

Su itici maddeler ile kombine edilmiş bakırlı ve borlu bileşiklerin yıkanma özellikleri

Ahmet Can^{a,*} , Hüseyin Sivrikaya^a 

Özet: Bu çalışmada, odun koruma endüstrisinde yoğun olarak kullanılan alkali/bakır/kuat (ACQ) ve borik asit (BA) emprenye maddelerinin yıkanma performansları araştırılmıştır. ACQ ve BA maddelerine referans madde olarak mikronize bakır kuat (MCQ) ve nano bor (NB) eklenmiştir. Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun örnekleri; %2,4 konsantrasyonda ACQ, %4 konsantrasyonda BA ve %1 konsantrasyonda MCQ ve NB ile dolu hücre yöntemine göre emprenye edilmişlerdir. ACQ ve BA ile emprenyeli örnekler, 5 farklı su itici madde (Tall yağı, Keten yağı, Sodyum silikat, Metil hidrojen silikon, N'-N-(1, 8-Naphthalyl) hidroksilamin) ile ikinci emprenye işlemine tabi tutulmuşlardır. Polietilen glikol 600 ve Alüminyum sülfat maddeleri ise ACQ ve BA ile homojen karışım oluşturularak tek emprenye şeklinde uygulanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre; ACQ, BA ve su itici maddeler ile oluşturulan varyasyonlarda, ACQ+MHS hariç, diğer varyasyonlarda yüksek oranda bakır ve bor yıkanmasına elde edilmiştir. ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerde sadece %3 oranında bakır yıkanması gerçekleşmiştir. Ayrıca ACQ ile emprenyeli örneklerdeki bakır yıkanması, MCQ ile emprenyeli örneklerdeki bakır yıkanmasından daha düşük bulunmuştur. NB ile emprenyeli örneklerin yıkanmaya karşı yüksek direnç gösterdiği yapılan çalışmada ortaya konmuştur. Yıkanma testi sonuçlarına göre NB ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı % 42,88 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alkali bakır kuat (ACQ), Borik asit (BA), Mikronize bakır kuat (MCQ), Nano bor (NB), Yıkanma testi

Leaching properties of wood treated with copper and boron compounds combined with water repellents

Abstract: In this study, leaching performances of ammonium copper quat (ACQ) and boric acid (BA) chemicals, which are highly used in wood protection industry, were studied. Micronized copper quat (MCQ) and Nano boron (NB) were used as reference materials to ACQ and BA preservatives. Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood samples were impregnated according to the full cell method with ACQ at 2,4 % concentration, BA at 4% concentration and MCQ and NB at 1% concentration levels. ACQ and BA impregnated samples were then, impregnated for a second time using 5 different water-repellent materials (tall oil, linseed oil, sodium silicate, methyl hydrogen silicone, N'-N-(1, 8-Naphthalyl) hydroxylamine). Polyethylene glycol 600 and aluminium sulphate were administered in the form of single impregnation by making a homogeneous mixture with ACQ and BA. In variations made using ACQ, BA and water repellent materials, all variations except ACQ+MHS were failed to prevent copper and boron leaching. In samples impregnated with ACQ+MHS, only 3 % copper leaching was obtained. In addition, the copper leaching in samples impregnated with ACQ were lower compared to copper leaching in samples impregnated with MCQ. It was found that samples impregnated with NB showed high resistance towards to leaching. According to the results of leaching test, the non-leached boron amount in samples impregnated with NB was 42.88 %.

Keywords: Alkaline copper quat (ACQ), Boric acid (BA), Micronized copper quat (MCQ), Nano boron (NB), leaching test

1. Giriş

Birçok üstün özelliklere sahip ahşap malzemenin doğal dayanıklılığının düşük olması kullanım alanlarını sınırlandırmakta, ilave koruyucu maddelere ve yöntemlere ihtiyaç duymaktadır. Özellikle suyla temas eden kullanım yerlerinde odunun doğal dayanımı oldukça düşüktür. Günümüzde su ile temas halinde kullanılan ahşap malzemede en etkili kimyasal maddenin bakır/krom/arsenik (CCA) olduğu bilinmektedir. CCA ve bakır krom bor, amonyum bakır arsenat, asit bakır kromat, amonyum bakır çinko arsenat, amonyum bakır kuat inorganik su bazlı odun koruyucular grubunda yer almaktadır (Hingston vd., 2001).

Son yıllarda bakırlı bileşiklerin koruyucu madde olarak kullanımı artış göstermiştir. Bunun nedeni olarak bakır

bileşiklerinin nispeten güvenli oluşu ve patojenlerin gelişimini engellemeleri gösterilmektedir (Richardson, 1997).

Krom bileşiklerinin kanserojen yapısı iyi bilindiğinden (Barceloux, 1999), bazı Avrupa ülkeleri (Hollanda, Norveç, Belçika, Almanya, Danimarka ve Slovenya), kromun ahşap koruyucularda kullanılmasını yasaklamayı amaçlamaktadır. Bazı diğer ülkeler (Finlandiya, İsveç ve Belçika), krom ile muamele edilmiş ahşabın sadece tehlike sınıfı IV olarak sınıflandırılan amaçlar için kullanılmasına izin vermektedir (Pohleven, 1998: Humar ve Petrič, 2000). Bununla birlikte, yeni nesil emprenye maddelerinin bazıları kromsuz bakır içerikli bileşiklerden oluşmaktadır. Yeni nesil emprenye maddelerinde, krom, yıkanmayı önleyen diğer kimyasallarla

✉ ^a Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bartın

✉ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): acan@bartin.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 07.05.2019, **Accepted** (Kabul tarihi): 24.09.2019



Citation (Atf): Can, A., Sivrikaya, H., 2019. Su itici maddeler ile kombine edilmiş bakırlı ve borlu bileşiklerin yıkanma özellikleri. Turkish Journal of Forestry, 20(3): 261-266. DOI: [10.18182/tjf.561048](https://doi.org/10.18182/tjf.561048)

yer değiştirmiştir. Böylece krom içermeyen ve yıkanmaya dayanıklı bakır içerikli emprenye maddeleri geliştirilmiştir.

Günümüzde, çevre kirliliğinin giderek artması, odun koruma endüstrisinde çevre dostu kimyasal maddelerin ve yöntemlerin kullanımını gerekli kılmıştır. Bor renksiz, kokusuz, ucuz ve aşındırıcı etkisinin olmamasının yanında insan sağlığına zararlı olmayan çevre dostu emprenye maddesi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır (Cavdar vd., 2018). Yapılan literatür çalışmasında bor maddesinin mantar, böcek ve boyutsal kararlılığı detaylı olarak incelenmiştir (Yalınkılıç vd., 1999). Borlu bileşiklerin dış ortam koşullarına maruz kaldıkları zaman odundan kolayca yıkanarak uzaklaşmaları en büyük dezavantajları olarak bilinmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için bor maddesinin odun hücre duvarlarında hapsedilmesi ve yıkanmasının azaltılması üzerine çalışmalar mevcuttur (Dauvergne vd., 2000; Kartal ve Imamura, 2004; Kartal vd., 2009). Fakat yapılan çalışmalarında borun odundan yıkanmasının engellenmesine tam olarak çözüm bulunamamıştır.

Yapılan bu çalışmanın amacı; su itici maddeler ile kombine edilen bakırlı ve borlu emprenye maddelerinden yıkanan bakır ve bor miktarının azaltılmasıdır. Ayrıca mikronize bakır quat ve nano bor maddelerinin yıkanma testleri gerçekleştirilerek madde boyutunun küçültülmesiyle yıkanmaya karşı direncin nasıl olduğu ortaya konmuştur.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Yapılan çalışmada 0.49 g/cm³ tam kuru yoğunluğa sahip Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun örnekleri kullanılmıştır. Örneklerin ortalama yıllık halka genişlikleri 0.2 cm olup Bartın'da bulunan Kartal Ahşap firmasından temin edilmişlerdir. Altı ay doğal kurumaya bırakılan örnekler kurutma sonrası yıkanma test boyutu olan 20x20x10 mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Örneklerin budaksız ve küf mantarı olmamasına, düzgün lifli olmasına özen gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan borik asit (BA) Eti Maden İşletmesinden, nano bor (NB) Nanotek Kimya Sanayi İşletmesinden, tall yağı (TY) OYKA kağıt fabrikasından temin edilmiştir. Tall yağı 4 pH değerine sahip, %37 yağ asiti, %58 reçine asidi ve %5 sabunlaşmayan maddeden oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan keten tohumu yağı ONEVA (İstanbul Şirketi'nden alınmış ve özel bir soğuk presleme yöntemi ile üretilmiştir. Sodyum silikat (SS) ve polietilen glikol (PEG 600) Merck marka olup DÜZEY Lab. Firmasından temin edilmiştir. RUI Chem'den firmasından satın alınan metil hidrojen silikonu (MHS) % 1.55-1.60'lık bir hidrojen içeriğine sahiptir. Genel formül C₁₂H₇NO₃ olan N,N-(1,8-Naftalin) hidroksilamin (NHA-H) Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

2.2. Odun emprenye işlemi

Emprenye madde konsantrasyonları ve oluşturulan varyasyonlar Çizelge 1'de yer almaktadır. PEG ve AS dışındaki maddeler su ile homojen bir karışım oluşturmadığından çift emdirme olarak uygulanmıştır. Diğer varyasyonlar (PEG, AS) BA ile homojen bir karışım oluşturduğundan, bunlar tek bir emprenye olarak

uygulanmıştır. Hava kuru rutubet değerine sahip örnekler emprenye işlemine maruz bırakılmışlardır. Farklı konsantrasyonlarda (Çizelge 1) hazırlanan çözeltiler ile ASTM D 1413-007 (2007) standardına göre 30 dakika vakum, 60 dakika 6 bar basınç uygulanarak örneklerin emprenyesi gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ağırlıkları emprenye öncesi (Mf) ve emprenye sonrası (Ms) olarak kaydedilmiştir. Örneklerle ait retensiyon değerleri eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Emprenye edilen örnekler 20 °C'de %65 bağıl nem koşulları altında kondisyonlanmıştır. Kondisyonlama işleminden sonra örnekler 103 °C'de değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuşlardır. Örneklerin tam kuru ağırlıkları (M1) kaydedildikten sonra 30 dakika vakum, 60 dakika 6 bar basınç altında Çizelge 1'de belirtilen konsantrasyonlarda ikinci kez emprenye edilmişlerdir. İkinci emprenye işleminden sonra örnekler 23 °C ve %65 bağıl nemde ikinci kez kondisyonlanmıştır. Kondisyonlanma işlemi sonrası örnekler 80 °C'de 48 saat süre ile değişmez ağırlığa gelinceye kadar (M2) bekletilmiştir. Örneklerin yüzde ağırlık artışı eşitlik 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Retensiyon (kg/m}^3\text{)} = G \times C \times 10/V \quad (1)$$

Burada;

G: absorbe edilen madde miktarı (Ms-Mf) (g),

C: madde konsantrasyonu (%)

V: örnek hacmi (cm³).

$$\text{WPG (\%)} = (M2-M1)/M1 \times 10 \quad (2)$$

M2: emprenye sonrası kuru ağırlık (g) ve M1: emprenye öncesi kuru ağırlık (g).

Tall yağı emprenyesinde su ile 1:1 (ağırlık/ağırlık) oranında emülsiyon hazırlanarak çözeltiler hazırlanmıştır. Yüze aktif madde olarak %15 oranında sodyum lauril sülfat (SLS) eklenmiştir. Emülsiyonun hazırlanmasında, yağ ve yüze aktif madde bir karıştırıcıda (3000 rpm) iyice karıştırıldı ve karıştırma devam ederken yavaşça saf su ilave edilmiştir. Hazırlanan emülsiyon daha sonra 1 saat boyunca bir manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. N'-N- (1,8-Naftalil) hidroksilamin (NHA-H), %0.1'lik bir konsantrasyonda metanol ile hazırlanmıştır. Metil hidrojen silikon (MHS), keten yağı (KY) ve sodyum silikat (SS) çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

Çizelge 1. Örnek varyasyonları ve konsantrasyon değerleri

Varyasyonlar	
%4 ACQ	Sadece ACQ ile emprenye
%4 ACQ, %50 TY	ACQ ile emprenye sonrası TY ile emprenye (A-TY)
%4 ACQ, %100 KY	ACQ ile emprenye sonrası KY ile emprenye (A-KY)
%4 ACQ, %30 SS	ACQ ile emprenye sonrası SS ile emprenye (A-SS)
%4 ACQ + %20 PEG	ACQ ve PEG homojen karışım oluşturularak tek emprenye (A-PEG)
%4 ACQ + %5 AS	ACQ ve AS homojen karışım oluşturularak tek emprenye (A-AS)
%4 ACQ, %5 MHS	ACQ ile emprenye sonrası MHS ile emprenye (A-MHS)
%4 ACQ, %0.1 NHA-H	ACQ ile emprenye sonrası NHA-H ile emprenye (A-NHA-H)
%1 MCQ	Sadece MCQ ile emprenye
%1 NB	Sadece NB ile emprenye

*Varyasyonlar boric asit (BA) içinde oluşturulmuştur

2.3. Yıkama deneyi

Yıkama deneyi AWWA E11 (1997) standardına göre yapılmıştır. Çizelge 1'de belirtilen varyasyonlara göre emprenye edilmiş % 9-10 rutubetine getirilen 20 x 20 x 10 mm (radyal x teğet x lifler yönü) boyutlarındaki örneklerin boyutları modifiye edilerek 19 x 19 x 19 mm boyutlarında kullanılmıştır. Emprenye edilen ve sabit ağırlığa gelen örnekler alınarak (her bir varyasyon için 6 adet), bunlar 300 ml saf suyla 20 dakika vakum uygulanarak emprenye edilmiştir. Saf suyla emprenye edilen örneklerin beher içindeki saf suya tamamen batmaları için örnekler üzerine ağırlık konulmuştur. Beherler 20 °C ve %65 bağıl nem şartlarında ağızları kapatılarak yıkama işlemine tabi tutulmuşlardır. 6, 24, 48 saat ve sonrasındaki her 48 saatte toplam 14 gün boyunca kaplar içindeki su yenisiyle değiştirilmiştir. Yıkama deneyinde karıştırma işlemi uygulanmamıştır. İki hafta sonra örnekler sudan çıkarılmış ve oda şartlarında kurumaları sağlanmıştır. Her bir yıkama süresi sonrası elde edilen su örneklerindeki, yıkanmış ve yıkanmamış odun örneklerindeki bakır ve bor miktarı ICP analizi ile belirlenmiştir.

2.3.1. Bakır ve bor analizi

Yıkama sularındaki ve yıkama işlemine maruz bırakılmış odun örneklerindeki bakır ve bor miktarları (ICP analizi) AWWA A21 (2000) standardına göre yapılmıştır. Yıkama işlemine maruz kalmış örnekler kesilerek öğütülmüş ve yakma işlemine tabi tutulmuşlardır. Odun örneklerindeki bakır ve bor bileşik miktarının tespiti için odunlar AWWA-A7 (1993) standardına göre yakılarak sıvı hale getirilmiştir. Yakma işleminde 0.5 g odun tozu, 8 ml nitrik asit ve 3 ml hidrojen peroksit kullanılmıştır.

Yıkama testi sırasında 2, 24, 48 ve her 48 saatte bir toplanan suların ICP ölçümleri, Bülent Ecevit Üniversitesi Araştırma Merkezinde, ICP laboratuvarında, ICP (Spectro-Genesis Inductively Coupled Plasma) cihazında belirlenmiştir. 1000 ppm'lik ICP bakır standardından (Merck) 0.5 ppm aralıklı 0.25-10 ppm arasında standart numuneler hazırlanmış ve bu standartlar makinede okutularak ölçümlerin regresyon eğrisi oluşturulmuştur. Deney örneklerinin reel bakır ve bor miktarları bu regresyon modeline aktarılmış ve hesaplanan değerler kaydedilmiştir. Bu değerlerden odun örneklerinde kalan bakır ve bor bileşik miktarı (ppm) hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

Kıyaslamada bakırlı ve borlu bileşik ve su itici maddeler ile birlikte emprenye edilen yıkanmış örnekler ile su itici madde kullanılmayan sadece bakırlı ve borlu bileşikler ile emprenye edilen yıkanmamış örnekler kullanılmıştır. Böylece uygulanan tüm işlemler sonrasındaki odundaki kalan bakırlı ve borlu bileşik miktarı (%) belirlenmiştir. Ayrıca, her varyasyonun yıkama sularında bulunan bakırlı ve borlu bileşiklerin miktarları kıyaslanmış ve yıkama işlemi sonrasında suya geçen bakırlı ve borlu bileşik miktarları (ppm) 6 saat, 24 saat, 1 hafta ve 2 hafta süre sonlarında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2-3-4-5'de verilmiştir.

Yıkama öncesi sarıçam odununda başlangıç bakır bileşik miktarına göre hesaplanan odunda kalan bakır bileşik miktarı değerleri (ppm), ACQ+TY ile emprenye edilen örnekler için 3160 ppm ile en yüksek; ACQ+NHA-H ile emprenye edilen örnekler için 1850 ppm ile en düşük seviyede bulunmuştur. Bakır oranlarının farklı olması, uygulanan ikinci emprenye işlemi sırasında emprenye çözeltisine bakırın geçmesinden ve farklı çözeltelerde farklı oranlarda bakır yıkanmasından kaynaklanmıştır. ACQ+NHA-H maddesiyle emprenyeli örneklerde yıkama testi sonrası bakır oranı yıkama testi öncesi bakır oranına göre fazla çıkması nedeniyle Çizelge 2 ve Şekil 1'de bu değerlere yer verilmemiştir.

Sadece ACQ ile emprenye edilmiş sarıçam odununda yıkama deneyi sonrasında kalan bakır bileşik miktarı %90,22 olmuştur. Araştırmada kullanılan emprenye maddelerinin kimyasal formülasyonları incelendiğinde koruyucu etkinlik bakımından en önemli maddenin Cu olduğu belirtilmektedir (Temiz, 2005). Bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen sarıçam odun örneklerinin suda yıkanan bakır oranlarına bakıldığında en az yıkama %96.31'le ACQ+MHS ile oluşturulan varyasyonda, en fazla yıkama %39.93'le ACQ+AS ile emprenye edilen örneklerde elde edilmiştir. Oluşturulan varyasyonlar incelendiğinde ACQ+MHS ile emprenye edilen örneklerde bakır fiksasyonunun iyi sağlandığı ve ikinci emprenye olarak uygulanan MHS maddesinin su itici etkinliği sayesinde yüksek oranda bakır maddesinin odun içerisinde kaldığı söylenebilir. Ayrıca MHS maddesinin örnek yüzeylerinde film tabakası oluşturabileceği kullanılan MHS maddesinin güvenlik bilgi formunda (GBF) yazmaktadır. Oluşan bu film tabakası bakırın yıkanmasını önemli ölçüde engellemiştir. ACQ+MHS maddesi hariç diğer su itici maddelerle emprenye işlemi sonrası yıkanan bakır miktarının sadece ACQ ile emprenye edilen örneklerden yüksek olması ikinci emprenye işlemi ile odun çeperlerinde meydana gelen mikro çatlaklara bağlanabilir. Bu çatlaklar nedeniyle bakırın odundan yıkanması kolaylaşmış olabileceği düşünülmektedir (Olsson vd., 2001; Tomak, 2011).

Çizelge 2. ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkama öncesi ve sonrası kalan bakır miktarları (ppm)

Varyasyonlar	Yıkama öncesi bakır (ppm)	Yıkama sonrası bakır (ppm)	Kalan bakır miktarı (%)
ACQ	2250	2030	90,22
A-TY	3160	1444	45,70
A-KY	2270	1434	63,17
A-SS	2990	2650	88,63
A-PEG	2400	2080	86,67
A-AS	2850	1138	39,93
A-MHS	2980	2870	96,31
A-NHA-H	1850	-	-
MCQ	1422	1009	70,96

Şekil 1'de ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklere ait retensiyon değerleri (kg/m^3) karşılaştırmalı olarak verilmiştir. AS yapısından dolayı odun örneklerinde yüksek oranda çatlamalara neden olmaktadır. Yaptığımız çalışmada da bu durum ortaya konmuştur. Odun yüzeylerinde meydana gelen yüksek çatlaklıklar oranları, kimyasal maddelerin odundan yıkanmasını kolaylaştırmaktadır. ACQ+AS ile emprenye edilen yıkanma test örneklerinde de suyla temas halinde yüzeylerin çatlama oranının artması muhtemeldir. Bu durum bakırın yıkanmasını arttırdığı düşünülmektedir.

Bakır, odunda bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikler formları halinde bulunabilir. Tek emprenye işlemi olarak uygulanan ACQ+PEG ve ACQ+AS maddelerinde yıkanma oranının yüksek olması PEG ve AS maddelerinin bakırın tutunacağı selüloz ve lignini bloke ettiği, bu nedenle bakır tutunmasının az olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, oluşturulan bu varyasyonlarda bakır ve diğer bileşikler birbirleriyle ve odun bileşenleriyle bağ yapmadıkları düşünülmektedir. Odun ile kimyasal bağın olmaması yıkanma oranını arttırmaktadır.

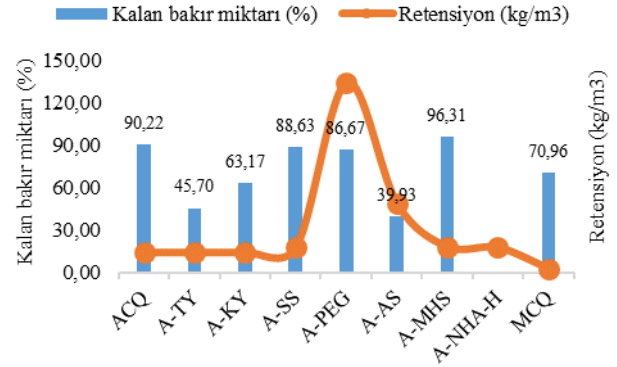
Yapılan literatür çalışmalarında mikronize bakırın yıkanmasının oldukça düşük olduğu ve bakır sülfata kıyasla yıkanmaya karşı direncinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Cooper ve Ung, 2008; Kartal vd., 2009). Fakat yaptığımız çalışmada MCQ maddesinin odunda %70.96 oranında kaldığını göstermektedir. Bu farklılıklar çalışmalarda kullanılan odun türüne, pH değerine, lignin yapısı ve miktarına, ekstraktif madde içeriği gibi çeşitli sebeplere bağlanabilir. Bu farklılıklar emprenye maddelerinin odunda sabitlenmesine ve dolayısıyla yıkanmasına etki edebilir (Gezer, 2003). Nano partiküller küçük çaplarından dolayı odun hücre çeper derinliklerine kolayca girmekte ve odundan yıkanmaları daha zor olmaktadır (Paril vd., 2017). Fakat yapılan bir başka çalışmada; nano boyuttaki partiküllerin su içerisinde hareketlilikleri fazla olduğu, dolayısıyla yıkanmaya karşı hassas oldukları belirtilmiştir (Ding vd., 2013). Yapılan yıkanma testinde örnekler iki hafta su ile direk temas halinde olduğu için MCQ ile emprenyeli örneklerin yıkanma değerleri ACQ ile emprenyeli örneklerden daha yüksek bulunmuştur.

Odundan yıkanan bakır miktarı, başlangıç aşamasında yüksek oranda iken, zamanla bu oran düşüş göstermektedir. Bunun temel nedeni yıkanmanın başlangıç aşamasında odun ile bağ oluşturmayan bakırın yıkanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Yıkanan toplam bakır oranlarına bakıldığında 14.28 ppm ile ACQ+NHA-H en yüksek, 2.44 ppm ile ACQ en düşük değere sahiptir. İkinci emprenye işlemleri ile suya geçen bakır miktarı artış göstermiştir. Bunun temel nedeni olarak ikinci emprenye sırasında oluşan mikro çatlaklardan bakır yıkanmasının kolaylaşmış olmasıdır. İkinci emprenye sırasında elde edilen yüksek ağırlık artışı değeri odunda mikro çatlak sayısını arttırmakta, bunun sonucunda yıkanan bakır ve bor miktarı artış göstermektedir (Tomak, 2011).

Sadece borlu bileşikler ile emprenye edilmiş sarıçam odununda yıkanma deneyi sonrasında kalan borlu bileşik miktarı %0.98 olmuştur. Yıkanma deneyi sonrasında odundaki borun neredeyse tamamı yıkanmıştır. Bor bileşikler odun içerisine kolayca nüfuz edebilen, fakat hücre çeper bileşenleri ile kimyasal bağ oluşturmayan ve bunun sonucunda su ile teması halinde odundan kolayca

yıkanabilmektedir. BA ile odun arasındaki bağlanmada fiziksel adsorbsiyon söz konusu olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun odundan su ile temas eden dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos vd., 2006). Bor - oksijen bağları kolaylıkla çözünebilir yapıda olup, odunun su ile teması halinde kolaylıkla yıkanmaktadır (Yalınkılıç vd., 1999).

Yıkanma öncesi sarıçam odununda başlangıç borlu bileşik miktarına göre hesaplanan odunda kalan borlu bileşik miktarı değerleri (ppm), BA +AS ile emprenye edilen örnekler için 6691 ppm ile en yüksek; BA +NHA-H ile emprenye edilen örnekler için 2793 ppm ile en düşük seviyededir. AS emprenye maddesinde bu değer yüksek çıkması bor ile karışım olarak tek seferde emprenye işleminin yapılmasına, NHA-H maddesinde ise çift emprenye işleminin yapılmasından ve kimyasal yapıyı bozmasında kaynaklanmaktadır. Çünkü ikinci emprenye sırasında da odundan bor bileşiğinin yıkanması olmaktadır.



Şekil 1. ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklere ait retensiyon değerleri (kg/m^3)

Çizelge 3. Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bakır miktarı (ppm)

Varyasyonlar	Cu (ppm)				
	6 saat	24 saat	1 hafta	2 hafta	Toplam
ACQ	1.03	0.72	0.54	0.15	2.44
A-TY	-	2.72	2.75	1.51	6.98
A-KY	-	0.86	0.86	0.75	2.47
A-SS	1.86	4.93	0.67	0.4	7.86
A-PEG	-	2.01	0.46	0.2	2.67
A-AS	-	4.54	5.35	0.23	10.12
A-MHS	1.36	4.37	3.06	1.1	9.89
A-NHA-H	-	3.62	10.24	0.42	14.28
MCQ	0.89	1.68	5.19	0.24	8.00

Çizelge 4. BA+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bor miktarları (ppm)

Varyasyonlar	Kalan bor miktarı (%)		
	Yıkanma öncesi bor (ppm)	Yıkanma sonrası bor (ppm)	Kalan bor miktarı (%)
BA	6661	65	0.98
B-TY	3457	65	1.88
B-KY	3299	46	1.39
B-SS	4818	308	6.39
B-PEG	5824	84	1.44
B-AS	6691	16	0.24
B-MHS	2895	44	1.52
B-NHA-H	2793	73	2.61
NB	1644	705	42.88

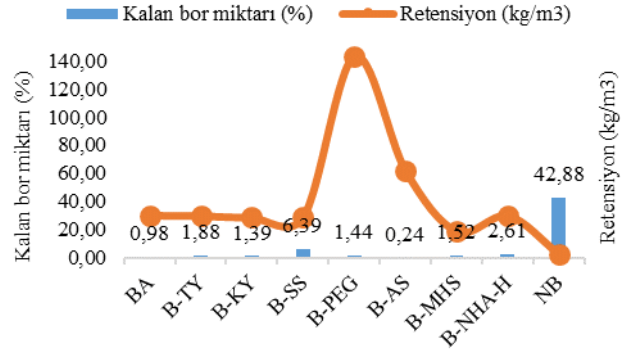
Çizelge 4'e göre ikinci emprenye işlemi uygulanan tüm varyasyonlarda bor bileşimi değeri BA maddesinin tek başına emprenye işlemine göre önemli ölçüde azalma göstermiştir.

Yıkanmış örneklerde kalan borlu bileşik değerleri (%), BA+SS ile emprenye edilen örnekler için %6.39 ile en yüksek; BA+AS ile emprenye edilen örnekler için %0.24 ile en düşük seviyededir.

Şekil 2'de yıkanmayan bor miktarı (%) ile örnekler için retensiyon (kg/m³) karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Su itici maddeler ile ikinci emprenye işlemi borlu bileşiklerin odundan yıkanmasını azaltmıştır. Fakat oluşturulan tüm varyasyonlarda odunda kalan bor miktarı oldukça düşüktür. Odunun su alımının azaltılması ile odundan yıkanan bor miktarının azaltılması birbirine paralellik göstermektedir (Baysal vd., 2006). Çeşitli su itici maddeler kullanılarak odunun su alımı azaltılabilir ve dolayısı ile odundaki boşlukların azaltılması sonucu borlu bileşiklerin yıkanması azaltılabilir (Yalınkılıç vd., 1999). Lyon vd. (2007), farklı konsantrasyonlarda borik asit ile muamele edilen odun örneklerinin emprenyesini takiben; bezir, soya ve kanola yağlarıyla emprenye edilmiş örneklerde başlangıç miktarının %17-34'ü kadar bor kaldığını belirlemiştir.

Yıkanma testi sonrası odunda %42.88 oranında nano bor bileşimi kalmıştır. Şekil 2'de görüldüğü üzere düşük retensiyon değerine rağmen yüksek oranda yıkanmayan bor miktarı görülmektedir. Bu borik asite kıyasla yüksek bir değerdir. Bor bileşiminin nano boyutta olması, NB maddesinin odunun hücre çeperlerinin iç kısımlarına yerleşmesi yıkanmasını azaltmıştır. Kartal vd., (2009) tarafından yapılan çalışmada; nano borun yıkanma direncinin olmadığı 6 günlük yıkanma işleminde borik asit ile eşdeğer yıkanma seviyesine ulaştığı vurgulanmıştır. Yapılan çalışmaların farklı türlerde olması ve farklı vakum ve basınç işlemleriyle emprenye işlemlerinin yapılması muhakkak ki sonuçlar üzerinde farklı etkiler gösterecektir.

Yıkanma işlemi sonrası yıkanma sularındaki bor bileşimi oranlarına bakıldığında 828.42 ppm ile en yüksek değer sadece bor kullanılan varyasyonlarda elde edilmiştir. Sürenin artışı ile yıkanan bor miktarı azalma göstermiştir. Bu durum bor bileşiminin yıkanmasının ilk saatlerde gerçekleştiğini göstermektedir. Su itici maddeler kullanılarak oluşturulan varyasyonlarda yıkanan bor miktarının daha düşük olması beklenirdi. İkinci emprenye işlemi yapılarak yüklenen yüksek orandaki su itici maddesi hücre çeper tabakalarında mikro yapısal değişimler ve çatlaklara neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum literatür çalışmalarında belirtilmiştir (Olsson vd., 2001; Tomak, 2011). Yıkanma işlemi uygulanan örneklerde elde edilen yüksek AAD ile odundaki oluşması öngörülen çatlaklardan daha fazla bor yıkanması meydana gelmiş olabilir. Suya geçen minimum bor miktarı (131.37 ppm) BA+MHS varyasyonlarında; maksimum bor bileşimi miktarı ise BA varyasyonunda (828.42 ppm) elde edilmiştir.



Şekil 2. BA+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örnekler için retensiyon değerleri (kg/m³)

Çizelge 5. Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bor miktarı (ppm)

Varyasyonlar	Bor (ppm)				
	6 saat	24 saat	1 hafta	2 hafta	Toplam
BA	465	352	10.47	0.95	828.42
B-TY	-	77.26	47.18	24.1	148.54
B-KY	82.37	94.62	68.26	21.45	266.7
BA+KY					
B-SS	54	68.01	72.54	4.1	198.65
B-PEG	94.34	125.04	23.06	1.23	243.67
B-AS	209.52	207.09	1.05	0.1	417.76
B-MHS	73.23	42.13	9.01	7	131.37
B-NHA-H	194.68	52.36	8.21	1.41	256.66
NB	-	6.24	1.03	0.52	7.79

4. Sonuçlar

2x2x1 cm örnek boyutu kullanılarak yapılan yıkanma testi sonuçlarına göre; sadece ACQ ile emprenyeli örneklerde meydana gelen bakır yıkanma miktarı, ACQ ile oluşturulan diğer varyasyonlara göre daha azdır. Yani ikinci emprenye işlemi yapılan örneklerde bakır yıkanma miktarı artış göstermiştir. Fakat sadece ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerde daha düşük bakır yıkanması gerçekleşmiştir (%3.69). MCQ ile emprenyeli örneklerde meydana gelen bakır yıkanması ACQ ile emprenyeli örneklere kıyasla daha fazladır. Sadece BA ile emprenyeli örneklerde yüksek oranda bor yıkanması elde edilmiştir. Oluşturulan varyasyonlarda yıkanan bor miktarı kısmen azaltılmıştır. Sadece BA ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor oranı %0.98 iken, BA+SS ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı %6.39'da olmuştur. Bor bileşiminin nano boyuta indirgenmesiyle yıkanma miktarı azalma göstermiştir. NB ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı %42.88'dir. NB ile yıkanmaya karşı direnç önemli oranda artırılmıştır.

Açıklama

Bu çalışma "Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2016- FEN-C-001).

Kaynaklar

- ASTM-D 1413-007, 2007. Standart test methods of testing wood preservatives by laboratory soilblock cultures, Annual Book of Astm Standarts, USA, pp. 452-460.
- AWPA A7, 1993. Standard for wet ashing procedures for preparing wood for chemical analysis. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A.
- AWPA A21, 2000. Standard method for the analysis of wood and wood treating solutions by inductively coupled plasma emission spectrometry. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A.
- AWPA E11, 1997. Standard method of determining the leachability of wood preservatives. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A.
- Barceloux, D.G., 1999. Chromium. *Clinical Toxicology*, 37:173-194.
- Baysal, E., Sönmez, A., Çolak, M., Toker, H., 2006. Amount of leachant and water absorbtion levels of wood treated with borates and water repellents. *Bioresource Technology*, 97: 2271-2279.
- Cooper, P.A., Ung, T.Y., 2008. Comparison of laboratory and natural exposure leaching of copper from wood treated with three wood preservatives. 39th IRG Annual Meeting, May, Stockholm, Sweden, IRG/WP/08- 50258.
- Cavdar, A.D., Tomak, E.D., Mengeloglu, F., 2018. Long-term leaching effect on decay resistance of wood-plastic composites treated with boron compounds. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2): 756-764.
- Dauvergne, E.T., Soulounganga, P., Gerardin, P., Loubinoux, B. 2000. Glycerol/glyoxal: A new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. *Holzforchung* 54:123-126.
- Ding, X., Meneses, M.B., Albukhari, S.M., Richter, D.L., Matuana, L.M., Heiden, P.A., 2013. Comparing leaching of different copper oxide nanoparticles and ammoniacal copper salt from wood. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(12): 1335-1343.
- Gezer, E.D., 2003. Kullanım süresini tamamlamış emprenyeli ağaç malzemelerin yeniden değerlendirilmesi olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi, K.T.Ü., F.B.E., Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon.
- Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J., Lester, J.N., 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution*, 111(1): 53-66.
- Humar, M., Petrič, M., 2000. Ethanolamine in impregnated wood. Research reports Forestry and Wood Science and Technology, 61: 143-159.
- Kartal S.N., Imamura Y., 2004. Effects of N0-N-(1, 8-naphthaly) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxynaphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. *Holz Roh Werkst*, 62:378-386.
- Kartal, S.N., Green, F., Clausen, C.A., 2009. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4): 490-495.
- Lyon, F., Thevenon, M.F., Imamura, Y., Gril, J., Pizzi, A., 2007. Development of Boron/Linseed Oil Combined Treatment as A Low-Toxic Wood Protection. Evaluation of Boron Fixation and Resistance to Termites According to Japanese and European Standards, 38th IRG Annual Meeting, November, Taiwan, IRG/WP 07-30448.
- Olsson, T., Megnis, M., Varna, J., Limdberg, H., 2001. Measurement of the uptake of linseed oil in pine by the use of an X-Ray microdensitometry technique. *Journal of Wood Science*, 47: 275-281.
- Paril, P., Baar, J., Cermak, P., Rademacher, P., Prucek, R., Sivera, M., Panacek, A., 2017. Antifungal effects of copper and silver nanoparticles against white and brown rot fungi. *Journal of Materials Science*, 52(5): 2720-2729.
- Pohleven, F., 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. Brussels, COST E2, 2.
- Ramos, A.M., Caldeira Jorge, F., Botelho, C., 2006. boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64: 445-450.
- Richardson, H.W., 1997. Handbook of copper compounds and applications. M. Dekker, New York, 93-122.
- Temiz, A., 2005. Dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkileri. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Tomak, E.D., 2011. Masif odundan bor bileşiklerinin yıkanmasını önlemede yağlı ısıl işlemin ve emülsiyon teknikleri ile emprenye işleminin etkisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon.
- Yalınkılıç, M.K., Gezer, E.D., Takahashi, M., Demirci, Z., Ilhan, R., Imamura, Y., 1999. Boron addition of non-or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood. *Holz als Rohund Werkstoff*, 57: 351-357.