

Odunun Sabit Yatak ve Atmosferik Şartlarda Ekstraksiyonu

Melek GÜRKAHRAMAN, Dursun PEHLİVAN
*Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
Elazığ-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 06.07.1998

Özet

Bu çalışmada kavak odunu talaşının sabit yatakta ve atmosfer şartlarında soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Her iki ekstraksiyon yönteminde de çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Sabit yatakta yapılan ekstraksiyon işleminde ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisini ortaya koymak için ekstraksiyon 30°C ve 70°C sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemleri sonunda ekstrakt verimi (nemsiz-külsüz temel) ve odun miktarındaki azalmadan yararlanarak dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Sabit yatakta 30°C'deki ekstrakt verimi %6,45 iken 70°C'de %7,44 olarak bulunmuştur. Soxhlet ekstraktöründe ise %6,02'lik bir verime ulaşılmıştır. Ekstraktların FTIR Spektrumları ve TGA termogram analizleri yapılmıştır. Ekstraktların FTIR Spektrumları başlıca lignin ve hemiselülozun özelliklerine işaret etmektedir. Termogram analizleri önce ligninin parçalandığını göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Odun, etanol, ekstraksiyon, FTIR, TGA

The Extraction of Wood In Fixed Bed and Atmospheric Condition

Abstract

Extraction of poplar wood chips with ethanol in a fixed bed and in a soxhlet apparatus in atmospheric conditions was studied. The fixed-bed extraction of the wood was carried out at 30°C and 70°C bed temperatures. The conversion rates of wood (daf basis) were determined from the decrease in the amounts of wood in the bed. The extract yield obtained in a fixed bed was 6.45% at 30°C and 7.44% at 70°C. The yield reached 6.02% in a soxhlet apparatus. FTIR and TGA analyses of the extracts were also undertaken. The FTIR spectra of the extracts indicated mainly lignin and hemicellulose properties. The TGA patterns showed that the lignin components transferred into the extracts were decomposed first.

Key Words: Wood, ethanol, extraction, FTIR, TGA

Giriş

Petrol, kömür ve doğal gaz enerji ihtiyacının karşılanmasında ve organik kimyasal maddeler üretilmesinde temel kaynak olmalarına karşın, sınırlı bir ömre sahip olmaları ve özellikle petrol ve kömürün atmosferik kirlenmeye neden olan kükürt ve ağır metaller içermelerinden dolayı bunlara alternatif yeni enerji kaynakları üzerinde bütün dünyada

çalışmalar sürmektedir. Bu kaynaklardan bitkiler, ağaçlar ve bunların atıkları (biomass) hem yenilenebilir olmaları hem de atmosferik kirletici içermemeleri yönünden, bilinen en iyi alternatifler arasındadırlar (Sharma ve Bakhshi, 1991).

Bitkisel materyallerden yararlanmada diğer bir yol, materyalin özelliğine göre içerebileceği temel

bileşenlerin bilinen çözücülerle ekstraksiyonudur. Bu yöntemle sellüloz, lignin gibi ana bitki bileşenleri dışında bağlayıcı role sahip bileşenler yapıdan uzaklaştırılabilmektedir. Etanol da sıcaklığında uzun süreli ekstraksiyonda ladindeki ligninin %8-10'u çözünmektedir (Casey, 1960). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda odunun soxhlet ekstraksiyonunda tek çözücü olarak; dietil eter, etanol ve sudan başka etanol, benzen, sıcak su, aseton gibi basit çözücülerin çeşitli kombinasyonları da kullanılmıştır (Demirbaş, 1980). Laboratuvar koşullarında odunun benzen ve türevleri, propanon, dietileter ve etanol gibi farklı çözücüler ile ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt veriminin düşük olduğu, etanolün diğer çözücüler ile çözünmeyen bileşenlerini çözebildiği ve bunun yüksek polaritesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Sierra ve arkadaşları, 1991). Odundaki çözümlü yapıları ekstrakte etmede oksijenli organik bileşiklerden fenol ve türevleri, basit C₁-C₇ alkoller ve etilen glikol gibi polialkoller yaygın şekilde denenmektedir (Ammar ve arkadaşları, 1994). Etanol/su (50/50, hacim/hacim) ve asetik asit/su (80/20, hacim/hacim) gibi çözücü karışımları ile Eucalyptus globulus odunu hamurundan elde edilen siyah likörün %10-17 katı lignin, %10-17 çeşitli şekerler %12,5 alifatik asitler ve %1 civarında düşük molekül ağırlıklı fenollerden oluştuğu belirlenmiştir (Neto ve arkadaşları, 1994). Akasya odununun 483 K'de su ve etilen glikol ile sıvılaştırılması sonucu etilen glikolün yüksek molekül içeriğine sahip yağ verimini artırdığı ortaya konmuştur (Funazukuri ve arkadaşları, 1994). Populus deltoides'in %95'lik etanol ile soxhlet ekstraksiyonu sonucunda %2,2 ekstrakt elde edilmiştir (Heitz ve arkadaşları, 1994). Hindistan cevizi kabuğunun 7 saat süre ile etanol/su (1/1, hacim/hacim) karışımına %1 HCl eklenerek yapılan ekstraksiyonunda %1'lik bir verim elde edilmiştir (Vasquez-Torres ve arkadaşları, 1992).

Odundan yüksek oranda basit çözücülerde çözümlü ürünler elde etmede odunu oluşturan bileşenlerin birbirlerine entegre şekilde bulunmalarından dolayı fiziksel işlemlerin de yer aldığı oldukça ağır işlem koşulları gerekmektedir. Çözücülerin kritik noktalarının üzerinde ve indirgeyici koşullarda başlangıç materyalinin %50'sini aşan oranlarda pirolitik yağ adı verilen viskoz sıvı ürün elde edilmektedir (Vanasse ve Chornet, 1988). Yüksek oranda oksijen içeren bu ürünün iyileştirilerek petrol ürünlerine benzetilmesi üzerine de çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Sharma ve Bakhshi, 1991).

Bu çalışmada ülkemizin hemen hemen her tarafında kolayca yetişebilen ve diğer ağaçlara göre daha hızlı büyüyen gelişen kavak ağacı odunu talaşı çok az şiddetli (30°C ve 70°C) sıcaklıklarda sürekli olarak çözücünün geçirildiği sabit yatakta ve ayrıca atmosferik kaynama sıcaklığının etkin olduğu Soxhlet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edildi. Sabit yatakta sıcaklığın dönüşüm ve ekstrakt verimi üzerine etkisi incelendi. Elde edilen ekstraktların yapısı hakkında genel olarak bilgi edinmek için FTIR ve TGA termogram analizleri yapıldı. Böylece bu iki farklı ekstraksiyon işlemi ile elde edilen odun ekstraksiyon ürünleri miktar ve özellikleri yönünden birbirleriyle karşılaştırıldı.

Materyal ve Metod

Numunenin Hazırlanması

Kavak ağaçlarının işlendiği bir kereste doğrama atölyesinden sağlanan kavak odunu talaşı bir etüvde 105°C'da kurutulduktan sonra ekstraksiyon işlemine kullanılmaya kadar desikatörde muhafaza edildi. Odun talaşı Retch marka otomatik havanda öğütüldükten sonra elenerek 100 mesh elek altı kısa ve elementel analizlerde kullanıldı. Bu şekilde hazırlanan odun tozunun kül analizi ASTM D1102 yöntemine göre yapılırken elementel analiz için SHIMADZU UM-2B cihazı kullanıldı. Nem tayini Mettler LJ 16 nem tayin aletinde yapıldı. Elementel azot ASTM D3179 yöntemine, göre, üst ısı değeri ve kükürt tayini JULIUS PETERS.1 BERLİN21 adyabatik kalorimetre aleti ile yapıldı.

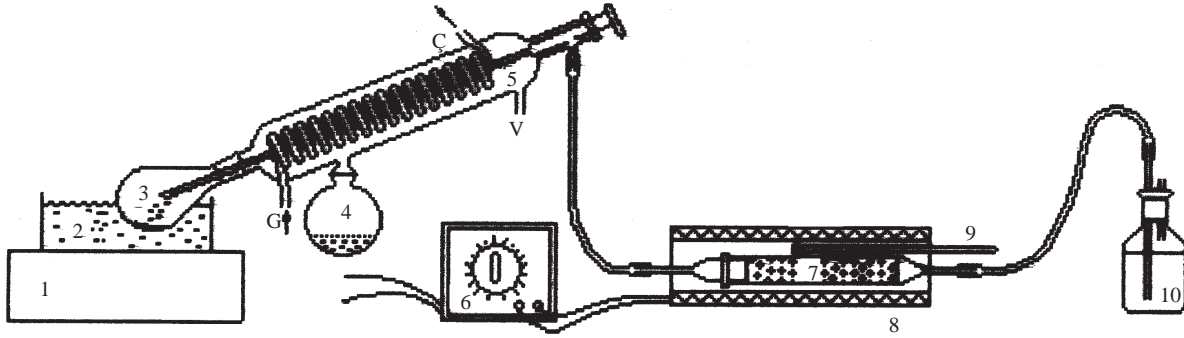
Deneysel Çalışma

Kavak odunu talaşının etanol ile ekstraksiyonu sabit yatak ve Soxhlet ekstraktöründe gerçekleştirildi.

Sabit yataktaki ekstraksiyon işlemine, odun talaşı yatağına sürekli taze çözücü besleme esasına dayanan bir ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Şekil 1'de görülen deney düzeneği, elektrikli ısıtıcı kamara içine yerleştirilmiş bir ucu rodaçlı camdan yapılmış bir sabit yatak, döner buharlaştırıcı ve vakum uygulamada kullanılan su trompundan ibarettir. Döner buharlaştırıcı çözücü toplama ve ekstrakt toplama balonlarını da bulundurmaktadır. Silindirik sabit yatağın gövdesi 4 cm çapında olup toplam 20 cm uzunluğundadır. Giriş ucu konik olup doğrudan besleme hortumuna bağlıdır. Çıkış ucu ise rodaçlı olup 2 cm uzunluk ve 0,5 cm çapındadır. Bu

yatak, ısıtma kamarası içine yerleştirildikten sonra silikon hortumlarla bir ucu döner buharlaştırıcının buharlaşma balonuna giden cam borunun girişine diğer ucu da besleme şişesine bağlanmaktadır. Isıtma kamarasının sıcaklığını ölçmek için sisteme yatağı ortalayacak şekilde civalı bir termometre yerleştirilmiştir.

Döner buharlaştırıcıya bir su trompu vasıtasıyla vakum uygulandığında çözücü-ekstrakt karışımı kendiliğinden döner buharlaştırıcının buharlaştırma kabına akmaktadır. Çözücünün kaynama noktası düşük olduğundan ekstrakt toplama balonu su banyosu içerisinde dönmek suretiyle çözücüsü buharlaşmaktadır. Banyonun sıcaklığı balon içerisinde sadece çözücünün buharlaşarak ayrılmasına yetecek bir sıcaklığa (50-70°C) ayarlanmaktadır.



Şekil 1. Sabit yataklı ekstraksiyon düzeneği: 1, ısıtıcı; 2, su banyosu; 3, ekstrakt toplama balonu; 4, çözücü toplama balonu; 5, döner buharlaştırıcı; 6, değişik voltaj transformatörü; 7, ekstraksiyon yatağı; 8, yatak ısıtıcısı; 9, termometre; 10, besleme kabı; G, soğuk su girişi; Ç, su çıkışı; V, vakum

Çözücü yataktaki odundan çözebildiği maddeleri beraberinde sürükleyerek döner buharlaştırıcı buharlaştırma balonuna akarken, bu balonun aynı zamanda sıcak su banyosu içinde dönmesi sağlandı. Böylece ekstraktın çözücüsü buharlaştırıldı. Buharlaşan çözücü döner buharlaştırıcının soğutma ünitesinde yoğunlaştıktan sonra alttaki çözücü toplama balonunda toplandı. Belirli ekstraksiyon süreleri (1 saat) sonunda sistemdeki vakum kırılıp buharlaştırma balonu uzaklaştırıldı. Dışı absorbent kağıtla kurutulduktan sonra 1 saat 80°C'deki etüvde bekletilip desikatöre alındı. Soğuduktan sonra tartıldı. Tekrar döner buharlaştırıcıya yerleştirilerek ekstraksiyon sürdürüldü. İşleme balonun ağırlığı artık değişmeyinceye kadar devam edildi. Deney sonunda yatağa vakum uygulanarak yatak içerisindeki

Ağırlığı bilinen yatağın alt uç kısmına odun talaşının ekstraktla birlikte sürüklenmesini önlemek amacıyla bilinen ağırlıkta cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğunun üzerine 10-11 g civarında odun talaşı kondu. Odun tozunun üzerine yine ağırlığı bilinen süzgeç kağıdı ve yatak içerisindeki çözücü akımının piston akım şekline yaklaşımını sağlamak amacıyla cam parçaları yerleştirildikten sonra yatak ısıtıcı kamara içine yerleştirildi. Besleme kabı, yatak ve döner buharlaştırıcı arasındaki bağlantılar silikon hortumlar vasıtasıyla sağlandı. Su trompu çalıştırılarak sistemde oluşan vakum ile çözücünün yataktan sürekli bir şekilde geçmesi sağlandı. Çözücü hızı döner buharlaştırıcının buharlaştırma balonunda hemen buharlaşmasını sağlayacak şekilde 3-5 ml/dk'ya ayarlandı.

çözücünün tamamen giderilmesi sağlandıktan sonra yatak 105°C'lik etüvde sabit tartıma getirildi.

Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraktörün sifon yüksekliğinde hazırlanan süzgeç kağıdından yapılmış kartuşa 8-9 g kavak odunu talaşı yerleştirildi. Ekstraktör balonuna yaklaşık 300 ml çözücü ilave edildi. Kartuştan geçen çözücü berraklaşmaya kadar yaklaşık 8 saat ekstraksiyon işlemi sürdürüldü. Ekstraksiyon işlemi bittikten sonra süzgeç kağıdındaki örnek sabit tartıma getirildi. Ekstraksiyon işlemi ekstrakt veriminde herhangi bir değişiklik olmayıncaya kadar sürdürüldü. Süzgeç kağıdındaki ağırlık farkından toplam dönüşüm oranı hesaplandı. Sabit tartıma getirilmiş ekstrakt balonuna soxhlet balonundaki ekstrakt boşaltıldı. Soxhlet balonu saf çözücüyle yıkanıp bu kısım da ekstrakt balonuna

ilave edildi. Ekstrakt balonu döner buharlaştırıcıya takılıp çözücü geri kazanıldı. Ekstrakt balonu 105°C'deki etüvde sabit tartıma getirildi. Buradan ekstrakt verimi hesaplandı.

Örneklerin kimyasal yapısındaki etkin fonksiyonel grupları incelemek amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirildi. Bu analizde ATI UNICAM MATTSON 1000 Model FTIR Spektrometre kullanıldı. Örnekler -200 mesh'lik tane büyüklüğüne kadar öğütüldü. Numune öğütüldükten sonra 80°C'de etüvde kurutuldu. Bu numunenin KBr ile %0,1

oranında karışımı hazırlandı. Bu karışımdan hidrolik pres kullanılarak yaklaşık 0,2 mm kalınlıkta pellet hazırlandı. Hazırlanan pelletlerin infrared spektrumları alındı.

Yaklaşık olarak 3-5 mg örnek SHIMADZU Marka TGA-50 TERMOBALANS alette oda sıcaklığından 800°C'ta kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde (10-15 ml/dk) ısıtıldı. Numunelere ait termogramlar üzerinde bozunma sıcaklıkları, toplam kütle kaybı ve artık madde miktarları alete bağlı bilgisayar yazıcısıyla kağıda döküldü.

Deney Sonuçları

Ekstraksiyon işleminde kullanılan kavak odununun kısa ve elementel analiz sonuçları Tablo 1'de görülmektedir.

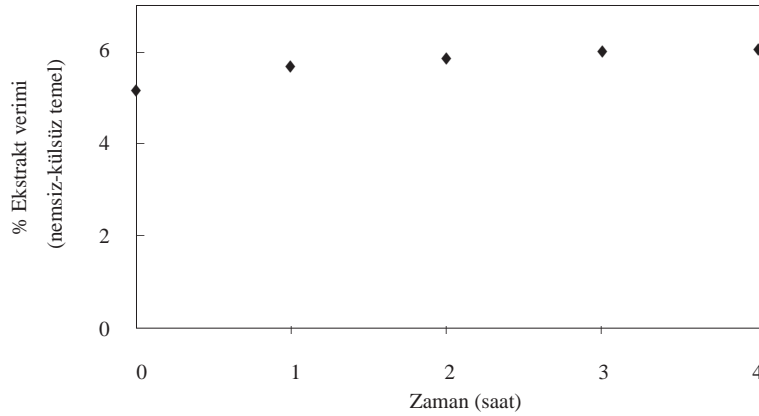
Tablo 5. Kavak odununun kısa ve elementel analizleri

Kısa analiz (%)		Elementel analiz (nemsiz-külsüz temel, %)	
Nem	6.63	C	51.4
Kül	3.5	H	6.2
Üst ısı değ. (Cal/g)	3820.2	N	0.27
Kükürt	-	O*	45.7

* Oksijen yüzdesi farktan bulundu.

Şekil 2'de görüldüğü gibi kavak odununun etil alkol ile soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt verimi çözücünün beraklaşmasını izleyen zamanla çok az değişmekte ve 2 saatlik bir sürenin sonunda hemen hemen sabit kalmaktadır. Çözücünün berraklaştığı andaki kartuşun ağırlık azalmasına

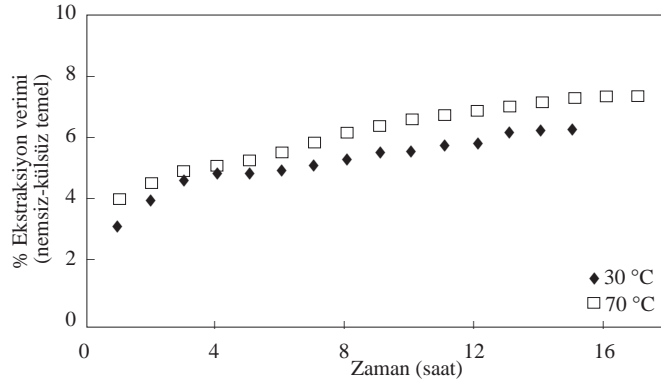
karşılık gelen ekstrakt verimi %5,17'dir. Ekstraksiyon kartuşu bölümündeki çözücü berraklaştığında ekstraksiyonun hemen hemen tamamlandığı görülmektedir. Buna karşılık ekstrakt çözeltisinin döner buharlaştırıcıda çözücüsünün uçurulması ile elde edilen verim maksimum %4,57'ye ulaşmaktadır.



Şekil 2. Kavak odununun etanol ile soxhlet ekstraktörü ile elde edilen ekstrakt veriminin zaman ile değişimi

Sabit yatakta yapılan ekstraksiyon deneylerinin sonuçlarının verildiği Şekil 3'de görüldüğü gibi, 30°C sıcaklıktaki sabit yatakta ilk üç saatlik ekstraksiyon süresinde ekstrakt verimi zamanla belirgin bir şekilde değişmektedir. On üç saatten sonraki ekstraksiyon işleminde ekstrakt veriminin zamanla değişmediği ve maksimum ekstrakt veriminin %6,45'e ulaştığı görülmektedir. Böylece ekstraktın esas kısmının ilk üç saatte elde edildiği görülmektedir. Özellikle birinci saat sonunda verim %3,17 olarak gerçekleşmektedir. Bu da toplam ekstraktın yaklaşık yarısının ikinci saat sonunda odundan ayrıldığını göstermektedir. Yatak sıcaklığının

70°C olduğu durumda birinci saat sonunda ekstrakt verimi %4,03 iken on sekiz saat sonunda maksimum değer %7,44'tür. Sabit yataktaki ekstraksiyon verimlerinin Soxhlet ekstraksiyonuna göre daha yüksek olması yataktaki odun talaşının kesintisiz olarak taze çözücü ile temas ettiği ve böylece hiç bir zaman iki faz arasında dengeye ulaşmadığı düşünülmektedir. Ayrıca, Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon kartuşu bölümündeki çözücü sıcaklığının gerçekte çözücünün kaynama sıcaklığından oldukça düşük olabilmesi diğer bir neden olarak ileri sürülebilir.



Şekil 3. Kavak odununun etanol ile soxhlet ekstraktörü ve çeşitli sıcaklıklarda sabit yatakta ekstraksiyonunun elde edilen ekstrakt veriminin zamanla değişimi

Tablo 2. Kavak odununun etanol ile ekstraksiyonu sonucu ekstrakt verimi ve dönüşüm arasındaki ilişki

Sabit yatak			
Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon süresi (dk)	Ekstrakt verimi (%)	Dönüşüm (%)
30	900	6.45	7.2
70	1020	7.44	8.03
Soxhlet ekstraktörü			
	240	4.57	6.02

Tablo 2'de görüldüğü gibi gerek sabit yatakta gerekse soxhlet ekstraktöründe bulunan ekstrakt verimi ile dönüşüm oranları arasındaki fark higroskopik nem olarak bilinen ve kurutmakla giderilemeyen nemden ve döner buharlaştırıcı banyo sıcaklığında kolayca buharlaşabilen odun bileşenlerinden ileri geldiği düşünülebilir.

Ürünlerin Karakterizasyonu

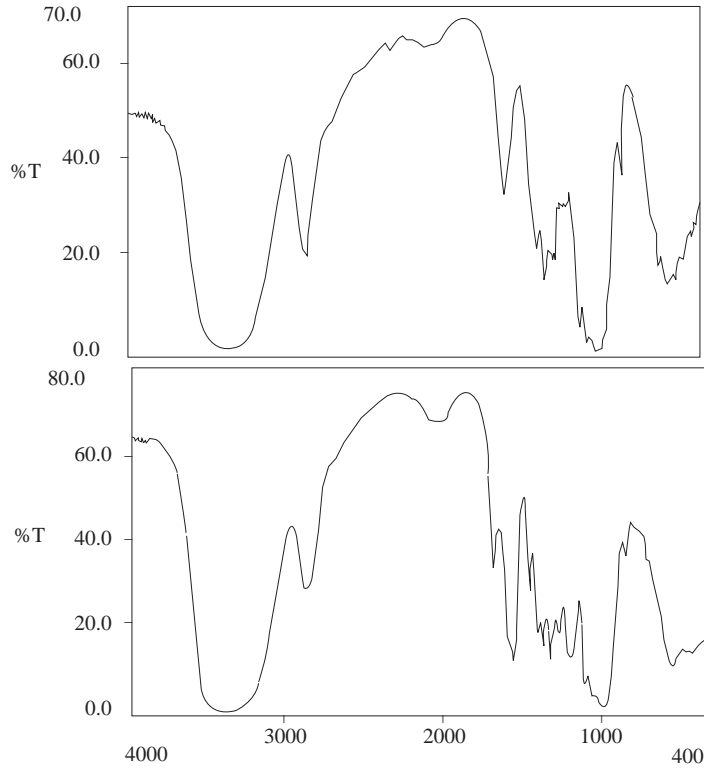
FTIR Analizi

Selüloz ve kavak odununun Şekil 4'de görülen FTIR Spektrumunda 3300-3500 cm^{-1} 'deki çözümlenmemiş geniş band, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilme titreşimi bandı olup selüloz molekülündeki çok miktardaki -OH gruplarının varlığını göstermektedir. Yine 2900 cm^{-1} 'deki çözümlenmemiş band tersiyer C-H

asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi bandıdır. 1625 cm^{-1} 'de görülen karakteristik bandın hidrosil grubuna komşu -O- gerilme titreşimi bandı olduğu belirtilebilir. 1410 cm^{-1} civarındaki band düzlem içi C-O-H eğilme titreşimi bandıdır.

1390 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimi bandı da görülmektedir. 1280 cm^{-1} 'de çok zayıf C-O gerilme titreşimi bandı da bulunmaktadır. 1150 cm^{-1} civarındaki belirgin keskin bandın C-O-C gerilme titreşimini gösterdiği söylenebilir. $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bandın açıklaması kolay değildir. Çünkü titreşim modları arasındaki etkileşimler bu bölgede karakteristik bandlar verir.

Kavak odunu tozunun 1735 cm^{-1} 'deki bandının daha zayıf olması aldehidik karbonil gruplarının daha az olduğuna işaret etmektedir. Buna karşılık 1615 cm^{-1} 'deki bandın daha kuvvetli olması konjuge dien yapısının ve daha az ölçüde aromatik grupların miktarların daha yüksek olduğuna delil alınabilir. 1250 ve 1050 cm^{-1} 'deki daha kuvvetli bandlar bunu doğrulamakta olup, daha yüksek -O-CH₃ (metoksil) miktarını gösterir. Düzlem dışı -O-H eğilme titreşimi bandı da biraz daha şiddetlidir. Bu da aromatik ve sıklık halkalara sübtitue olmuş hidrosil gruplarının kanıtı olabilir.



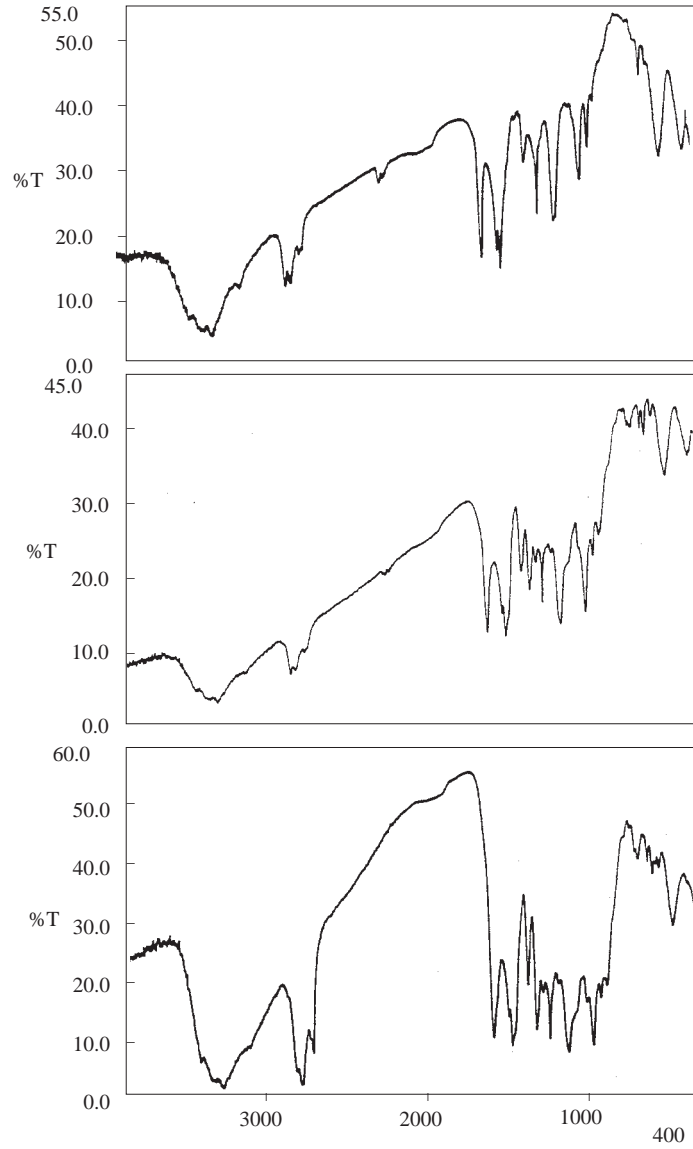
Şekil 4. Selüloz ve kavak odunun FTIR spektrumu

Kavak odununun sabit yatak ve Soxhlet ekstraktöründe etanol ile elde edilen ekstraktlarının FTIR analiz sonuçları Şekil 5'de görülmektedir. Odunun sabit yatakta 30°C 'de etanol ile ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktın $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş bandın çözümlendiği görülmektedir. Burada oldukça zayıf dört band bulunmaktadır. 3230 cm^{-1} 'deki molekül içi hidrojen bağı, 3560 cm^{-1} 'deki ise serbest O-H gerilme titreşimi bandlarıdır. $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki iki zayıf band ise yapıdaki çok az amid ve aminden

ileri gelen N-H gerilme titreşimi gösterebilir. $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ arasındaki çözümlenmiş bandlar yapıda hem metil, hem metilen hem de tersiyer C'a bağlı hidrojenlere işaret etmektedir. 1740 cm^{-1} 'deki band ester yapısındaki karbonil grubuna işaret etmektedir. 1145 cm^{-1} 'deki şiddetli C-O-C gerilme titreşimi bandı da bunu doğrulamaktadır. Ancak, 1245 cm^{-1} civarında herhangi bir band bulunmaması sübtitue metoksil grubu bulunmadığını göstermektedir. $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar halkalı yapılarıdaki ve konjuge dienlerdeki olefinik bağ gerilme titreşimini

göstermekle birlikte 3000 cm^{-1} civarında C-H gerilme titreşimi bandı bulunmaması zincir yapısının daha muhtemel olduğuna işaret etmektedir. Bu absorpsiyona karboksilat anyonu da neden olabilir. 1500 cm^{-1} 'deki band aromatik sistemdeki C=C halka gerilmesi bandı olduğundan, aromatik sistemlerin süstitüsyon derecelerinin yüksek olduğu söylenebilir. Hatta 1400 cm^{-1} 'deki bandın kuvvetli olması, ester yapısındaki karbonil gruplarının aro-

matik sistemlere süstitüe olduğunu gösterebilir. 1300 cm^{-1} 'deki şiddetli band konjuge esterler veya aromatik esterlerin C-O gerilme titreşimi bandıdır. 1070 cm^{-1} bandının alifatik eter C-O-C gerilme titreşimi bandı olması muhtemeldir. Sonuç olarak ekstraktın, kısmen odun yapısındaki ligninin oda sıcaklığında çözünebilir kısımlarını, kısmen de hemiselülozu temsil ettiği söylenebilir.



Şekil 5. Sabit yatak ve Soxhlet ekstraktöründe etanol ile elde edilen ekstraktların FTIR Spektrumu: (üst), 30°C ; (orta), 70°C ; (alt), Soxhlet

Odunun 70°C'de etanol ile sabit yataktaki ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt tamamen 30°C'deki ekstraktına benzerdir. Bütün bandların şiddetindeki azalmanın tablet hazırlamada daha az ekstrakt kullanılmasından kaynaklandığı belirtilebilir. 1520cm⁻¹'deki bandın şiddetindeki bağıl artış daha fazla lignitik komponentlerin ekstrakta geçtiğine kanıt olabilir. 1735 cm⁻¹ ve 1142 cm⁻¹'deki bandların şiddetindeki bağıl artış da ester gruplarının arttığını göstermektedir. Sonuç olarak ekstraksiyon sıcaklığındaki artışın daha fazla lignitik komponentin ekstrakte edilmesini sağladığı sonucuna varılabilir. 1070 cm⁻¹'deki bandın zayıflamış olması eterik köprülerin azaldığını göstermektedir. Ayrıca 1240 cm⁻¹'deki bandın belirginleşmesi ekstrakta metoksil grubu bulduran komponentlerin geçtiğini 1070 cm⁻¹ bandına buradaki oksijenin

katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Odunun etilalkol ile yapılan soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktın FTIR spektrumu, sabit yataktaki ekstraktlarına büyük ölçüde benzerdir. Ancak 1850-3000 cm⁻¹'deki bandların kesin bir çözümlenmeye uğraması yapıdaki metil ve metilen grubunun arttığını göstermektedir. 1250 cm⁻¹ civarındaki metoksil bandının çok zayıflamış olması metoksil gruplarının, çok uzun soxhlet ekstraksiyonu sırasında yapıdan giderildiğini gösterebilir. 1070 cm⁻¹'deki bandın zayıf olaması da bunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak odunun soxhlet ekstraktının, odun komponentlerinden lignini sabit yatak ekstraktı kadar temsil etmediği söylenebilir.

TGA Termogram Analizi

Tablo 3. Selüloz, kavak ve etanol ekstraktların TGA termogram değerleri

Grup	Materyal	Tb(°C)	Başlangıçta % ağırlık kaybı	T _{p1}	T _{p2}	Heriki parçalanmada toplam % ağırlık kaybı
I	Selüloz	106.8	3.25	201.8	525.1	92.27
	Kavak	75.7	5.19	206.7	490.5	92.76
II	E ₁	-	-	156.5	800	98.5
	E ₂	-	-	139.8	750	99.8
	E ₃	-	-	121.7	800	82.52

E₁: 70°C'de etilalkol ile kavak odununu sabit yataktaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstrakt;

E₂: 30°C'de etilalkol ile kavak odununu sabit yataktaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstrakt;

E₃: Kavak odununun etilalkol ile soxhlet ekstraktı;

T_{p1}: Başlangıç parçalanma sıcaklığı;

T_{p2}: Son parçalanma sıcaklığı;

Odunun ve odundan elde edilen ekstraktların TGA eğrileri pratik olarak üç bölgeye ayrılarak incelenebilir. Doğal materyaller olan kavak odunu ile selülozun Şekil 6'daki TGA eğrilerinde eğimi farklı üç bölge görülmektedir. Toplam ağırlık kaybının düşük bir kesrini gösteren ilk bölgede materyal yüzeyindeki denge neminin uzaklaşması sözkonusudur. Buradaki son sıcaklığın 100°C'den düşük olması, bunu doğrular. Selülozda bu sıcaklığın (106,8°C) ve ağırlık kaybı yüzdesinin (%5,18) olması lifli yapısından dolayı daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir.

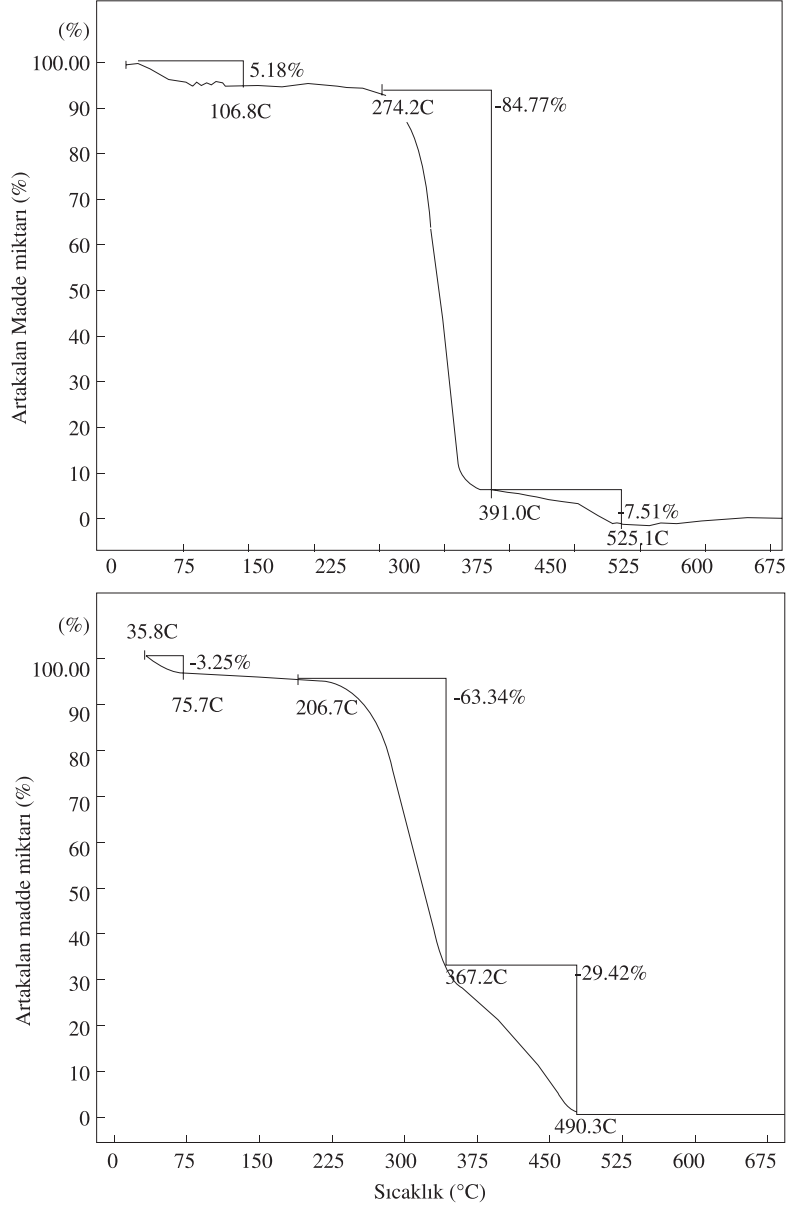
Odunun aktif bozunmasının kavakta 206,7°C'de, buna karşılık selülozda 274,2°C'de başladığı görülmektedir. Buna göre odun komponentlerinden önce ligninin termal bozunmaya uğradığı söylenebilir. Burada dekarboksilasyon ve deme-

toksilasyon yoluyla yapıdan CO, CO₂, H₂O, CH₄, CH₃OH gibi basit yapıların uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve arkadaşları, 1981). Aktif termal bozunmanın birinci bölgesinde kavak %63,34 ağırlık kaybına uğramakta ve bu bölge 367,2°C'de son bulmaktadır. Buna karşılık selüloz bu bölgede 391,0°C'ye kadar, daha hızlı bir şekilde %84,77 ağırlık kaybına uğramaktadır. Bozunmanın hızlı olması selülozun daha spesifik bir bozunmaya uğradığını göstermektedir. Burada da yapıdan başlıca H₂O ve CO₂ uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve arkadaşları, 1981). Odunun daha yavaş bozunması, bozunma reaksiyon türünün daha fazla olduğunu gösterir.

Odunun TGA eğrisindeki üçüncü bölge karbonizasyon bölgesi olarak değerlendirilebilir. Burada daha yavaş bir şekilde yapıdan, muhtemelen

çoğunlukla basit süstitüe aromatik bileşenler kopmaktadır. Bölgenin sonuna doğru ağırlık kaybı hızının her iki doğal materyalde de artması geride kalan az miktardaki materyalin gitgide daha kararsız bir molekül yapısına erişmesi ile açıklanabilir. Böylece toplam ağırlık kaybı yüzdeleri kavakta

%96,01 ve selülozda %94,47'ye ulaşmaktadır. Son sıcaklıklar ise sırasıyla 490,5 ve 525,1°C'dir. Burada kavak odununun lignin oranının yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Geride çok az oranda çar kalması kimyasal yapıların büyük ölçüde kondensasyona uğramadıklarını göstermektedir.



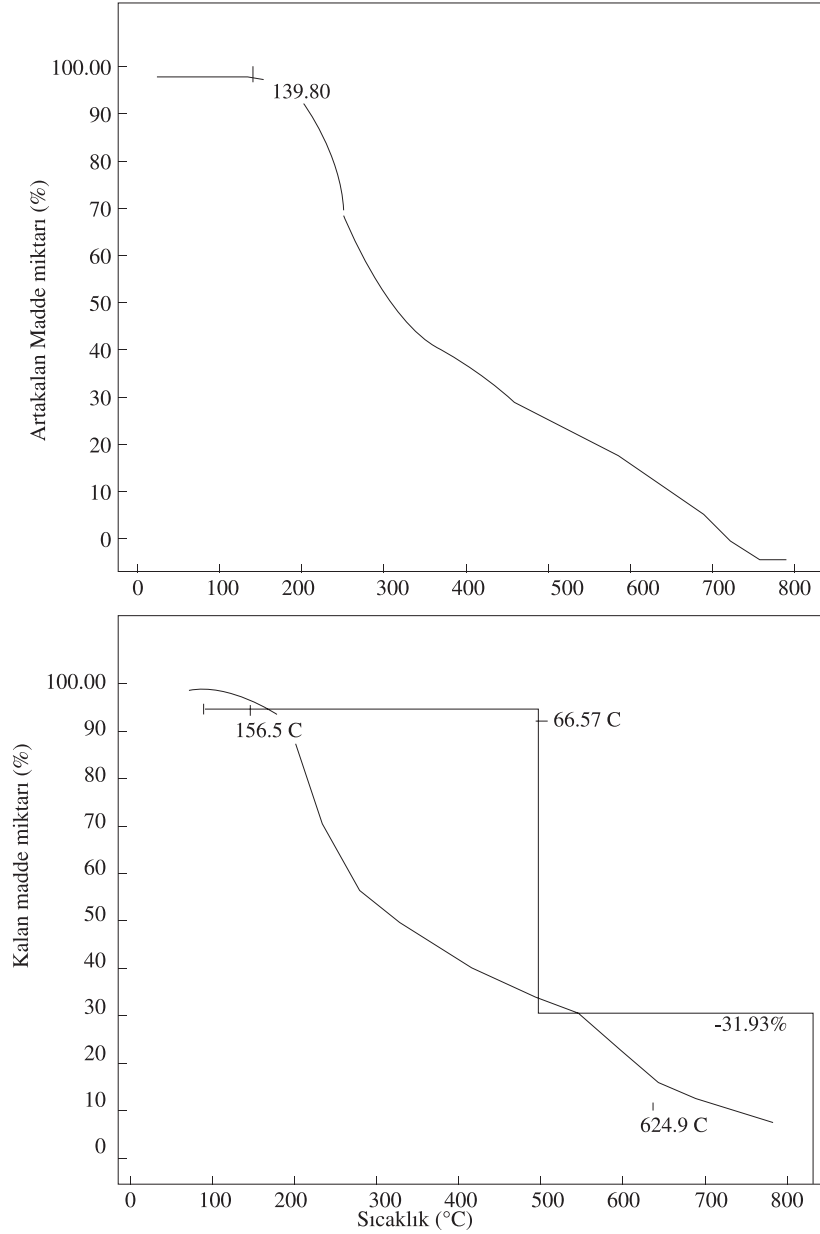
Şekil 6. Selüloz ve kavak odununun TGA termogram analiz: (üst), Selüloz; (alt), Kavak

Şekil 7'de odunun sabit yataкта ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TGA termogramları başlıca iki bölgede değerlendirilebilir; başlangıçta

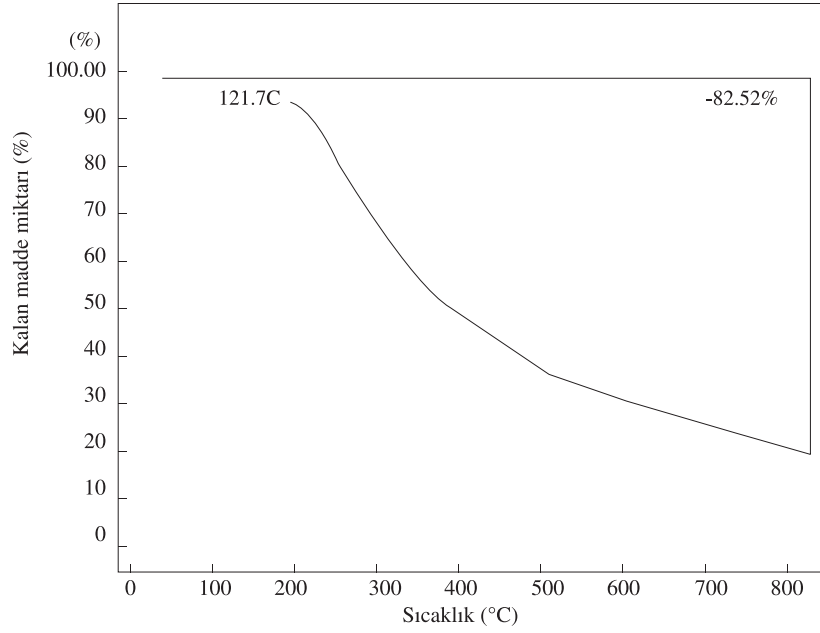
hafif bir buharlaşmadan sonra birinci bölgede yaygın bir termal bozunma göstermektedir. Termal bozunmayı ikinci bölgede buharlaşma-termal bozunma

izlemektedir. Kavak odunundan sabit yatakta 30°C ve 70°C'de etanol ile ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktlar 283 ve 278°C'ye kadar yaygın termal bozunmaya uğramaktadır. Bu bölgedeki termal bozunma ürünlerinin odundaki ile benzer olduğu belirtilebilir. Birinci bölgede termal bozunmaya uğrayan komponentler ikinci bölgede buharlaşarak

yapıdan ayrılmaktadır. Termal bozunma sırasında çok az kondensasyon ve bunun sonucu olarak çok az koklaşma vardır. Odunun etilalkol ile soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktın Şekil 8'de termogramı incelendiğinde sabit yataktan elde edilene benzer olduğu görülmektedir. Ancak burada her iki bölgede de bozunmanın etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 7. Etanol ekstraktlarının TGA termogram analiz: (üst), 30°C; (alt), 70°C



Şekil 8. Soxhlet ekstraktının TGA termogram analizi

Sonuçlar

Odunun sabit yatakta ekstraksiyonuna sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin yanısıra yatağın uzunluğu, tane büyüklüğü, gibi parametreler de etki eder. Yatağın kısa oluşu çözücünün yatakta kalma süresini azaltır, çözücü doyumluk konsantrasyonuna ulaşmadan yatağı terkeder. Tanecik boyutu küçük olursa ekstraksiyon hızı yüksek olacaktır. Ancak bu durumda çözücü ile odun karışımı bir pasta oluşturacak ve çözücünün yataktan geçmesi zorlaşacak çözücü bir veya birkaç kılcal yol boyunca hareket edecek ve böyle bir sistemde ideal bir akış şekli olan piston akım gerçekleşmeyecektir. Sıcaklığın artması ekstrakt verimini artırmıştır. Ekstraksiyonun ilk birkaç saat içerisinde gerçekleştiği, daha sonra ekstraksiyon süresi ile belirgin bir artışın olmadığı gözlenmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu, çözücünün berraklaştığı zaman tamamlanmaktadır.

Sabit yatak ve Soxhlet ekstraktöründen elde edilen ekstrakt verimi ile dönüşüm arasındaki fark, higroskopik nem olarak bilinen ve kurutmakla giderilemeyen nemden ve döner buharlaştırıcı banyo sıcaklığında kolayca buharlaşabilen odun

bileşenlerinden ileri geldiği düşünülebilir.

Kavak ve selülozun FTIR spektrumları selülozda bol miktarda -OH grupların varlığını gösterirken odunun lignin komponentinde karbonil grupların var olduğunu, aromatik yapılara substitue olmuş -O-CH₃ grupların bol olduğu ve lignin yapısında aromatik halkalara sübtitue uzun alifatik zincirlerin bulunduğunu göstermektedir. Bu materyallerin analizi odunda önce lignin komponentlerin bozunmaya başladığını göstermektedir. Selülozun odundan daha hızlı bozunma nedeni daha spesifik bir bozunmaya uğraması ile açıklanabilir. Buna karşılık odunun daha yavaş bozunması, bozunma reaksiyonu türünün daha fazla olduğunu gösterebilir.

Kavak odununun etanol ile sabit yatakta 30°C ve 70°C'de ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların FTIR analiz sonuçları ekstraktın yapısında lignin ve hem selülozun varlığına işaret etmektedir.

Kavak odununun etanol ile Soxhlet ekstraktının ekstraksiyon süresi çok uzun tutulduğunda, lignin yapısındaki metoksil gruplarının giderilmesinden dolayı ligninin yapısı hakkında sabit yatak ekstraktı kadar bilgi vermemektedir.

Kaynaklar

- ASTM D1102-84: Standard Test Method for Ash in Wood, 1995
- ASTM D3179-89: Standard Test Method for Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke,
- Ammar, S., Shakourzadeh, K., Capart, R., Gelus, M., "Simple Mathematical Model for the Solvolysis of Cylindrical Pine-Wood Samples", 48, 137-148, 1994.
- Casey, P. J., Selüloz ve Kağıt, Cilt I, Selüloz Basımevi, İzmit, 43-53, 1960.
- Demirbaş, A., "Doğu Karadeniz Bölgesi Ladin ve Kayını Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Yağ ve Reçine Asitleri", Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 29-30, 1980.
- Funazukuri, T., Atsugi, T., Wakao, N., "Delignification of Acacia Mollissima Willd in Steam Explosion-Effect of Adding Ethylene Glycol on Oil Produced" 24, 397-399, 1991.
- Heitz, M., Brown, A., Chornet, E., "Canadian Prototype Wood, Populus deltoides, in the Presence of Different Solvents", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, 1021-1027, 1994.
- Neto, C. P., Eutuguin, D., Robert, A., "Chemicals Generated During Oxygen-Organosolv Pulping of Wood", journal of Wood Chemistry and Technology, 14, 383-402, 1994.
- Sharma, R. K., Bakhshi, N. N., "Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 1071-1081, 1991
- Sierra, A. C., Salvador, A. R., Soria, F.G-O., "Kinetics of wood extraction with solvents", Wood Chemistry, 191-196, 1991.
- Vanasse, C., Chornet, E., "Liquefaction of Lignocelluloses in Model: Creosote Oil and Ethylene Glycol", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66, 112-120, 1988.
- Vazquez-Torres, H., Canché-Escamilla, G., Cruz-Ramos, C. A., "Coconut Husk Lignin.I. Extraction and Characterization", Journal of Applied Polymer Science, 45, 633-644, 1992.
- Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A. and Jr Settle, F. A., Instrumental Methods of Analysis, sixth Edition. D. Van Nostrand Company, New York, 606-616, 1981.