

KIZILÇAM AĞAÇ KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN TANENİN TUTKAL OLARAK DEĞERLENDİRİLEBİLMESİ

Hasan ÖZDEMİR¹

Mualla BALABAN UÇAR²

ÖZET

Türkiye toplam orman alanının %25'ini oluşturan Kızılçam ağacının kabukları ya ormanda soyularak bırakılmakta ya da odun işleyen endüstrilerde yakacak olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışma da önemli bir potansiyele sahip olan ve atık olarak görülen kızılçam kabuğundan tanen üretilerek, odun işleyen endüstrilerde tutkal olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Yapılan ön denemeler sonucu kızılçam kabuğundaki kondanse tanen miktarının diğer iğne yapraklı türlerle kıyaslandığında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Kondanse tanenler, dünya da ticari tanen üretiminin %90'ından fazlasını oluşturmakta, tutkal ve reçine üretiminde ekonomik olarak değerlendirilmektedir. Birçok ülkede Acacia mearnsii kabuklarından mimoza taneni, Schnopsis spp. kabuklarından kebraho taneni, Pinus radiata kabuklarından da çam taneni ticari boyutta üretilmekte ve hazırlanan tutkallar yonga levha, lif levha ve kontrplak yapımında endüstriyel olarak kullanılmaktadır.

Üretilen kızılçam taneninin, kebraho ve mimoza tanenleri ile karşılaştırılması için her üç tanen türü fenol formaldehit tutkalına belirli oranlarda katılmış ve bu tutkallar ile lif levhalar basılmıştır. Elde edilen levhalarda kimyasal, fiziksel ve mekanik testler yapılmıştır.

Test sonuçlarına bakıldığında kızılçam taneni ile üretilen levhalardaki değerlerin diğer ticari tanenlerle yakın sonuçlar verdiği ve hatta bazı değerlerin daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun aksine tüm tanenli levhalarda kalınlık artışı ve su alma oranlarının standartlarda belirtilen değerlerden daha yüksek (kötü) olduğu belirlenmiştir. Bu olumsuzluğun ise su itici ilave kimyasal maddelerin katılması ile giderilebileceği düşünülmektedir.

Yapılan testler sonucu kızılçam taneni ile üretilen tutkallarda HMA (Hegzametilentetramin), kebraho ve mimoza taneni ile üretilenlerde paraformaldehit'in sertleştirici olarak kullanılmasının iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kızılçam, Tanen, Fenol formaldehit tutkalı, Lif levha

TANNIN WHICH OBTAINED FROM RED PINE TREE BARK EVALUATED AS ADHESIVE

ABSTRACT

In this study a new approach was established to industrial using bark of calabrian pine which is consist of % 25 of total turkish forest area. Tree barks remain on forest after tree peeling or they are used as fuel in wood industry. This present study aim to investigate utilities of the calabrian pine bark which has remarkable potential and is generally concering as waste using as adhesive on wood process industries by evaluating it on tannin production.

Determined calabrian pine bark as a results of preminally experiments has significantly higher condansed tannin content comparing to other species. Condansed tannins consitute more than %90 of industrial tannin production in the world, and they are economical evaluated on adhesive and resin production. Mimoza tannin isolated from the bark of Acacia mearnsii, Quebracho tannin isolated from Schnopsis spp. barks and pine tannin extracted from Pinus radiata barks are commercially produced in many countries, and produced adhesives have industrial evaluation on particleboard, fiberboard and plywood manufacturing.

According to test results, the values of boards prepared with calabrian pine tannin have generally similar results and some test results show better than those of other commercial tannins. On the contrary, thickness swelling and water absorbtion rates of all fiberboards produced with tannins have higher (not better) than stated standart values. It was thought that this negative results can be solve by adding chemical water repellents.

The conclusions of present study demonstrated that HMA (Hegzametilentetraamin), among adhesives produced with calabrian pine tannins and paraformaldehyde produced with quebracho and mimosa tannin can be used as hardener.

Keywords: Red Pine, Tannin, Phenol Formaldehyde, Fiberboard

¹ Yrd. Doç. Dr. Düzce Üniversitesi, hozdemir@duzce.edu.tr

² Prof. Dr. İstanbul Üniversitesi, muallab@istanbul.edu.tr

Giriş

Ekonomik, sosyal, kültürel ve teknolojik gelişmelerin hızlı olduğu günümüzde orman, ağaç topluluklarının bulunduğu mekan olma yanında, başta odun hammaddesi olmak üzere çok değişik ürünler ve hizmetler üreterek topluma fayda sağlayan, kendi içinde birtakım dengeleri olan, canlı, dinamik ve karmaşık yapıda, karasal ekosistemler içinde en büyük paya sahip çok boyutlu bir sistem ve yenilenebilir özellikte bir doğal kaynaktır. Devamlılık ve istikrarlılık bu sistemin temel özelliğidir.

Ülkemizin orman varlığı 21,2 milyon hektar olup toplam ülke yüzölçümünün %27,2'sini teşkil etmektedir. Biyolojik çeşitlilik açısından oldukça zengin olan ormanlarımızın yaklaşık yarısı iğne yapraklı, diğer yarısı ise geniş yapraklı türlerden oluşmaktadır. Toplam ağaç serveti 1,3 milyar m³ olan orman kaynaklarımızın birim alandaki ortalama serveti oldukça düşüktür. Ormanlarımızın yıllık cari artımı 36,3 milyon m³, amenajman planlarında verilen yıllık eta miktarı ise ortalama 16,3 milyon m³ tür (DPT, 2007).

Yukarıda belirtilen orman varlığı içerisinde kızılçam 5,42 milyon hektar ile iğne yapraklı türler içerisinde en geniş yayılışa sahip türdür. Bu alan toplam ibreli orman alanımızın yaklaşık % 50'sine, tüm orman alanının ise %25'ine yakındır.

Bu kadar geniş yayılışa sahip olan kızılçam, orman endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Odunları liflevha, yongalevha ve kağıt fabrikalarında karışım içerisinde tüketilmekte fakat kabukları için bir kullanım alanı bulunmamaktadır. Atık konumunda bulunan materyalin değerlendirilebileceği çeşitli alanların yaratılması ülke ekonomisine sağlayacağı katma değer açısından da önem arz etmektedir.

Bu çalışmanın amacı; ülkemiz ormanlarının % 25'ine sahip olan kızılçam türüne ait kabukları, tanen tutkalı yapımında değerlendirerek, endüstriyel amaçla kullanılabilirliğini ortaya koymak ve bir atık konumundaki bu materyali ülke ekonomisine kazandırabilmektir.

Kabuğun Kimyasal Bileşimi

Kabuğun kimyasal yapısı oldukça karmaşıktır. Kimyasal bileşim açısından, değişik ağaç türleri arasındaki morfolojik elemanlara bağlı olarak farklılık gösterir. Odunda bulunan bileşenlerin bir çoğu aynı zamanda kabukta da bulunur fakat oranları farklıdır (Sjöström, 1992). Kabuğun kimyasal yapısı odundan polifenollerin ve süberinin bulunması, daha düşük polisakkarit miktarı ve daha yüksek ekstraktif maddelerin bulunması ile ayrılmaktadır. Genel olarak iç kabuktan dış kabuğa doğru ekstraktif ve polisakkarit miktarı azalmakta, lignin ve polifenolik maddelerin miktarı artmaktadır (Fengel ve Wegener,1984). Ayrıca kabuktaki mineral madde miktarı odunkinden çok daha yüksektir.

Kabuk bileşenleri 3 kısımda incelenebilir;

1. Çözünür Bileşikler (Ekstraktifler)
2. Çözünmeyen Bileşikler (Polisakkaritler, lignin ve süberin)
3. Anorganik Maddeler

Tanenler

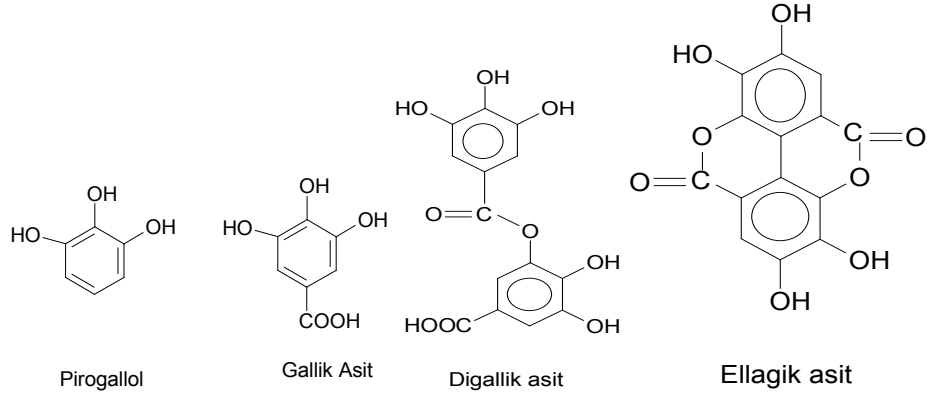
Tanen sözcüğü ile ifade edilen bileşikler, ham hayvan derisinin tanenlenmesi (sepilenmesi) ve normal deriye dönüştürülmesi üzerine etki etmeleri nedeniyle bu isimle adlandırılmıştır. Derinin işlenmesi sırasında hayvan derisinde bulunan protein, tanen ile etkileşerek çöker (Hagerman,2002).

Hemen hemen bütün bitkiler veya ağaçlar değişik tanen formlarını içerirler. Tanenler erimiş olarak hücre içerisinde, amorf yapıda tanecikler ya da farklı büyüklükte kümeler halinde stoplazmaya yayılmış durumda bulunurlar. Bazı hallerde hücre çeperine de nüfuz edebilir. Tanenlere bitkilerin değişik dokularında rastlamak mümkündür. Özellikle koruyucu dokulardan mantarlarda fazla miktarda tanen bulunmaktadır (Bisanda, 2003).

Tanenler özel fenolik bileşiklerdir ve kimyasal yapılarından ziyade proteinler ve polisakkaritler gibi diğer polimerlerle birleşme yeteneklerinden dolayı bu ismi almışlardır. Alkoloid, jelatin ve diğer proteinlerle çökebilme yeteneğine sahiptirler ve molekül ağırlıkları 500 ile 20.000 arasında olan, suda çözünebilir polifenolik bileşiklerdir (Martin, 1982; Hagerman, 1998).

Tanenler 2 grupta incelenir;

1. Hidrolize Tanenler: Hidroliz olabilen tanenler, gallik asidin glikoz ile esterleşmesi ile oluşan gallotanenler ve ellagik asitle glikozun esterleşmesi sonucu oluşan ellagiktanenlerdir. Gallotanenlerde molekül genellikle düzdür ve fenolik gruplar kenarlara doğru dağılmış bir disk gibidir. Buna karşılık ellagiktanenlerde molekül daha çok küresel bir şekildedir ve fenolik gruplar küre yüzeyinde düzenlenmiştir. Hidrolize tanenler suda kolayca çözünürler. Hidrolize tanenlerden elde edilen basit fenollerin kimyasal yapıları Şekil 1'de verilmektedir (Harvey, 2001).

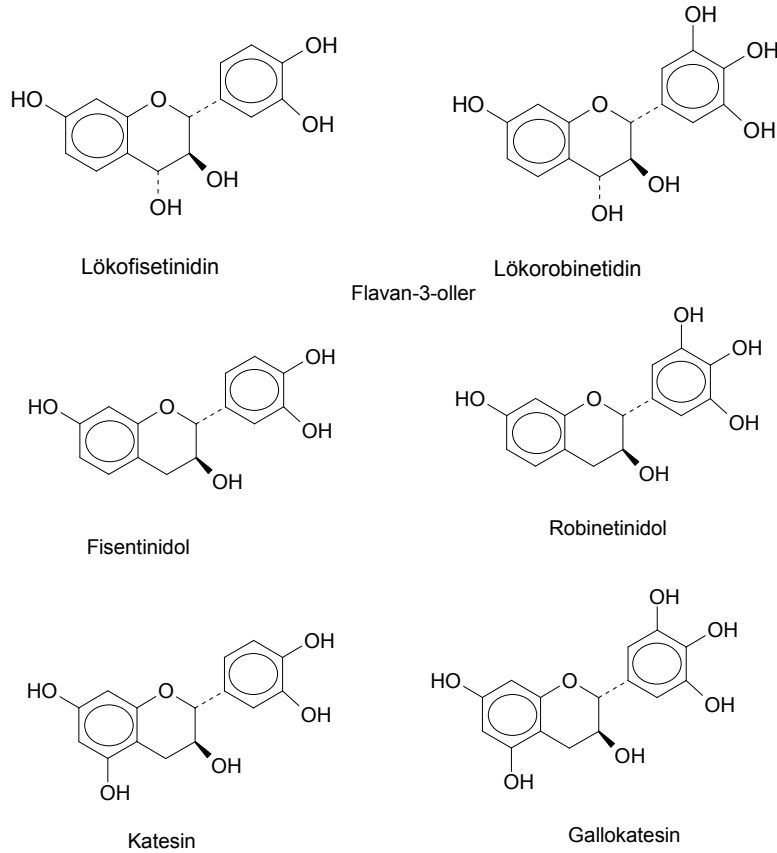


Şekil 1: Hidrolize Tanen Yapıtaşları

2. Kondanse Tanenler: Dünya'daki ticari tanen üretiminin % 90'dan fazlasını (± 350.000 ton/yıl) kondanse tanenler oluşturmaktadır. Bunlar hem kimyasal hem de ekonomik olarak tutkal üretiminde daha fazla öneme sahiptir. Kondanse tanenler ve bunların flavonoid yapı taşlarının doğada geniş dağılımı bilinmektedir. Özellikle odun ve çeşitli ağaç kabuklarındaki önemli miktarı bilinmektedir. Bu türler arasında akasya, quebracho, tsuga ve sumak türleri sayılabilir. Bunlardan ticari tanen ekstraktları üretilmektedir. Çeşitli çam türlerinin kabuk ekstraktları henüz yeterli düzeyde kullanıma sahip değildir. Özellikle kabuk ve odunlardaki zengin kondanse tanen, ağaçlandırma veya endüstriyel ekstraksiyon yoluyla özellikle deri endüstrisinde geniş ölçekli kullanımını sağlamıştır (Pizzi, 1983).

Kondanse tanenler flavanoid birimlerinden oluşan yapılardır. Ana bileşenleri kateşinler (flavan-3-ol'ler) ve lökoantosiyanidinler (flavan-3,4-diol'ler) dir. Flavonoid grubuna dahil olan bu bileşikler bitki dünyasında oldukça geniş bir yayılış gösterir. Flavonoidler yapılarına bağlı olarak flavon, flavan, flavanon ve izoflavon olarak gruplandırılırlar. Ayrıca açık piron halkası olanlar çalkonlar olarak adlandırılır. Bu flavon türevlerinin çoğu bir çok odun türünde bulunur. Özellikle Acacia ve Quebracho öz odununda bulunan kondanse tanenler bir çok araştırmaya konu olmuştur (Balaban, 2003). Bazı Kondanse tanen yapı taşları Şekil 2'de gösterilmiştir.

Flavan-3,4-dioller



Şekil 2: Bazı Yapraklı Ağaçlarda Karşılaşılan Monoflavonoidler

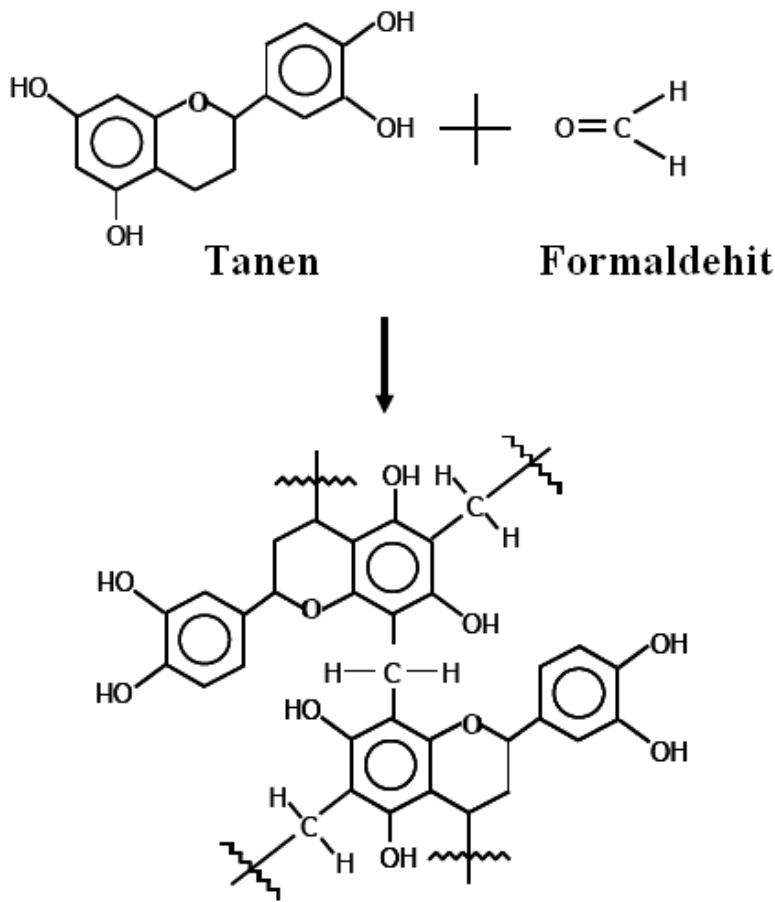
Tanenlerin Kullanım Alanları

- 1) Sepi Maddesi Olarak Kullanımı
- 2) Boya Yapımında Kullanımı
- 3) Tutkal Üretiminde Kullanılması
- 4) Tıp ve Eczacılıkta Kullanımı

Tanen-Formaldehit Tutkalı

Petrol bazlı tutkalların (Fenol-formaldehit, üre-formaldehit) fiyatlarının devamlı artış göstermesi ve kısıtlı olması insanları doğal ürünlere yöneltmiştir. Bu bağlamda tanen de bazı ağaç türlerinde az bulunmasına rağmen mimoza, kebraho ve Pinus radiata gibi bazı türlerin kabuklarında veya odunlarında çok bulunan bir bileşik olduğundan tutkal yapımında tercih edilmektedir.

Doğal tanenlerin formaldehit esaslı tutkal üretiminde kullanılma olasılıkları yaklaşık 30 yıl önce anlaşılmasına rağmen üretilen güçlendirilmemiş bu reçineler düşük yapışma direnci ve rutubete karşı düşük dirence sahip olmuştur. Bunun nedenleri muhtemelen yapıdaki çok sınırlı çapraz bağlanmalar, reçinenin yüksek iç viskozitesinden dolayı düşük yapışma özellikleri ve tanenin yüksek reaktivitesinden dolayı kısa jelleşme süresidir. Tanen ve formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3: Tanen ile Formaldehit Arasındaki Reaksiyon

Son 10 yılda bu alanda başarılı sonuçlar alınmış, bu problemlerde önemli ölçüde azalma ve bazı durumlarda problemin ortadan kalkması sağlanmıştır. Direnç ve rutubet dayanımındaki artış daha yüksek derecede çapraz bağlanmayı sağlayan rezorsinol, fenol veya üre-formaldehitin düşük miktarlarda eklenmesiyle sağlanabilir. Jelleşme süresi pH'nın düşürülmesi yoluyla ilk viskozitenin azaltılmasıyla uzatılabilir ya da aynı zamanda sertleşme süresini hızlandıran heksametilen tetramin gibi sertleştiriciler ilave edilebilir. Son yapılan araştırmalar göstermiştir ki daha fazla çapraz bağlanma fenolik ve aminoplastik formaldehit yerine metalik iyon katalizörler kullanarak sağlanabilir ve böylece rezorsinol tanen iskelet yapısı içerisinde oluşturulabilir. Yapılan bir çalışmada yongalevha üretiminde, 30:70 oranında diizosiyanat ile çam taneninin kullanımının güçlendirici etkisinden bahsedilmiştir.

Materyal ve Metod

Yapılan ön denemeler sonucunda 3 ağaç türünün araştırılmaya değer olduğu tespit edilmiştir. Bu türler Kızılağaç (Pinus brutia), Toros sediri (Cedrus libani), Doğu Ladini (Picea orientalis)'dir.

Levha üretiminde kullanılmak üzere ÇAMSAN A.Ş.'den temin edilen % 50 Kayın, % 30 Meşe,% 15 Kızılağaç ve % 5 Kavak odunundan elde edilen liflerin karışımı kullanılmıştır. Alınan lifler 0,3 mm elekten elenerek toz ve ince parçalardan ayrılmıştır. Elenen lifler hava almayacak şekilde plastik poşetlerde saklanmıştır.

Yapılan denemeler sonucu tespit edilen (% 2'lik Na₂SO₃ ile 1/8 oranında) koşullarda kızılçam ağaç kabuklarından elde edilen ekstraktın suyu buharlaştırıldıktan sonra toz halde kızılçam taneni elde edilmiştir. Ayrıca Kebraho, Mimoza, Tara, Kestane tanenleri HERKİM A.Ş.'den temin edilmiştir.

Üretim sırasında Paraformaldehit ve Hegzametilentetraamin olmak üzere iki çeşit sertleştirici kullanılmıştır.

Levha üretim işlemleri K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Levha üretimi CEMİL USTA markalı 5 kademeli ve tek katlı hidrolik pres ile gerçekleştirilmiştir.

Kabuk ve Tanen Örneklerinin Kimyasal Analizleri;

1. Kül Tayini (TAPPI T 211 om- 85)
2. Ekstraktif Madde Miktarı
 - Sıcak Su Çözünürlüğü (TAPPI T 207 om-88)
 - Alkol-Siklohegzan Çözünürlüğü (TAPPI T 204 om-88)
 - Alkol Çözünürlüğü (TAPPI T 204 om-88)
3. % 1'lik NaOH Çözünürlüğü (TAPPI T-212 om-88)
4. Lignin tayini (RUNKEL Metodu)
5. Metanol:Su (4:1) Çözünürlüğü (Scalbert ve Haslam, 1987)
6. Toplam Fenol ve Kondanse Tanen Analizi (Govinarajan ve Mathew, 1965)
7. Stiasny Sayısı (Browning, 1967)
8. FTIR (Fourier Transform Infrared) Analizi

Levha Testleri

1. Rutubet Tayini (TS EN 322)
2. Yoğunluk Tayini (TS EN 323)
3. Eğilme Direnci Tayini (TS EN 310)
4. Eğilmede Elastikiyet Modülü (TS EN 310)
5. Yüzeye Dik Çekme Direnci (TS EN 319)
6. Yüzey Dayanıklılığı (TSE EN 311)
7. 24 saat Kalınlık Artışı Miktarının Tespiti (TSE EN 317)
8. 24 saat Su Alma Miktarının Tespiti (TSE EN 317)
9. Serbest Formaldehit Miktarının Belirlenmesi (TS 4894-EN 120)

Tartışma Ve Sonuç

İncelen kabuk türleri arasında en yüksek kül oranı %3,16 ile sedirde görülürken en düşük değer % 1,08 ile kızılçamda görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında anorganik madde miktarının iğne yapraklı ağaç kabuklarında görülen sınırlar içerisinde olduğu söylenebilir.

İncelenen kabuk türleri arasında en yüksek sıcak su çözünürlüğü % 39,35 ile kızılçamda görülürken, en düşük sıcak su çözünürlük değeri % 20,37 ile sedirde görülmektedir.

Kabuk örneklerine uygulanan % 1'lik NaOH çözünürlüğünde en yüksek verim % 64,06 ile kızılçamda bulunurken, ladinde % 51,81 ve sedirde % 48,51 olarak belirlenmiştir.

Ekstrakte edilmiş kabuk örneklerinde ilk önce kalıntı lignin prosedürü uygulanmış ve % 57,79 ile en yüksek oran kızılçamda, en düşük oran ise % 40,63 ile sedirde belirlenmiştir.

Kabuk örnekleri metanol:su (4:1) ile ekstraksiyona tabi tutulmuş ve en yüksek oran % 25,72 ile kızılçamda belirlenirken, en düşük oran % 13,83 ile sedirde bulunmuştur.

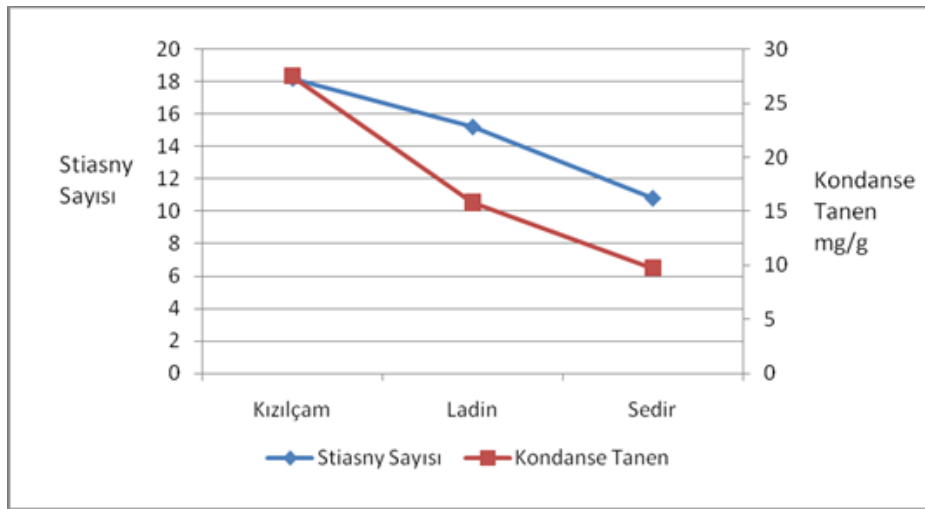
Kabuk ve tanen örneklerinde fenolik madde bileşimi birkaç değişik yöntemle belirlenmiştir. Fenolik ekstraktif maddelerin belirlendiği bir yöntem olan metanol-su çözünürlüğü sulu faz ve eter fazı olmak üzere iki fraksiyona ayrılmış ve bu fazlarda toplam fenol tayini yapılmıştır. Toplam fenol oranlarına bakıldığında kızılçam kabuğunda sulu faz 47,52 mg/g iken, sedir kabuğunda bu oran 25,72 mg/g'dir. Tanen örneklerinde ise toplam

fenol miktarına bakıldığında en yüksek oran tara ve kızılçam taneninde bulunurken, en düşük miktar kestane taneninde tespit edilmiştir.

Kabuk ve tanen örneklerinde kondanse tanen miktarı butanol-HCl yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntemde kondanse tanen miktarı, spektroskopik olarak ölçülen absorbans değerinden gidilerek kateşin ekivalenti olarak hesaplanmıştır. Kondanse tanen değerlerine bakıldığında kabuklarda en yüksek değer 27,54 mg/g ile kızılçam kabuğunda olduğu, diğer tanenlerde ise en yüksek değerden en düşüğe doğru kebraho, mimoza ve kızılçam taneni şeklinde sıralandığı görülmektedir.

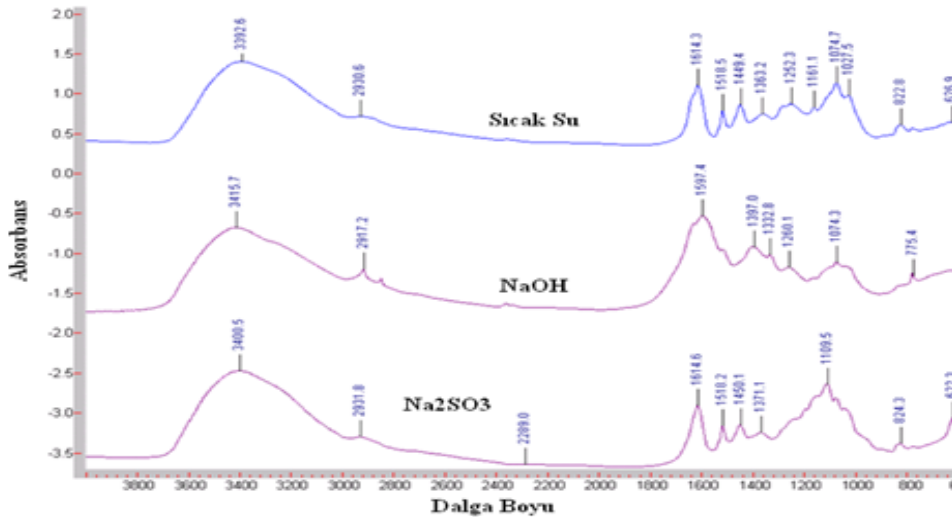
Kondanse tanen miktarının tespitinde kullanılan diğer bir yöntem olan Stiasny Sayısı'nda ise sıcak su çözünürlüğünden elde edilen ekstraktın, asidik ortamda formaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilen çökelti miktarı hesaplanarak tespit edilmiştir. İncelenen kabuk ve tanen örneklerinde stiasny sayısı miktarı incelendiğinde; kabuklarda en yüksek değer kızılçam kabuğunda, tanenlerde ise kebraho, mimoza ve kızılçam taneninin en yüksek stiasny sayılarına sahip olduğu görülmüştür. İncelenen kabuk türleri arasında en yüksek değer kızılçam kabuğunda olduğu çok açık olarak görülmektedir.

Şekil 4'de görüldüğü üzere stiasny sayısı değerleri, spektroskopik olarak belirlenen kondanse tanen miktarları ile paralellik göstermektedir.



Şekil 4: Kabuklarda Stiasny Sayısı ve Kondanse Tanen Miktarı Arasındaki İlişki

Çeşitli şartlarda üretilen kızılçam tanenlerine ait FTIR spektrumları alınmıştır.



Şekil 5: Sıcak Su ile Üretilen Kızılçam Tanenine ait Spektrum

- 3000-3700 cm⁻¹'de bütün tanenlerde görülen pik metilol grubu ve benzen çekirdeğine bağlı -OH gruplarının karakteristik piki'dir.

- 2880-2940 cm⁻¹'de bütün tanenlerde görülen küçük pikin benzen çekirdeğinde görülen –CH gerilme piki olduğu düşünülmektedir.
- 1621-1463 cm⁻¹'de bütün tanenlerde görülen pikler aromatik halkadaki (-C=C-) etilen bağlarına aittir.
- 1315-1037 cm⁻¹'de belirlenen küçük piklerin tanenlerde bulunan fenol gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.
- 910-740 cm⁻¹'de incelenen bütün tanenlerde görülen küçük piklerin benzen halkasındaki C-H bağlarına ait absorpsiyon bantları olduğu düşünülmektedir.

En verimli tanen oranını tespit etmek için kabuk örnekleri çeşitli çözeltilerle ve değişik oranlarda ekstraksiyona tabi tutulmuşlardır. Ayrıca uygulanan şartlarda stiasny sayısı analizleri yapılarak kondanse tanen miktarları da belirlenmiştir. Bu denemelerde en verimli şartlar **kızılçam** kabuğunun **1/8 çözelti oranında Sodyum Sülfid** ile olan reaksiyonunda sağlandığı tespit edilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda tanen üretiminde ve levha üretiminde kızılçam kabuğunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Levha üretiminde Fenol formaldehit tutkalı kullanılmıştır. Ayrıca üretilen kızılçam taneni ile satın alınan kebraho ve mimoza taneni denenerek aradaki farklılıklar ortaya konmaya çalışılmıştır. Tutkal-Tanen miktarları Tablo 1'da verildiği üzere çeşitli oranlarda levhalara ilave edilmiştir.

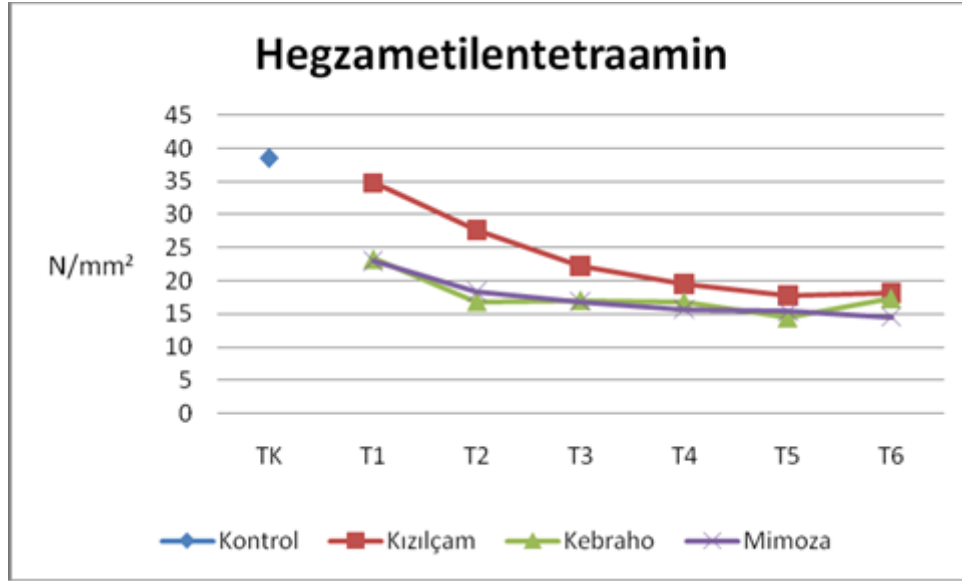
Tablo 1: Üretilen Levhalara ait Şartlar

Levha No	Tutkal	Tanen	Sertleştirici
1	%100 FF	-	paraformaldehit
2	%100 FF	-	HMA
3	%80 FF	%20 Kızılçam	paraformaldehit
4	%80 FF	%20 Kızılçam	HMA
5	% 80 FF	% 20 Kebraho	paraformaldehit
6	% 80 FF	% 20 Kebraho	HMA
7	% 80 FF	% 20 Mimoza	paraformaldehit
8	% 80 FF	% 20 Mimoza	HMA
9	% 60 FF	%40 Kızılçam	paraformaldehit
10	% 60 FF	%40 Kızılçam	HMA
11	% 60 FF	% 40 Kebraho	paraformaldehit
12	% 60 FF	% 40 Kebraho	HMA
13	% 60 FF	% 40 Mimoza	paraformaldehit
14	% 60 FF	% 40 Mimoza	HMA
15	% 50 FF	%50 Kızılçam	paraformaldehit
16	% 50 FF	%50 Kızılçam	HMA
17	% 50 FF	% 50 Kebraho	paraformaldehit
18	% 50 FF	% 50 Kebraho	HMA
19	% 50 FF	% 50 Mimoza	paraformaldehit
20	% 50 FF	% 50 Mimoza	HMA
21	% 40 FF	%60 Kızılçam	paraformaldehit
22	% 40 FF	%60 Kızılçam	HMA
23	% 40 FF	% 60 Kebraho	paraformaldehit
24	% 40 FF	% 60 Kebraho	HMA
25	% 40 FF	% 60 Mimoza	paraformaldehit
26	% 40 FF	% 60 Mimoza	HMA
27	% 20 FF	%80 Kızılçam	paraformaldehit
28	% 20 FF	%80 Kızılçam	HMA
29	% 20 FF	% 80 Kebraho	paraformaldehit
30	% 20 FF	% 80 Kebraho	HMA
31	% 20 FF	% 80 Mimoza	paraformaldehit
32	% 20 FF	% 80 Mimoza	HMA
33	-	%100 Kızılçam	paraformaldehit
34	-	%100 Kızılçam	HMA
35	-	%100 Kebraho	paraformaldehit
36	-	%100 Kebraho	HMA
37	-	%100 Mimoza	paraformaldehit
38	-	%100 Mimoza	HMA

Üretilen levhalarda rutubet miktarı tutkala katılan tanen miktarı arttıkça artış göstermektedir. Bunun sebebinin taneni çözmek için kullanılan metanol:su çözeltisindeki su miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca hegzametilentetramin sertleştiricisi ile üretilen levhaların rutubetinin paraformaldehit ile üretilenlerden fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun da sebebinin paraformaldehitin tutkala katı halde katılırken hegzametilentetraaminin %35'lik çözelti halinde katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda eğilme direnci tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde azalmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetramin (HMA) ile üretilen levhaların eğilme direnci dikkat çekici bir biçimde paraformaldehit ile üretilenlerden fazladır.

Sertleştirici olarak HMA kullanılan levhalarda görülen değerlerin TS EN 310'da belirtilen standart değer (9mm levhada 23 N/mm²) üzerinde olduğu görülmüştür. Şekil 6'de sertleştirici olarak HMA kullanılan her üç tanen türüne ait eğilme direnci değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 6: Hegzametilentetramin ile Üretilen Levhalarda Eğilme Direnci

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda elastikiyet modülü tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde azalmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetramin ile üretilen levhaların elastikiyet modülü değerleri dikkat çekici bir biçimde paraformaldehit ile üretilenlerden fazladır.

Sertleştirici olarak HMA kullanılan levhalarda görülen değerlerin TS EN 310'da belirtilen standart değer (9mm levhada 2700 N/mm²) üzerinde olduğu görülmüştür.

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda yüzeye dik çekme direnci, tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde azalmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetraamin ile üretilen levhaların elastikiyet modülü değerleri dikkat çekici bir biçimde paraformaldehit ile üretilenlerden fazladır.

Sertleştirici olarak HMA kullanılan levhalarda görülen değerlerin TS EN 319'da belirtilen standart değer (9mm levhada 0,65 N/mm²) üzerinde olduğu görülmüştür.

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda yüzey dayanıklılığı değerleri, tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde azalmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetramin ile üretilen levhaların yüzey dayanıklılığı değerleri paraformaldehit ile üretilenlerden fazladır.

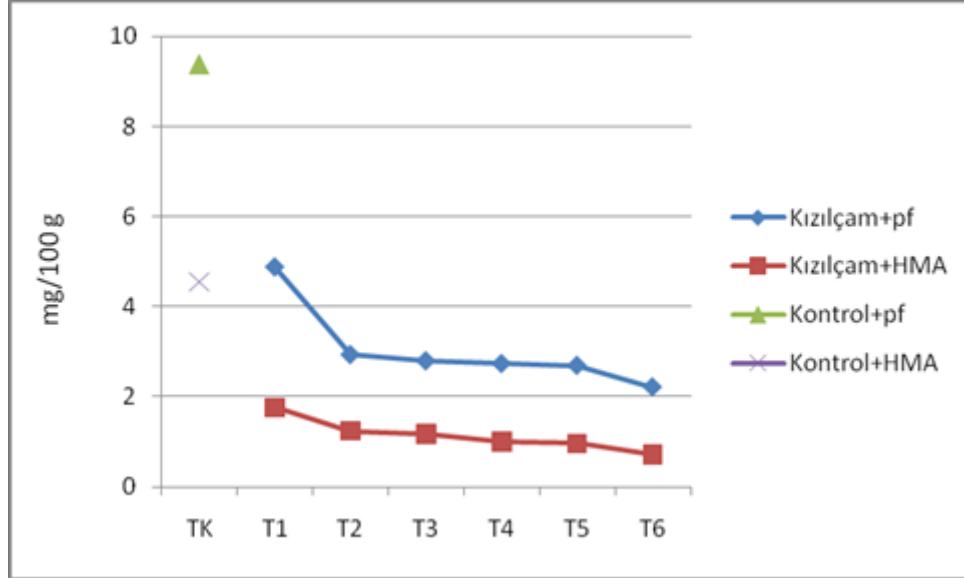
Sertleştirici olarak HMA kullanılan levhalarda görülen değerlerin TS EN 311'de belirtilen standart değer (9mm levhada 1,00 N/mm²) üzerinde olduğu görülmüştür.

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda 24 saatte kalınlık artışı ve 24 saatte su alma miktarı değerleri, tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde artmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetraamin ile üretilen levhaların 24 saatte kalınlık artışı değerleri dikkat çekici bir biçimde paraformaldehit ile üretilenlerden fazladır.

Tespit edilen değerlerin TS EN 317'de belirtilen standart değer üzerinde olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin levha üretimi sırasında parafin veya benzeri şişmeyi önleyici maddelerin ilave edilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tür maddelerin kullanılması ile daha standarda yakın değerler elde edileceği tahmin edilmektedir.

Kızılçam taneni ile üretilen levhalarda serbest formaldehit miktarı, tutkaldaki kullanılan tanen miktarı arttıkça doğrusal bir biçimde azalmaktadır. Ayrıca aynı tutkal ve tanen oranlarında hegzametilentetramin ile üretilen levhaların serbest formaldehit değerleri paraformaldehit ile üretilenlerden dikkat çekici biçimde daha düşüktür.

Tespit edilen değerlerin TS 4894-EN 120'de belirtilen standart değer (A sınıfı ≤ 8 mg / 100 g) altında olduğu görülmektedir. Bütün tanen:tutkal oranlarında üretilen levhalar standart değer altında bulunmuştur.



Şekil 7: Kızılçam ile Üretilen Levhalarda Serbest Formaldehit Miktarı

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen bilgiler ışığında, aşağıdaki öneriler bundan sonraki yapılacak çalışmalara yol gösterici olabilir.

- Bir atık konumunda bulunan kızılçam ağaçlarının kabukları tanen üretiminde değerlendirilmek üzere kapsamlı bir organizasyon ile toplanabilir. Bu amaç kapsamında Orman Genel Müdürlüğü ve Üniversite işbirliği ile ortak bir çalışma grubu kurulabilir.
- Bu çalışmada tanen miktarı arttıkça fiziksel ve mekanik test sonuçlarının daha kötü olduğu belirlenmiştir. Daha iyi sonuçlar elde etmek için pres şartlarının (sıcaklık, basınç vb.) değiştirilmesi yanı sıra ilave kimyasal maddeler kullanılabilir.
- Kızılçam taneni ile basılan levhalarda paraformaldehite kıyasla hegzametilentetramin sertleştiricisinin daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Bunların dışında başka sertleştirici tipleri de denenebilir.
- Fenol formaldehit dışında başka tutkallar ve bu tutkallara uygun farklı sertleştirici maddeler kullanılarak bu araştırmalar geliştirilebilir.
- Serbest formaldehit miktarı sonuçları genel olarak standartlara uygun olmasına rağmen direnç değerlerini iyileştirmek için ilave kimyasal maddelerin katılacağı başka çalışmalarda yapılabilir.
- Üretilen levhalarda su alma ve kalınlık artışı değerleri standart değerlerin çok üstündedir. Bu özellikleri iyileştirmek için parafin gibi su itici özelliklere sahip kimyasal maddeler mutlaka denenmelidir.
- Yakacak olarak kullanma dışında başka hiçbir kullanım alanı olmayan ağaç kabuklarının değerlendirilebileceği alanlar araştırılmalıdır. Yurt dışında bazı ülkeler kendi yerli türleri ile bu çalışmayı yapmışlar ve endüstriyel kullanıma kazandırmışlardır. Ülkemiz ormanlarının yaklaşık % 25'ine sahip kızılçam türü de bu amaç için kullanılmalıdır ve atıl durumdaki bu materyal ülke ekonomisine kazandırılmalıdır. Diğer türlerimize yönelik benzeri çalışmalar da mutlaka yapılmalıdır.
- Günümüzde tanenli maddeler ham derinin sepileneceği amacıyla kullanılmaktadır. Kızılçam tanenin deri endüstrisinde kullanılabilme araştırmaları da yapılabilir.
- Son yıllarda antioksidan özelliklerin incelendiği çalışmalar artış göstermektedir. Bu amaç doğrultusunda kızılçam tanenin antioksidan özellikleri araştırılabilir.
- Tanenli çözeltiler mobilya sanayiinde üst yüzey işlemleri için kullanılmaktadır. Kızılçamdan elde edilen taneninde bu amaçla kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmalıdır.

Kaynaklar

- DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI, 2007, Dokuzuncu 5 yıllık Kalkınma Planı Ormanlık Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, ISBN 978-975-19-4031-5
- SJÖSTRÖM, E., 1992, Wood Chemistry. Academic Press Inc.
- FENGEL, D. ve WEGENER, G., 1984, Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, NewYork, ISBN 3-11-008481-3
- HAGERMAN, A.E., 2002, Tannin Handbook, Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University.
- HAGERMAN, A.E., RICE, M.E. ve RITCHARD, N.T., 1998, Mechanisms of Protein Precipitation for Two Tannins, Pentagalloyl Glucose and Epicatechin₁₆ (4→8) Catechin (Procyanidin), Journal Agric. Food Chem., 46, 2590-2595.
- BISANDA, E.T.N., OGOLA, W.O. ve TESHA, J.V., 2003, Characterisation of Tannin Resin Blends for Particle Board Applications, Cement & Concrete Composites 25, 593-598
- MARTIN, J.S. ve MARTIN, M.M., 1982, Tannin Assays in Ecological Studies: Lack of Correlation Between Phenolics, Proanthocyanidins and Protein-precipitating Constituents in Mature Foliage of Six Oak Species, Oecologia (Berl), 54, 205-211
- HARVEY, I., 2001, Analysis of Hydrolysable Tannins, Animal Feed Science and Tech., 91,3-20.
- PIZZI, A., 1983, Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc, ISBN: 0-8247-1579-9, New York.
- BALABAN, M., 2003, Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları. (Basılmamış).
- ANONİM, 1992, Tappi T-211 om-85: Ash in Wood and Pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.
- ANONİM, 1992, Tappi T-207 om-88: Water Solubility of Wood and Pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.
- ANONİM, 1992, Tappi T-204 om-88: Solvent Extractives of Wood and Pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.
- ANONİM, 1992, Tappi T-212 om-88: One percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol I.
- SCALBERT, A., HASLAM, E., 1987, Polyphenols and Chemical Defence of the Leaves of Quercus robur, Phytochemistry, 26, 3191-3195
- GOVINDARAJAN, V.S., MATHEW, A.G., 1965, Anthocyanidins from Leucoanthocyanidins, Phytochemistry, 4, 985-988
- BROWNING, B.L., 1967, Methods of Wood Chemistry-II, Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons, Newyork, London, Sydney.