) a, b	4.50(0.07) b, c	4.41(0.12) c	4.37(0.09) c
Lignin	27.84(0.09) a	27.58(0.04) b	27.18(0.04) c	26.82(0.40) d	26.71(0.09) e
$\alpha$ -selüloz	48.44(0.10) a	49.52(0.13) b	50.71(0.09) c	51.98(0.09) d	52.88(0.08) e
Hemiselüloz	24.51(0.06) a	24.14(0.13) b	23.63(0.08) c	23.07(0.16) d	22.62(0.16) e

1: Standart sapma, 2: Duncan testine göre oluşan homojen gruplar her satırda harflerle gösterilmiştir. Ekstraktif madde için p<0.01, lignin,  $\alpha$ -selüloz ve hemiselüloz için p<0.001 bulunmuştur.

Yongalara uygulanan alkali işlemlerde NaOH derişimi arttıkça, ekstraktif madde, lignin ve hemiselüloz miktarlarında sürekli azalma,  $\alpha$ -selüloz miktarında ise sürekli bir artış görülmüştür (Tablo 3). Çalışmada elde edilen bulgular literatürle uyumluluk göstermektedir. Keza, alkali işlem uygulamalarının, lignoselülozik materyalden ekstraktif maddelerin bir kısmını, özellikle de yağ ve vaks bileşiklerini uzaklaştırdığı (Troedec ve ark., 2008;

Carvalho ve ark., 2010), lignin ve hemiselülozları oda sıcaklığı koşullarında ayrışmaya uğratabildiği (Ndazi ve ark., 2007b; Yaşar ve İçel, 2016) daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir.  $\alpha$ -selüloz miktarındaki artış, alkali işlemlere karşı kararsız olan lignin, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerin tersine, selülozun çok daha dayanıklı oluşuyla açıklanabilir (Gassan ve Bledziki, 1999; Ray ve Sarkar, 2001; Ndazi ve ark., 2007b; Troedec ve ark., 2008; Carvalho ve ark., 2010).



**Şekil 1.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarının FTIR spektrumları

Alkali işlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarına ait FTIR spektrumları 4000 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kaydedilmiştir (Şekil 1). Spektrumlarda elde edilen 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band internal standart olarak kullanılarak 3446, 1744, 1464, 1382, 1274, 1064 ve 826  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlarda örneklere ait ana kimyasal bileşenlerden selüloz, hemiselülozlar ve lignin değerlendirilmiştir. Söz konusu bandların absorbans değerleri 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın değerine bölünerek spektrumlar karşılaştırılabilir hale getirilmiştir (Sinha ve Rout 2009; Mahato ve ark., 2014). 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band metil ve metilen grupları içerisinde C-H gerilmesini temsil etmektedir (Tsuboi, 1957; Popescu ve ark., 2006). 3446  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band H- bağılı H-O gerilmesi ile ilgilidir (Tsu-

boi, 1957; Pandey 1999 ve 2005). 1744  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band örneklerdeki hemiselülozlara ait karboksil ve asetil gruplarının C-O- gerilmesine atfedilmiştir (Liang ve ark., 1960; Luna ve ark., 2012). 1464  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band lignin içerisindeki  $\text{CH}_3$  deformasyonunu ilgilendirmektedir. 1382  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band lignin, selüloz veya hemiselülozlardaki C-H deformasyonunu göstermektedir. 1274  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band hemiselülozlardaki asetil gruplarına ait C-O gerilmesini ilgilendirmektedir. 1064  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band lignindeki aromatik C-H ve primer alkol C-O deformasyonuna atfedilmiştir. 826  $\text{cm}^{-1}$ 'de ki band ise lignindeki aromatik C-H vibrasyonunu ilgilendirmektedir (Sinha ve Rout, 2009; Mahato ve ark., 2014).

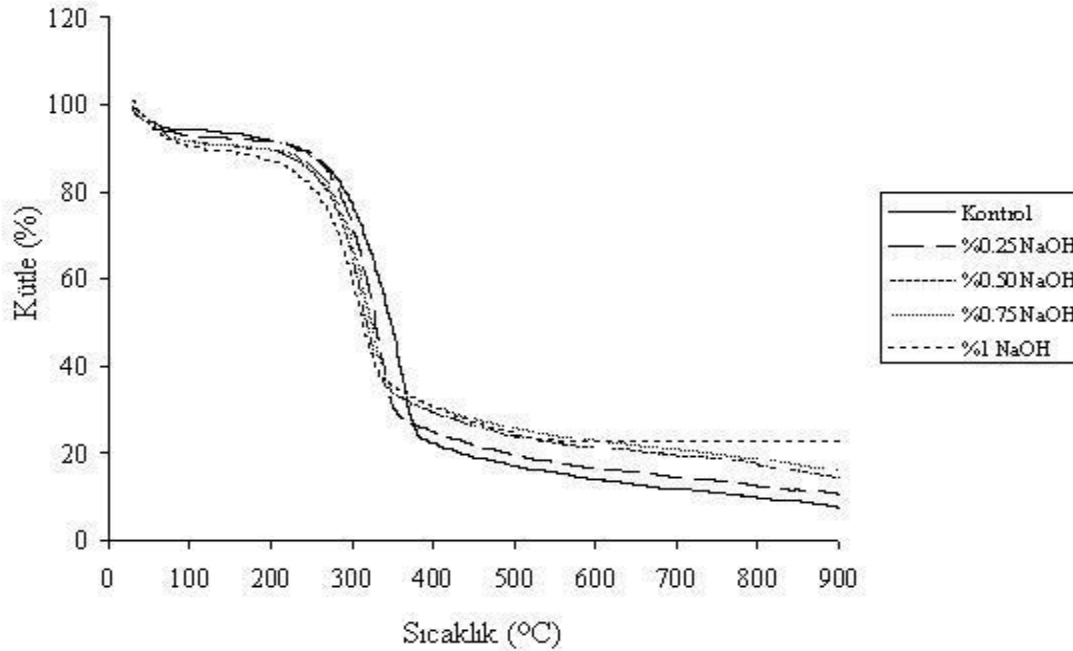
Tablo 4. İşlem görmüş ve görmemiş kızılçım yongalarının FTIR absorbands oranları

$A_i/A_{2910}$	Kızılcım Yongaları				
	Kontrol	%0.25 NaOH	%0.50 NaOH	%0.75 NaOH	%1 NaOH
$A_{3446}/A_{2910}$	1.534	1.562	1.585	1.610	1.615
$A_{2910}/A_{2910}$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
$A_{1744}/A_{2910}$	0.883	0.821	-	-	-
$A_{1464}/A_{2910}$	1.081	1.058	1.053	1.037	1.028
$A_{1382}/A_{2910}$	1.085	1.060	1.044	1.028	1.006
$A_{1274}/A_{2910}$	1.099	1.062	1.046	1.025	1.001
$A_{1064}/A_{2910}$	1.519	1.503	1.476	1.447	1.426
$A_{826}/A_{2910}$	0.772	0.699	0.690	0.642	0.621

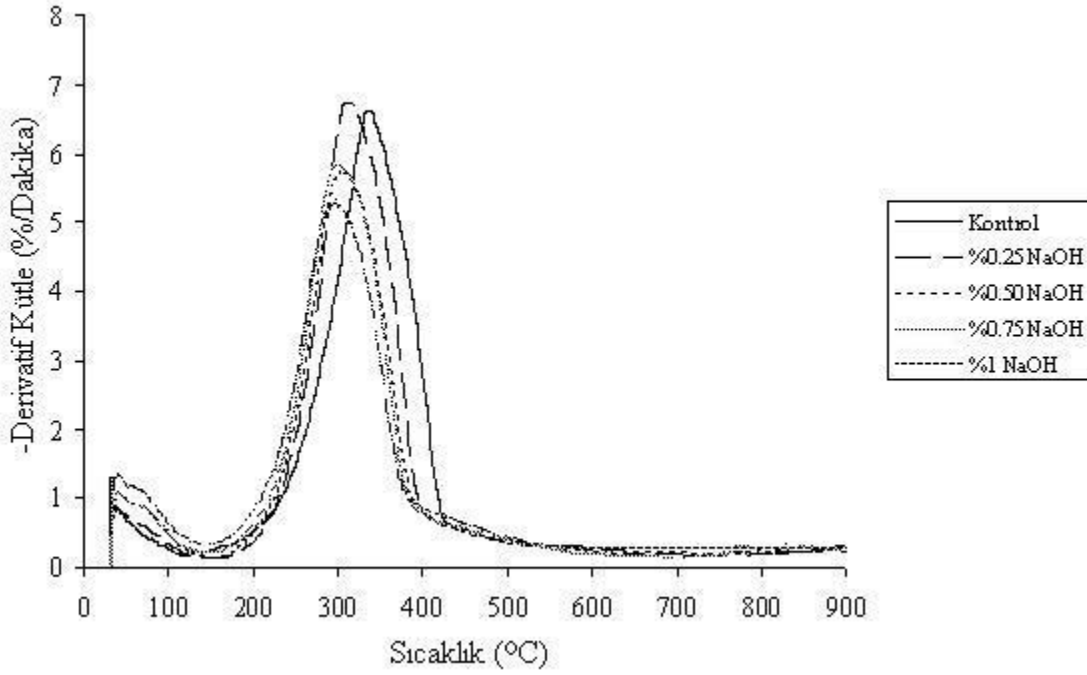
3446  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın değerinin, yongalara uygulanan alkali derişimi arttıkça yükseldiği görülmektedir. Bu yükseliş, alkali işlem ile örneklerdeki -OH gruplarının miktarında artış olduğunu ortaya koymuştur. 1744  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band değeri işlem görmemiş örnekte %0.25 NaOH ile işlem görmüş örnekten daha yüksek elde edilmiştir. Söz konusu band, %0.50, 0.75 ve 1 NaOH ile işlem görmüş örneklerin spektrumlarında tespit edilememiştir. Bu durum, alkali işlem derişiminin artmasının hemiselüozlardaki asetil gruplarının örneklerden uzaklaşmasına neden olduğunu göstermektedir. Örneklerdeki 1464  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band absorbands değeri alkali işlem uygulamaları ile sürekli düşüş göstermiştir. Bu düşüş alkali işlem ile örneklerdeki lignin miktarının azaldığını ortaya koymuştur. 1382  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın, kontrol örneğinde alkali işlem görmüş örneklere göre daha yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. 1274  $\text{cm}^{-1}$ 'deki

banddaki absorbands değeri işlem görmemiş örnekte daha yüksek bulunmuş ve alkali uygulamaların derişimi arttıkça örneklerde azalma göstermiştir. Bu durum, alkali uygulamalarla hemiselüozların asetil gruplarının örneklerden uzaklaşması ile ilgilidir. 1064 ve 826  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandların absorbands değerleri işlem görmemiş örnekten itibaren sürekli bir düşüş göstermiştir. Her iki band değerindeki düşüş, alkali işlem ile örneklerdeki lignin miktarının azalmasıyla açıklanabilir (Tablo 4). FTIR bulguları, ana kimyasal bileşen analizi sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

İşlem görmüş ve görmemiş kızılçım yongalarının TGA ve DTG (diferansiyel termogravimetrik analiz) termogramları Şekil 2 ve 3'te gösterilmiştir.



Şekil 2. İşlem görmüş ve görmemiş kızılçım yongalarının TGA termogramları



**Şekil 3.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarının DTG termogramları

İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam örneklerinde esas bozunma 150 °C'den itibaren başlamaktadır. Bu sıcaklığa kadar numune içersindeki suyun ve bir kısım ekstraktiflerin (Thurner ve Mann, 1981) uzaklaştığı anlaşılmaktadır. 150 °C'den itibaren gerçekleşen esas bozunma süreci kontrol örneğinde 553 °C, %0.25 NaOH ile işlem görmüş örnekte 529 °C, %0.50 NaOH ile işlem görmüş örnekte 521 °C, %0.75 NaOH ile işlem görmüş örnekte 514 °C ve %1 NaOH ile işlem görmüş 507 °C'ye kadar devam etmiştir. Örneklerde 150 °C ile 507-553 °C'ler arasında hemiselülozlar, ekstraktiflerin kalını, lignin ve selüloz (Thurner ve Mann, 1981; Meszaros ve ark., 2007) bozunmaya uğramıştır. Kontrol örneği ile karşılaştırıldığında, maksimum bozunma sıcaklığının

%0.25 NaOH ile işlem görmüş örnekte 23 °C, %0.50 NaOH ile işlem görmüş örnekte 30 °C, %0.75 NaOH ile işlem görmüş örnekte 35 °C ve %1 NaOH ile işlem görmüş örnekte 40 °C düştüğü belirlenmiştir (Tablo 5). 900 °C'deki kalıntı miktarı, alkali işlemlerdeki NaOH derişiminin yükselmesi ile örneklerde selüloz miktarının sürekli artış göstermesinden kaynaklanmaktadır. Keza, termal bozunma sırasında selüloz kondense olmuş polisiklik aromatik bir strüktüre dönüşerek kömürleşmiş kalıntıyı oluşturmaktadır (McGrath ve ark., 2003). TGA analizi sonuçları, alkali işlemde uygulanan derişimdeki artış ile yongaların termal dayanıklılığında giderek azalma olduğunu ortaya koymuştur.

**Tablo 5.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarının termal analiz sonuçları

Kızılçam Yongaları	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	900 °C'deki kalıntı (%)
Kontrol	150	341	553	7.48
%0.25 NaOH	150	318	529	10.30
%0.50 NaOH	150	311	521	14.41
%0.75 NaOH	150	306	514	16.00
%1 NaOH	150	301	507	22.60

T<sub>0</sub>: Başlangıç sıcaklığı, T<sub>max</sub>: Maksimum bozunma sıcaklığı, T<sub>f</sub>: Bitiş sıcaklığı.

İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarından üretilen levhaların fiziksel özellikleri Tablo 6'da verilmiştir. Varyans analizi sonucunda kontrol ve işlem görmüş yongalardan üretilen levhaların fiziksel özelliklerinin verilerine ait değerler arasında istatistiksel açıdan farklılık

belirlenmiştir. Duncan testine göre SA-2 saat verileri 4, KŞ-2 saat verileri 3 ve KŞ-24 saat verileri 4 ayrı homojen grupta toplanırken, SA-24 saat verilerinde herhangi bir gruplaşma oluşmamıştır.

**Tablo 6.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarından üretilen levhaların fiziksel özellikleri

Levha Tipi	SA-2 saat	SA-24 saat	KŞ-2 saat	KŞ-24 saat
A	54.75(3.27) <sup>1</sup> a <sup>2</sup>	87.13(4.88) a	17.41(2.99) a	23.62(2.37) a
B	60.94(5.90) b	96.29(6.47) b	21.99(3.26) a, b	28.91(3.28) a, b
C	63.21(5.33) b	103.92(2.61) c	24.12(4.16) b	32.15(4.27) b, c
D	70.94(3.54) c	113.69(5.42) d	31.48(3.29) c	39.01(3.35) c, d
E	74.42(3.84) d	121.31(5.71) e	34.21(6.60) c	44.91(5.56) d

1: Standart sapma, 2: Duncan testine göre oluşan homojen gruplar her sütunda harflerle gösterilmiştir. SA-2, 24 ve KŞ-2, 24 saat için  $p < 0.001$  bulunmuştur.

Ekstraktif maddelerin suyun oduna nüfuzunu engelleyici özellik gösterdikleri literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir (Pasillias ve Voulgaridis, 1999; Nemli ve ark., 2004a, b ve 2008; Nemli ve Colakoglu, 2005; Nemli ve Aydın, 2007; Gönültaş, 2008). Özellikle vaks ve yağ bileşikleri ince bir film tabakası etkisi göstererek suyun oduna girişine engel olmaktadır (Bekhta ve Hiziroglu, 2002). Odundaki polisakaritler (selüloz ve hemiselülozlar) molekül yapılarında yüksek miktarda -OH grubu içermeleri itibarıyla hidrofilik bir özellik ortaya koymaktadırlar. Lignin, odunun su alımına direnç gösteren hidrofobik bir özellik sergilemektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Kontrol yongalarıyla karşılaştırıldığında, NaOH derişimi arttıkça alkali işlem görmüş yongalarda hidrofobik özellik gösteren ekstraktif maddeler ve ligninin miktarlarında düşüş görülmüştür. İşlem görmüş yongalarda hidrofilik özellik gösteren hemiselülozların miktarlarının giderek azalmasına karşın, yine hidrofilik özellik sunan selüloz miktarında sürekli artış belirlenmiştir. Bu durum holoselüloz (hemiselüloz ve selüloz) miktarının kontrol yongalarında %72.95, %0.25 NaOH ile işlem görmüş yongalarda %73.66, %0.50 NaOH ile işlem görmüş yongalarda

%74.34, %0.75 NaOH ile işlem görmüş yongalarda %75.05 ve %0.1 NaOH ile işlem görmüş yongalarda %75.50 olduğunu göstermiştir. Bu vesileyle, hidrofilik polisakaritlerin miktarının işlem görmüş yongalarda giderek arttığı anlaşılmıştır. Alkali işlemlerle kızılçam yongalarının kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler, üretilen levhaların SA (2 ve 24 saat) ve KŞ (2 ve 24 saat) değerlerini giderek yükseltmiştir. TS EN 312 (2012) standardına göre, kuru şartlarda kullanılan yük taşıyıcı levhaların KŞ (24 saat) değerinin en yüksek %15 olması gerekmektedir, ancak çalışmada üretilen levhaların KŞ (24 saat) değerleri standardın beklentilerinin üstünde elde edilmiştir.

İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarından üretilen levhaların mekanik özellikleri Tablo 7'de sunulmuştur. Varyans analizi sonucunda kontrol ve işlem görmüş yongalardan üretilen levhaların mekanik özelliklerinin verilerine ait değerler arasında istatistiksel açıdan farklılık bulunmuştur. Duncan testine göre ED verileri 2, EM verileri 3 ve YDÇD verileri 4 ayrı homojen grup oluşturmuştur.

**Tablo 7.** İşlem görmüş ve görmemiş kızılçam yongalarından üretilen levhaların mekanik özellikleri

Levha Tipi	ED (N/mm <sup>2</sup> )	EM (N/mm <sup>2</sup> )	YDÇD (N/mm <sup>2</sup> )
A	16.48(3.65) <sup>1</sup> a <sup>2</sup>	2097(103) a	0.49(0.12) a
B	16.87(3.27) a	2144(118) a	0.51(0.13) a, b
C	17.53(3.53) a	2248(125) a, b	0.55(0.12) b, c
D	18.11(4.50) a, b	2414(129) b, c	0.58(0.14) c, d
E	19.47(3.48) b	2631(141) c	0.62(0.11) d

1: Standart sapma, 2: Duncan testine göre oluşan homojen gruplar her sütunda harflerle gösterilmiştir. ED için  $p < 0.01$ , EM ve YDÇD için  $p < 0.001$  bulunmuştur.

Ekstraktif maddelerin yongalar arasındaki yapışmaya olumsuz etkide bulunarak üretilen levhaların mekanik özelliklerini zayıflattıkları daha önceki çalışmalarda sunulmuştur (Moslemi, 1974; Nemli ve ark., 2004a, b; Nemli ve Colakoglu, 2005; Nemli ve Aydın, 2007; Ayrilmis ve ark., 2009). Alkali işlemlerle kızılçam yongalarındaki ekstraktif madde miktarında görülen giderek azalmanın üretilen levhaların mekanik özelliklerinin gelişmesine katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Odunda, polar -OH gruplarının kaynağını özellikle holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz) ve lignin meydana getirmektedir. Polar -OH grupları, polar yapıştırıcı polimerlerle hidrojen bağlarının oluşmasında sorumluk almaktadır.

Dolayısıyla, holoselüloz miktarında görülen artışın üretilen levhaların mekanik özelliklerini geliştireceği anlaşılmaktadır (Aydın, 2004). Alkali işlemlerle, kızılçam yongalarında hemiselüloz miktarının giderek azalmasına karşın selüloz miktarının sürekli yükselmesi ile holoselüloz miktarının artması, ayrıca alkali işlemin selülozdaki reaktif -OH gruplarının miktarını artırması üretilen levhaların mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Lignin, doğal tutkal özelliği taşımasıyla yongalar arası yapışmaya katkıda bulunmakta ve üretilen levhaların mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Joseleau ve ark., 2004; Khedari ve ark., 2004). Ancak, alkali işlemlerle yongalarda lignin mikta-

rı giderek azalmıştır. Buna karşın, genel olarak alkali işlemlerin kızılçam yongalarının kimyasal bileşiminde yarattığı değişikliklerin, üretilen levhalarda yongalara uygulanan NaOH derişimi yükseldikçe ED, EM ve YDÇD değerlerini giderek artırdığı görülmektedir. TS EN 312 (2012) standardında, kuru şartlarda genel amaçlı ve iç donanımlarda (mobilya dahil) kullanılan levhaların en düşük ED ve EM değerlerinin 10 N/mm<sup>2</sup> ve 1600 N/mm<sup>2</sup> olması gerektiği belirtilmiştir. Çalışmada üretilen tüm levhaların (A, B, C, D ve E) ED ve EM değerleri standartta belirtilen değerlerin üzerinde elde edilmiştir. TS EN 312 (2012) standardında, kuru şartlarda genel amaçlı kullanılan levhalarda aranılan en düşük YDÇD değeri 0.24 N/mm<sup>2</sup> olarak belirtilmiştir. Yine, çalışmada üretilen tüm levhaların (A, B, C, D ve E) YDÇD değerlerinin TS EN 312 (2012) standardının beklentilerini karşıladığı görülmüştür.

## SONUÇLAR

Çalışmada, kızılçam yongalarına %0.25, 0.50, 0.75 ve 1'lik NaOH çözeltileri ile alkali işlem uygulanmış, işlemlerin yongaların kimyasal bileşiminde ve termal değerlerinde yarattığı değişiklikler belirlenmiş ve bu değişikliklerin üretilen levhaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Kontrol yongalarına göre, uygulanan NaOH derişimi arttıkça işlem görmüş yongaların termal dayanıklılığının sürekli azaldığı görülmüştür. Alkali işlemlerdeki derişim artışı, yongalardaki hidrofobik bileşenlerin (ekstraktif maddeler ve lignin) miktarında sürekli düşüğe sebep olmuştur. Buna karşın, hidrofilik hemiselülozların sürekli azalmasına rağmen, selüloz miktarındaki devamlı yükseliş toplam hidrofilik polisakkaritlerin (hemiselüloz ve selüloz) miktarını artırmıştır. Alkali derişiminin artışı, işlem görmüş yongalardan üretilen levhalarda SA ve KŞ değerlerinin kontrol levhalarına göre sürekli artmasını beraberinde getirmiştir. Uygulanan NaOH derişiminin artması ile, işlem görmüş yongalarda kontrol yongalarına göre ekstraktif madde miktarının azalması, holoselüloz (hemiselüloz ve selüloz) miktarının artması ve selülozdaki reaktif -OH gruplarının çoğalması işlem görmüş yongalardan üretilen levhaların mekanik özelliklerine ait değerlerde sürekli artış sağlamıştır. Çalışmada üretilen yongalevhaların EM, ED ve YDÇD değerlerinin, TS EN 312 (2012) standardında belirtilen kuru şartlarda genel amaçlı kullanılan levhalar için beklenen değerlerden yüksek olduğu görülmüştür.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi ÖYP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen ÖYP06088-DR-15 nolu projenin bir bölümünü kapsamaktadır. Sağlamış oldukları destekten dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi ÖYP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimiz sunarız.

## KAYNAKLAR

- Abdul Khalil, H.P.S., Issam, A.M., Ahmad Shakri, M.T., Suriyani, R., Awang, A.Y. (2007). Conventional agro-composites from chemically modified fibres. *Industrial Crops and Products*. 26: 315-323.
- ASTM D1103. (1980). Standard test method for alpha-cellulose in wood. ASTM International, West Conshohocken, USA.
- Ayrılmis, N., Buyuksari, U., Avci, E., Koc, E. (2009). Utilization of pine (*Pinus pinea* L.) cone in manufacture of wood based composite. *Forest Ecology and Management*. 259(1): 65-70.
- Ates, S., Akyıldız, M.H., Özdemir, H. (2009). Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. *Bio-resources*. 4(3): 1032-1043.
- Ates, S., Akyıldız, M.H., Özdemir, H., Gümüşkaya, E. (2010). Technological and chemical properties of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) wood after heat treatment. *Romanian Biotechnological Letters*. 15(1): 4949-4958.
- Aydın, İ. (2004). Çeşitli ağaç türlerinden elde edilen kaplamaların ıslanabilme yeteneği ve yapışma direnci üzerine bazı üretim şartlarının etkileri. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Aydın, A. (2005). Sahil çamı (*Pinus Pinaster* Ait.) ibrelerinin yongalevha endüstrisinde değerlendirilebilmesi imkanları. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Bekhta, P., Hizirolu, S. (2002). Theoretical approach on specific surface area of wood particles. *Forest Product Journal*. 52(4): 72-76.
- Boonstra, M.J., Pizzi, A., Zomers, F., Ohlmeyer, M., Paul, W. (2006). The effects of a two stage heat treatment process on the properties of particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 64: 157-164.
- Carvalho, K.C.C., Mulinari, D.R., Voorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H. (2010). Chemical modification effect on the mechanical properties of hips/coconut fiber composites. *Bio-resources*. 5(2): 1143-1155.
- Chow, P., Harp, T., Meimban, R., Younquist, J.A., Rowell, R.M. (1996). Effect of acetylation on the dimensional stability and decay resistance of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) fiberboard. Document No: IRG/WP/96-40059.
- Dill, I., Salnikow, J., Kraepelin, G. (1984). Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of *Fagus sylvatica*. *Applied and Environmental Microbiology*. 48(6): 1259-1261.
- Fengel, D., Wegener, G. (1984). *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, Germany.
- Gassan, J., Bledzki, A.K. (1999). Alkali treatment of jute fibers. Relation between structure and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 71(4): 623- 629.



- Gomez-Bueso, J., Westin, M., Torgilsson, R., Olesen, P.O., Simonson, R. (1999). Composites made from acetylated lignocellulosic fibers of different origin. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 57: 433-438.
- Gönültaş, O. (2008). Fıstık çamı (*Pinus pinea*) kozalak, odun ve ibrelerinin kimyasal karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Joseleau, J.P., Imai, T., Kuroda, K., Ruel, K. (2004). Detection in situ and characterization of lignin in the G-layer of tension wood fibres of *Populus deltoids*. *Planta*. 219(2): 338-345.
- Khedari, J., Nankongnab, N., Hirunlabh, J., Teekasap, S. (2004). New low-cost insulation particleboards from mixture of durian peel and coconut coir. *Building and Environment*. 39(1): 59-65.
- Lopattananon, N., Payae, Y., Seadan, M. (2008). Influence of fiber modification on interfacial adhesion and mechanical properties of pineapple leaf fiber-epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 110(1): 433-443.
- Liang, C.Y., Bassett, K.H., McGinnes, E.A., Marchessault, R.H. (1960). Infrared spectra of crystalline polysaccharides; VII. Thin wood sections. *Tappi*, 43(12): 1017-1024.
- Luna, M.L., Murace, M.A., Robledo, G.L., Saparrat, M.C.N. (2012). Characterization of *Schinopsis haenkeana* wood decayed by *Phellinus chaquensis* (Basidiomycota, Hymenochaetales). *IAWA Journal*. 33(1): 91-104.
- Mahato, K., Goswami, S., Ambarkar, A. (2014). Morphology and mechanical properties of sisal fibre/vinyl ester composites. *Fibers and Polymers*. 15(6): 1310-1320.
- McGrath, T.E., Chan, W.G., Hajaligol, M.R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 66(1-2): 51-70.
- Meszaros, E., Jakab, E., Varhegyi, G. (2007). TG/MS, Py-GC/MS and THMGC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79(1): 61-70.
- Moslemi, A.A. (1974). Particleboard, Vol. 1: Materials. Southern Illinois University Press, Carbondale, Illinois.
- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P. (2002). Chemical modification of jute, sisal, hemp and kapok fibres by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*. 84(12): 2222-2234.
- Ndazi, B.S., Karlsson, S., Tesha, J.V., Nyahumwa, C.W. (2007a). Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A*. 38(3): 925-935.
- Ndazi, B.S., Nyahumwa, C., Tesha, J. (2007b). Chemical and thermal stability of rice husks against alkali treatment. *Bioresources*. 3(4): 1267-1277.
- Nemli, G., Kirci, H., Temiz, A. (2004a). Influence of impregnating wood particles with mimosa bark extract on some properties of particleboard. *Industrial Crops and Products*. 20: 339-344.
- Nemli, G., Hiziroglu, S., Usta, M., Serin, Z., Ozdemir, T., Kalaycioglu, H. (2004b). Effect of residue type and tannin content on properties of particleboard manufactured from black locust. *Forest Products Journal*. 54 (2): 36-40.
- Nemli, G., Colakoglu, G. (2005). Effects of mimosa bark usage on some properties of particleboard. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 29: 227-230.
- Nemli, G., Aydin, A. (2007). Evaluation of the physical and mechanical properties of particleboard made from the needle litter of *Pinus pinaster* Ait. *Industrial Crops and Products*. 26: 252-258.
- Nemli, G., Yildiz, S., Gezer, E.D. (2008). The potential for using the needle litter of Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) as a raw material for particleboard manufacturing. *Biore-source Technology*. 99: 6054-6058.
- OGM (2015). Orman atlası. Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Özdemir, H., Uçar, M.B. (2016). Kızılcıam ağaç kabuklarından elde edilen tanenin tutkal olarak değerlendirilebilmesi. *Electronic Journal Of Vocational Colleges*. 6(4): 11-20.
- Pandey, K.K. (1999). Study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 71(12): 1969- 1975.
- Pandey, K.K. (2005). Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability*. 90(1): 9-20.
- Pasillias, C.N., Voulgaridis, E.V. (1999). Water repellent efficiency of organic solvent extractives from Aleppo pine leaves and bark applied to wood. *Holzforschung*. 53: 151-155.
- Popescu, C.M., Vasile, C., Popescu, M.C., Singurel, G. (2006). Degradation of lime wood painting supports II – spectral characterisation. *Cellulose Chemistry and Technology*. 40(8): 649-658.
- Ray, D., Sarkar, B.K. (2001). Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 80(7): 1013-1020.
- Sinha, E., Rout, S.K. (2009). Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite. *Bulletin of Materials Science*. 32(1), 65-76.
- Thurner, F., Mann, U. (1981). Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 20(3): 482-488.
- Timar, M.C., Varodi, A.M., Hacibektasoglu, M., Campean, M. (2016). Color and FTIR analysis of chemical changes in beech wood (*Fagus sylvatica* L.) after light steaming and heat treatment in two different environments. *Bioresources*. 11(4): 8325-8343.
- Troedec, M.L., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J.P., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V., Krausz, P., (2008). Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A*. 39(3). 514-522.
- TS EN 310 (1999). Ahşap esaslı levhalar-Eğilme dayanımı ve eğilme elastikiyet modülünün tayini. TSE, Ankara.
- TS EN 312 (2012). Yonga levhalar – Özellikler. TSE, Ankara.
- TS EN 317 (1999). Yonga levhalar ve lif levhalar-Su içerisinde daldırma işleminden sonra kalınlığına şişme tayini. TSE, Ankara.
- TS EN 319 (1999). Yonga levhalar ve lif levhalar-Levha yüzeyine dik çekme dayanımının tayini. TSE, Ankara.
- Tsuboi, M. (1957). Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. *Journal of Polymer Science*. 25(109): 159-171.
- Var, A.A., Yıldız, U.C., Kalaycioglu, H. (2002). Effects of various timber preserve on mechanical properties of particleboard. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*. 1(1), 19- 38.
- Wise, E.L., Karl, H.L. (1962). *Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology*. Libby, C.E. (Ed.), Vol:1, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- Yaşar, S., İçel, B. (2016). Alkali modification of cotton (*Gossypium hirsutum* L.) stalks and its effect on properties

- of produced particleboards. *Bioresources*. 11(3): 7191-7204.
- Yasar, S., Guntekin, E., Cengiz, M., Tanriverdi, H. (2010a). The correlation of chemical characteristics and UF-resin ratios to physical and mechanical properties of particleboard manufactured from vine prunings. *Scientific Research and Essays*. 5(8): 737-741.
- Yasar, S., Guller, B., Baydar, H. (2010b). Studies on carbohydrate, lignin contents and some fiber properties of sesame (*Sesamum indicum* L.), cotton (*Gossypium hirsutum* L.) and poppy (*Papaver somniferum* L.) stalks. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*. 1(1): 56-66.
- Zaidon, A., Norhairul Nizam, A.M., Mohd Nor, M.Y., Abood, F., Paridah, M.T., Nor Yuziah, M.Y., Jalaluddin, H. (2007). Properties of particleboard made from pretreated particles of rubberwood, EFB and rubberwood-EFB blend. *Journal of Applied Science*. 7(8): 1145-1151.
- Zhang, Y., Lu, X., Pizzi, A., Delmotte, L. (2003). Wheat straw particleboard bonding improvements by enzyme pretreatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 61: 49-54.
-