

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ENZİM UYGULAMASININ GERİ DÖNÜŞÜMLÜ OLUKLU
MUKAVVA KÂĞITLARININ DİRENÇ NİTELİKLERİNE
ETKİLERİ**

**Orm. Müh. Yağmur BİRİCİK
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Celil ATİK**

Aralık, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ENZİM UYGULAMASININ GERİ DÖNÜŞÜMLÜ OLUKLU
MUKAVVA KÂĞITLARININ DİRENÇ NİTELİKLERİNE
ETKİLERİ**

**Orm. Müh. Yağmur BİRİCİK
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Celil ATİK**

Aralık, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 18/12/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Orman Endüstri Mühensiliğı Anabilim Dalı Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç.Dr. Celil ATİK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi

Doç.Dr. Hakan BERMEK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof.Dr. K. Bahattin GÜRBOY
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi

Doç.Dr. Nural YILGÖR
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi, OMY

Yard.Doç.Dr. Öznur ÖZDEN
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4111 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

‘Enzim Uygulamasının Geri Dönüşümlü Oluklu Mukavva Kâğıtlarının Direnç Niteliklerine Etkileri’ adlı bu çalışma İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü’ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Çalışma İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

Beni bu konuda çalışmaya yönlendiren, bir bilimsel çalışmanın nasıl yapılacağını, çok titiz ve yoğun bir çalışma gerektirdiğini öğreten ve çalışmamın her aşamasını birlikte gerçekleştirdiğimiz çok değerli Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Celil ATİK’e sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım Hocalarım Sayın Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY, Yrd. Doç. Dr. Öznur ÖZDEN ve Yrd. Doç. Dr. Gülnur ELMAS MERTOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca beni ‘Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı’ ile destekleyen TÜBİTAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızın gerçekleşmesinde oluklu katı kâğıt hamurunu temin eden Modern Karton firmasına, Roglyr Bio 1537 enzimini temin eden Mavi Jeans firmasına, Benstone ve Bensoft plus enzimlerini temin eden Bengü Kimya firmasına ve Maximize 2520 enzimini temin eden Buckman Laboratuvarı Ltd.’e teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm yaşamımda olduğu gibi tez çalışmamın her aşamasında da beni yürekten büyük bir özveriyle destekleyen aileme özellikle de annem Meryem BİRİCİK, babam Hasan BİRİCİK, ablam Pınar YÜKSEL ve teyzem Asuman VETTERS’e deney ve yazım aşamalarındaki büyük katkılarından dolayı gönülden sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK 2009

Yağmur BİRİCİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. KÂĞIT ENDÜSTRİSİ.....	4
2.2. OLUKLU MUKAVVA.....	5
2.2.1. Oluklu Mukavva Tarihçesi.....	6
2.2.2. Oluklu Mukavvanın Özellikleri	7
2.2.3. Oluklu Mukavva Üretim Prosesi	9
2.2.3.1. Oluk Makinesinin Temel Parçaları.....	11
2.2.4. Oluklu Mukavvada Kullanılan Hammaddeler.....	12
2.2.4.1. Yüzey Kâğıdı	12
2.2.4.2. Oluklu Kâğıdı.....	14
2.2.5. Oluklu Mukavvanın Değişen Dünyaya Uyarlanması ve Geri Dönüşüm.....	16
2.3. DÖVME TEKNİĞİ	17
2.3.1. Dövmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi.....	18
2.3.1.1. Dövmenin Lifler Üzerine Etkisi.....	18
2.3.1.2. Dövmenin Kâğıt Formasyonuna Etkisi	19
2.3.2. Dövme İşleminde Kullanılan Makineler	20
2.3.2.1. Konik Rafinörler	20
2.3.2.2. Disk Rafinörler.....	20
2.4. ENZİMLER	21
2.4.1. Enzimlerin Kimyasal Yapısı.....	21
2.4.2. Enzimatik Reaksiyonlar ve Aktivasyon Enerjisi.....	23
2.4.3. Enzimlerin Nicel Olarak Ölçümü	25
2.4.4. Enzimatik Reaksiyonların Hızını Etkileyen Faktörler	26
2.4.4.1. pH'nın Etkisi	26
2.4.4.2. Sıcaklığın Etkisi	27
2.4.4.3. Enzim Konsantrasyonunun Etkisi	28

2.4.4.4. Substrat Konsantrasyonunun Etkisi	28
2.4.4.5. Reaksiyon Ürünlerinin Etkisi	29
2.4.4.6. Zamanın Etkisi	29
2.4.4.7. Allosterik Etki.....	30
2.4.4.8. Işık ve Diğer Faktörlerin Etkisi.....	30
2.5. KÂĞIT ENDÜSTRİSİNDE ENZİM KULLANIMI.....	30
2.6. KÂĞIT ENDÜSTRİSİNDE SELÜLAZ	34
3. MATERYAL VE METOD.....	38
3.1. KÂĞIT HAMURU	38
3.2. ENZİMLER	38
3.3. KATKI MADDESİ	38
3.4. LABORATUARDA HAMUR VE KÂĞIT HAZIRLAMA.....	39
3.4.1. Kuru Madde Oranı Belirleme	39
3.4.2. Desintegratörde Hamur Açma	39
3.4.3. Enzim Uygulaması.....	39
3.4.4. Enzimle Muamele Sonucu Hamur Verimi Belirleme.....	40
3.4.5. Dövme İşlemi	40
3.4.6. Drenaj Belirleme	43
3.4.7. Elde Kâğıt Yapımı.....	43
3.5. KÂĞIT FİZİKSEL DİRENÇ ÖZELLİKLERİ TAYİNİ.....	43
3.5.1. Kâğıt Testleri İçin Kondisyonlama Koşulları.....	43
3.5.2. Gramaj Tayini	43
3.5.3. Rutubet Tayini.....	44
3.5.4. Kalınlık Tayini.....	44
3.5.5. Yoğunluk Tayini.....	44
3.5.6. Kısa Mesafe Sıkıştırma Testi (SCT Yöntemi).....	45
3.5.7. Oluklu Kâğıdı 10 Dalga Ezilme Direnci Testi (CMT Yöntemi)	45
3.5.8. Oluklu Dik Ezilme Direnci Testi (CCT Yöntemi)	46
3.5.9. Çekme Direnci Belirleme.....	46
3.5.10. Patlama Direnci Belirleme.....	47
3.6. KİMYASAL ANALİZLER.....	48
3.6.1. Enzim Aktivitesi Belirleme	48
3.6.2. İzopropil Alkolde Şişme Deneyi	49
4. BULGULAR.....	51
4.1. FİZİKSEL TEST SONUÇLARI	51
4.1.1. Laboratuar Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları	51

4.1.2. Fabrika Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları	71
4.2. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI.....	72
4.2.1. Enzim Aktivitesi	72
4.2.2. Lif Şişebilirliği	73
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	75
5.1. TARTIŞMA.....	75
5.2. SONUÇ.....	94
6. KAYNAKLAR	97
7. ÖZGEÇMİŞ.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Fischer'in "Anahtar-Kilit Modeli" ve Koshland'ın "İndüklenmiş Uyum Modeli"	25
Şekil 3.1	: Atık Kâğıtlardan Hamur Üretimi Şeması	38
Şekil 3.2	: Santrifüj tüpünde lif konumu (değerler mm olarak verilmiştir) (Atik, 1999)	50
Şekil 5.1	: Katkı Maddesi Miktarının Tutunum ve Drenaja Etkisi	75
Şekil 5.2	: Katkı Maddesi Miktarının Fiziksel Direnç Özelliklerine Etkisi	75
Şekil 5.3	: Özgül Dövme Enerjisinin Kâğıt Niteliklerine Etkisi	77
Şekil 5.4	: Özgül Dövme Enerjisinin Drenaja Etkisi	77
Şekil 5.5	: Özgül Dövme Enerjisinin Hamur Şişebilirliğine Etkisi	78
Şekil 5.6	: Özgül Dövme Enerjisinin SCT İndisine Etkisi	78
Şekil 5.7	: Özgül Dövme Enerjisinin CMT İndisine Etkisi	79
Şekil 5.8	: Özgül Dövme Enerjisinin CCT İndisine Etkisi	80
Şekil 5.9	: 0,6 IU/ml Dozda Enzimlerle İşlem Sonucu Hamur Verimleri	81
Şekil 5.10	: 0,8 IU/ml Dozda Enzimlerle İşlem Sonucu Hamur Verimleri	81
Şekil 5.11	: 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin Drenaja Etkisi	82
Şekil 5.12	: 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin Drenaja Etkisi	82
Şekil 5.13	: 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi	84
Şekil 5.14	: 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi	84
Şekil 5.15	: 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CMT İndisine Etkisi	85
Şekil 5.16	: 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CMT İndisine Etkisi	85
Şekil 5.17	: 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi	86
Şekil 5.18	: 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi	86
Şekil 5.19	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Tutunuma Etkileri	87
Şekil 5.20	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Drenaja Etkileri	88
Şekil 5.21	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Lif Şişmesine Etkisi	89
Şekil 5.22	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin SCT İndisine Etkisi	89
Şekil 5.23	: Dövmeye Bağlı Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi	90
Şekil 5.24	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin CCT İndisine Etkisi	90
Şekil 5.25	: Dövmeye Bağlı Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi	91
Şekil 5.26	: Enzimle İşlem Görmüş Örneklerde Uygulanan Dövme Enerjisine Göre CMT İndisleri	92
Şekil 5.27	: Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin CMT İndisine Etkisi	93
Şekil 5.28	: Dövmeye Bağlı Enzimle İşlemlerin CMT ₃₀ İndisine Etkisi	93

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: Çeşitli Atık Kâğıt Kullanım Miktarları (t).....	1
Tablo 1.2	: Sektör Genelinde Kâğıt-Karton Harman Bileşim Miktarları (t).....	1
Tablo 2.1	: Karton Üretimine Alt Gruplara Göre Dağılımı	5
Tablo 2.2	: Oluklu Mukavva Dalga Cinsleri ve Özellikleri.....	8
Tablo 2.3	: Kâğıt Endüstrisinde Enzim Kullanımının Tarihi Gelişimi	32
Tablo 4.1	: Tutunum Maddesinin Drenaj ve Gramaj Üzerindeki Etkileri	51
Tablo 4.2	: Tutunum Maddesinin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri ..	51
Tablo 4.3	: Tutunum Maddesinin CMT ₀ Direnci Üzerindeki Etkileri.....	52
Tablo 4.4	: Tutunum Maddesinin CMT ₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri	52
Tablo 4.5	: Tutunum Maddesinin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri ..	52
Tablo 4.6	: Tutunum Maddesinin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri.....	53
Tablo 4.7	: Tutunum Maddesinin Çekme İndisi ve Uzama Üzerindeki Etkileri	53
Tablo 4.8	: Tutunum Maddesinin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkileri	53
Tablo 4.9	: Dövmenin Uzun Lif Fraksiyonu ve Harmanın Drenaj Niteliklerine Etkileri	54
Tablo 4.10	: Dövme İşleminin Tutunum Üzerine Etkileri	54
Tablo 4.11	: Dövme İşleminin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri.....	55
Tablo 4.12	: Dövme İşleminin CMT ₀ Direnci Üzerindeki Etkileri	55
Tablo 4.13	: Dövme İşleminin CMT ₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri	56
Tablo 4.14	: Dövme İşleminin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri	56
Tablo 4.15	: Dövme İşleminin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri	57
Tablo 4.16	: Dövme İşleminin Çekme İndisi ve Uzama Üzerindeki Etkileri.....	57
Tablo 4.17	: Dövme İşleminin Elastikiyet Modülü Üzerindeki Etkileri.....	58
Tablo 4.18	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Tutunum ve Drenaj Üzerine Etkileri	58
Tablo 4.19	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri.....	59
Tablo 4.20	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin CMT ₀ Direnci Üzerindeki Etkileri	60
Tablo 4.21	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin CMT ₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri	61
Tablo 4.22	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri.....	62
Tablo 4.23	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri	63
Tablo 4.24	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Çekme İndisi ve Uzama Üzerine Etkileri.....	64
Tablo 4.25	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkileri	65
Tablo 4.26	: Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Hamur Verimine Etkileri	66
Tablo 4.27	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Tutunum Özelliklerine Etkisi	67
Tablo 4.28	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Drenaja Etkisi.....	67
Tablo 4.29	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkisi	68
Tablo 4.30	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin CMT ₀ Direnci Üzerindeki Etkisi ..	68

Tablo 4.31	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin CMT ₃₀ Direnci Üzerindeki Etkisi	69
Tablo 4.32	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkisi	69
Tablo 4.33	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	70
Tablo 4.34	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Çekme İndisi ve Uzama Üzerine Etkisi	70
Tablo 4.35	: Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkisi	71
Tablo 4.36	: Fabrika Kâğıtlarının Gramaj Özellikleri	71
Tablo 4.37	: Fabrika Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Özellikleri	72
Tablo 4.38	: Enzim Aktiviteleri	72
Tablo 4.39	: Dövme İşleminin Şişebilirliğe Etkisi	73
Tablo 4.40	: Enzim Uygulaması ve Dövme İşleminin Şişebilirliğe Etkisi	74

SEMBOL LİSTESİ

A	: Absorbans
BS	: Dövme Yüzeyi
°C	: Santigrad Derece
CCT	: Oluklu Dik Ezilme Testi
CEL	: Kenar Kesme Yüğü
CMT	: Oluklu 10 Dalga Ezilme Testi
cp.s	: Santipuvaz.saniye
CSF	: Kanada Serbestlik Derecesi
DNS	: Dinitrosalisilik Asit
EPA	: Uygulanan Efektif Güç
FM	: Fırın Kurusu Lif Ağırlığı
FTIR	: Toplam İç Yansıma
HBT	: Bütil Hidroksi Toluen
HCl	: Hidroklorik Asit
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
°K	: Kelvin
kPa	: Kilopaskal
M	: Molar
MA	: Maleik Anhidrit
mPa.s	: Milipaskal.saniye
NLP	: Yüksüz Motor Gücü
NSSC	: Nötral Sülfite Yarı Kimyasal
PEO	: Polietilen oksit
PD	: Polimerizasyon Derecesi
pH	: Potansiyel Hidrojen
RMP	: Devir
SCT	: Kısa Mesafe Sıkıştırma Testi
SEL	: Özgül Kenar Yüğü
SI	: Uluslararası Birim Sembolleri
SSL	: Özgül Yüzey Yüğü
SR°	: Şoper Rigler
TAPPI	: Teknik Kağıt ve Kağıt Hamuru Endüstrisi Birliğı
TM	: Tutunum Maddesi
TMP	: Toplam Motor Gücü
TS	: Türk Standartları
IU	: Uluslararası Birim
UV/VIS	: Ultraviyole/Görünebilir
W	: Watt
E	: Molar Ekstinksiyon Sayısı

ÖZET

ENZİM UYGULAMASININ GERİ DÖNÜŞÜMLÜ OLUKLU MUKAVVA KÂĞITLARININ DİRENÇ NİTELİKLERİNE ETKİLERİ

Türkiye, mukavva geri dönüşümü artan bir ülkedir. Yıllardır oluklu mukavvada kullanılan oluklu katı kâğıdı için birincil lif yerine geri dönüşümlü lifler kullanılmaktadır. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de artan hammadde ihtiyacını karşılamak için düşük nitelikteki hammadde ile müşterilerin artan kalite talepleri yerine getirilmeye çalışılmaktadır.

Bilindiği üzere geri dönüşüm ile liflerin fiziksel direnç nitelikleri düşmektedir. Bu çalışmanın amacı, ticari selüloz enzimi kullanımının, oluklu mukavva oluklu katı kâğıtlarının fiziksel direnç nitelikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Selüloz enziminin en uygun uygulama noktası uzun lif fraksiyonudur, bu nedenle araştırmada kullanılacak kâğıt hamuru Modern Karton Tekirdağ Kağıt Fabrikası'nın tasnif elekleri kademesinden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan tutunum maddesi de aynı fabrikadan temin edilmiştir. Roglyr Bio 1537 enzimi (Hungarian Industry Products KFT) Mavi Jeans fabrikasından, Benstone ve Bensoft Plus enzimleri Bengü Kimya'dan, Maximize 2520 enzimi Buckman Laboratuvarları Ltd.'den temin edilmiştir.

Enzim ile muamele edilen hamurların dövme deneylerine başlamadan önce kullanılacak optimum tutunum maddesi miktarları belirlenmiştir. Aynı şekilde enzim uygulamaları için de her enzimin optimum uygulama koşulları belirlenmiştir. Enzim uygulamasından sonra uzun lif fraksiyonu 150 ve 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi uygulanarak dövülmüştür. % 70 kısa lif ile % 30 uzun lif harmanlanarak ve optimum katkı maddesi ilave edilerek Rapid Köthen yöntemi ile elde kâğıtlar yapılmıştır. Enzim aktivitesi belirleme Baily metoduna (1989) göre, izopropil alkolde lif şişebilirliği belirleme Yiannos metoduna (1965) göre yapılmıştır.

Elde edilen laboratuvar kâğıtlarında gramaj, kalınlık, yoğunluk, rutubet miktarı, kısa mesafede sıkıştırma direnci (SCT), oluklu kâğıdı 10 dalga ezilme direnci (CMT), oluklu dik ezilme direnci (CCT), çekme direnci ve patlama direnci belirlenmiştir. Fiziksel direnç testleri 23 (± 1) °C sıcaklık ve % 50 (± 2) bağıl nem şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında Roglyr Bio 1537, Benstone, Bensoft plus ve Maximize 2520 ticari selüloz enzimlerinin oluklu katı kâğıtlarının fiziksel nitelikleri üzerine olumlu etkileri olduğu görülmektedir. Fiziksel dirençlerde en belirgin artışlara neden olan uygulamanın, % 0,2 doz ve 30 dakika süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ile bu muamele ardından yapılan 250 kW.h/t'luk dövme işlemi olduğu görülmektedir. 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi uygulanması sonucunda Maximize enzimi, SCT indisini % 20,8, CCT indisini % 12, CMT₀ indisini % 30, CMT₃₀ indisini % 16,43, patlama indisini % 16, çekme indisini % 14, elastikiyet modülünü ise % 10 arttırmaktadır.

SUMMARY

THE IMPACT OF ENZYME APPLICATION ON STRENGTH PROPERTIES OF RECYCLED CORRUGATING BOARD PAPERS

Recycling cardboard production increases continuously in Turkey. The recycled fibers are used for corrugated medium in corrugated board in years instead of primary fibers. High quality products must be obtained from low quality raw materials in order to meet the growing demands for raw materials in our country, as is all over the world, as well as to fulfill the customers demand on better quality raw materials.

As well known, the physical strength properties of fiber decrease with recycling. The aim of this study is to investigate the positive impact of using commercial cellulase enzymes on the physical strength properties of corrugated medium. The long fiber fraction is the most appropriate application point of cellulase enzyme. Therefore, the paper pulp used in this research has been obtained at fractionation screens level of Modern Karton Paper Mill Tekirdağ. The retention aid additive used in experiments have been obtained from the same mill. The enzymes, Roglyr Bio 1537, Maximize 2520 and Benstone / Bensoft Plus have been obtained from Mavi Jeans mill, Buckman Laboratory, and Bengü Kimya respectively.

Before proceeding the beating experiment for the pulp treated with enzyme, the optimum amount of retention aid to be used has been determined. Similarly, the optimum conditions of the enzyme treatments have been determined separately for each enzyme. After the enzymatic treatment, the long fiber fraction has been beaten with 150 and 250 kWh/t specific beating energy.

Handmade papers have been made by blending 70 % short fibers and 30 % long fibers and retention additive according to Rapid Köthen method. Enzyme activity has been determined according to Baily Method (1989), fiber swellability in isopropyl alcohol has been made according to Yiannos (1965).

In laboratory papers that obtained, basis weight, thickness, density, moisture content, short compression strength, concora medium strength, corrugated crush strength, tensile strength and bursting strength have been determined. Physical strength tests have been carried out under the standard conditions of 23 °C temperature and 50 % relative humidity.

The obtained test results have indicated that the enzymes, Roglyr Bio 1537, Maximize 2520, Benstone and Bensoft plus, have positive effects on the physical properties of the corrugated medium. The best treatment which gives the significant increase in physical strength is the following procedure: Maximize 2520 enzyme with 0.2 % dose and 30 minutes and followed by beating with 250 kWh/t specific energy. Maximize 2520 increases SCT index, CCT index, CMT₀ index, CMT₃₀ index, bursting index, tensile index and elasticity module. If treated pulp is beaten with 250 kWh/t specific beating energy, these increases are 20.8 %, 12 %, 30 %, 16.43 %, 16 % , 14 % and 10 % respectively.

1. GİRİŞ

Oluklu mukavva iki düz kâğıt kökenli plaka arasına yivli silindirler arasında dalga verilmiş kâğıt kökenli malzeme konulması ile oluşturulan malzemedir. Genellikle kutu üretiminde kullanılmaktadır. Oluklu üretiminde kullanılan ara katı kâğıda oluklu (fluting), alt ve üst katı kâğıtlara yüzey kâğıdı (linerboard) denilmektedir (Tank, 1998). Ülkemizde kâğıt-karton çeşitleri arasında en çok üretilen tür oluklu mukavvadır. 2007’de üretilen toplam oluklu mukavva 1.026.475 ton iken 2008’de 1.170.806 ton olup % 14,1 oranında artış göstermiştir (Anon, 2008).

Doğal kaynakların hızla tükenmesi, çevre faktörünün tüm dünya ülkelerindeki etkisi, kâğıt sektörünü çok yakından ilgilendirmektedir. Özellikle ormana dayalı hammadde tüketiminin azaltılması amacı ile atık kâğıdın geri dönüşümüne verilen önem giderek artmaktadır. Atık kâğıt konusunda özel sektörün ülkemizde yaptığı girişimler, olumlu sonuçlar vermektedir. Ancak geri kazanmanın artırılması için hala alınacak pek çok önlem vardır, bunların başında ise bilinçlendirme gelmektedir (Önen, 2007). Tablo 1.1’de ülkemizde çeşitli atık kâğıt kullanım miktarları, Tablo 1.2’de sektörlerin kâğıt-karton harman bileşim miktarları verilmiştir (Anon, 2008).

Tablo 1.1 Çeşitli Atık Kâğıt Kullanım Miktarları (t) (Anon, 2008)

Oluklu ve Kraft Torba Atığı	Okunmuş ve İade Gazete	I. Hamur Atığı	Karışık Atık	Atık Kâğıt Toplamı
770.737	92.775	140.635	639.852	1.643.999

Tablo 1.2 Sektör Genelinde Kâğıt-Karton Harman Bileşim Miktarları (t) (Anon, 2008)

Selüloz	Atık Kâğıt	Dolgu Maddeleri	Toplam
608.915	1.643.999	78.997	2.331.911

Yıllardır oluklu mukavva üretiminde birincil lif yerine geri dönüşümlü liflerden üretilen kâğıtlar kullanılmaktadır. Oluklu mukavva kâğıtları üretiminde ikincil lif kullanım oranı, tüm kâğıt cinsleri içindeki payını artırırken, oluklu mukavva üretiminde de bu

kâğıtların kullanımı artmaktadır. Özellikle de mukavvanın oluklu (fluting) katında kullanılan nötral sülfite ve saman hamuru, artık üretilmediği için yerine atık kâğıt kullanılmaktadır.

Atık kâğıt kullanımında, geri dönüşüm sonucu lifler arası bağlanma zayıflamakta ve elde edilen kâğıtların fiziksel direnç nitelikleri düşük olmaktadır (hornifikasyon). Bu lif bağlarındaki zayıflamanın, liflerin esnekliklerini yitirmeleri ve yüzey şartlarının değişmesi olmak üzere iki ana sebebi vardır (Nazhad, Paszner, 1994).

Kâğıt üretimi sırasındaki kurutma, geriye dönüşü olmayan hidrojen bağları oluşturmaktadır. Bu da lifi daha gevrek (daha az esnek) yaptığı için tekrar hamur haline dönüştürmede kırıntı oluşturmakta ve serbestlik derecesini düşürmektedir. Bunun en önemli sebebi lif yüzeyindeki saçaklanmanın azalmasıdır. Bir sonraki safiha oluşumu potansiyeli, lif-lif temas alanının az olmasından dolayı düşmekte ve bu nedenle hidrojen bağlarına dayalı olan dirençler (çekme, patlama) azalmaktadır. Yırtılma direnci ise tek lif direnci arttığı için artmaktadır. Bu saçaklanmadaki azalmayı gidermek liflerin dövülmesi ile sağlanabilmekte, ancak bu işlem sonucunda genel olarak lifler daha fazla mekanik zarar görmektedir. Dönüşüm sayısının az tutulması durumunda hafif bir dövme işlemi uygulanabilmektedir. (Atik, 1999).

Geri dönüşüm prosesinde, dövme işlemi dışında hamura uygulanabilecek bir önemli gelişme enzimlerle ön işlemdir. Biyomekanik hamur üretiminde amaç, rafinasyon sırasında enerji korunması, kâğıt direnç özelliklerinin ve drenajın geliştirilmesidir (Bhat, 2000).

Bugüne kadar, 2000'den fazla enzim tanımlanmış ve bunlardan yaklaşık 100 tanesi ticari olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Fakat günümüzde bunlardan sadece 18 tanesi endüstriyel amaçla üretilmektedir (Kıran ve diğ., 2006). Kâğıt endüstrisinde kullanılan başlıca enzimler ise, lipaz, proteaz, amilaz, mannaz, ksilanaz ve selülazdır (Kirk ve diğ., 2002).

Yapılan araştırmalarda, selülağ enziminin, biyomekanik hamur yapımında, hamurun ve elde edilen kâğıdın direnç özelliklerinin modifikasyonunda, lif süspansiyonunda koloidal maddelerin hidrolize edilmesiyle drenajın arttırılmasında, karbonhidrat moleküllerinin kısmi hidrolizinde ve lif yüzeylerinden mürekkebin giderilmesinde kullanıldığı belirlenmiştir (Bhat, 2000).

Bu çalışmanın amacı, dört farklı ticari selülağ enzimi uygulamasının, ikincil liflerden elde edilen oluklu kâğıtların fiziksel direnç nitelikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Bu amaçla optimum katkı maddesi, dövme enerjisi ve her bir enzim türü için optimum uygulama şartları tespit edilmiş ve elde edilen kâğıtların fiziksel direnç nitelikleri belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KÂĞIT ENDÜSTRİSİ

Kâğıt, bitkisel liflerin özel aletlerle dövülmesi sonucu liflerin keçeleşmesi, saçaklanması, su emerek şişmesi ve mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra süzgeç üzerinde oluşturulan safihanın daha sonra kurutulmasıyla hidrojen bağlarının oluşumu sonucu belirli bir sağlamlık kazanan düzgün safihadır (Eroğlu, Usta, 2004).

Odun yapısı 3 doğal polimerden oluşur, bunlar; selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Selüloz hücre çeperinin iskeletidir. Selüloz moleküllerinden oluşan mikrofibriller çeper içerisinde, lif eksenine göre paralele yakın bir konumda, şeritler biçimde yerleşmişlerdir. Selüloz fibrilleri, radyal yüzeylerden hidrojen bağları ile birbirlerine sıkıca bağlanmışlardır. Hemiselüloz ve lignin mikrofibrillerin aralarını doldurarak hücre çeperine katı ve rijit bir özellik kazandırır. Kâğıt yapımında ana hammadde ise selülozik lifsel hücrelerdir. Bu lifsel yapı gösteren hücreler, orta lamelde bol miktarda bulunan ligninin bağlayıcı kuvvetlerinin etkisi ile birbirlerine sıkı bir şekilde yapışmış durumdadır.

Kâğıt üretiminde amaç, selüloza fazla zarar vermeden, ekonomik bir yolla, çevreyi kirletmeden ligninin bu bağlayıcı kuvvetlerini yok etmek ve lifsel yapıdaki hücreleri serbest hale getirmektir (Kırcı, 2003).

Kâğıt hamuru yapımında otsu bitkiler de kullanılmakla beraber, dünyada üretilen kâğıt hamurunun % 90'dan fazlası odundan elde edilmektedir. Lif kaynağı olarak kullanılan her bir odun türü farklı niteliklerde hamur vermektedir.

Kâğıt türleri çeşitli nitelikler bakımından birbirinden ayrılır. Bu nitelikleri oluşturan faktörlerden bazıları çok önemlidir ve kâğıdın kullanma yerinin saptanmasında etkili olurlar. Bu faktörler; kâğıdın yapımında kullanılan selüloz türü, ağartma ve inceltme işleminin tipi, kâğıdın yapımında aldığı kalınlık, suyun uzaklaştırılması için uygulanan preslemenin derecesi, presleme işlemindeki basıncın derecesi ve ilave edilen kimyasal maddelerdir. Kâğıt çeşitleri; kitap kâğıdı, gazete kâğıdı, yazı kâğıtları, duvar kâğıtları, şeffaf ve yağlı kâğıtlar, torba ve sargılık kâğıtlar, sıhhi kâğıtlar (havlu, tuvalet ve peçete

kâğıtları), sigara kâğıdı, kurutma kâğıtları, katranlı mukavva veya dam kâğıtları, kartonlar, oluklu mukavva, bristol karton ve ambalajlık kartondur.

Bugün çeşitli kullanım amaçlarına göre çok çeşitli kâğıtlar üretilmektedir. Kâğıdın önemli özelliklerinden birisi de birim alandaki ağırlığıdır. Buna göre üç çeşit ürüne ayrılabilir:

- a- Kâğıt :10-150 g/m²
- b- Karton :150-400 g/m²
- c- Mukavva :400-1200 g/m²

Kâğıt bugünkü uygarlığımızın vazgeçilmez bir gereksinmesidir. Bu nedenle, ulusların gelişme durumunu gösteren bir ölçü olarak sık kullanılmaktadır. Gerçekten de bir ülkenin gelişme durumu ile kişi başına kâğıt tüketimi arasında sıkı bir ilişki vardır. Türkiye’de kâğıt-karton üretimi, 2007 verileri baz alındığında % 6,8’lik artış göstererek 2008 yılında 2.331.911 ton olarak gerçekleşmiştir. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi; 2008 yılında 2007 yılına göre gazete kâğıdı, yazı-tabı kâğıdı, kraft torba kâğıdı ve karton üretiminde azalma olurken diğer kâğıt grupları üretiminde artış olmuştur (Anon, 2008).

Tablo 2.1 Karton Üretiminin Alt Gruplara Göre Dağılımı (Anon, 2008)

Kâğıt Çeşitleri	2007 (t)	2008 (t)	2007/2008 (%)
Gazete Kağıdı	5.000	-	-100,0
Yazı-Tabı Kağıdı	337.348	323.621	-4,1
Sargıhık Kağıtlar	18.600	22.500	21,0
Oluklu Mukavva Kağıtları	1.026.475	1.170.806	14,1
Kraft Torba Kağıdı	69.349	55.030	-20,6
Kartonlar	451.777	432.454	-4,3
Temizlik Kağıtları	270.668	322.500	19,1
Sigara, İnce, Özel Kağıtlar	5.000	5.000	0,0
Toplam	2.184.217	2.331.911	6,8

2.2. OLUKLU MUKAVVA

Oluklu mukavva iki düz kâğıt kökenli tabaka arasına yivli silindirler arasında dalga verilmiş kâğıt kökenli malzeme konulması ile oluşturulan malzemedir. Genellikle koli

üretiminde kullanılmakta olup 0,25 mm kalınlığın üzerindeki kâğıt levhalardan oluşmaktadır. Oluklu mukavva bazen karton olarak anılsa da karton farklı bir malzemedir.

Endüstrileşmiş toplumlarda üretilen malların uygun şekilde ambalajlanması, malın kalitesinin bozulmadan taşınması, tüketiciye çekici bir görünümde sunulması, uygun olarak depolanması yanında bu işin ucuz olarak gerçekleştirilmesi son derece önemlidir. Endüstri devriminden sonra oluklu mukavvanın kullanılması, bu konuda büyük bir gelişme olmuş; ucuz, emniyetli ve güzel görünümlü bir ambalaj yapma olanağını sağlamıştır.

2.2.1. Oluklu Mukavva Tarihçesi

Oluklu mukavvanın temeli 19. yüzyıl ortalarında, şekillendirilmiş kâğıtların nazik malzemelerin nakliyesinde kullanılması ile başlamıştır. Patenti ise 1856 yılında Healey ve Allen adlarında iki İngiliz tarafından alınmıştır. İlk örnek kâğıt, iki adet yivli silindirden oluşan, el ile çalışan çok basit bir makine ile oluklu hale getirilmiş ve bu ürün silindir şapkaların astarı olarak kullanılmıştır (Önen, 2007).

1871 yılında Albert L. Jones, oluklu mukavvanın ilk kez paketlenme malzemesi olarak patentini almıştır. Jones ilk defa lamba camlarının korunması amacıyla silindir şeklinde oluklu mukavvalar geliştirmiştir.

İlk oluklu makinesi 1874 yılında yüksek miktarda oluklu mukavva üretmek amacıyla G. Smyth tarafından tasarlanmış ve aynı yıl Oliver Long tarafından Jones'un geliştirdiği buluş paralelinde üretilmiştir. Bugün bilinen oluklu mukavva tekniği de bu makineye dayanmaktadır.

1890 yılında İskoçya'da doğan Robert Gair ilk oluklu mukavva kutuyu keşfetmiştir. Oluklu mukavva plakalarını yarı keserek kurmalı bir kutu yapan Gair, bir gün nakliye hasarına uğrayan daktiloları koruma amaçlı bir sipariş alınca fabrikasyon üretimine geçmiştir. Oluklu mukavva 20. yüzyılda ahşap ambalajın yerine geçmiş ve kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır.

Oluklu mukavva kutular ilk olarak cam ve porselen çanak gibi nakliye esnasında kolaylıkla kırılabilen malzemelerin paketlenmesinde kullanılmış, daha sonra ise meyvelerin tüketiciye zedelenmeden ulaşmasını sağlamak amacıyla meyve sandığı olarak kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde ise vazgeçilmez bir ambalaj malzemesi olarak yerini almıştır.

Bugüne kadar değişimlere uğramış olmasına rağmen, oluklu mukavva hammaddesi açısından eski örneklerinden çok farklı değildir. Hammaddesi olan kâğıdın yeniden üretilen, yeniden kullanılabilen ve geri dönüştürülebilir bir madde olması dolayısıyla çevre uyumu en yüksek olan ambalaj türü diye tanımlanabilir.

126 yıllık geçmişi olan oluklu mukavva, ülkemizde ilk kez 1954 yılında, dünyada üretilişinden 83 yıl sonra, Seka İzmit'te üretilmiştir. Özel sektöre ait ilk kuruluş olan Dako, 1960 yılında İstanbul'da faaliyetine başlamış, daha sonra 1966'da Bomsas, 1968'de Olmuksa sektöre girmiştir. Sektörde gerçek anlamda hızlı büyüme ise 1981 yılından sonra görülmeye başlanmıştır. İlk oluklu mukavva kutuların Amerika'da üretilmiş olması, standart kutulara bugün hala "Amerikan Kutu" denilmesine neden olmaktadır.

Sektöre giren firma sayısının artması ve mevcut firmaların yeni yatırımlara girmesi sonucu sektördeki kapasite ve üretim miktarları kısa sürede artmış ve bugünkü seviyesine gelmiştir. Henüz, gelişmiş ülkelerle aramızda kullanım miktarı açısından büyük farklılıklar vardır. Tarımsal ve sanayi ürünlerin maliyetleri üzerinde dikkatler yoğunlaştığı ölçüde, oluklu mukavva kullanımı da artacaktır. Çünkü oluklu mukavva ambalaj, bir maliyet unsuru değil maliyet düşürme aracıdır. Büyük emeklerle ortaya çıkan ürünün iyi ambalajlanmadığı için değerini kaybetmesini ve hatta yok olmasını iyi tasarlanmış, iyi üretilmiş ve kullanılmış bir ambalajla engellemek mümkündür.

2.2.2. Oluklu Mukavvanın Özellikleri

Oluklu mukavva bir veya daha fazla oluklu kâğıt ile yine bir veya daha fazla örtü kâğıdından oluşan çok katlı bir kartondur. Oluklu mukavva makinesi, bu parçaları yapıştırma yolu ile birleştirerek oluklu mukavvayı oluşturur. Oluklu kâğıt, oluklu makinesi üzerinde 180 °C'de sıcak su buharı ile muamele edilir ve 10-40 kg/cm² basınç

altında oluklu silindirler arasından geçirilerek sinüzoidal bir şekil alır. Böylece kâğıtta çukur ve tepe kısımlar oluşur. Oluklu hale gelen kâğıdın yalnız üstüne veya hem üst hem de alt kısmına örtü kâğıtları yapıştırılır ve oluklu mukavva yapılmış olur. Bu işlem sırasında en önemli husus kâğıdın yapışma özelliğidir.

Kullanış yerine göre çok çeşitli özelliklerde oluklu mukavvalar vardır. Oluklu kâğıdın gramajı 95-200 g/m² arasında, örtü kâğıdın ise 120-250 g/m² arasında değişir.

Oluklara dik olan kesitte görülen ondüle, şekli nedeniyle dalga adıyla tanımlanır ve yüksekliğine, boyuna, metredeki sayısına göre sınıflandırılır. Dalga şekli, oluklu mukavvanın orta katında dış katlara oranla daha fazla kâğıt kullanılmasına neden olur. Bir metre yüzey kâğıdına karşı, dalga cinsine bağlı olarak kullanılan ara katı kâğıt miktarı, oluklandırma katsayısı ile belirlenir. Tablo 2.2’de dalga cinsleri ve özellikleri verilmiştir (Önen, 2007).

Tablo 2.2 Oluklu Mukavva Dalga Cinsleri ve Özellikleri (Önen, 2007)

Dalga cinsi	Dalga yüksekliği (mm)	Dalga boyu (mm)	Oluk sayısı	Oluklandırma katsayısı
A-iri	4,0-4,8	8,0-9,5	105-125	1,48-1,53
B-ince	2,2-3,0	5,5-8,5	153-181	1,28-1,43
C-orta	3,2-4,0	6,8-8,0	125-147	1,42-1,50
E-mikro	1,0-1,8	3,0-3,5	285-334	1,22-1,29

Bunların dışında kullanımı yaygın olmayan F dalga, K dalga ve N dalga da vardır.

F dalga : dalga yüksekliği 0,8 mm, dalga boyu 24 mm, oluk sayısı 420.

K dalga : dalga yüksekliği 7 mm, dalga boyu 12 mm, oluk sayısı 90.

N dalga : dalga yüksekliği 0,6 mm, oluk sayısı 560.

Farklı dalga cinsleri oluklu mukavvaya değişik özellikler kazandırır.

a- A Dalga: Oluk yüksekliğine bağlı olarak kalın duvarlı olması, düşeydeki yükleri çok iyi taşımasını, yatayda ise kolay ezildiği için çok iyi yastıklama yapmasını sağlar. Yüzey ezilmeye zayıf olan bu cins, dalga aralığının fazla olması nedeniyle, düzgün baskı yüzeyi vermez. Bu özellikler çift dalga kombinasyonlarında A dalganın iç yüzde, birleştiği diğer dalganın, ince ve daha sık aralıklı olması nedeniyle dış yüzde kullanılmasını gerektirir. Başlangıçta ülkemizde çok yaygın kullanımı olan A dalga, yerini kâğıt kullanımı açısından daha ekonomik olan C dalga'ya bırakmaktadır.

b- B Dalga: Duvar kalınlığının az olması nedeniyle düşeydeki yükleri taşımadaki dayanıksızlığına karşın, dalgalarının daha sık olması nedeniyle yüzey ezilmeye oldukça dayanıklıdır. Yine bu niteliğine bağlı olarak baskıda oldukça iyi sonuç verir. Kullanımı en yaygın olan cinstir.

c- C Dalga: A ve B dalgadan sonra ortaya çıkan ve her ikisinin de iyi özelliklerini taşıyan bu dalga cinsi, iyi bir taşıyıcıdır ve baskıda iyi sonuç verir. Uzun süre A dalgaya karşı mücadele vermiş olmasına rağmen kullanımı bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de artmaktadır.

d- E Dalga: Metredeki oluk sayısının fazla olması nedeniyle mükemmel yüzey ezilme dayanımı olan E dalga, baskıda tüm diğer dalga cinslerine göre en iyi sonucu verir. Bu özellikleri ve hafifliği nedeniyle karton ambalajların yerine başarılı bir şekilde kullanılabilir. E dalga, bir diğer dalga ile birleştiğinde kusursuz ambalajlar oluşturur ancak kendi başına taşıma ambalajı olarak kullanılmaz. E dalga, aynı zamanda ofset baskılı kartona lamine edilerek tüketici ambalajı olarak kullanılır. Yine aynı amaçlarla türeyen F dalga ise, tamamen bu amaca yöneliktir (Önen, 2007).

2.2.3. Oluklu Mukavva Üretim Prosesi

Yaklaşık 100 metre boyunda olan oluklu makinesi, çeşitli işlemlerin yapıldığı ünitelerden meydana gelmiştir. Çok dar ölçülerden 2,5 metreye kadar çeşitli enlerde

olabilir, gelişmiş ülkelerde 2 metreden geniş makine sayısı çoktur. Oluklu makinesi, yapılan işlemler nedeniyle, yaş kısım ve kuru kısım diye adlandırılan iki bölümden oluşur.

Oluklu mukavva üretim işlemi, üretimi yapılacak mukavvaya uygun cins ve miktarda yüzey ve ara katı kâğıdın, kâğıt ambarından alınarak oluklu makinesine takılması ile başlar. Tek dalga oluklu mukavva yaş kısmındaki en önemli birim olan oluklu makinesi, birçok ünitelerden oluşur. Isı ve buharla ön şartlandırıcılarda yumuşatılan ara katı kâğıdı, oluklandırıcıda ondüle valsleri arasından geçerek dalga şeklini alır ve ondüle haline getirilir. Bu şekillendirmenin hemen ardından oluk tepelerine genellikle nişasta bazlı olan tutkal sürülür ve ön ısıtıcılarda ısıtılıp hazırlanmış yüzey kâğıdına preslenerek yapışması sağlanır. Elde edilen tek yüzlü, köprü üzerinde birikir. Çift dalga oluklu mukavva üreten makinelerde iki tane, üç dalga üretenlerde ise üç tane tek yüzlü ondüle makinesi grubu bulunur. Oluklu makinesinin yaş kısmındaki ikinci önemli birimi olan kurutma grubunda, ısıtılmış ve bu kez diğer yüzündeki oluk tepeleri tutkallanmış olan tek yüzlü katına, ön ısıtıcılarda ısıtılan yüzey kâğıdı yapıştırılarak tek dalga oluklu mukavva elde edilir. Çift dalga istenmesi halinde, ikinci tek yüzlü de eklenerek beş kat kâğıt ile çift dalga oluklu mukavva üretilir. Oluklu makinesinde kullanılan tutkal hızlı kurumasına rağmen, oluklu mukavva, önce ısıtma tavaları üzerinde kurutulur, sonra keçelerin arasından geçerek nemini atar ve soğur. Bu noktadan sonra oluklu makinesinin kuru kısmında, oluklu mukavvanın kenar ıskartası kesilir ve planlandığı şekildeki hat sayısında boyuna kesimi yapılır ve istenirse oluklara dik gelen katlama yeri izleri yapılır. Bu işlemin ardından enine kesimi yapılarak, bazen aynı, bazen farklı boyutlarda oluklu mukavva levhalar elde edilir. Bunlar tablalı istif arabasında istiflenerek palete alınır ve ara stok alanına götürülür.

Oluklu makinesinde, bu işlemlerin dışında, isteğe bağlı olarak eklenecek ünitelerle kaplama, yüzey boyama, yırtık bantlama, takviye edici uygulamalar, önceden baskı yapılmış yüzey bobinleri ile ön baskılama yapılabilir. Bunların dışında, kutu haline gelmeden önce, bazen geldikten sonra oluklu mukavva levhalara perde kaplama, cila banyosu, polietilen film kaplama gibi işlemler uygulanarak su geçirgenlikleri önlenir. Bu üç yöntemin kullanımı geçmişte de çok yaygın olmamakla birlikte, bugün artık geri dönüşüm nedeniyle hemen hiç görülmemektedir.

Dönüştürme prosesi baskı, delme, katlama ve yapıştırımdan oluşan oluklu mukavva ambalaj elde edilen son işlemdir. Müşterinin isteklerine ve paketleme tipine uygun olarak farklı işlemler yapılabilir. “Normal yarıklı ambalaj” ve “delikli kesim” iki temel kategoridir. Delikli kesim, hassas kesme işlemi gerektiren daha kompleks bir tasarımdır. Dönüştürme prosesi ambalajın tipine göre değişiklik gösterir.

Ambalajın türü ne olursa olsun üzerine baskı yapmak mümkündür. Oluklu mukavva ambalajın üzerine genellikle kabartmalı baskı tekniği ile baskı yapılır. Bu teknik, yüksek hız, yüksek kalite ve mükemmel kalite/fiyat oranına sahiptir. Baskı, işleme zincirinde veya sonrasında yapılabilir.

Normal yarıklı ambalaj genellikle tek bir hat üzerinde baskı, yarık açma, kesme, katlama ve yapıştırma yapılarak müşteriye nakledilmek üzere son şeklini alır. Delikli kesim ambalaj daha sofistike ambalaj çeşitleri için delik açıcı ile kesilerek üretilir. Bir silindire monte edilmiş kalıptan oluşan kesiciye “döner delik açıcı”, düz bir zemine monte edilen kalıplı şekline ise “düz delik açıcı” denir.

Ambalaj, dönüştürme prosesi tamamlandığında müşteriye sevk edilecek hale gelir (Önen,2007).

2.2.3.1. Oluk Makinesinin Temel Parçaları

Oluk makinesi, bir, iki veya üç kütükten üç, beş veya yedi katı kâğıdı üretilip bir araya getirebilen bir dizi makinedir. Çalışması kesintisiz bir prosestir.

- a- Ekleyici ve bobin ayağı; kâğıt rulolarını oluk makinesine süren ve oluklu mukavva imalatını kesintiye uğratmadan ruloların değiştirilmesine olanak veren parçalardır.
- b- Tek yüzeyli oluk parçası; yüzeyi oluklu büyük silindirlere oluşturur ve kâğıdı peş peşe yivler oluşturacak şekilde bükür. Yivlerin profillerinin değiştirilmesi istenildiğinde ruloların değiştirilmesi gerekir.
- c- Çift yüzeyli oluk parçası; önceden ısıtılmış oluklu kâğıdın, yivlerin tepe noktalarına kola sürüldükten sonra geçirilerek astar tabakasına yapıştırıldığı ve oluklu mukavva haline geldiği yerdir. Bu aşama ön ısıtma ve nem kontrolünde uzmanlık gerektiren kompleks bir işlemdir.

- d- Köprü parçası; bobin ya da sipariş değişikliği yapılması gerektiği zaman, çift yüzey parçasının tek yüzey parçasından farklı hızla çalışmasına olanak sağlar.
- e- Tutkal ünitesi ve çift yüzey parçası; tek yüzeyi astarla kaplanmış kâğıdın diğer tarafına da astar yüzey yapıştırma parçadır. Ön ısıtma ve yapıştırma prosesindeki bazı farklara rağmen ilk astar yapıştırma işlemine benzer bir işlemdir.
- f- Sıcak levha bölümü; oluklu levha ile astarın birleştirildiği bölümdür. Isı ile nem giderilerek sağlamlık sağlanır.
- g- Döner bıçak bölümü; iki tarafı da astar tabakası ile kaplanmış oluklu mukavvanın kusurlu kenar kısımlarının kesildiği yerdir.
- h- Kesici/skorlayıcı bölümü; oluklu mukavva ambalaj kutularının tür ve dizaynına uygun olarak kesilip ve skorlandığı bölümdür.
- i- Kesme bıçakları, oluklu mukavvanın ambalaj olabilecek şekilde hassas ölçülerle kesildiği bölümdür.
- j- İstifleyici; son olarak kesilmiş oluklu mukavva parçalar otomatik olarak istiflendiği ve dönüştürülme bölümüne yollandığı kısımdır (Önen, 2007).

2.2.4. Oluklu Mukavvada Kullanılan Hammaddeler

Oluklu üretiminde kullanılan ara tabaka kâğıda “oluklu” (fluting), alt ve üst tabaka kâğıtlara “yüzey kâğıdı” (linerboard) denir (Tank, 1998).

2.2.4.1. Yüzey Kâğıdı

Yüzey kâğıtları büyük ölçüde iğne yapraklı liflerinden yapılır. Fakat % 20'ye kadar yapraklı veya ikincil lif içerebilir. İkincil lifler, yine oluklu fabrika kırıntıları veya başka oluklu atıkları olabilir. Burada iğne yapraklı odun lifleri, yüzey kâğıdına gerekli direnci sağlamak üzere lazımdır. Ancak alışılmış olanı kraft pişirme yöntemi ise de, yüksek verimli yöntemlerden biri de kullanılabilir. Lif hamuru sadece atık kimyasal maddelerin geri kazandırılmasına yetecek kadar temizlenir ve yıkanır, kâğıdın renk ve parlaklığını geliştirmek üzere çalışılmaz.

Yüzey kâğıdı için kullanılacak lifler mukavva direncinin geliştirilmesine yardımcı olmak üzere dövülmektedir. Eğer harmanda ikincil lif kullanılacaksa liflendirmek üzere

bir çeşit hamurlaştırıcı (pulper) gerekli olur. Mineral dolgular, mukavvanın direncine zararlı olur kaygısıyla genellikle kullanılmaz. Bununla birlikte lif fiyatları arttıkça, büyük bir olasılıkla mukavvayı ağırlaştırmak ve basım niteliğini geliştirmek üzere fiziksel direnci düşürmeyecek ölçüde kil dolgu maddesi kullanılabilir. Levhaların suya karşı direnci ve ıslak direncini geliştirmek üzere kimyasal maddelere gerek duyulabilir.

Yüzey kâğıdı genellikle düz süzgeçli kâğıt makinesinde 120-450 g/m² temel ağırlıklarda üretilir. Hafif kâğıtlar normal makinede kolaylıkla yapılabilir. Fakat ağır olanlar genellikle ek bir başkasa ile ve iki tabaka halinde yapılır.

Göğüs valsi önünde birinci standart baş kasasından bırakılan hamur süzgeç üzerine yayılır. Düzenli bir lif dağılımı ile kâğıdın oluşup suyu süzülerek kuru hatta kadar gelindiğinde, ikinci bir kasadan dökülen ilave hamur, oluşturulmuş kâğıt üzerinde birikir. İkinci tabakanın suyu, ilk tabakadan geçerek süzülür. Bazen üstten geçirilen ikinci bir süzgeçle de suyun fazlası alınır. İkinci başkasa, birinci kâğıdın oluşumunu zedelemeyen farklı bir hamurla ikinci bir kat kâğıdın eklenmesini mümkün kılar. Böylece birinci katta direnci sağlamak için uzun lifli hamur kullanılırken, ikinci tabakada basım ve yüzey düzgünlüğünü geliştirmek üzere yapraklı ağaç lif hamurundan yararlanır (Tank, 1998).

Yüzey kâğıdında önemli sayılan nitelikler; gramaj, kalınlık, patlama direnci, çekme direnci, halka ezilme direnci, kısa mesafe sıkıştırma direnci ve su emiciliğidir.

Bileşimleri yönünden yüzey kâğıtları iki sınıfa ayrılırlar.

Kraft Yüzey Kâğıdı

Uzun lifli olan, çam, göknar, ladin gibi iğne yapraklı ağaçlardan sülfat yöntemi ile üretilen yüksek mukavemetli bir kâğıt türüdür. İbrelili ağaç yönünden zengin olan A.B.D. ve İskandinav ülkelerinde yüzey kâğıtları krafttan yapılmaktadır. Kraft kâğıtlar genellikle esmer yani ağartılmadan üretilirler, ancak istenirse ağartılabilir veya sadece üst yüzeylerinde ağartılmış selüloz kullanılarak “white top” adıyla da üretilebilirler. Dayanıklılık göstergesi olan patlama değerleri 3,5-5 kPa, ağırlıkları ise 125-450 g/m² arasında değişebilir. (Önen, 2007).

Test Yüzey Kâğıdı

Dış kısmı % 100 soda selülozu veya ikincil lif, iç kısmı ise sadece ikincil liflerden oluşturulmuş bir kâğıttır. Geri kazanmanın büyük önem taşıdığı günümüzde yaygın kullanımları vardır. Patlama değerleri 2-3,5 kPa, ağırlıkları ise 125-350 g/m² arasında değişebilir. Katkı maddeleri kullanılarak neme karşı mukavemetleri arttırılabilir. Fiyat/katılık oranları uygundur (Önen, 2007).

2.2.4.2. Oluklu Kâğıdı

Oluklu kâğıt, mukavva üretimi sırasında, oluklu silindirler arasından geçerken şiddetli hareketlere karşı dayanıklı olmalıdır. Eğer oluklandırıcının kötü ayarı veya yetersizliği söz konusu ise kullanılan kâğıtlarda aşağıdaki kusurlar var demektir:

- Oluklu kâğıt ile yüzey kâğıdının yapışma yetersizliği.
- Olukların tepe kısımlarında çatlama (kâğıdın yarılması).
- Oluk yüksekliklerinin eşit olmaması (yalancı oluk).

Belirli bir kâğıt için “yalancı oluk” oluşumu belirli bir hızdan sonra başlamaktadır. Genellikle hızın düşürülmesi düzenli bir oluk oluşumunu sağlar. Böylece ortaya bir akıcılık kavramı çıkar. Oluklandırıcı üzerinde diğer koşullar aynı kalmak şartıyla yalancı oluk oluşumu başlama hızının yüksek olduğu kâğıda “akıcılığı iyi kâğıt” denir. Akıcılık oluklandırıcının ayarlanmasına (rutubet, sıcaklık, basınç vs.) ve kullanılan oluklu kâğıdın kalitesine bağlıdır.

Oluklu kâğıdında önemli sayılan nitelikler; gramaj, kalınlık, çekme direnci, patlama direnci, oluklu 10 dalga ezilme direnci, oluklu dik ezilme direnci, kısa mesafe basınç testidir.

Oluklu kâğıtlar bileşimlerine giren hamur çeşitlerine göre dört sınıfa ayrılırlar.

Yarı Kimyasal Oluklu Kâğıt

Odunu kısa lifli olan kayın, akçaağaç, huş, okaliptüs gibi geniş yapraklı ağaçlardan kısmen mekanik, kısmen kimyasal yolla üretilen bu selüloz ile en iyi nitelikte oluklu tabaka yapılabilmektedir. En yaygın kullanılan yarı kimyasal yöntem, nötral sülfite yarı

kimyasal (NSSC) yöntemi olup aynı zamanda sıcak soda yöntemi, amonyum mono sülfid yöntemi ve sodyum mono sülfid yöntemi gibi yarı kimyasal yöntemler de uygulanabilir. Görünüş ve özellikler kullanılan ağaç türüne göre büyük ölçüde değişir.

Bu kâğıtlar daha çok düz elek kâğıt makinelerinde, bazen de yuvarlak elekli makinelerde veya ikisinin kombinasyonu olan makinelerde yapılırlar. Kalite, hamur hazırlamaya ve formasyon düzenliliğine bağlıdır. 85-200 g/m² arasında üretilebilirler.

Yarı kimyasal oluklu kâğıt % 75-90 oranında yarı kimyasal yapraklı ağaç hamuru, % 10-25 oranında eski kâğıt veya yüksek verimli kraft hamuru içerir. (Eroğlu, Usta, 2004).

Kraft Oluklu Kâğıt

Yüksek yırtılma ve şok direnci istenen kullanım yerleri için genellikle kraft yüzey kâğıtları, oluklu kâğıt olarak kullanılır. Ancak bu kâğıt, iyi oluk oluşturmadığından düz ezilme direnci zayıf oluklu kâğıt verir. Kullanış yeri ve kullanımı azdır (Eroğlu, Usta, 2004).

Saman Oluklu Kâğıt

Saman geleneksel olarak eskiden beri oluklu kâğıt hammaddesidir. ABD'de pek kullanılmamakta ancak bazı Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır. Genellikle samanın hamur haline getirilmesi yarı kimyasal soda yöntemiyle olmaktadır. Nispeten pahalı pişirme tesisleri gerekmektedir. Çevre kirliliği yaratır. Saman hamuru içerisine % 40-60 oranda eski kraft kâğıdı hamuru katılırsa kaliteli oluklu kâğıt yapılabilmektedir. Tek başına samandan yapılan oluklu kâğıdı rutubet çekmekte ve yumuşak olmaktadır. Hamur içinde aşındırıcı silisyum bulunduğundan bıçaklar köreltir. Saman heterojen bir madde olduğundan kalite değişimleri nedeniyle hamur hazırlama sırasında bazı güçlükler olmakta, oluklu makinesi üzerinde çekme ve gerilme sorunları olabilmektedir. Ancak eski kâğıtlarla karıştırılırsa yalnız eski kâğıtlardan yapılan oluk kâğıdından daha kaliteli oluk kâğıtları elde edilmektedir (Eroğlu, Usta, 2004).

Geri Kazanılmış Kâğıtlardan Yapılan Oluklu Kâğıt

Tamamı ikincil liften üretilen kâğıtlardır. Mukavemetleri düşüktür. Bu tür oluklu kâğıtlar yumuşak olup, katılık sağlamak için ya katkı maddeleri kullanılır ya da gramaj yüksek tutulur. 85-220 g/m² arasında değişen gramajları vardır.

Hammaddesi olan ikincil lif; eski oluklu mukavva kutular, oluklu fabrikalarının ürettiği ıskarta, kullanılmış kraft torba gibi kâğıt kaynaklarından sağlanır. Hamurlaştırma çevreyi kirletmediğinden yüksek yatırım ve masraf gerektirmez. Çevre faktörü dışında kâğıt fiyatlarına ekonomik olarak yansıyan pozitif taraflarının yanı sıra; düşük fiziksel direnç ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak kalite farklılıkları göstermesi gibi olumsuz tarafları da vardır (Eroğlu, Usta, 2004).

2.2.5. Oluklu Mukavvanın Değişen Dünyaya Uyarlanması ve Geri Dönüşüm

Oluklu ambalaj mukavvası üretimi, çok hızlı bir gelişim göstermiştir. Endüstri Devrimi'ne eşlik eden bu gelişim nakliye ambalajına duyulan artan talebe cevap vermiş, oluklu mukavva üretimi artan ekonomik aktiviteyi yakından takip etmiştir.

Bugün oluklu mukavva üretimi perakende ticaretteki sürekli değişime ve değişen lojistik gereksinimlere ayak uydurmuş durumdadır. 19. yüzyılın sonundan bu yana, oluklu mukavva hammaddeleri, ekipmanları, üretim prosesleri ve paketleme tekniklerinde önemli değişiklikler olmuştur.

Doğal kaynakların hızla tükenmesi, çevre faktörünün tüm dünya ülkelerindeki etkisi, kâğıt sektörünü çok yakından ilgilendirmektedir. Özellikle ormana dayalı hammadde tüketiminin azaltılması amacı ile atık kâğıdın geri dönüşümüne verilen önem giderek artmaktadır. Atık kâğıt konusunda özel sektörün ülkemizde yaptığı girişimler, olumlu sonuçlar vermektedir. Ancak geri kazanmanın artırılması için hala alınacak pek çok önlem vardır, bunların en başında ise bilinçlendirme gelmektedir (Önen, 2007).

Yıllardır oluklu mukavva üretiminde birincil lif yerine geri dönüşümlü liflerden üretilen kâğıtlar kullanılmaktadır. Ülkemiz mukavva geri dönüşümünde başarılı bir ülkedir. Oluklu mukavva kâğıtları üretiminde ikincil lif kullanım oranı, tüm kâğıt cinsleri içindeki payını artırırken, oluklu mukavva üretiminde de bu kâğıtların kullanımı

artmaktadır. Özellikle de mukavvanın oluklu tabakasinda nötral sülfite ve saman hamuru yerine sadece atık kâğıt kullanılmaktadır.

Aslında son madde ya da mamul madde olduğu halde, kullanım amacına hizmet edip atıldıktan sonra, bir hammadde gibi yeniden ve ikinci defa kâğıt endüstrisinde değerlendirilebilen kâğıtlara ‘‘geri dönüşümlü kâğıt’’ denir. Kâğıt fabrikalarında toplanan kâğıtlardan elde edilecek hamurun kullanım yerine göre geri dönüşümlü kâğıtlar iki farklı işlem görürler. Öncelikle üzerlerindeki mürekkep ve boyalı maddeler giderilmeden, doğrudan mekanik bir işlem ile hamur haline getirilirler. Sonra üzerlerindeki mürekkep giderilerek kullanım yerine göre ağartılırlar. Oluklu tabaka hamurlarında ağartmaya gerek duyulmaz (Bostancı, 1987).

2.3. DÖVME TEKNİĞİ

Kâğıt yapımına geçilmeden önce selülozik liflerin mutlaka mekanik bir işleme tabi tutulması gerekir. Bu işlem, çeşitli şekillerde uygulanırsa da, esas olarak liflerin ezilme, kesilme ve dövülmesini kapsar. Dövme terimi kâğıt endüstrisinde selüloz liflerinin mekanik olarak işlenmesini belirtir. Liflendirme çoğunlukla liflerin birbirinden ayrılması ve kesilmesi anlamına gelir. Dövme ise, bu iki etkiden başka liflerde ezilme veya saçaklanıp fibrillenmeyi de kapsar.

Dövme, kâğıt yapımında en önde gelen işlemlerden biridir. Dövülmemiş bir hamurdan yapılan kâğıt, fiziksel dirençler bakımından zayıf, kaba ve birçok kullanım amacı için elverişsiz durumda olur. Dövülmüş bir hamurdan yapılan ise sağlam, yoğun ve dokusu sert olur. İyi dövülmüş liflerden kolayca şekillenebilecek ve homojen yapıda bir kâğıt yapmak mümkündür.

Dövme işlemi sırasında selülozun kimyasal yapısında belirgin bir değişiklik olmadığı X ışınının kırılma izlerinden anlaşılmaktadır. Dövmenin etkisi daha çok fiziksel yönden olmaktadır (Tank, 1998).

2.3.1. Dövmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Herhangi bir kâğıt hamurunun verdiği kâğıdın niteliğini etkileyen en önemli faktör dövmedir. Dövmenin kâğıdın nihai özelliklerine etkisi anlatılmadan dövmenin önemi tam olarak anlaşılamaz. Genel olarak dövme ile bazı özellikler iyi yönde bazıları ise kötü yönde etkilenir. Kâğıtçının görevi iyileşen özellikleri en yükseğe çıkarmaya çalışmak, düşen özelliklerde ise düşmeyi en az düzeyde tutmaktır. Bu ise dövme koşullarının ayarlanması ile sağlanabilir. Dövme koşulları değiştirilerek aynı hamurdan tamamen değişik özelliklere sahip iki çeşit kâğıt yapmak mümkündür. Dövme süresi arttıkça çekme, patlama ve çift katlanma dirençleri artmakta, yırtılma direnci dövmenin hemen başlangıcında çok hızlı yükselmekte ve sonra düşmektedir. Drenaj ise dövme arttıkça düşer.

2.3.1.1. Dövmenin Lifler Üzerine Etkisi

Dövmenin lifler üzerine olan belli başlı etkileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- a- Hidratlanma (liflerin su alarak şişmesi, suyun liflerin iç yapısına nüfuzu ve lifler içinde mevcut doğal bağlar arasına tespiti).
- b- Liflerin esnekliğinin artması, yumuşaması ve plastikleşmesi.
- c- Hücrenin primer çeperinin soyulması.
- d- İç fibrillenme (lifler içindeki doğal hidrojen bağlarının koparılması ve lif yapısının gevşemesi).
- e- Kesme (lif boylarının kesme ile kısalması). Uzun lifler kümelenmeye meyillidirler ve formasyon için uygun değildirler, kısalma sonucu formasyon düzelir. Ancak yırtılma direnci azalır.
- f- Dış saçaklanma (lif yüzeylerinde mikroskopla kolaylıkla görülen ince fibrillerin oluşması).
- g- Özgül yüzey alanının artması. Saçaklanma sonucu liflerin yüzey alanı genişler, dolayısıyla lif – lif bağı oluşturma şansı artar.

Dövmenin önemli üç ana etkisi liflerin şişmesi, saçaklanması ve kesilmesidir. Lif açma makinelerinden ve düğüm açıcılarından gelen lifler su ile doymuş haldedir; ancak lifler az şişmiş ve nispeten serttir. Dövme sırasında makaslama, sürtünme, çarpma ve kesme

etkileri sonucu liflerin yapısı gevşeyerek daha fazla su alırlar, esneklik ve yumuşaklık kazanırlar. Bu durumdaki lifler daha iyi bağ oluşturduğu, yassılaşılabildiği sıkıştırılabildiği için kâğıt yapımına daha uygundur. Mikroskopla incelendiğinde, dövmeden önce lifler üzerinde saçaklanma görülmediği halde dövmeden sonra belirgin bir saçaklanma gözlenmektedir. Rafinör setleri körlendiği zaman saçaklanma daha da artmaktadır. Dövme sırasında oluşan ince kırıntı lifler, uzun lifler arasındaki boşlukları doldurarak düzgün bir kâğıt formasyonu sağlarlar (Eroğlu, Usta, 2004).

2.3.1.2. Dövmenin Kâğıt Formasyonuna Etkisi

Dövme miktarının artırılması ile;

- Elek üzerinde süzülme yeteneği azalır, elek üzerindeki süzülme düzenli olmaz.
- Emici kasalara daha fazla bir vakum uygulamak gerekir.
- Elekten ayrılan yaş safiha kopmaya daha meyillidir. Çünkü su içeriği daha yüksektir, kâğıdın kaldırılması zorlaşır.
- Islak safihanın preslenmesi zorlaşır, ezilmeye meyil artar.
- Kurutma partisine girişte su miktarı daha fazladır.

Buna karşılık,

- Özellikle lifler kısaldıkça formasyon düzelir.
- Dolgu ve katkı maddelerinin tutunmaları artar.
- Kâğıdın boyut değişmesi artar, stabilitesi azalır.

Kurutma partisinde dövmenin artmasıyla;

- Enine yönde safihanın büzülmesi artar, safiha çıkışta girişten daha dardır.
- Büzülmeye, kırışmaya meyil artar.
- Safiha daha çok su içerdiğinden kurutma zorlaşır, daha yavaş bir kurutma gereklidir.
- Safihanın nem oranı enine yönde farklılıklar gösterir.

Dövme, fabrikasyon sırasında bazı güçlüklerle neden olduğundan ve bazı özellikleri düşürdüğünden tam gerekli oranda dövme yapılması hem kolay hem de ekonomik çalışma açısından önemlidir (Eroğlu, Usta, 2004).

2.3.2. Dövmeye İşleminde Kullanılan Makineler

2.3.2.1. Konik Rafinörler

Konik rafinörler grubunda ilk makine Jordon tipi dar açılı konik rafinördür. İç yüzü özel şekilde kanallı konik bir kılıf ile bunun içinde yatay ekseninde dönen, üzeri yine özel şekilde uzunlamasına oluklu olarak yapılmış konik bir kısımdan oluşur. Set veya bıçaklar, kılıf ve döner kısım çevresine aralarında ağaçtan yapılmış parçalar bulunacak şekilde uzun eksen yönünde yerleştirilmiştir. Bıçakların sayısı koninin çapı arttıkça kademeli olarak artar. Bu rafinörlerin koni açısı yaklaşık 10°'dir ve dolgular oldukça kaba olduğu için bu rafinörler liflerin kesilmesine sebep olur. Ayrıca bıçaklı dolgular kullanıldığında bu rafinörler mükemmel lif gelişimi sağlarlar ve tüm lif türleri için uygundur. Dolguların zor değişimi ve düşük kapasitesi bu makinenin kullanımını azaltmıştır.

Diğer bir konik tipi rafinör Claflin tipi geniş açılı rafinördür. Temelde yapısı Jordon tipine benzer. Tek farkı 30°'lik koni açısı ve daha kısa dolgularıdır.

Konik rafinörlerin en yeni üyesi ise orta açılı Conflo tipi rafinördür. 20°'lik koni açısı vardır. Dolguları Klaflin tipinden daha uzun, Jordon tipinden daha kısadır. Temel yapısı diğer rafinörlerden farklıdır. Dizaynı daha rahat kullanım sağlar. Bu farklı dolgu çeşitlerine sahip modern orta açılı konik rafinör, dünya çapında en çok kullanılan düşük kesafetli rafinörlerdendir. Conflo rafinör serisinin 6 farklı boyu vardır. Ulaşılabilen maksimum gücü 110-3500 kW arasındadır. Aralık açıklığı ayarı elektromekaniktir. % 3,5-6 kesafetle çalışmaktadır. Set genişlikleri yumuşak odun hamurları için 3,5-5,5 mm, sert odun hamurları için 2-3 mm'dir (Lumiainen, 1980).

2.3.2.2. Disk Rafinörler

Disk rafinörlerin ana prensibi, yatay ve bir eksene bağlanmış, üzeri özel şekilde oluklu veya dişli bir dairenin yine aynı tipte dişli, duran bir daire yüzeyi önünde döndürülmesidir. Bu dönüşün hızı, disklerin birbirine açıklığı, diş şekilleri,

hammadenin cinsi, suya oranla kesafeti elde edilecek ürünün niteliklerini tayin etmektedir. Bazı tiplerde her iki disk de döner.

Disk rafinör grubu tek diskli, çift diskli ve çok diskli rafinörlerden oluşur. Tek diskli rafinörler sadece yüksek kesafetli rafinasyonda kullanılırlar. Çünkü düşük kesafetteki rafinasyonlarının etkinliği gereksinimleri karşılamaz. Çok ince plaka desenine sahip çok diskli rafinörler, çok düşük kesafetteki rafinasyonlar için tasarlanmıştır ve mekanik hamurların son rafinasyonu için uygundur. Çift diskli rafinörler ise % 3,5-6 kesafetle çalışabilirler (Lumiainen, 1980).

2.4. ENZİMLER

Bir reaksiyonu hızlandıran, fakat kendisi reaksiyondan değişmeksizin çıkan maddeye “katalizör” denir. Enzim ise canlı hücreler tarafından meydana getirilen, ancak etki yapabilmesi için hücrenin varlığını gerektirmeyen, ısıya dayanıksız, protein yapısında organik bir katalizördür. Enzimler oldukça özel yapı kazanmış ve genellikle büyük protein molekülleridir. Enzimlerin 2 çarpıcı özelliği vardır:

- 1- Enzimlerin katalize ettiği reaksiyonların hızları, katalize edilmeyen aynı reaksiyonun hızından 10^3 - 10^8 defa daha fazladır.
- 2- Enzimler o kadar spesifiktirler ki, tek bir metabolitin tek bir reaksiyonunu katalize ettikleri gibi identik atomları veya grupları da parçalayabilirler (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.1. Enzimlerin Kimyasal Yapısı

Enzimler protein yapısındadırlar. Yaklaşık olarak 21 ayrı cins amino asidin değişik sırayı takip eden bir diziliş düzeni içinde birbirlerine bağlanarak meydana getirdiği uzun zincirli protein molekülleridir. Amino asitler, proteinleri meydana getirmek için peptid bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Bir kısım enzimler sadece proteinden ibaret oldukları halde, bir kısmı metal iyonlarını da bulunduran konjuge protein yapısındadırlar. Protein olmayan kısım, prostetik grup, katalitik aktiviteden sorumludur. Ancak enzim etkisi için protein veya peptid kısmına da ihtiyaç vardır. Prostetik grup tek başına etki yapamaz.

Pepsin, tripsin, kimotripsin, üreaz ve hidrolazlar gibi bazı enzimler, sadece aminoasitlerin uç uca eklenmesiyle meydana gelen proteinlerden oluşmuşlardır. Bunlar başka hiçbir yapı taşı içermezler. Bazı enzimler ise, aktivite gösterebilmeleri için, protein yapısında olmayan, genel metal iyonlarından oluşmuş ve adına “kofaktör” denilen yan gruplara ihtiyaç duyarlar. Örneğin karbonik anhidraz kofaktör olarak çinkoya, katalaz demire ihtiyaç duyar (Sözbilir, Bayşu, 2008).

Enzimlerin aktivite gösterebilmek için ihtiyaç duyduğu organik moleküllere “koenzim” denir. Koenzimler spesifik atomların veya fonksiyonel grupların taşınmasında önemli rol oynarlar. Bazı durumlarda enzim, aktivite gösterebilmek için hem kofaktöre hem koenzime ihtiyaç duyabilir. Kofaktörler genellikle ısıya dayanıklıdır. Kofaktörler ve koenzimler, enzimlere gevşek veya sıkı bağlıdırlar. Genellikle diyaliz ile enzimden ayırmak mümkündür. Kofaktörler ve koenzimler bazen enzime kovalent olarak bağlanmıştır ve diyaliz ile uzaklaştırmak mümkün olmaz. Enzim yüzeyine sıkıca bağlanmış ve protein yapısında olmayan bu gruplara “prostetik grup” denir (Sözbilir, Bayşu, 2008).

Koenzimlerin yapısında çoğunlukla vitaminler bulunur ve bu vitaminler organizma yönünden çok önemlidir. Eğer enzim koenzimi veya kofaktörü ile birlikte ve katalitik bakımdan tamamen aktif durumda ise, enzimin bu haline “holoenzim” denir. Eğer koenzim ve kofaktör enzimden ayrılarak enzim inaktif hale gelirse, enzimin diyalize edilemeyen ve sadece proteinden oluşan bu inaktif şekline de “apoenzim” adı verilir.

Enzimlerin molar kütleleri çok değişkendir. Çünkü, bunların bir taraftan peptid zincirleri çok farklı uzunlukta (100-1000 rezidü) olabilmektedir. Diğer taraftan, az veya çok sayıda zincirden kurulu bazı oligomer zincirlerin polimer yapısı, bu farklılıkların kaynağıdır. Enzimlerin molar kütlesi yaklaşık on binden (ribonükleaz, 13.700 dalton), birkaç yüz bine (β -galaktozidaz, 520.000 dalton) kadar değişebilmektedir (Üstüdal ve diğ., 2005).

Enzimin aktivite kazanabilmesi için, enzimi oluşturan polipeptid zincirinin, sekonder, tersiyer ve bazen kuarterner yapı kazanması gerekir. Enzimin polipeptid zinciri, sekonder yapı şekli olan α -heliks, β -plakalı yapı ve rastgele kıvrımlar yapar. Hidrojen bağlarıyla bu yapı sağlamlaştırılır. Sekonder yapıdaki hidrojen bağları enzim molekülünün sulu çözeltilerde bozulmadan kalmasına yetecek kadar kuvvetli değildir.

Enzim molekülü katalitik fonksiyonunu yapması için, uzayda üç boyutlu şeklini kazanırken, ilave kıvrılma ve bükülmeler (tersiyer yapı) yapar. Tersiyer yapıyı da daha dayanıklı kılmak için hidrojen bağlarına ilaveten iyonik bağlar, nonpolar bağlar, kovalent bağlar ve Van der Waals bağları da yapıya katılırlar. Eğer enzim tek polipeptit zincirinden ve bir tek monomerden oluşmuşsa tersiyer yapıdan sonra tamamen aktif hale gelir. İki veya daha fazla monomerden oluşan enzim moleküllerinin alt birimleri aktivite gösterebilmek için, daha üst yapılar meydana getirmek üzere belli bir düzen dahilinde sıralanırlar (kuarterner yapı). Enzim molekülleri genelde kuarterner yapıdadır. Tek polipeptid zincirinden oluşan enzim sayısı oldukça azdır (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.2. Enzimatik Reaksiyonlar ve Aktivasyon Enerjisi

Enzimler reaksiyonun kinetik etkileyicileridir. Fakat reaksiyonun termodinamik özelliklerine etki etmezler.



S :Substrat

E :Enzim

P :Ürün

k1 :Katalizör

k2 :Katalizör

Enzimatik reaksiyonun başlaması ve devam etmesi için belirli bir enerjiye ihtiyaç vardır, buna “aktivasyon enerjisi” denir. Reaksiyonun hızını aktivasyon enerjisinin büyüklüğü saptar. Substrat ve ürün arasındaki Gibbs serbest enerji farkı (ΔG) veya kimyasal potansiyel farkı ne kadar büyükse, reaksiyonun başlaması da o derece büyük bir aktivasyon enerjisi gerektirir. Bir diğer anlatımla, substrat ile ürün arasında aşılması gereken bir enerji engeli vardır. Substratın bu enerji engelini aşabilmesi için önce belirli bir enerji seviyesine kadar çıkarılması, yani aktive edilmesi gerekir. Ortamda enzim bulunursa, bu enzimin katalitik etkisi ile aşılması gereken enerji engebesinin boyu azalır. Bu da enzim ile substrat arasında geçici bir enzim-substrat kompleksi oluşması ile gerçekleşmektedir (Coşkun, Pulat, 1983).

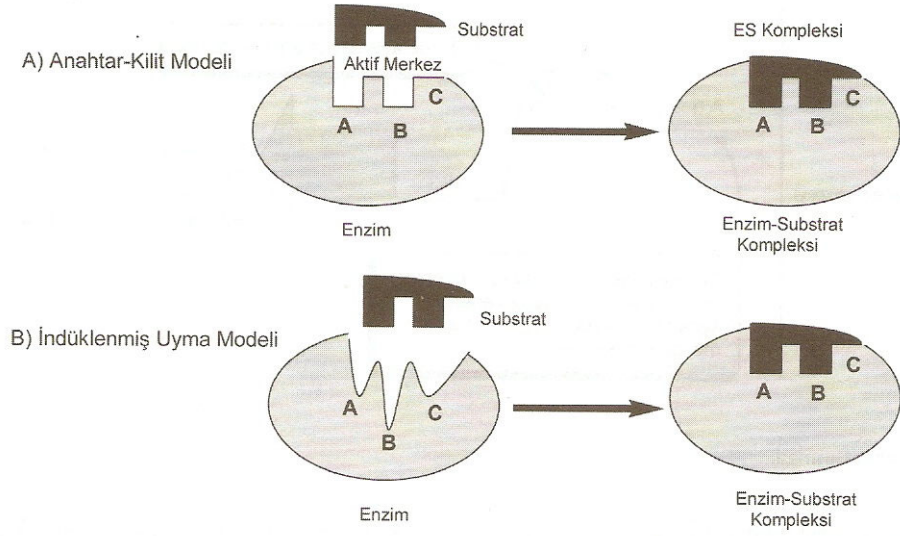


ES :Enzim-Substrat

k1, k2, k3, k4 :Katalizörler

Enzimin üzerinde bulunan, substratın bağlandığı özel yere “enzimin aktif yeri” denir. Aktif yer, substratla bağlantı kuran bütün amino asitlerin artıklarını içeren “bağlayıcı kısım” ve katalizden doğrudan doğruya sorumlu artıkları içeren “katalitik kısım”dan oluşur. Bu yer ile substrat, bir anahtar ve onun kilidi gibi birbirine uyar. Substrat, enzimin parçaladığı, etki yaptığı maddeye verilen isimdir (Sözbilir, Bayşu, 2008).

Enzimler hangi tepkimeyi katalizledikleri ve bu tepkimeye hangi substratın girdiğine çok büyük bir özgüllük gösterirler. 1894’te Emil Fischer bunun nedeninin, enzim ve substratının birbirine tam uyan tamamlayıcı geometrik şekilleri olmasından kaynaklandığını öne sürmüştür. Bu “anahtar kilit veya katı kalıp modeli”, iki veya daha fazla sayıda substratın sırayla bağlanması veya basit bir substrat doyunluk eğrisinin kinetiği gibi enzimlerin bazı niteliklerini anlamada hala yararlıdır. Ancak bu model enzim özgüllüğünü kolayca açıklarken enzimin etkin noktasının varsayılan katı niteliği, kataliz sırasında gerçekleşmesi zorunlu dinamik değişiklikleri açıklamada yetersiz kalır. Enzim katalizinin bu iki yönünü açıklayabilen, 1958’de Daniel Koshland tarafından öne sürülen “indüklenmiş uyum modeli”, en yaygın kabul gören enzim-substrat-koenzim şeklindedir. Fischer modelinde, katalitik noktanın, substrata uygunluk için önceden biçimlenmiş olduğu varsayılır. Uyum oluşturma modelinde ise, ele bir eldiven geçirildiği zaman eldivenin şeklinde değişiklikler görülmesine benzer tarzda substrat enzimde konformasyonel bir değişiklik oluşturmaktadır. Bu modele göre, enzimler görel olarak esnek yapılar oldukları için substrat enzimle etkileşirken aktif merkezin şekli sürekli olarak substrat tarafından değiştirilmektedir. Bunun sonucu olarak, substrat sadece hareketsiz bir aktif merkeze bağlanmamakta, aktif merkezi oluşturan amino asit yan zincirleri biçim alarak enzimin katalitik işlevini yerine getirmesini sağlamaktadır. Bazı durumlarda, örneğin glikozidazlarda, substrat molekülü de aktif merkeze girerken şeklini biraz değiştirir. Substrat tamamen bağlanana kadar aktif merkez şeklini değiştirir, o noktada en son şekil ve yükü belirlenmiş olur (Rodwell ve diğ., 2004). Şekil 2.1’de Fischer’in “anahtar-kilit modeli” ve Koshland’ın “indüklenmiş uyum modeli” gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Fischer'in “Anahtar-Kilit Modeli” ve Koshland'ın “İndüklenmiş Uyum Modeli”

2.4.3. Enzimlerin Nicel Olarak Ölçümü

Verilen bir çözeltide veya doku özünde, enzim miktarı nicel olarak ürettiği katalitik etki açısından ölçülebilmektedir. Enzimatik reaksiyonlarda da ölçülen nitelik enzimin aktivitesidir. Bu nedenle enzim aktivite biriminin tanımlanması gerekir. Uluslararası Enzim Komisyonu'na göre bir birim enzim aktivitesi, 25 °C'de, optimum koşullar altında, bir dakikada bir mikromol substratı çözen enzim miktarıdır. Birimi ise ünite/mililitre olup IU/ml şeklinde gösterilir (Lehninger, 1982).

Spesifik aktivite, proteinin bir miligramındaki enzim üniteleri olarak ölçülür. Enzim saflığının bir ölçüsüdür, enzimin saflaştırılması esnasında artar ve enzim saf hale geçtiğinde sabit bir değere ulaşır (Lehninger, 1982).

Günümüzde enzim aktivitesi ölçülmesinde, spektrofotometrik teknik diğer tekniklere tercih edilmekte olup, bu teknikten yararlanan kinetik test yöntemleri geliştirilmiştir.

Spektrofotometrik tekniği esas alan ölçme yöntemi uygulandığında, enzim aktivitesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\text{Aktivite} = \frac{\Delta A}{\Delta t} = \frac{10^6}{\epsilon \cdot d} \times \frac{V_1}{V_2} \times S_1 = \frac{\text{IU}}{\text{ml}} \quad (2.3)$$

A	:Absorbans
ΔA	:Ölçmenin başlangıç ve sonundaki absorbans farkı
Δt	:Ölçmenin başlangıç ve sonundaki zaman farkı
ϵ	:Molar ekstinksiyon sayısı
t	:Zaman (dak.)
d	:Küvet genişliği (cm)
V_1	:Küvetteki toplam hacim (ml)
V_2	:Ölçüm için alınan numune hacmi (ml)
10^6	:mol/litre birimini $\mu\text{mol/ml}$ birimine çevirme faktörü
S_1	:Eğer numune seyreltilmişse, seyreltme faktörü

(Kutay, 1983).

2.4.4. Enzimatik Reaksiyonların Hızını Etkileyen Faktörler

Enzimlerin katalitik fonksiyonunu optimum şekilde sağlayabilmesi, enzim aktivitesini etkileyen faktörlere bağlıdır. Bu faktörler pH, sıcaklık, enzim konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu, reaksiyon ürünleri, zaman, allosterik etki, ışık ve diğer fiziksel faktörlerdir.

2.4.4.1. pH'nın Etkisi

Keskin asit ve bazların etkisi altında enzim proteini denatüre olur. Her enzimin maksimum aktivite gösterdiği bir pH değeri vardır. Bu pH değerine o enzimin “optimum pH değeri” denir. Bir enzimin aktivitesi, genellikle tampon bir çözelti içinde ölçülür. Çünkü bu çözeltinin pH değeri, enzimin optimum değerine eşittir (Sözbilir, Bayşu, 2008).

Enzimlerin aktiviteleri, pH değişimlerinden etkilenir. Çünkü gerek enzimlerin aktif yerleri gerekse substratları, iyonizasyonu pH'nın fonksiyonu olan asidik ve bazik gruplar içerir. Enzimlerin çoğunun optimum pH'sı 5–7 arasındadır. Pepsin (pH 1–2), tripsin (pH 8) gibi buna uymayanlarda vardır (Sözbilir, Bayşu, 2008).

pH etkinlik eğrisinin biçimi aşağıdaki etmenler tarafından belirlenir:

a- Yüksek veya düşük pH'da enzimin denatürasyonu.

b- Enzim veya substratların (tek başına veya her ikisi birden) yüklü hallerinde değişiklik olması. pH, substrat bağlama veya katalizde görev yapan bir kalıtın yük veya çatısında değişiklik yaparak etkinliği etkileyebilir. Örneğin, eksi yüklü bir enzimin (Enz^-) artı yüklü bir substrat ile (SH^+) tepkimeye girdiği varsayılırsa:



Düşük pH'da, Enz^- proton alır ve eksi yükünü yitirir:



Yüksek pH'da, SH^+ iyonize olur ve artı yükünü yitirir:



Verilen bu örnekte tanım olarak sadece SH^+ ve Enz^- birbirleriyle etkileşeceğinden, uç pH değerleri Enz^- ve SH^+ 'ın etkin derişimlerini düşürür ve böylece tepkime hızını azaltır (Rodwell ve diğ., 2004).

2.4.4.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık artarken enzimle kataliz edilen bir tepkimenin hızı da artmakla birlikte bu artış sadece çok dar bir sıcaklık sınırı içinde görülür. Tepkimenin hızı başlangıçta sıcaklık artışına koşut olarak artar ve bu olayın nedeni tepkici moleküllerin kinetik enerjilerinde artış olmasıdır. Öte yandan, enzimdeki bu kinetik artışı, enzimin ikinci-üçüncü yapısını sürdüren zayıf hidrojen ve hidrofobik bağları yıkacak enerji engelini aşar. Bu sıcaklıkta, tabloya baskın olan olay denatürasyon ve oluşan çökeleğin katalitik etkinliğinde kayıp olmasıdır.

Bir enzimin kararlı ve katalitik olarak uygun bir konformasyonda bulunduğu sıcaklık sınırı genellikle, içinde yer aldıkları hücrelerin sıcaklığına bağlıdır ve hafifçe bunu aşar. Vücut sıcaklığını 37 °C'de sürdüren insandan alınan enzimler, 45–55 °C sıcaklıklara kadar genellikle kararlı bir halde kalır. Doğal su kaynaklarında veya okyanus tabanında

yaşayan mikroorganizmalardan elde edilen enzimler 100 °C ve hatta bunun üzerindeki sıcaklıklarda kararlı halde olabilir (Rodwell ve diğ., 2004).

Isıya maruz kalma süresi çok önemlidir. Oldukça düşük bir ısıda (hatta oda ısısında) birkaç saatlik süre, 100 °C civarında birkaç saniyelik süreden daha yıkıcı etki yapar. Canlı dokulardan ekstrakte edilen enzimlerin bu nedenle soğuk oda, buzdolabı, derin dondurucu gibi yerlerde korunmak suretiyle aktif ömürleri uzar (Sözbilir, Bayşu, 2008).

Enzim etkisinin hızı, ısı değişikliklerinden etkilenir. Kimyasal reaksiyonların hızı, ısı arttıkça artar. Hız, ısının her 10 °C yükselmesine karşı 2 misli artar. Çoğu reaksiyonların aktivasyon enerjisi 0-300 kJ/mol arasında değişir. Bu enerjinin 50 kJ/mol olduğu reaksiyonlarda ısının 25 °C'den 35 °C'ye yükseltilmesi, hızı 2 kat arttırır. 85 kJ/mol aktivasyon enerjisinde 10 °C'lik bir ısı artışı, reaksiyonu 3 kat hızlandırır. 10 °K aralıklı iki reaksiyonun hız sabitleri arasındaki oran Q_{10} ile belirtilir. Enzimler tarafından katalize edilen reaksiyonlarda Q_{10} değeri 1,7- 2,5 arasında değişir. Isı belli bir değere yükselinceye kadar hız da artar ve bu noktada artık maksimuma ulaşır. Daha yüksek ıslarda ise enzim aktivitesini kaybeder ve hız azalır. Enzimatik reaksiyonun hızının maksimum olduğu ısı değerine “optimum sıcaklık” denir (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.4.3. Enzim Konsantrasyonunun Etkisi

Reaksiyona giren enzim miktarı, iki katına çıkarılırsa ürüne dönüşen substrat miktarı da iki katına çıkar.

Reaksiyonun hızı başlangıçta enzim konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Fakat devamında inhibe edici etkenler ve substratın tükenmesiyle hız azalır (Sözbilir, Bayşu, 2008).

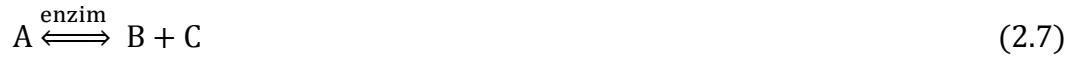
2.4.4.4. Substrat Konsantrasyonunun Etkisi

Belirli bir miktardaki enzimin reaksiyon hızı başlangıçta substrat konsantrasyonuna bağlı olarak artar ve başlangıçta bu ilişki doğrusal olarak devam ederken sonrasında hiperbolik şekil alır. Bu durum, reaksiyon kinetiklerinin iki fazlı olduğunu gösterir.

Başlangıç fazında, reaksiyon hızı substrat konsantrasyonunun artışına paralel olarak arttığı için lineer şekilde ilerler. Enzim reaksiyonu bu durumda birinci dereceden bir kinetik gösterir. İkinci fazda ise, bir platoya erişerek reaksiyon hızı değişmeden devam eder. Enzim reaksiyonu bu durumda sıfırıncı dereceden bir kinetik gösterir. Hız, substrat konsantrasyonunun artmasıyla maksimuma yaklaşmıştır. Bu durumda enzim substratına karşı doymuş hale gelmiştir ve enzim maksimum hızla çalışmaktadır. Sıfırıncı dereceden kinetik gösterdiği noktada enzim reaksiyonunun hızı maksimuma (V_{max}) ulaşır. V_{max} 'taki substrat konsantrasyonu, enzim konsantrasyonu ile bağımlı değildir. V_{max} 'taki substrat konsantrasyonunu ölçmek pratik olarak zordur. Çünkü grafikte artık eğri değil, düz gidiş söz konusudur. Bu yanlışlığa meydan vermemek için V_{max} yerine $V_{max}/2$ değerini ölçmek daha yerinde olur. Çünkü keskin olarak yükselen çizginin kesiminde hata yapma olasılığı çok daha azdır. $V_{max}/2$ noktasına karşılık olan substrat değerine "Michealis-Menten Sabiti" denir ve " K_m " ile gösterilir. Bir enzimin K_m değeri onun substratına olan ilgisini gösterir (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.4.5. Reaksiyon Ürünlerinin Etkisi

Bir enzim reaksiyonunun hızı, zamanla reaksiyon ürünlerinin artmasından dolayı azalır, çünkü reaksiyon geri dönüşlüdür.



B ve C oluşur oluşmaz ortamdaki uzaklaştırılırsa, reaksiyon hep soldan sağa devam eder ve % 100 tamamlanır. Reaksiyon ürünlerinden bir kısmı substrat ile yapısal benzerlik gösterir ve enzimle birleşerek onun aktivitesini azaltır (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.4.6. Zamanın Etkisi

Enzim tarafından katalize edilen reaksiyonun hızı, zamanla azalır. Bunun nedeni, reaksiyon ürünlerinin kendi aralarında birleşerek aksi yönde bir reaksiyon meydana getirmeleri, enzimin zamanla inaktive olması, reaksiyonu önleyen maddelerin oluşması ve substratın tükenmesidir. Bu faktörlerin etkisinden kurtulmak için, enzimlerle yapılan

ölçümler, çoğu kez substratın yaklaşık % 10 kadarının kullanıldığı, reaksiyonun başlangıç kısmına rastlatılır (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.4.7. Allosterik Etki

Birçok enzim reaksiyonlarının son ürünü, feed-back mekanizması ile enzimin etkisini azaltır. Feed-back mekanizması şöyle bir örnekle anlatılabilir. Birçok multienzim sistemlerinde reaksiyonlar dizisinin son ürünü, daha başlangıçta veya başlangıca yakın yerde enzimin spesifik bir inhibitörü olarak etki gösterebilir. Bu etki sonunda dizideki tüm reaksiyonların hızı, son ürünün konsantrasyonu tarafından belirlenir. Böyle bir inhibasyon şekline “feed-back inhibasyon” veya “allosterik inhibasyon”, son ürün tarafından inhibe edilen ilk enzime de “allosterik enzim” denir. Böyle bir mekanizma ile ürün, enzimle, aktif taraftan farklı olan ve allosterik denem kısmından enzimin yapısını değiştirerek birleşip inhibe eder (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.4.4.8. Işık ve Diğer Faktörlerin Etkisi

Işık, enzimlerin aktivitesini artırır veya azaltır. Örneğin, kırmızı ve mavi ışık amilaz enziminin aktivitesini artırır, ultraviyole ise azaltıcı etki yapar (Sözbilir, Bayşu, 2008).

2.5. KÂĞIT ENDÜSTRİSİNDE ENZİM KULLANIMI

Enzim teknolojisi, ekonomik, etkili ve ekolojik tekniklere olan büyük ihtiyaç nedeniyle ilerleme kaydetmiştir. Bioteknoloji sayesinde, yeni tür enzimlerin büyük ölçeklerde ve ekonomik olarak üretilmesi mümkün olmuştur. Üretimi, sabitlenmesi, paketlenmesi ve belirli ölçeklerde dağıtımının yapılabilmesi sonucu, enzimler raflarda duran egzotik bir maddeden ziyade, büyük depolarda muhafaza edilebilen endüstriyel bir madde olmuştur. Enzim endüstrisindeki ulaşılan nokta, onun yeni pazarlara ve yeni uygulama alanlarına girişini teşvik etmektedir (Grant, 1994).

Selüloz ve kâğıt endüstrisi, dünyada enzim kullanabilecek en büyük pazarlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Hayat standardının artmasına paralel olarak dünya kâğıt

ihtiyacı giderek artmakta, çevre dostu ve etkili üretim prosesleri daha da önem kazanmaktadır. Artan hamur verimi, gelişmiş lif özellikleri, iyileştirilmiş geri kazanma, daha az işlem yeterliliği ve çevre problemleri kâğıt endüstrisinde enzim kullanılmasını doğuran sebeplerin başında gelir. Enzimlerin, kâğıt ve kâğıt hamuru üretiminde kullanılabilmesi üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Özellikle lif modifikasyonu, ağartma ve mürekkep giderme işlemlerinde kullanılmak üzere birçok enzim yoğun şekilde incelenmektedir. Enzimlerin optimum olarak ticari anlamda kâğıt ve selüloz endüstrisinde kullanılabilmesi için bir süre daha çalışılması gerekmektedir (Grant, 1994).

Kâğıt endüstrisi deyimi ile, hammadde olan odun ve atık kâğıdın işlenmesi, ağartılması, kâğıdın yapımı ve atık suyun arıtılmasını da içine alan işlemler zinciri kastedilmektedir. Selüloz fabrikaları atık sularının enzimlerle ıslah edilmesi işlemi, diğer üretim aşamalarına göre çok önceden başlamıştır. Kâğıdı oluşturan doğal polimerlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) enzimlerle işlenebilirliği konusundaki çalışmalar çok eski değildir. Kâğıt üretiminde lignin, istenmeyen bir madde olarak kimyasal hamur üretilmede ve ağartma işlemlerinde hamurdan uzaklaştırılmaya çalışılır. Ancak tabiatı icabı lignin mikrobiyolojik aktivitelere karşı dirençlidir ve parçalanması zordur. Bu nedenle özellikle hamur elde etme ve ağartma işlemlerinde lignini parçalayan enzimlerin bulunması ve optimum hale getirilebilmesi zaman almıştır. 1980'lerde lignini parçalayan enzimler bulunmuş, günümüze kadar çok detaylı olarak incelenmiş ve ancak çok yakın zamanda kullanıma uygun hale gelebilmiştir. Son on yıl içerisinde bazı enzimlerin ticari olarak kullanımına başlanmış ve bazıları da kullanıma oldukça hazır hale gelmiştir (Grant, 1994).

Kâğıt endüstrisinde enzim kullanımında önemli sayılan tarihi gelişmeler Tablo 2.3'de sıralanmıştır (Karademir ve diğ., 2002).

Bugüne kadar 2000'den fazla enzim tanımlanmış ve bunlardan yaklaşık 100 tanesi ticari olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Fakat günümüzde bunlardan sadece 18 tanesi endüstriyel amaçla üretilmektedir (Kıran ve diğ., 2006). Kâğıt endüstrisinde kullanılan başlıca enzimler ise, lipaz, proteaz, amilaz, mannaz, ksilanaz ve selülazdır (Kirk ve diğ., 2002).

Ksilanaz ve mannaz; kraft hamurunun biyolojik ağartılmasında, klor tüketiminin azaltılması ve çevre kirliliğinin azaltılması için ksilanın hidrolizinde (lignin-karbonhidrat kompleksinden ksilanın kaldırılması) kullanılır (Bhat, 2000).

Tablo 2.3 Kâğıt Endüstrisinde Enzim Kullanımının Tarihi Gelişimi (Karademir ve diğ., 2002)

Yıl	Gelişme	Araştırmacılar
1959	Selülaz ile hamur fibrilleşmesi	Bolaski ve diğ., 1956.
1984	Ksilanaz ile enzimatik dövme	Combat ve diğ., 1984.
1984	Ksilanaz ile çözünebilir hamurdan hemiselüloz uzaklaştırma	Paice ve Jurasek, 1984.
1986	Ksilanaz ile ön ağartma	Viikari ve diğ., 1986.
1988	Selülaz ile kağıt makinesi eleğinde drenaj artırılması	Fuentes ve Robert, 1988.
1988	Selülaz ile vessel sekmesinin azaltılması	Uchimoto ve diğ., 1988.
1989	Lipaz ile kirlilik kontrolü	Irie ve diğ., 1989.
1991	Selülaz ve Ksilanaz ile mürekkep giderme	Kim ve diğ., 1991.
1993	Lakkaz ile lignin giderme	Call ve Mülke, 1993.

Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisinde ilk olarak en çok hemiselülotik enzimler kullanılmıştır. Bu şu gözleme dayanmaktadır; hemiselülazla hamurdaki hemiselülozun hidrolizi, kraft hamurundaki ligninin çözünebilirliğini artırır ve ağartmadaki klor gereksinimini azaltır. Ksilanazın biyo-ağartmadaki tam mekanizması henüz bilinmese de, lignin karbonhidrat kompleksinden ksilanı tamamen ya da kısmen hidrolize ederek kaldırdığı bilinmektedir. Bu da hamuru ağartma kimyasallarının nüfuzu için daha uygun hale getirmektedir. Saake ve diğ., (1995); Suurnaki ve diğ. (1996), *Trichoderma reesei* ksilanazının kraft hamurunun tüm erişilebilir yüzeylerine uniform etki ettiğini ve etkili bir ağartma sağladığını tespit edilmişlerdir (Bhat, 2000).

Paice ve Jurasek (1984), *Schizophyllum commune*'den alınan ksilanaz enzimini, lignini alınmış titrete kavak hamurunda denemiş ve bir saat içerisinde hamurdaki hemiselülozun % 20,4'ten % 13,4'e, 24 saat içerisinde de % 9,1'e düştüğünü bildirmiştir. Ancak enzim uygulaması sonucunda hamur viskozitesinin de önemli derecede düştüğü izlenmiş, bu ise ortamda az miktarda dahi olsa selülaz enzimi varlığına bağlanmıştır. Bu nedenle gen mühendisliği yardımı ile araştırmacılar *Bacillus subtilis* DNA'sından yalnız ksilanaz

üreten gen parçasını alarak, ne selüloz ne de ksilanaz üreten *Escharichia coli* DNA zincirine transfer etmişler ve böylece yalnızca ksilanaz enzimi üreten bir bakteri türü meydana getirmişlerdir. Bu yeni türden alınan sadece ksilanaz enzimleri kullanıldığında, hamur viskozitesi düşmeden sadece ksilan oranında azalma sağlanabilmiştir (Karademir ve diğ., 2002).

Suurnakki ve diğ. (1994), farklı yumuşak odun kraft hamurlarının enzimle ağartılmasını araştırmışlardır. Bu amaçla *Trichoderma reesei*'den üretilen ksilanaz ve mannanaz kullanmışlar, her ikisinin de hamur üretiminde kullanılan pişirme yöntemine bağlı olarak ağartılabilirliği arttırdığını bulmuşlardır. Geleneksel kraft hamurlarında ksilanaz uygulaması en yüksek parlaklığı vermiştir.

Allison ve Clark (1994), klorlu ağartmada kullanılan ksilanaz enziminin referans işleme kıyasla klor gereksinimini % 23 azalttığını, ozonla ağartmada kullanılan selüloz enziminin optimum uygulama şartlarında ağartma etkinliğini % 25 arttırdığını tespit etmişlerdir.

Grönberg ve diğ. (1998), ozonla ağartma teknolojisinde peroksitle beraber ksilanaz enzimini kullanmışlar ve dirençlerde kayıp olmaksızın daha yüksek parlaklık elde edildiğini, ksilanazın kullanılan peroksit miktarını ve peroksit aşamasının süresini azalttığını tespit etmişlerdir.

Poppius ve diğ. (1999), lakkazın kraft hamuru ve lignini yapısındaki etkilerini araştırmışlardır. Lakkazın aracı bir kimyasal olmadan hamuru çözmediğini saptamış ve HBT kimyasalı ile lakkazı modifiye ederek kullanmışlardır. HBT ile beraber lakkaz kullanımı hamurda lignini çözmüş, referans işleme kıyasla delignifikasyonda belirgin bir artış görülmüş, karbonil ve karboksil içeriği artmış, ligninin serbest fenolik hidroksil ve metoksil grubu içeriği azalmıştır.

Selüloz ve hemiselüloz; biyomekanik hamur yapımında, hamurun ve elde edilen kâğıdın direnç özelliklerinin modifikasyonunda, karbonhidrat moleküllerinin kısmi hidrolizinde, lif yüzeylerinden mürekkebin giderilmesinde ve lif süspansiyonunda koloidal maddelerin hidrolize edilmesiyle drenajın artırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca saf selüloz ve hemiselüloz karışımları, hamur biyokarakterizasyonunda, hamurun kısmi ve bütün hidrolizinde kullanılmaktadır (Bhat, 2000).

2.6. KÂĞIT ENDÜSTRİSİNDE SELÜLAZ

Selüloz, bitki biyokütlesinin yaklaşık % 40'ını oluşturmaktadır. Yaklaşık 15.000 glikoz biriminin β -1,4-glikozidik bağlar ile lineer bir şekilde bağlanması ile oluşur. Selülaz enzimi, selülozdaki bu β -1,4 bağlarını hidrolize eder. Selülaz enzimi, selülozun hidrolizinde görev alan üç bileşenden oluşur. Bunlar, endoglukanaz, sellobiyohidrolaz ve sellobiyazdır (β -glukozidaz). Bunlardan ilk ikisi direkt selüloza etki eder ve reaksiyon ürünü olarak sellobiyoz ve glukoz elde edilir. Sellobiyaz tarafından sellobiyozlar glukozla hidrolize edilir. Endoglukanaz ve sellobiyohidrolazlar, amorf selülozu ve çözülebilir sellodekstrinleri çözerler. Kristal selülozu en etkili şekilde çözen ise sellobiyohidrolazdır (Schülein, 2000).

Selülozu hidrolize eden enzimler geniş çapta mantar ve bakterilerden elde edilmektedir. Böyle enzimler çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan selülaz, *Trichoderma sp.* tarafından üretilmektedir. Ayrıca selülazlar *Aspergillus*, *Penicillium*, *Basidiomycetes* ve *Bacillus* suşlarından elde edilmektedir (Kıran ve diğ., 2006).

Selülozun enzimatik hidrolizi için genellikle yapılan çalışmalar selülaz salgılayan mikroorganizmaların ortama doğrudan ilave edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir ancak elde edilen verimin düşük olduğu görülmüştür. Bununla beraber selülazı selülozla doğrudan muamele etmek daha iyi bir çözümdür. Bu işlem öncelikle selülazın üretilmesi, kısmen saflaştırılması ve hidroliz çalışmaları için kullanılması şeklinde gerçekleştirilebilir (Kıran ve diğ., 2006).

Odun hammaddesinin dövülmesi ve rafinasyonu gibi mekanik hamur prosesi, hamura yüksek yoğunluk ve katılık verir. Bu lifler farklı sınıflarda kâğıt üretimi için uygun olsa da, mekanik hamurun ana dezavantajı yüksek enerji tüketimidir. Biyomekanik hamur üretiminde amaç, rafinasyon sırasında enerji korunması ve kâğıt direnç özelliklerinin geliştirilmesidir (Bhat, 2000).

Pommier ve diğ. (1990), atık kâğıtlardan elde edilen ikincil liflerde selülaz ve hemiselülaz karışımının drenaj özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Enzim muamelesinin, hamur serbestliğini azalttığı yani drenajı iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bu

da makine hızını arttırır ve iyi kalitede kâğıt üretilmesini sağlar. Enzim uygulaması ile Kanada serbestlik derecesi, referans değerleriyle kıyaslandığında 215 ml'den 323 ml'ye çıkmış, makine hızı 513 m/dak'dan 660 m/dak'ya, baş hamur kasasındaki hamur kesafeti 10 g/l'den 8,7 g/l'ye düşmüştür. % 15 daha fazla su ilave edilmiş böylece daha iyi bir kâğıt formasyonu elde edilmiştir.

Mansfield ve diğ. (1996; 1999), tüm kraft hamuruna uygulanan selülaz muamelesinin kâğıt direnç özelliklerinde önemsiz kayıplar meydana getirdiğini, sadece uzun lif fraksiyonuna enzim uygulayıp kısa lif hamuruyla birleştirilince elde edilen kâğıt dirençlerinde ise % 15 artış olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeni ise enzimin seçiciliğinin arttırılmış, hamurda sadece kaba, uzun liflere etki etmelerinin sağlanmış olması gösterilmiştir.

Seo ve diğ. (2000), ticari bir selülaz olan Liftase A40 enzimi ile Valley ve rafinör olmak üzere iki dövücü cihazıyla yapılan işlemlerin odun lifleri ve elde edilen kâğıt özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Selülaz ile ön muamele sonrasında yapılan dövme işlemlerinin lif boylarını belirgin şekilde kısalttığı ve amaçlanan lif drenaj özelliklerine ulaşmak için gereken rafinasyon enerjisini azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca Valley dövücüsü ile lif boylarının rafinöre göre daha çok kısaltıldığı görülmüştür. Selülazın mekanik işlemde önceki muamelesi boyları belirgin şekilde kısaltırken, mekanik işlem sonrası muamele etkili olmamıştır. Sonuç olarak enzimle ön işlem rafinasyon süresini azaltmış, moleküler seviyedeki mikrofibrilleri uzaklaştırarak drenajı geliştirmiştir.

Pere ve diğ. (2000), selülazın kâğıt hacimliliğini azalttığını, sellobiyohidrolyazın selülazdan % 20 daha yüksek çekme indisi verdiğini, endoglukanazın çekme direncini değiştirmede ancak opaklığı ve ışık dağıtma indisini arttırdığını tespit etmişlerdir.

Jinwon Park ve Kwinam Park (2001), modifiye selülaz uygulamasının atık kâğıttan elde edilen ikincil liflerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada selülaz, kopolimer polietilen oksit (PEO) türevleri ve Maleik anhidrit (MA) ile beraber karışık ofis atıklarının geri dönüşümünde uygulanmıştır. Modifiye selülaz, kopolimerin MA fonksiyonel grupları ve selülazın amino grupları arasında bir kimyasal reaksiyonla hazırlanmıştır. Doğal selülazla muamele de fiziksel özellikleri geliştirmesine rağmen modifiye selülazla muamele edilmiş kâğıtlar yırtılma direnci ve iç bağlar gibi fiziksel

özelliklerde daha yüksek bir artış sergilemiştir. Enzim dozajı ve uygulama süresinin arttırılmasıyla dirençler de artmıştır, beyazlık ve serbestlik değeri ise değişmemiştir.

Cao ve Tan (2002), selülazın selüloz modifikasyonu üzerine etkisini araştırmıştır. Çalışmada çok bileşenli selülaz, saf endoglukanaz ve sellobiyohidrolaz kullanılmıştır. X-ray ve FTIR ışınlarıyla selülozdaki değişimler incelenmiştir. Endoglukanaz ve selülaz, selülozun polimerizasyon derecesini azaltmış, sellobiyohidrolazda bu etki çok az olmuştur. Selülozun hidroliz boyunca, OH⁻ gruplarının hidrojen bağlarının kısmen kırıdığı FTIR spektroskopisi ile gözlenmiştir. X-ray analizlerine göre kristal selülozun kristallığı artmış, kristal genişliği azalırken, kristal boyu sabit kalmıştır. Kristal indisindeki artış, selülozun amorf kısmının kristal kısmına göre daha çabuk hidrolize olduğunun kanıtıdır. Kristal boyutta çok az bir değişim izlenmiştir. Ayrıca enzim dozajının arttırılmasıyla hamur viskozitesi düşmüş, hidroliz nedeniyle hidrojen bağlarının ve polimerizasyon derecesinin azalması sonucu alkali çözünürlük artmıştır.

Jackson ve diğ. (1993), ikincil liflerin enzimle modifikasyonunu araştırmışlardır. Selülaz ve hemiselülaz enzimlerinin hamurda önemli derecede drenaj artışı gösterirken dirençlerde çok az veya hiçbir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Dozaja bağlı olarak serbestlik (CSF) 350 ml'den 500-600 ml'ye kadar artmıştır. Enzim uygulaması ardından rafinasyon yapılırken ise fiziksel direnç özellikleri daha da artmıştır. Buna göre enzimin lif yüzeyinde soyma (peeling) etkisi yaptığını ve bu etki kontrol edilirse, enzimlerin sadece suya çok güçlü ilgisi olan ufak bileşenleri kaldırdığını ancak liflerin hidrojen bağı kurma potansiyeline katkıda bulunmadığı tespit edilmiştir. Böylece mekanik özellikleri etkilemeden daha iyi bir hamur drenajı elde edilmektedir.

Dienes ve diğ. (2004), çeşitli selülaz enzimlerinin karışımı olan Pergalaz A40 ve endoglukanaz olan IndAge Super L. enzimlerinin ikincil liflere olan etkisini araştırmışlardır. Daha az dozajda endoglukanaz drenajı % 16 arttırırken, selülaz % 5 arttırmıştır. Her iki enzimde de hava geçirgenliği, patlama ve çekme dirençlerinde artma görülmüştür. Su tutunum değeri endoglukanazla % 16 artarken, selülazla % 6 azalmıştır.

Bajpai ve diğ. (2006), selülaaz ve hemiselülaaz enzimlerinin rafınasyon enerjisi üzerine etkisini incelemişlerdir. Farklı hamurlar için, enzimle işlem sonrası rafınasyon enerjisinde % 18–45 arası bir azalma tespit edilmiştir. Hamurların direnç özellikleri etkilenmemiştir. Ayrıca enzim dozaj ve süresinin arttırılmasıyla Schoper değeri artışı tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. KÂĞIT HAMURU

Atık kâğıtlardan elde edilen oluklu mukavva oluklu kâğıdı hamuru, Modern Karton Tekirdağ fabrikasından temin edilmiştir. Şekil 3.1’de fabrika üretim prosesi şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Atık Kâğıtlardan Hamur Üretimi Şeması

Hamur örnekleri, kısa lif ve uzun lif olarak lif sınıflayıcıdan (tasnif eleğinden) sonra, uzun lifler henüz rafinöre girmeden alınmıştır. Fabrika üretim prosesinde kısa lif % 70, uzun lif % 30 oranında birleşerek kâğıt makinesine gitmektedir.

3.2. ENZİMLER

Araştırmada ticari selüloz enzimleri kullanılmıştır. Roglyr Bio 1537 enzimi (Hungarian Industry Products KFT) Mavi Jeans fabrikasından, Benstone ve Bensoft Plus enzimleri Bengü Kimya’dan, Maximyze 2520 enzimi Buckman Laboratuvarları Ltd.’den temin edilmiştir.

3.3. KATKI MADDESİ

Geri dönüşümlü hamurdan kâğıt elde edilmesi sürecinde tutunumu artırma amacıyla hamura eklenen kimyasal maddeler, makine bütesinde ilave edilmektedir.

Araştırmada kullanılan katkı maddesi, Modern Karton Tekirdağ fabrikasından temin edilmiştir. Görünümü beyaz ve toz şeklindedir. Kimyasal kompozisyonu poliakrilamittir. Viskozitesi 45-70 mPa.s, çözünübilirliği iyi, yoğunluğu 0,6-0,9 kg/dm³'tür.

3.4. LABORATUARDA HAMUR VE KÂĞIT HAZIRLAMA

3.4.1. Kuru Madde Oranı Belirleme

Kuru madde oranını belirlemede ISO 638 standart yöntemi kullanılmıştır.

Yönteme göre 10 g hamur 105 ±2°C fırında sabit ağırlığa erişene kadar bekletilir. Sonra soğutma amaçlı desikratörde 45 dakika bekletilir ve tartılır. Aşağıdaki formüle göre hamurların kuru madde içerikleri hesaplanır.

$$x = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

- x :Kuru madde içeriği (%)
m₁ :Kurutma öncesi ağırlık (g)
m₂ :Kurutma sonrası ağırlık (g)

3.4.2. Desintegratörde Hamur Açma

Hamur açma ISO 5263 standart yöntemine göre yapılmıştır.

Yönteme göre, % 70'i kısa lif, % 30'u uzun lif olmak üzere toplam 30 g tam kuru hamur, 2 l suda desintegratörde, 30.000 devirde açılır.

3.4.3. Enzim Uygulaması

Enzimle işlem, sadece uzun lif hamurlarına uygulanmış, sonra bunlar kısa lif hamurlarıyla birleştirilerek laboratuvar test kâğıtları yapılmıştır. Burada enzim uygulamasının sadece uzun lif hamuruna yapılmasının nedeni, kâğıt direncinde olumlu

etkisi olmayan kırıntı liflere enzim ile muamele etmek ve bunların oranlarının daha da artmasından kaçınmak, enzimin seçiciliğini, hamurda sadece kaba, uzun liflere etki etmelerini sağlayarak arttırmaktır (Mansfield ve diğ., 1996).

Kilitli poşetlerde enzim uygulama koşulları:

Hamur miktarı	: 10 g (fırın kurusu)
Kesafet	: % 3
pH	: 6 (pH ayarı % 5'lik HCl ile)
Sıcaklık	: 50 °C (su banyosu)
Süre	: 30 ve 60 dak
Reaksiyon durdurma	: 15 dak kaynatma

(Pommier ve diğ., 1990; Sarkar ve diğ., 1995; Pala ve diğ., 2001).

Enzim miktarı, Roglyr Bio 1537, Bensoft Plus ve Benstone enzimleri için 0,6 IU/ml ve 0,8 IU/ml, Maximyze 2520 enzimi için % 0,2 olarak alınmıştır. Enzim seyreltmeleri 0,05 M asetat tamponu ile yapılmıştır.

3.4.4. Enzimle Muamele Sonucu Hamur Verimi Belirleme

Her bir enzim için kullanılan farklı doz ve sürelerde, hamurla reaksiyon sonucu hamurda meydana gelen hammadde kaybı belirlenmiştir. Enzimlerle muamele edilen 10 g tam kuru hamurlar, işlem sonrası fırın kurusu tartılmışlardır. Buradan yüzde olarak hamur verimleri belirlenmiştir. Elde edilen verimlerden enzimsiz hamur verimi çıkarılarak enzim etkisiyle verimde meydana gelen azalmalar tespit edilmiştir.

3.4.5. Dövme İşlemi

Dövme işlemi ISO 5264/1 standart yöntemine göre Valley Cihazı'nda gerçekleştirilmiştir. Kâğıt araştırma laboratuvarlarında hamurun dövülme performansını belirlemek için Valley dövücü çok yaygın bir kullanıma sahiptir. Dövme işlemi ile ilgili olarak endüstriyel uygulamalara en çok benzer olandır.

Valley dövücüde dövme koşulları:

Tam kuru hamur miktarı	: 360 g
Hamur ıslatma	: 5 l suda
Toplam hacim	: 23 l (20 °C)
Hamur açma süresi	: 5 dak (yüksüz)
Dövme süresi	: 5-10-15-20 dak

Kâğıt endüstrisinde dövme, birim hamura uygulanan güç ile kontrol edilmektedir. Lif deformasyonunun ortalama miktarı, uygulanan gücün dönme hızı ve kenar uzunluğuna bölünmesiyle bulunur. Bu özgül kenar yükü teorisinin temelidir. Hesaplanan değer rafinasyon şiddeti ya da özgül kenar yüküdür (Atik ve diğ., 2005).

Çalışmada toplam motor gücü (TMP) ve yüksüz güç (NLP) Emta GP22 model wattmetre ile ölçülmüştür. Rafinasyon şiddetini hesaplamak için ilk olarak liflere uygulanan efektif güç (EPA) belirlenmiştir. Bu amaçla, uygulanan toplam güçten yüksüz güç çıkarılmıştır. Valley dövücüsünün kenar kesme yükü 34,16 m/devir, dövme yüzeyi 0,135 m²/devir'dir. Özgül kenar yükü ve özgül yüzey yükü aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır (Atik ve diğ., 2005).

$$SEL = \frac{TMP - NLP}{CEL \times RPM} \quad (3.2)$$

$$SSL = \frac{TMP - NLP}{BS \times RPM} \quad (3.3)$$

$$EPA = TMP - NLP \quad (3.4)$$

SEL :Özgül kenar yükü (j/m) ya da (w·s/m)

TMP :Toplam motor gücü (wattmetre ile ölçülür) (W)

NLP :Yüksüz motor gücü (wattmetre ile ölçülür) (W)

CEL :Kenar kesme yükü (34,16 m/devir)

RMP :Devir(takometre ile ölçülür) (rpm)

EPA :Uygulanan efektif güç (TMP-NLP) (W)

BS :Dövme yüzeyi (0,135 m²/devir)

SSL :Özgül yüzey yükü (j/m²) ya da (W·s/m²)

Rafinasyonun özgül enerji tüketimi, endüstride hamura uygulanan rafinasyonu belirler. Bu laboratuvar çalışmasında her bir aşamada özgül dövme enerjisi, efektif dövme gücünün fırın kurusu lif ağırlığına bölünmesiyle bulunmuştur. Dövmenin 5, 10, 15 ve 20 dakikalık her bir aşamasında dövücüden kâğıt yapımı için tam kuru 18,8 g hamur örneği alınmıştır. Böylece her bir sonraki aşamadaki hamur miktarı azalmıştır. Ayrıca her bir aşama için dövme etkisi hesaplanmıştır.

$$SBE_n = \frac{EPA_n \times BT_n}{FM_n} \quad (3.5)$$

SBE_n :Aşamadaki özgül dövme enerjisi (W.h/kg)

EPA_n :Uygulanan etkili güç (W)

BT_n :Aşamadaki dövme süresi (saat-h)

FM_n :Aşamadaki fırın kurusu lif ağırlığı (kg)

n :Örneğin alındığı aşama

$$BR_p = \frac{SR_n^\circ - SR_{n-1}^\circ}{SBE_n} \quad (3.6)$$

BR_p :Dövme etkisi (DSR/W.h/kg)

SR_n° :Aşamadaki °SR değeri

SR_{n-1}° :Bir önceki aşamadaki °SR değeri

SBE_n :Aşamadaki özgül dövme enerjisi (W.h/kg)

Enzimle işlem sonrası Valley dövücüde dövme koşulları:

Tam kuru hamur miktarı	: 360 g
Hamur ıslatma	: 5 l suda
Toplam hacim	: 23 l (20 °C)
Hamur açma süresi	: 5 dak (yüksüz)
Dövme süresi	: 4,36 - 7,36 dak
Özgül dövme enerjisi	: 150-250 kW.h/t

3.4.6. Drenaj Belirleme

Kâğıt hamuru drenajı ISO 5267-1 (SCAN-C 19) standart yöntemine göre belirlenmiştir. Schoper-Rigler cihazı kullanılmıştır.

Yönteme göre % 0,2 kesafette lif süspansiyonu, cihaza boşaltılır ve süzülen su değeri özel dereceli kaptan okunur. Cihaz eleği üzerinde toplanan hamurların fırın kurusu tartımları alınarak lif tutunumu belirlenir ve SR° değerinde gerekli düzeltmeler yapılır.

3.4.7. Elde Kâğıt Yapımı

Laboratuvar test kâğıtları ISO 5269/2 yöntemine göre yapılmıştır. Rapid-Köthen kâğıt makinesi kullanılmıştır. Piyasada en çok kullanılan oluklu katı kâğıt gramajı 100 g/m²'dir. Bundan dolayı elde edilen sonuçları daha sağlıklı karşılaştırabilme imkanı sağlamak amacıyla elde kâğıt yapımında hedef 100 g/m² olarak belirlenmiştir.

3.5. KÂĞIT FİZİKSEL DİRENÇ ÖZELLİKLERİ TAYİNİ

3.5.1. Kâğıt Testleri İçin Kondisyonlama Koşulları

Kâğıtların fiziksel testleri % 50 bağıl nem ve 23 °C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. Standart yöntem ISO 187 (TS 6011 EN 26599-1, 2003)'dir.

3.5.2. Gramaj Tayini

Gramaj belirlemede ISO 536 (TS 3122, 1998) standart yöntemi kullanılmıştır. Birimi g/m²'dir.

3.5.3. Rutubet Tayini

Kâğıtların rutubet tayininde ISO 287 (TS 11093-3, 2001) standart yöntemi kullanılmıştır. Yönteme göre önce kondisyonlanmış ağırlıklar, sonra da fırın kurusu ağırlıklar belirlenir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \quad (3.7)$$

R :Nem oranı (%)

A₀ :Kondisyonlanmış haldeki ağırlık (g)

A :Fırın kurusu ağırlık (g)

3.5.4. Kalınlık Tayini

Kâğıtların kalınlıklarının tespitinde ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006) standart yöntemi kullanılmıştır. 10 kat deney kâğıdında istatistiksel olarak dağıtılmış olan 10 noktadan özel amaçlı mikrometre ile ölçüm yapılmıştır.

3.5.5. Yoğunluk Tayini

Kâğıt yoğunluğu tayininde ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006) standart yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk hesaplaması aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$Y = \frac{w}{k} \cdot 1000 \quad (3.8)$$

Y :Yoğunluk (kg/m³)

w :Gramaj (g/m²)

k :Kalınlık (µm)

3.5.6. Kısa Mesafe Sıkıştırma Testi (SCT Yöntemi)

Kısa mesafede sıkıştırma direnci ölçümü ISO 9895 standart yöntemine göre Zwick/Roell Test Cihazı ile yapılmıştır. Birimi kN/m'dir.

SCT yönteminde, 15 mm genişlikte ve 150 mm uzunlukta alınan örnekler aralarında 0,7 mm bulunan iki kısıkaçın arasına yerleştirilir, kısıkaçlar birbirine doğru hareket ettirildiğinde açıklık azalır ve kâğıt şeridi içindeki gerilim artar. Örnek, kalınlığına göre kısa olduğundan buruşmalar önlenir. Sonuç olarak artan basınç nedeniyle örnekte güçsüzlük meydana gelir ve kısa mesafede sıkışma dayanımı belirlenir. Bu metot, saf sıkışma dayanımını ölçtüğü için gerçek malzeme özelliğini vermektedir. (Markström, 1999).

3.5.7. Oluklu Kâğıdı 10 Dalga Ezilme Direnci Testi (CMT Yöntemi)

Oluklu katı direnci ISO 7263 (TS ISO 11093-9) standart yöntemine göre Zwick/Roell Test Cihazı'nda belirlenmiştir. Birimi N'dur. Düz ezilme testi de denmektedir.

Oluklu mukavva için en önemli test olup 10 adet tepe noktası olan oluklu şerit üzerinde yapılmaktadır. Sonuç olukların dayanıklılığını ve kâğıdın rijiditesini belirlemektedir. Testte oluklar, basınçla beraber başlangıçta elastik bir madde gibi davranırlar, belli bir noktadan sonra basınç eğrinin elastikiyet sınırına ulaşır, basıncın daha da arttırılmasıyla oluklar dönüşümsüz olarak deformasyona uğrar ve ezilirler.

Yönteme göre örnek boyutları, 12,7 mm genişlikte ve 152,4 mm uzunlukta alınır. Kâğıt örnekleri oluklandırma cihazında 170 ± 5 °C'de oluklandırılır ve çift taraflı bantlara yatay olarak yapıştırılarak test numuneleri hazırlanır. Elde edilen numunelerde CMT₀ ve CMT₃₀ tespit edilir. CMT₀ belirlemek için, numunelerin hazırlanması ardından test 5-8 saniyede, CMT₃₀ belirlemek için, 30 dakika sonra uygulanır. Laboratuvar tipi oluklandırma cihazları A tipi oluk yapmaktadır ve farklı yiv tipleri için tekrar hesaplama yapmak gerekmektedir. Yivli yüzeyli malzemelerin CMT dayanımları bu malzemelerdeki en önemli kalite özelliği olarak bilinmektedir (Markström, 1999).

3.5.8. Oluklu Dik Ezilme Direnci Testi (CCT Yöntemi)

Oluklu kâğıdı dik ezilme testi TAPPI 824 (SCAN-P42) yöntemine göre Zwick/Roell Test Cihazı'nda yapılmıştır. Birimi kN'dur. Dikine ezilme testi de denmektedir.

Örnek boyutları, 12,7 mm genişlikte ve 152,4 mm uzunlukta alınır. Bu kâğıt örnekleri oluklandırma cihazında 170 ± 5 °C'de oluklandırılır, oluklandırıcı ile aynı profile sahip yüzeyler arasına dikey konumda duracak şekilde kısıtılır ve basınç uygulanır.

3.5.9. Çekme Direnci Belirleme

Çekme direnci ölçümü ISO 1924-2 (TS 3121-2, 2004) standart yöntemine göre, Zwick/Roell Test Cihazı ile yapılmıştır. Örnekler, 15 mm genişlikte hazırlanmıştır. Test cihazı çene aralığı 100 mm'dir.

Yönteme göre, hazırlanan şeritler cihazın çeneleri arasına yerleştirilince bir çekme kuvveti uygulanarak kâğıdın koptuğu andaki çekme kuvveti kaydedilir. Bu değere “çekme direnci” denir (kN/m).

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b} \quad (3.9)$$

$$\sigma_T^w = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000 \quad (3.10)$$

σ_T^b :Çekme direnci (kN/m)

\bar{F}_T :Maksimum çekme kuvveti (N)

b :Şerit genişliği (mm)

σ_T^w :Çekme indisi (Nm/g)

w :Gramaj (g/m^2)

$$\varepsilon_T = \frac{100 \cdot \bar{\delta}_T}{l} \quad (3.11)$$

ε_T : Çekme anında uzama (%)

$\bar{\delta}_T$: Uzama miktarı (mm)

l : Şerit boyu (mm)

Elastikiyet modülü, çekme katılığının kâğıt kalınlığına bölünmesi ile bulunur. Birimi gigapaskaldır. Aşağıda verilen formüllerle hesaplanır.

$$E = \frac{E^b}{t} \quad (3.12)$$

$$E^b = \frac{S_{\max} \cdot l}{b} \quad (3.13)$$

$$S_{\max} = \frac{\Delta F}{\Delta \delta} \quad (3.14)$$

E : Elastikiyet modülü (GPa)

E^b : Çekme katılığı (kN/m)

t : Örnek kalınlığı (mm)

S_{\max} : Kuvvet/uzama eğrisi maximum eğimi (N/mm)

b : Örnek genişliği (mm)

l : Örnek boyu (mm)

ΔF : Çekme kuvvetindeki artış (N)

$\Delta \delta$: Uzama miktarındaki artış (mm)

3.5.10. Patlama Direnci Belirleme

Patlama direnci ölçümü ISO 2759 (TS 3123, 2004) standart yöntemine göre, Zwick/Roell Test Cihazı ile yapılmıştır.

Yönteme göre, kâğıt kauçuk zara karşı sıkıştırılır ve kauçuk zara hidrolik olarak basınç uygulanır. Hidrolik basınç sonucu patlayan kâğıdın patlama anındaki direnci belirlenir.

Patlama indisi, patlama direncinin kâğıdın gramajına bölünmesiyle elde edilen değerdir. Ölçme sırasında kuvvet, bütün zar üzerine eşit olarak yayılmalı, düşey yönde uygulanmalıdır. Patlama indisi aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\tau = \frac{p}{w} \quad (3.15)$$

τ :Patlama indisi (kPa.m²/g)

p :Patlama direnci (kPa)

w :Gramaj (g/m²)

3.6. KİMYASAL ANALİZLER

3.6.1. Enzim Aktivitesi Belirleme

Enzim aktivitesi, Roglyr Bio 1537, Bensoft Plus ve Benstone selüloz enzimlerinin her biri için ayrı olarak Baily'nin DNS yöntemi esasına göre belirlenmiştir (Biopract, 2001).

30 µl enzim ependorf tüpünde 40 °C'lik su banyosunda 5 dakika bekletilir. Enzime 300 µl substrat (viskozitesi 200-500 cps, % 4'lük karboksimetil selüloz sodyum tuzu) ilave edilerek 40 °C su banyosunda 20 dakika inkubasyon yapılır. İnkubasyon sonunda 150 µl DNS (dinitrosalisilik asit) eklenerek 10 dakika kaynar su banyosunda bekletilir. Süre sonunda tüpler 5 dakika buz banyosunda soğutulur ve 1,5 ml saf su ilave edilerek 1 cm'lik plastik küvetlerde 530 nm'de spektrofotometrik ölçümler yapılır. Madde ilaveleri sonrasında tüpler vortekste karıştırılır.

Ölçümler Scimatdzu VV1601 UV/VIS spektrofotometre cihazında yapılmıştır. Seyreltmeler 0,10 M % 0,04 Tween 20'li asetat tamponu ile yapılmıştır. Enzim aktiviteleri (IU/ml) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Enzim Aktivitesi} = \frac{OD530 \cdot V}{m \cdot W \cdot t} \quad (3.16)$$

OD 530 :Optik yoğunluk

t :Substratın enzim ile inkubasyon süresi (dak)

D :Seyreltme katsayısı

m	:Eğim (ml/mM)
W	:Örnek miktarı (g,ml)
V	:Örneğin çözüldüğü çözeltilinin hacmi (ml)

Eğim 1, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{mol/ml}$ D(+) glukoz çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir.

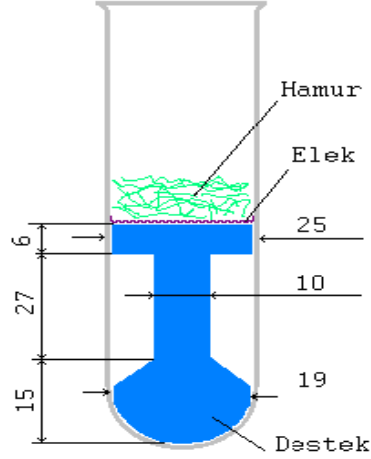
3.6.2. İzopropil Alkolde Şişme Deneyi

Kâğıt yapmanın temelinde, selüloz liflerinin bir araya gelerek lifler arası bağ teşkil etme özelliği bulunmaktadır. Hamur için belirleyici olan lif dış yüzeyi ve lif boyu, farklı hamurlarda aynı olmasına rağmen sözü edilen bağları oluşturma yetenekleri farklı olduğu bilinen bir gerçektir. Bunun sebebi ıslak olduklarında liflerin uygun yerleşmelerine bağlanabilir. Bu nedenle liflerin plastikliğini ölçecek yöntem gereklidir. Lif plastikliğini, lif şişebilirliği ile orantılı olduğundan gidilerek bu sorun çözülmüştür. Şişebilirliği fazla olan lifler daha plastik (esnek) olacağından daha fazla lif temasına olanak verecektir. Delignifikasyon, karbonhidrat uzaklaştırılması, dövme ve kurutma işlemleri, hamurun şişebilirliğini oldukça değiştirmektedir (Atik, 1999).

Şişme derecesi ve onun dövülme özeliği arasında, dolayısıyla elde edilecek kâğıdın özellikleri ile yakın bir ilişki bulunmaktadır. Dövülmüş selüloz liflerinin oldukça sert ve gevrek olduğu bilinmektedir. Kâğıt üretimi sırasında liflerin esnekliği çok önemlidir. Liflerin bu özellikleri büyük ölçüde, liflerin şişme derecesi ile ilişkilidir, çünkü liflerin fazla şişmesi, dövülme sırasında daha az zarar görmesini sağlamaktadır ki bu da kâğıdın özelliklerine yansımaktadır. Selüloz liflerinin şişebilirliği, yapısındaki kristal ve amorf bölgelerin oranına bağlıdır. Selülozun bu heterojen strüktürü iki tip şişmeye yol açmaktadır: miseller arası şişme ve misel içi şişme. Lif strüktürü dışında şişmeyi etkileyen önemli etkenler arasında şişmeyi sağlayan çözücünün türü ve konsantrasyonu, sıcaklık ve ortamın pH'sı bulunmaktadır (Atik, 1999).

Yönteme göre yaklaşık 4 g tam kuru hamurdan Büchner hunisinde bir keçe oluşturulur ve (%99.9) izopropil alkol ile yıkanır. Oluşan keçe izopropil alkolde dağıtılarak emmesi için 20 dakika bekletilir. Hamur karışımı filtre kâğıdı ile süzülerek dört eşit bölüme ayrılır (her biri yaklaşık 1 g). Her bölüm santrifüjde 40 dakika süre ile 1250 g'da işlem görür. Santrifüj tüpünün içine "T" şeklinde özel bir parça ve onun üzerine 100 meşlik

süzgeç teli konur (Şekil 3.2). Süzgeç teli tüpün içerisine konan hamurun aşağıya geçmesini önlemekte, “T” şeklindeki parça ise süzülen alkolün birikmesini sağlamaktadır. İşlem gören örnekler tartı kabına konularak tartılır ve kurutulduktan sonra tekrar tartılır (Yiannos, 1965).



Şekil 3.2 Santrifüj tüpünde lif konumu (değerler mm olarak verilmiştir) (Atik, 1999)

Şişebilirlik aşağıdaki formüle göre hesaplanır (Yiannos, 1965).

$$S = \frac{W_1 - W_2}{W_2 \cdot 0,786} \cdot 100 \quad (3.17)$$

- S :Şişebilirlik (cm³/100g hamur)
W₁ :Kurutmadan önceki ağırlık (g)
W₂ :Kurutmadan sonraki ağırlık (g)
0,786 :İzopropil alkolün yoğunluğu (g/cm³)

$$F_c = \frac{4\pi^2 \cdot N^2 \cdot R}{g} \quad (3.18)$$

- F_c :Santrifüj merkezkaç kuvveti (g)
N :Devir (dev/s)
R :Dönen gövde çapı (cm)

F_c 1250 g, R 14,2 cm için, N 47 dev/s veya 2820 dev/dak alınmıştır.

4. BULGULAR

4.1. FİZİKSEL TEST SONUÇLARI

4.1.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları

Kullanılacak tutunum maddesinin (TM) oranını belirlemek için denemeler yapılmıştır ve hamura 300, 350, 400 ve 450 g/t miktarlarda ilave edilen tutunum maddesinin drenaj ve gramaj üzerindeki etkileri Tablo 4.1’de verilmiştir. Fiziksel direnç niteliklerine etkileri ise Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6 Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Tutunum Maddesinin Drenaj ve Gramaj Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	SR° Değeri	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Rutubet Oranı (%)
Katkısız	35	93,64	175	533	13,94
TM 300g/t	26	99,12	178	554	7,00
TM 350g/t	24	99,52	179	553	5,29
TM 400g/t	24	99,96	181	550	5,66
TM 450g/t	22	100,48	182	551	4,11

Tablo 4.2 Tutunum Maddesinin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	SCT Direnci			SCT İndisi (kN.m/g)
	Ortalama (kN/m)	Standart sapma	Varyans	
Katkısız	1,21	0,10	7,96	1,29
TM 300g/t	1,09	0,08	7,09	1,10
TM 350g/t	1,09	0,07	6,19	1,10
TM 400g/t	1,13	0,09	8,26	1,13
TM 450g/t	1,20	0,06	4,67	1,19

Tablo 4.3 Tutunum Maddesinin CMT₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	CMT ₀ Direnci			CMT ₀ İndisi (N.m ² /g)
	Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Katkısız	95,81	5,22	5,45	102,32
TM 300g/t	95,27	4,89	5,13	96,12
TM 350g/t	90,87	5,86	6,45	91,31
TM 400g/t	89,04	5,86	6,58	89,08
TM 450g/t	98,88	5,46	5,52	98,41

Tablo 4.4 Tutunum Maddesinin CMT₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	CMT ₃₀ Direnci			CMT ₃₀ İndisi (N.m ² /g)
	Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Katkısız	89,59	3,86	4,31	95,67
TM 300g/t	89,37	5,31	5,94	90,16
TM 350g/t	75,97	6,08	8,00	76,34
TM 400g/t	74,32	6,91	7,92	74,35
TM 450g/t	87,60	4,54	4,65	87,18

Tablo 4.5 Tutunum Maddesinin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	CCT Direnci			CCT İndisi (kN.m ² /g)
	Ortalama (kN)	Standart sapma	Varyans	
Katkısız	0,105	0,005	5,45	0,112
TM 300g/t	0,100	0,005	5,25	0,101
TM 350g/t	0,099	0,008	8,18	0,099
TM 400g/t	0,100	0,006	5,90	0,100
TM 450g/t	0,104	0,008	7,44	0,104

Tablo 4.6 Tutunum Maddesinin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	Patlama İndisi		
	Ortalama (kPa. m ² /g)	Standart sapma	Varyans
Katkısız	1,27	0,05	3,97
TM 300g/t	1,26	0,04	2,98
TM 350g/t	1,26	0,06	4,99
TM 400g/t	1,21	0,06	4,58
TM 450g/t	1,28	0,07	5,44

Tablo 4.7 Tutunum Maddesinin Çekme İndisi ve Uzama Üzerindeki Etkileri

ÖRNEK	Çekme İndisi			Uzama		
	Ortalama (kN.m/g)	Standart sapma	Varyans	Ortalama (%)	Standart sapma	Varyans
Katkısız	22,51	2,56	11,37	1,81	0,19	22,51
TM 300g/t	22,29	1,32	5,94	1,88	0,14	22,29
TM 350g/t	22,09	1,23	5,57	1,79	0,30	22,09
TM 400g/t	20,43	0,76	3,73	1,78	0,27	20,43
TM 450g/t	19,77	1,50	7,58	1,65	0,21	19,77

Tablo 4.8 Tutunum Maddesinin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkileri

ÖRNEK	Elastikiyet Modülü		
	Ortalama (Gpa)	Standart sapma	Varyans
Katkısız	17,07	1,46	8,58
TM 300g/t	16,81	1,19	7,06
TM 350g/t	16,88	0,73	4,30
TM 400g/t	16,61	0,87	5,22
TM 450g/t	16,09	1,21	7,49

Dövme işleminin katkısız uzun lif hamurunun ve harmanlanmış hamurun drenaj nitelikleri üzerindeki etkileri Tablo 4.9’de verilmiştir.

Tablo 4.9 Dövmenin Uzun Lif Fraksiyonu ve Harmanın Drenaj Niteliklerine Etkileri

ÖRNEK	SEL (j/m)	SSL (j/m ²)	SBE (kW.h/t)	SR° Değeri	
				Uzun	Karışım
Katkısız Hamur	-	-	-	25	35
Katkısız Hamur-5dak dövme	0,719	182,028	147,472	33	36
Katkısız Hamur-10dak dövme	0,675	170,760	295,370	40	37
Katkısız Hamur-15dak dövme	0,726	183,762	466,338	51	40
Katkısız Hamur-20dak dövme	0,726	183,762	651,007	59	45

Dövme işleminin, 300 ve 400 g/t tutunum maddesi ilaveli kâğıtların tutunum özellikleri üzerindeki etkileri Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.10 Dövme İşleminin Tutunum Üzerine Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Rutubet Oranı (%)
TM 300 g/t	147	99,36	175	565	6,52
	295	99,68	172	578	6,19
	466	99,86	172	579	6,03
	651	99,96	170	585	6,28
TM 400 g/t	147	100,04	172	578	5,74
	295	100,24	172	580	5,79
	466	100,32	171	584	5,69
	651	100,84	170	592	6,06

Dövme işleminin, 300 ve 400 g/t tutunum maddesi ilaveli kâğıtların fiziksel direnç nitelikleri üzerine etkileri Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13, Tablo 4.14, Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.11 Dövmeye İşleminin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövmeye Enerjisi (kW.h/t)	SCT Direnci			SCT İndisi (kN.m/g)
		Ortalama (kN/m)	Standart sapma	Varyans	
TM 300 g/t	147	1,16	0,08	6,66	1,17
	295	1,27	0,11	8,43	1,27
	466	1,38	0,08	5,52	1,38
	651	1,37	0,07	5,21	1,37
TM 400 g/t	147	1,35	0,14	10,71	1,35
	295	1,36	0,07	5,06	1,36
	466	1,36	0,10	7,15	1,36
	651	1,42	0,07	4,84	1,41

Tablo 4.12 Dövmeye İşleminin CMT₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövmeye Enerjisi (kW.h/t)	CMT ₀ Direnci			CMT ₀ İndisi (N.m ² /g)
		Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
TM 300 g/t	147	107,78	3,79	3,52	108,47
	295	112,16	5,57	4,97	112,52
	466	120,84	7,75	6,41	121,01
	651	125,63	8,23	6,55	125,68
TM 400 g/t	147	113,31	9,20	8,12	113,26
	295	116,13	6,66	5,74	115,85
	466	121,10	11,86	9,80	120,71
	651	123,69	3,63	2,93	122,66

Tablo 4.13 Dövme İşleminin CMT₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	CMT ₃₀ Direnci			CMT ₃₀ İndisi (N.m ² /g)
		Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
TM 300 g/t	147	90,20	3,35	3,71	90,78
	295	95,45	3,48	3,64	95,76
	466	96,48	8,16	8,46	96,62
	651	99,94	10,14	10,15	99,98
TM 400 g/t	147	90,75	6,08	6,70	90,71
	295	91,33	3,15	3,45	91,11
	466	91,80	5,18	5,64	91,51
	651	92,83	2,24	2,42	92,06

Tablo 4.14 Dövme İşleminin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	CCT Direnci			CCT İndisi (kN.m ² /g)
		Ortalama (kN)	Standart sapma	Varyans	
TM 300 g/t	147	0,112	0,005	4,58	0,113
	295	0,119	0,006	5,07	0,119
	466	0,119	0,010	7,98	0,119
	651	0,123	0,006	5,20	0,123
TM 400 g/t	147	0,120	0,008	6,45	0,120
	295	0,122	0,008	6,45	0,122
	466	0,127	0,007	5,86	0,127
	651	0,123	0,008	6,38	0,122

Tablo 4.15 Dövmeye İşleminin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövmeye Enerjisi (kW.h/t)	Patlama İndisi		
		Ortalama (kPa.m ² /g)	S. sapma	Varyans
TM 300 g/t	147	1,41	0,06	4,61
	295	1,52	0,09	5,77
	466	1,57	0,09	5,60
	651	1,61	0,10	6,51
TM 400 g/t	147	1,55	0,07	4,82
	295	1,62	0,10	6,02
	466	1,65	0,13	7,81
	651	1,64	0,07	4,55

Tablo 4.16 Dövmeye İşleminin Çekme İndisi ve Uzama Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövmeye Enerjisi (kW.h/t)	Çekme İndisi			Uzama		
		Ort. (kN.m/g)	S. sapma	Var.	Ort. (%)	S. sapma	Var.
TM 300 g/t	147	23,59	1,39	5,88	1,80	0,16	8,80
	295	25,08	1,17	4,67	1,87	0,09	4,77
	466	26,49	2,84	10,71	1,84	0,15	8,39
	651	27,21	2,13	7,82	1,91	0,16	8,13
TM 400 g/t	147	24,80	2,91	11,75	1,85	0,47	25,39
	295	27,72	1,40	5,07	1,86	0,26	14,06
	466	28,70	1,51	5,25	1,90	0,18	9,30
	651	26,05	5,31	20,37	1,58	0,50	31,71

Tablo 4.17 Dövme İşleminin Elastikiyet Modülü Üzerindeki Etkileri

Tutunum Maddesi Miktarı	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Elastikiyet Modülü		
		Ortalama (Gpa)	Standart sapma	Varyans
TM 300 g/t	147	18,15	0,95	5,21
	295	18,69	1,03	5,53
	466	19,55	1,81	9,25
	651	20,16	1,54	7,63
TM 400 g/t	147	19,08	1,21	6,35
	295	20,76	0,87	4,20
	466	20,50	1,17	5,71
	651	19,41	3,82	9,69

Tablo 4.18 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Tutunum ve Drenaj Üzerine Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	SR° Değeri	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Rutubet Oranı (%)
Roglyr 1537	0,6	30	33	101,68	183	555	6,06
	0,6	60	34	99,20	182	544	6,90
	0,8	30	34	96,41	178	539	6,41
	0,8	60	34	97,24	177	546	6,59
Benstone	0,6	30	34	100,97	184	546	6,50
	0,6	60	34	100,82	184	547	6,73
	0,8	30	34	101,12	183	552	6,81
	0,8	60	34	99,87	182	546	5,68
Bensoft plus	0,6	30	35	98,41	182	538	6,40
	0,6	60	36	98,50	182	539	6,80
	0,8	30	38	99,60	181	549	6,51
	0,8	60	36	101,24	179	564	6,43
Maximzye 2520	% 0,2	30	34	96,67	173	557	6,57
	% 0,2	60	34	97,94	175	559	6,19

En uygun enzim uygulama şartlarının belirlenmesi için denemeler yapılmıştır ve 0,6 ve 0,8 IU/ml dozda, 30 ve 60 dakikalık sürelerde uzun liflere uygulanan enzimlerin drenaj ve tutunum nitelikleri üzerine etkileri Tablo 4.18’de verilmiştir. İşlem gören bu uzun lifler kısa liflerle birleştirilerek 400 g/t tutunum maddesi eklenmiştir.

Enzimlerin kâğıt fiziksel direnç niteliklerine etkileri Tablo 4.19, Tablo 4.20, Tablo 4.21, Tablo 4.22, Tablo 4.23, Tablo 4.24 ve Tablo 4.25’de verilmiştir.

Tablo 4.19 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	SCT Direnci			SCT İndisi (kN.m/g)
			Ortalama (kN/m)	Standart sapma	Varyans	
Roglyr 1537	0,6	30	1,26	0,14	11,19	1,24
	0,6	60	1,28	0,11	8,25	1,29
	0,8	30	1,28	0,09	6,79	1,33
	0,8	60	1,28	0,08	6,01	1,32
Benstone	0,6	30	1,34	0,08	6,00	1,33
	0,6	60	1,37	0,13	9,75	1,36
	0,8	30	1,38	0,12	9,01	1,36
	0,8	60	1,43	0,07	5,03	1,43
Bensoft plus	0,6	30	1,16	0,11	9,37	1,18
	0,6	60	1,24	0,09	7,41	1,26
	0,8	30	1,25	0,12	9,30	1,26
	0,8	60	1,41	0,15	10,59	1,39
Maximzye 2520	% 0,2	30	1,24	0,06	4,73	1,28
	% 0,2	60	1,24	0,05	3,69	1,27

Tablo 4.20 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin CMT₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	CMT ₀ Direnci			CMT ₀ İndisi (N.m ² /g)
			Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Roglyr 1537	0,6	30	92,31	16,12	17,47	90,78
	0,6	60	94,04	5,58	5,94	94,79
	0,8	30	99,74	8,31	8,33	103,45
	0,8	60	102,24	6,56	6,42	105,14
Benstone	0,6	30	109,95	9,39	8,54	108,90
	0,6	60	109,41	6,12	5,59	108,52
	0,8	30	110,33	6,17	5,59	109,11
	0,8	60	110,00	10,03	10,68	110,15
Bensoft plus	0,6	30	104,07	8,48	8,14	105,75
	0,6	60	105,67	4,29	4,06	107,28
	0,8	30	105,21	5,72	5,44	105,63
	0,8	60	108,04	4,70	4,35	106,71
Maximye 2520	% 0,2	30	89,23	9,98	11,18	92,30
	% 0,2	60	91,56	8,97	9,79	93,49

Tablo 4.21 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin CMT₃₀ Direnci Üzerindeki Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	CMT ₃₀ Direnci			CMT ₃₀ İndisi (N.m ² /g)
			Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Roglyr 1537	0,6	30	74,83	3,82	5,11	73,59
	0,6	60	75,99	2,05	2,70	76,60
	0,8	30	76,04	3,00	3,95	78,87
	0,8	60	76,13	2,66	3,50	78,29
Benstone	0,6	30	76,96	3,41	4,44	76,22
	0,6	60	84,32	5,50	6,52	83,63
	0,8	30	81,55	8,33	10,21	80,65
	0,8	60	76,84	5,08	6,62	76,94
Bensoft plus	0,6	30	74,88	2,78	3,72	76,09
	0,6	60	78,01	5,12	6,57	79,20
	0,8	30	79,50	4,31	6,11	79,82
	0,8	60	81,96	9,44	11,51	80,95
Maximyeze 2520	% 0,2	30	74,36	7,91	10,71	76,92
	% 0,2	60	74,80	8,61	11,58	76,37

Tablo 4.22 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	CCT Direnci			CCT İndisi (kN.m ² /g)
			Ortalama (kN)	Standart sapma	Varyans	
Roglyr 1537	0,6	30	0,111	0,005	4,91	0,109
	0,6	60	0,106	0,005	4,42	0,107
	0,8	30	0,106	0,004	4,21	0,110
	0,8	60	0,104	0,005	4,79	0,107
Benstone	0,6	30	0,109	0,004	3,78	0,108
	0,6	60	0,110	0,004	3,76	0,109
	0,8	30	0,111	0,008	7,40	0,110
	0,8	60	0,113	0,006	5,11	0,113
Bensoft plus	0,6	30	0,106	0,006	5,94	0,108
	0,6	60	0,109	0,008	7,31	0,111
	0,8	30	0,112	0,005	4,29	0,112
	0,8	60	0,108	0,006	5,74	0,107
Maximzye 2520	% 0,2	30	0,100	0,004	4,21	0,103
	% 0,2	60	0,103	0,006	5,96	0,105

Tablo 4.23 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Patlama İndisi Üzerindeki Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Patlama İndisi		
			Ortalama (kPa.m ² /g)	S. sapma	Varyans
Roglyr 1537	0,6	30	1,29	0,09	6,84
	0,6	60	1,29	0,05	3,73
	0,8	30	1,29	0,06	4,80
	0,8	60	1,32	0,05	3,57
Benstone	0,6	30	1,32	0,05	4,08
	0,6	60	1,35	0,04	2,69
	0,8	30	1,35	0,02	1,73
	0,8	60	1,39	0,03	2,28
Bensoft plus	0,6	30	1,30	0,05	4,11
	0,6	60	1,36	0,07	4,95
	0,8	30	1,39	0,06	4,27
	0,8	60	1,39	0,07	4,76
Maximyeze 2520	% 0,2	30	1,24	0,04	3,31
	% 0,2	60	1,25	0,05	3,63

Tablo 4.24 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Çekme İndisi ve Uzama Üzerine Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Çekme İndisi			Uzama		
			Ortalama (kN.m/g)	S. sapma	Varyans	Ortalama (%)	S. sapma	Varyans
Roglyr 1537	0,6	30	1,29	0,09	6,84	1,66	0,30	17,85
	0,6	60	1,29	0,05	3,73	1,66	0,26	15,58
	0,8	30	1,29	0,06	4,80	1,83	0,26	14,40
	0,8	60	1,32	0,05	3,57	1,83	0,19	10,33
Benstone	0,6	30	1,32	0,05	4,08	1,75	0,15	8,85
	0,6	60	1,35	0,04	2,69	1,94	0,23	11,90
	0,8	30	1,35	0,02	1,73	2,01	0,22	10,93
	0,8	60	1,39	0,03	2,28	1,82	0,27	14,84
Bensoft plus	0,6	30	1,30	0,05	4,11	1,92	0,18	9,32
	0,6	60	1,36	0,07	4,95	1,61	0,14	8,64
	0,8	30	1,39	0,06	4,27	1,81	0,27	15,15
	0,8	60	1,39	0,07	4,76	1,96	0,25	12,62
Maximzye 2520	% 0,2	30	1,24	0,04	3,31	1,84	0,20	10,62
	% 0,2	60	1,25	0,05	3,63	1,75	0,09	4,97

Tablo 4.25 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Elastikiyet Modülü		
			Ortalama (Gpa)	Standart sapma	Varyans
Roglyr 1537	0,6	30	16,51	0,87	5,26
	0,6	60	17,19	1,74	10,10
	0,8	30	17,96	2,05	11,41
	0,8	60	17,18	1,94	11,31
Benstone	0,6	30	17,94	1,19	6,65
	0,6	60	17,88	1,48	8,27
	0,8	30	16,72	2,09	12,48
	0,8	60	16,69	1,66	9,94
Bensoft plus	0,6	30	17,28	3,06	7,70
	0,6	60	17,41	1,56	8,98
	0,8	30	16,79	1,36	8,11
	0,8	60	18,09	1,86	10,30
Maximzye 2520	% 0,2	30	17,00	1,28	7,51
	% 0,2	60	17,70	1,34	7,56

0,6 ve 0,8 IU/ml dozda, 30 ve 60 dakika sürelerde uygulanan enzimlerin hamur verimlerinde meydana getirdiği değişiklikler Tablo 4.26'da verilmiştir.

Belirlenen en uygun dozaj ve sürelerde, uzun liflere enzimlerle işlemler yapılmış, 150-250 kW.h/t özgül enerji uygulanarak dövülmüştür. Hamurlara 400 g/t katkı maddesi ilave edilmiştir. Elde edilen tutunum özellikleri Tablo 4.27'de, drenaj özellikleri Tablo 4.28'de, fiziksel direnç özellikleri ise Tablo 4.29, Tablo 4.30, Tablo 4.31, Tablo 4.32, Tablo 4.33, Tablo 4.34 ve Tablo 4.35'de verilmiştir.

Tablo 4.26 Farklı Uygulama Koşullarında Enzimlerin Hamur Verimine Etkileri

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Hamur Verimi (%)	Enzimden Dolayı Verim Kaybı (%)
Enzimsiz	-	-	96,80	-
Roglyr 1537	0,6	30	96,63	0,17
	0,6	60	95,86	0,94
	0,8	30	92,42	4,38
	0,8	60	92,46	4,34
Benstone	0,6	30	96,23	0,57
	0,6	60	95,38	1,42
	0,8	30	93,58	3,22
	0,8	60	92,29	4,51
Bensoft plus	0,6	30	95,68	1,12
	0,6	60	95,09	1,71
	0,8	30	91,70	5,10
	0,8	60	90,96	5,84
Maximzyze 2520	% 0,2	30	95,42	1,38
	% 0,2	60	92,57	4,23

Tablo 4.27 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Tutunum Özelliklerine Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Rutubet Oranı (%)
Enzimsiz	-	-	150	97,11	183,90	528,06	2,91
	-	-	250	99,00	182,00	543,96	4,77
Roglyr 1537	0,8	30	150	98,36	177	553	6,00
	0,8	30	250	99,48	174	569	6,66
Benstone	0,6	30	150	101,04	179	562	6,44
	0,6	30	250	101,79	177	573	7,06
Bensoft plus	0,8	60	150	101,52	176	575	6,56
	0,8	60	250	101,80	172	590	7,63
Maximzye 2520	% 0,2	30	150	98,36	172	571	6,86
	% 0,2	30	250	99,60	172	578	7,27

Tablo 4.28 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Drenaja Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	SR° Değeri		
				Uzun	Karışık	Katkılı Karışık
Enzimsiz	-	-	-	25	35	24
Roglyr 1537	0,8	30	-	34	34	24
	0,8	30	150	35	34	26
	0,8	30	250	42	37	31
Benstone	0,6	30	-	34	34	24
	0,6	30	150	35	34	25
	0,6	30	250	38	35	27
Bensoft plus	0,8	60	-	36	34	25
	0,8	60	150	36	34	27
	0,8	60	250	38	35	27
Maximzye 2520	% 0,2	30	-	34	34	27
	% 0,2	30	150	35	34	29
	% 0,2	30	250	39	36	32

Tablo 4.29 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Kısa Mesafe Basınç Direnci Üzerindeki Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	SCT Direnci			SCT İndisi (kN.m/g)
				Ortalama (kN/m)	Standart sapma	Varyans	
Enzimsiz	-	-	150	1,25	0,11	9,30	1,29
	-	-	250	1,27	0,14	8,84	1,28
Roglyr 1537	0,8	30	150	1,39	0,14	9,91	1,41
	0,8	30	250	1,40	0,18	12,67	1,41
Benstone	0,6	30	150	1,41	0,13	9,47	1,40
	0,6	30	250	1,54	0,14	9,33	1,51
Bensoft plus	0,8	60	150	1,44	0,15	10,15	1,42
	0,8	60	250	1,47	0,12	7,83	1,44
Maximye 2520	% 0,2	30	150	1,44	0,12	8,37	1,46
	% 0,2	30	250	1,54	0,14	9,02	1,55

Tablo 4.30 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin CMT₀ Direnci Üzerindeki Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	CMT ₀ Direnci			CMT ₀ İndisi (N.m ² /g)
				Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Enzimsiz	-	-	150	109,28	4,00	3,41	112,53
	-	-	250	113,6	3,30	5,20	114,75
Roglyr 1537	0,8	30	150	114,68	3,29	2,87	116,59
	0,8	30	250	114,41	7,98	6,97	115,01
Benstone	0,6	30	150	110,83	8,80	7,94	109,68
	0,6	30	250	117,39	6,47	5,51	115,33
Bensoft plus	0,8	60	150	110,64	5,42	4,90	108,98
	0,8	60	250	110,89	4,01	3,62	108,93
Maximye 2520	% 0,2	30	150	111,36	9,69	8,70	113,22
	% 0,2	30	250	119,82	11,22	9,36	120,30

Tablo 4.31 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin CMT₃₀ Direnci Üzerindeki Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	CMT ₃₀ Direnci			CMT ₃₀ İndisi (N.m ² /g)
				Ortalama (N)	Standart sapma	Varyans	
Enzimsiz	-	-	150	80,94	5,20	6,43	83,35
	-	-	250	85,34	4,32	7,05	86,20
Roglyr 1537	0,8	30	150	82,44	4,94	5,99	83,81
	0,8	30	250	88,41	4,46	5,04	88,88
Benstone	0,6	30	150	81,40	6,65	8,17	80,56
	0,6	30	250	87,34	9,24	10,58	85,80
Bensoft plus	0,8	60	150	83,56	6,73	8,06	82,31
	0,8	60	250	89,34	7,20	8,06	87,76
Maximzyze 2520	% 0,2	30	150	82,96	6,76	8,15	84,34
	% 0,2	30	250	86,58	5,60	6,47	86,93

Tablo 4.32 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Oluklu Dik Ezilme Direnci Üzerindeki Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	CCT Direnci			CCT İndisi (kN.m ² /g)
				Ortalama (kN)	Standart sapma	Varyans	
Enzimsiz	-	-	150	0,105	0,006	5,03	0,108
	-	-	250	0,110	0,005	4,45	0,111
Roglyr 1537	0,8	30	150	0,108	0,006	5,84	0,110
	0,8	30	250	0,115	0,007	5,89	0,116
Benstone	0,6	30	150	0,110	0,003	3,09	0,109
	0,6	30	250	0,119	0,006	5,25	0,117
Bensoft plus	0,8	60	150	0,113	0,008	7,23	0,111
	0,8	60	250	0,114	0,007	5,76	0,112
Maximzyze 2520	% 0,2	30	150	0,112	0,006	5,70	0,114
	% 0,2	30	250	0,115	0,006	5,04	0,115

Tablo 4.33 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Patlama İndisi		
				Ortalama (kPa.m ² /g)	Standart sapma	Varyans
Enzimsiz	-	-	150	1,34	0,06	4,48
	-	-	250	1,44	0,05	3,56
Roglyr 1537	0,8	30	150	1,38	0,07	5,18
	0,8	30	250	1,47	0,05	3,41
Benstone	0,6	30	150	1,33	0,07	5,30
	0,6	30	250	1,34	0,05	3,18
Bensoft plus	0,8	60	150	1,39	0,04	3,20
	0,8	60	250	1,36	0,04	3,31
Maximzye 2520	% 0,2	30	150	1,37	0,08	6,06
	% 0,2	30	250	1,44	0,08	5,50

Tablo 4.34 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Çekme İndisi ve Uzama Üzerine Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Çekme İndisi			Uzama		
				Ort. (kN.m/g)	S. sapma	Var.	Ort. (%)	S. sapma	Var.
Enzimsiz	-	-	150	21,22	1,56	6,11	1,73	0,16	9,87
	-	-	250	23,14	2,24	5,67	1,72	0,18	11,40
Roglyr 1537	0,8	30	150	22,28	2,07	9,28	2,02	0,21	10,34
	0,8	30	250	23,73	1,29	5,45	1,85	0,24	12,97
Benstone	0,6	30	150	22,64	1,97	8,69	1,73	0,19	10,72
	0,6	30	250	23,98	1,72	7,17	1,64	0,18	11,11
Bensoft plus	0,8	60	150	22,26	1,34	6,03	1,80	0,14	7,92
	0,8	60	250	22,85	1,95	8,94	1,79	0,16	8,61
Maximzye 2520	% 0,2	30	150	21,54	1,68	7,79	1,76	0,17	9,47
	% 0,2	30	250	23,30	2,31	9,93	1,90	0,19	9,75

Tablo 4.35 Enzimle İşlem ve Dövme Enerjisinin Elastikiyet Modülü Üzerine Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	Süre (dak)	Özgül Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Elastikiyet Modülü		
				Ortalama (Gpa)	Standart sapma	Varyans
Enzimsiz	-	-	150	17,03	1,02	9,50
	-	-	250	17,22	1,40	8,46
Roglyr 1537	0,8	30	150	17,83	1,83	10,26
	0,8	30	250	18,86	1,83	9,71
Benstone	0,6	30	150	18,67	1,17	6,24
	0,6	30	250	19,34	1,40	7,24
Bensoft plus	0,8	60	150	17,49	1,06	6,06
	0,8	60	250	17,08	1,53	8,95
Maximyze 2520	% 0,2	30	150	17,59	1,50	8,52
	% 0,2	30	250	18,65	1,64	8,78

4.1.2. Fabrika Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları

Fabrikada üretilen oluklu katı kâğıtlarının gramaj özellikleri Tablo 4.36'da, fiziksel direnç özellikleri Tablo 4.37'de verilmiştir.

Tablo 4.36 Fabrika Kâğıtlarının Gramaj Özellikleri

ÖRNEK	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Rutubet Oranı (%)
Fabrika Kağıdı	100,50	148	679	6,02

Tablo 4.37 Fabrika Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Özellikleri

Test Adı	Lif Yönü	Ortalama	Standart Sapma	Varyans
SCT Direnci (kN/m)	Boyuna	3,36	0,11	3,34
	Enine	1,64	0,12	7,31
CMT₀ (N)	-	98,22	5,93	6,04
CMT₃₀ (N)	-	73,53	3,75	5,10
CCT (kN)	Boyuna	0,216	0,025	11,64
	Enine	0,150	0,011	7,09
Patlama İndisi (kN.m²/g)	-	1,99	0,13	6,77
Çekme İndisi (N.m/g)	Boyuna	69,05	2,07	2,99
	Enine	15,52	1,07	6,89
Uzama (%)	Boyuna	1,47	0,07	4,43
	Enine	1,93	0,28	4,53
Elastikiyet Modülü (GPa)	Boyuna	46,93	1,38	2,93
	Enine	13,02	0,71	5,44

4.2. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

4.2.1. Enzim Aktivitesi

Temin edilen enzimlerin aktiviteleri tespit edilmiş ve bu aktivite değerleri Tablo 4.38’de verilmiştir.

Tablo 4.38 Enzim Aktiviteleri

ENZİM	AKTİVİTE (IU/ml)
Roglyr Bio 1537	2237,93
Benstone	2488,57
Bensoft Plus	3328,28

Maximye 2520 enziminin temin edildiği firma optimum kullanım miktarını % 0,2 olarak belirlemiş ve uzun raf ömürlü ürün olduğundan aktivite belirleme işlemi yapılmamıştır.

Her bir enzim için elde edilen bu aktivite değerleri, 0,05 M asetat tamponuyla yapılan seyreltmelerle, hedeflenen 0,6 ve 0,8 IU/ml'ye indirilmiştir.

4.2.2. Lif Şişebilirliği

İzopropil alkolde Şişme deneyi uzun liflere dövme işlemi sonrasında yapılmış, elde edilen veriler Tablo 4.39 ve Tablo 4.40'da verilmiştir.

Tablo 4.39 Dövme İşleminin Şişebilirliğe Etkisi

ÖRNEK	Özgöl Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Şişebilirlik (cm ³ /100g hamur)
Katkısız Hamur	-	78,30
	147	87,65
	295	89,12
	466	112,80
	651	118,45

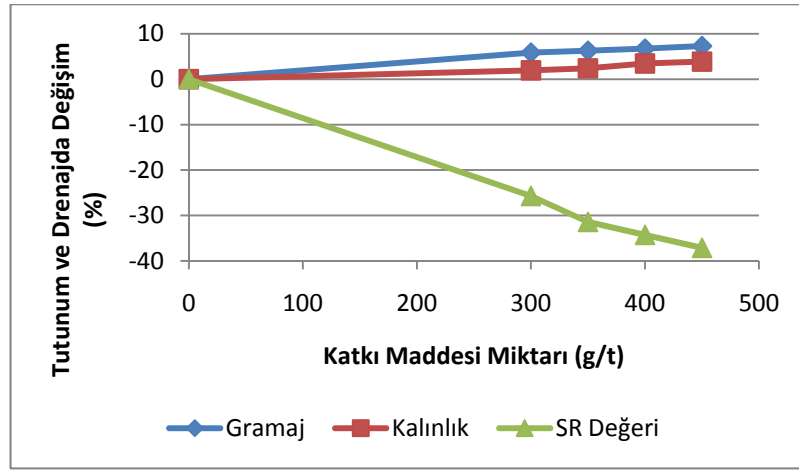
Tablo 4.40 Enzim Uygulaması ve Dövme İşleminin Şişebilirliğe Etkisi

ENZİM	Dozaj (IU/ml)	İşlem Süresi (dak)	Dövme Enerjisi (kW.h/t)	Şişebilirlik (cm³/100g hamur)
Roglyr 1537	0,8	30	-	90,21
	0,8	30	150	93,78
	0,8	30	250	99,33
Benstone	0,6	30	-	75,85
	0,6	30	150	96,64
	0,6	30	250	105,62
Bensoft plus	0,8	60	-	81,04
	0,8	60	150	94,70
	0,8	60	250	98,55
Maximzye 2520	% 0,2	30	-	77,18
	% 0,2	30	150	82,56
	% 0,2	30	250	90,50

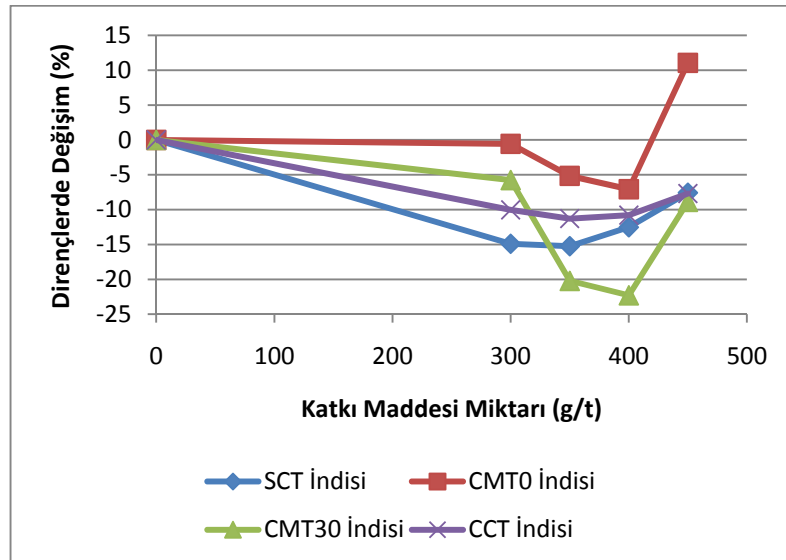
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. TARTIŞMA

Hamura ilave edilen tutunum maddesi miktarının artırılmasıyla kâğıdın gramaj ve kalınlığında artış olduğu görülmektedir. Tutunum maddesi miktarına bağlı olarak SR° % 37 düşmekte ve drenaj iyileşmektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Katkı Maddesi Miktarının Tutunum ve Drenaja Etkisi



Şekil 5.2 Katkı Maddesi Miktarının Fiziksel Direnç Özelliklerine Etkisi

Tutunum maddesinin ilave edilmesi ile kâğıtların gramajlarında farklılıklar olmuştur. Kıyaslamada bu farklılıkları ortadan kaldırmak için SCT, CMT ve CCT testleri için elde edilen direnç değerleri ile bu değerleri gramaja bölerek elde edilen indisler incelendiğinde birbirine paralel seyrettiği görülmektedir (Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5).

Katkısız kâğıt SCT indisinde, 300 g/t tutunum maddesi ilavesiyle % 14, 350 g/t ilavesiyle % 15, 400 g/t ilavesiyle % 12, 450 g/t ilavesiyle % 8 azalma görülmektedir. SCT indisi, 300 g/t madde ilavesinde yüksek miktarda azalırken 400 g/t ilave ile bir miktar artmaktadır (Şekil 5.2).

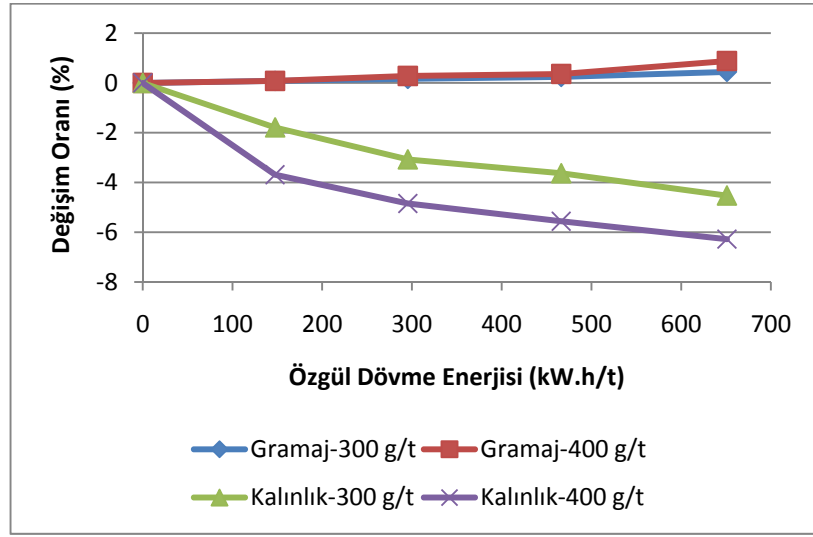
Benzer şekilde CCT indisi, 350 g/t miktarda tutunum maddesi ilavesi ile % 11 azalmakta, 350 g/t'dan sonra ise bir miktar artmaktadır (Şekil 5.2).

Oluklandırıcı makinesinde oluklandırıldıktan sonra 5-8 saniye içinde hemen yapılan CMT_0 testi sonuçlarının, oluklandırıldıktan 30 dakika sonra yapılan CMT_{30} testi sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni 170 °C'de oluklandırılan kâğıt örneklerinde rutubetin düşmesidir ve zaman içinde tekrar nem alan örnekler dengeye ulaşmaktadırlar. CMT_0 indisi 400 g/t katkı maddesi ilavesine kadar % 7 azalırken katkı maddesi miktarı 450 g/t olduğunda ise artış gözlenmiştir. CMT_{30} indisinde bu durum, 400 g/t ilavede % 22 azalma ile daha belirgin bir şekilde görülmektedir (Tablo 4.3, Tablo 4.4, Şekil 5.2).

Çekme indisi, tutunum maddesi miktarına bağlı olarak azalmaktadır. 450 g/t tutunum maddesi ilavesiyle % 12 düşüş görülmektedir. Buna bağlı olarak uzama miktarı ve elastikiyet modülü de düşmektedir. Patlama indisi 400 g/t ilavesine kadar % 4,7 düşmekte sonra bir miktar artmaktadır (Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8).

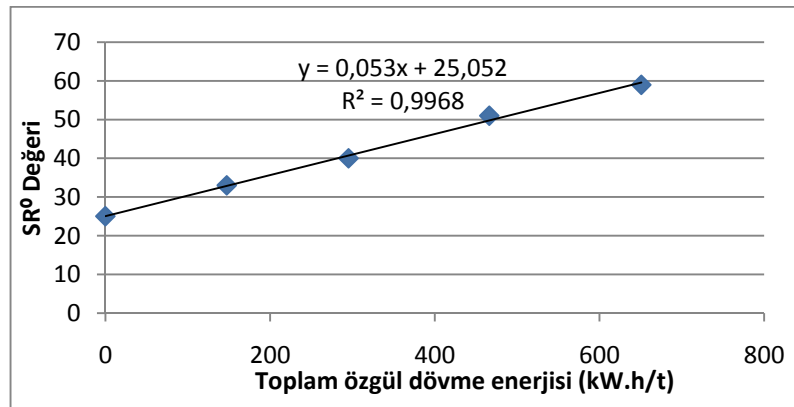
Sonuç olarak, tutunum maddesi miktarına bağlı tutunum değerleri artmakta, drenaj iyileşmekte, ancak 350 g/t dozda madde ilavesine kadar direnç değerleri yüksek oranda azalmaktadır. Bu nedenle dirençlerde azalmanın daha az görüldüğü 400 ve 450 g/t dozlar optimum olarak seçilmiştir. Ancak fabrikadan alınan bilgilere göre ekonomik nedenlerle 300-400 g/t aralığında çalıştıkları için 400 g/t en uygun miktar olarak seçilmiştir.

Uygulanan özgül dövme enerjisinin artışıyla beraber kâğıt gramajları artmakta, kalınlıklar azalmakta, dolayısıyla yoğunluklar artmaktadır. Tablo 4.10'da 400 g/t madde ilaveli kâğıtlarda 300 g/t ilaveli kâğıtlara göre gramajların daha yüksek olduğu görülmektedir. 651 kW.h/t dövme sonucu 300 g/t tutunum maddesi ilaveli kâğıt gramajları kontrole kıyasla % 0,4 artarak 93,68 g/m²'ye ulaşırken 400 g/t madde ilaveli kâğıt gramajları % 0,8 artarak 100,84 g/m²'ye ulaşmaktadır (Tablo 4.10, Şekil 5.3). Dövmenin tutunum maddesi ile birlikte retansiyonu olumlu yönde etkilediği görülmektedir.



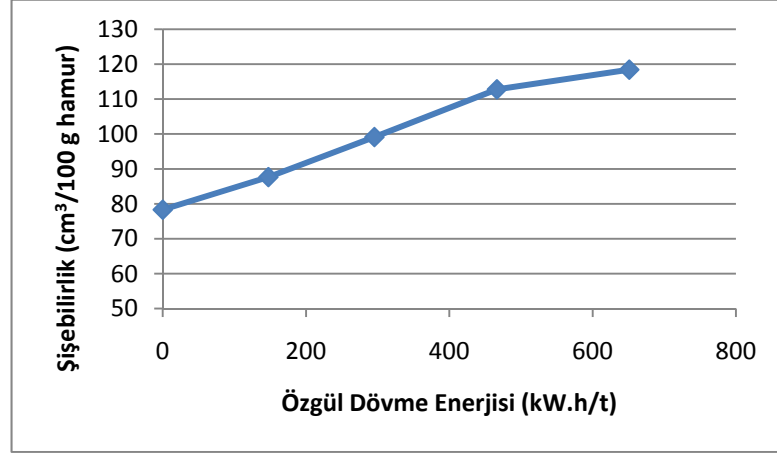
Şekil 5.3 Özgül Dövme Enerjisinin Kâğıt Niteliklerine Etkisi

Kalınlık değerleri, 651 kW.h/t dövme sonucu kontrole kıyasla 300 g/t madde ilaveli kâğıtlarda % 4,5, 400 g/t ilaveli kâğıtlarda % 6,2 oranında azalmaktadır. Gramajdaki bu artışlar ve kalınlıktaki azalmalara bağlı olarak kâğıt yoğunlukları 300 g/t madde ilaveli olanlarda % 5,2, 400 g/t ilaveli olanlarda % 7,6 artmaktadır (Tablo 4.10, Şekil 5.3).



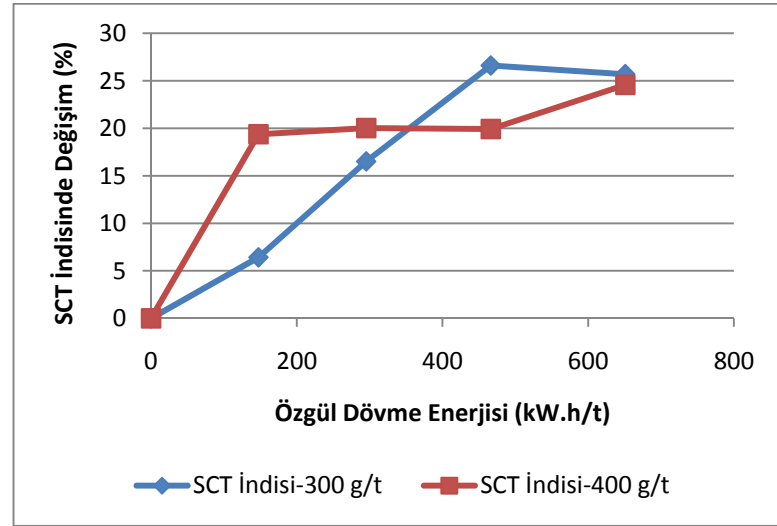
Şekil 5.4 Özgül Dövme Enerjisinin Drenaja Etkisi

Katkısız hamurun 20 dakika dövülmesi sırasında her 5 dakikada alınan hamur örneklerinde SR° değeri, uygulanan dövme enerjisine bağlı olarak doğrusal biçimde artmaktadır. 20 dakikalık dövme işlemi sonucu SR° , 25'ten 59'a çıkmaktadır. Dövülen uzun lifler, kısa liflerle harmanlanınca bu değer 45'e düşmektedir (Tablo 4.9,Şekil 5.4).



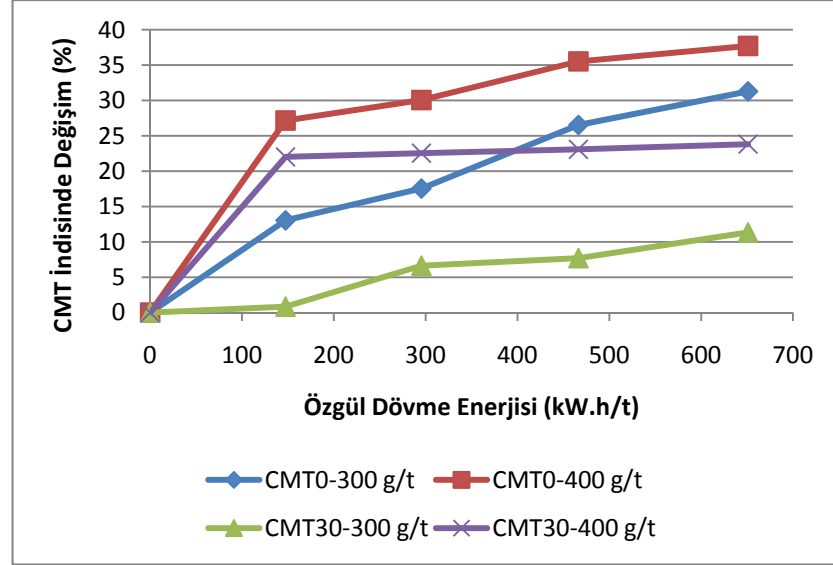
Şekil 5.5 Özgül Dövme Enerjisinin Hamur Şişebilirliğine Etkisi

Uygulanan özgül dövme enerjisinin artışıyla izopropil alkolde lif şişmesi artmaktadır ki bu da kağıt yoğunluğunun artması ile birlikte liflerde delaminasyon meydana geldiği ve esnekliğin arttığının bir göstergesidir (Tablo 4.39,Şekil 5.5).



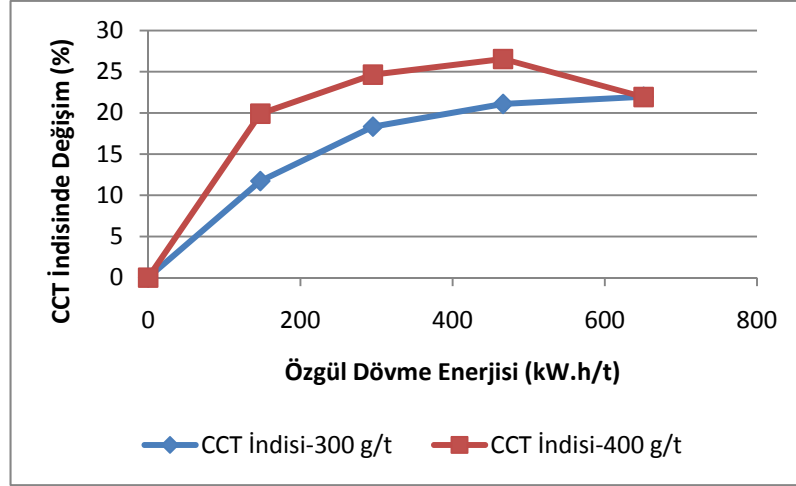
Şekil 5.6 Özgül Dövme Enerjisinin SCT İndisine Etkisi

Tüm kâğıt direnç değerleri, uygulanan özgül dövme enerjisine bağlı olarak artmaktadır. 300 g/t madde ilaveli kâğıtlarda SCT indisi, 466 kW.h/t dövme kadar doğrusal bir artış göstererek 466 kW.h/t dövmede 1,38 kN.m/g'a ulaşırken, 400 g/t madde ilaveli kâğıtlarda ise bu değere yaklaşık 147 kW.h/t dövme ile ulaşılmakta ve sonraki sürelerde elde edilen direnç değerlerinde belirgin bir artış gözlenmemektedir (Tablo 4.11, Şekil 5.6).



Şekil 5.7 Özgül Dövme Enerjisinin CMT İndisine Etkisi

400 g/t tutunum maddesi ilaveli kâğıtlarda CMT_0 indisi, 147 kW.h/t özgül dövme enerjisi uygulanması sonucu kontrole kıyasla % 27 artarak 113,26 kN.m²/g'a ulaşırken, 300 g/t katkılı kâğıtlarda % 13 artarak 108,65 kN.m²/g'a ulaşmaktadır. 651 kW.h/t dövme sonucunda ise 400 g/t katkılı kâğıtlarda CMT_0 indisi, % 37 artarken 300 g/t katkılı kâğıtlarda % 31 artmaktadır. Sonraki artışlarda belirgin bir değişim görülmemektedir. CMT_{30} indisleri CMT_0 indislerinden çok daha düşük olmaktadır (Tablo 4.12, Tablo 4.13, Şekil 5.7).



Şekil 5.8 Özgül Dövme Enerjisinin CCT İndisine Etkisi

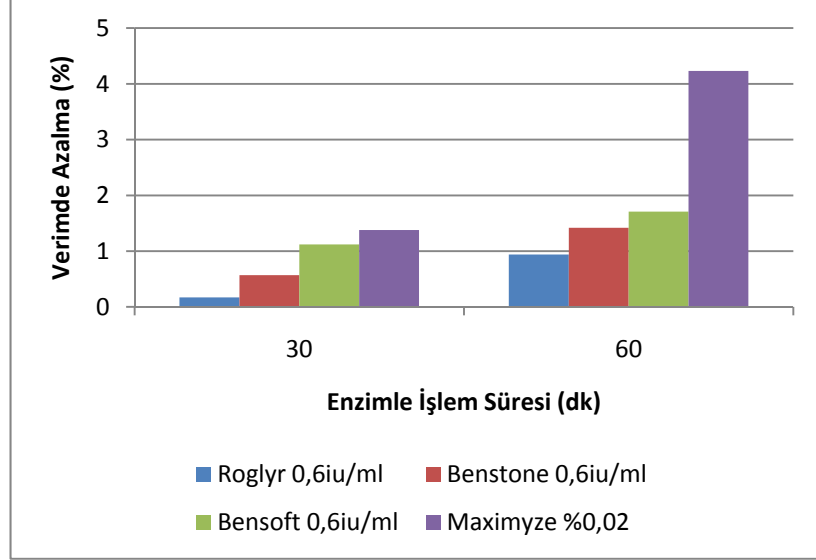
CCT indisi, 400 g/t katkılı kâğıtlarda, 300 g/t katkılı kâğıtlara kıyasla, uygulanan özgül dövme enerjisine bağlı olarak daha fazla artmaktadır. 300 g/t katkılı kâğıtlarda 147 kW.h/t dövme sonucu % 11,9 artışla 0,113 kN.m²/g'a ulaşılırken, 400 g/t katkılı kâğıtlarda % 19,9 artışla 0,120 kN.m²/g'a ulaşılmaktadır (Tablo 4.14, Şekil 5.8).

Patlama ve çekme indisleri, uygulanan dövme enerjisine bağlı olarak artmaktadır. Bu direnç değerlerindeki artış, 400 g/t madde ilaveli kâğıtlarda daha yüksek görülmektedir. 300 g/t katkılı kâğıtlarda 147 kW.h/t dövme sonucu çekme indisi % 5,8 artarak 23,59 N.m/g'a ulaşırken 400 g/t katkılı kâğıtlarda %21 artarak 24,80 N.m/g'a ulaşmaktadır. Patlama indisi ise, 300 g/t katkılı kâğıtlarda 147 kW.h/t dövme sonucu % 11,9 artarak 1,41 kPa.m²/g'a ulaşırken 400 g/t katkılılarda % 28 artarak 1,55 kPa.m²/g'a ulaşmaktadır (Tablo 4.15, Tablo 4.16). Uygulanan özgül dövme enerjisine bağlı olarak elastikiyet modülü değerleri de artmaktadır (Tablo 4.17).

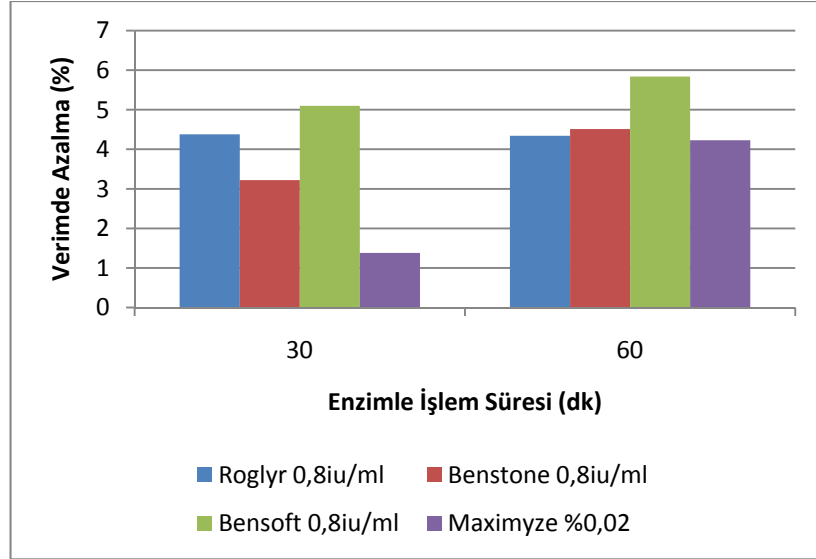
Sonuç olarak, dövme süresi ile beraber drenaj niteliklerinin olumsuz yönde etkilendiği ancak direnç değerlerinin belirgin biçimde arttığı görülmektedir. Ancak bu artışlara 400 g/t tutunum maddesi ilaveli kâğıtlarda 147 kW.h/t dövmeyle büyük oranda ulaşılırken, 300 g/t dozda 466 kW.h/t dövme ile ulaşılmaktadır.

En uygun katkı maddesi miktarı belirleme aşamasında tespit edildiği gibi burada da 400 g/t'un en iyi kullanılabilir doz olduğu kanıtlanmıştır. Dövmede ise 150-250 kW.h/t enerji kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

Tüm enzimlerde uygulanan süre ve doza bağlı olarak hamur verimleri azalmaktadır. Bu da enzimle işlem süresi ve enzim dozunun artırılmasıyla enzim etkisinin arttığını göstermektedir (Tablo 4.26, Şekil 5.9, Şekil 5.10).



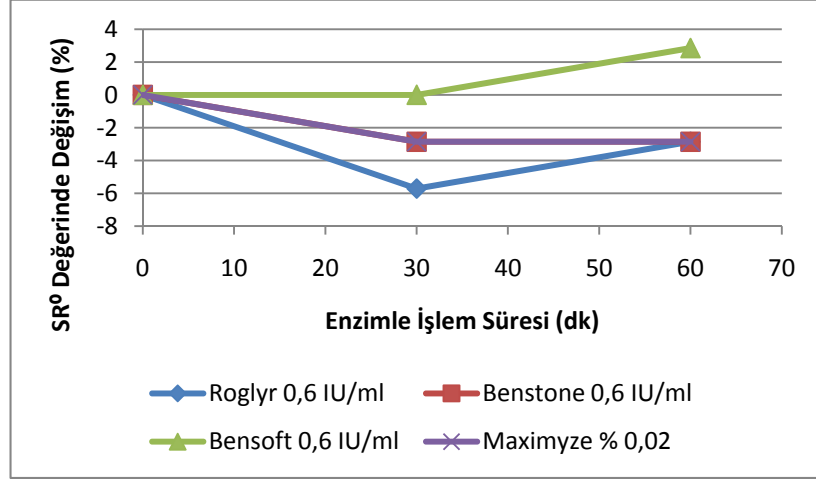
Şekil 5.9 0,6 IU/ml Dozda Enzimlerle İşlem Sonucu Hamur Verimleri



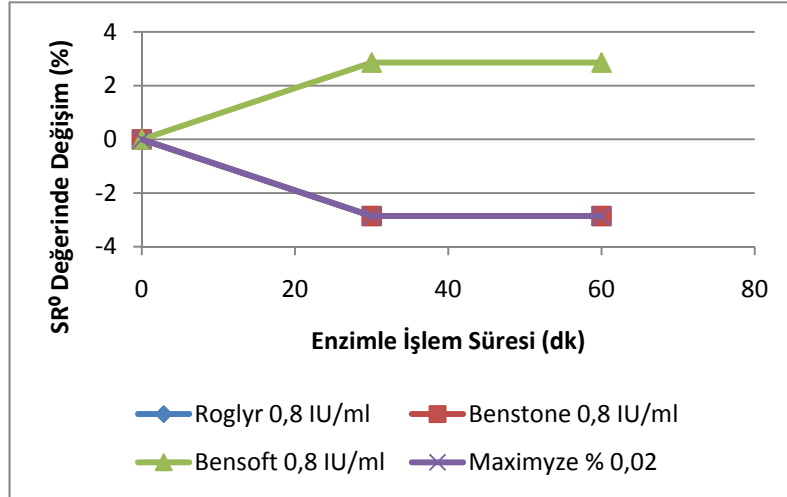
Şekil 5.10 0,8 IU/ml Dozda Enzimlerle İşlem Sonucu Hamur Verimleri

Saf hamura enzim ilavesiyle gramaj ve kalınlıklarda belirgin artışlar görülmemektedir (Tablo 4.18).

Benstone, Roglyr 1537 ve Maximyze 2520 enzimleriyle işlem görmüş hamurlarda SR° değerleri pek değişmemekle beraber, işlem süresine ve doza bağlı olarak maximum % 5 azalırken, Bensoft plus enzimiyle işlem görmüş hamurların SR° değerlerinde % 2 artış görülmektedir (Tablo 4.18,Şekil 5.11, Şekil 5.12).



Şekil 5.11 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin Drenaja Etkisi



Şekil 5.12 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin Drenaja Etkisi

0,6 ve 0,8 IU/ml dozlarda, 30 ve 60 dakikalık süreler ile uygulanan enzimlerle tüm direnç değerleri artmaktadır. 0,8 IU/ml dozda enzim uygulaması ile elde edilen dirençler genel olarak daha yüksek görülmektedir. Tüm direnç değerleri, kâğıt gramajlarına bölünerek elde edilen indisleriyle paralellik göstermektedir.

Benstone enzimi, SCT, CMT, CCT dirençleri başta olmak üzere tüm dirençlerde, 30 dakikalık enzimle işlemde belirgin bir artış göstermekte, 60 dakikada fazla değişim görülmemektedir. Dozun artmasıyla beraber önemsenmeyecek kadar az bir artış olmaktadır. Bu nedenle Benstone enzimi için, 0,6 IU/ml doz ve 30 dakika süre uygun bulunmuştur (Şekil 5.13- Şekil 5.18).

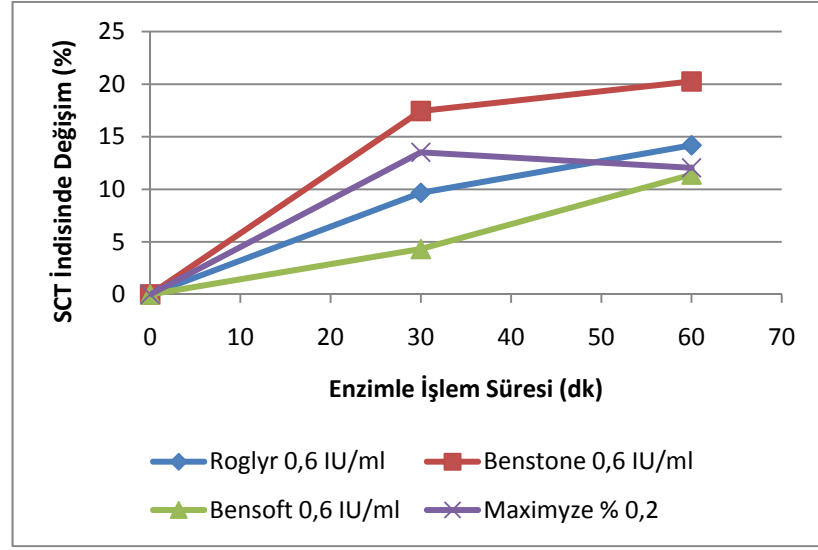
Roglyr 1537 enziminin SCT indisi, 30 dakikalık işlemle belirgin şekilde artarken 60 dakikada fazla değişmemektedir. CCT indisi, 30 dakikada belirgin şekilde artarken 60 dakikalık işlem sonucunda bir miktar azalmaktadır. CMT₀ indisi, 30 dakikada belirgin şekilde artarken 60 dakikada pek değişim göstermemektedir. Doz artışıyla tüm dirençler artmaktadır. Bu nedenle Roglyr 1537 enzimi için, 0,8 IU/ml doz ve 30 dakika süre optimum olarak belirlenmiştir (Şekil 5.13-Şekil 5.18).

Bensoft plus enzimi ilavesiyle elde edilen kâğıt direnç niteliklerinde, süre ve doz artışlarına bağlı olarak belirgin artışlar görülmektedir. Özellikle de SCT indisi doğrusal olarak artmaktadır. Sadece CMT direnci 30 dakikalık işlem sonucunda artarken 60 dakikada pek değişmemektedir. Tüm direnç değerleri, dozla beraber artmaktadır. Bu nedenle Bensoft plus enzimi için, 0,8 IU/ml doz ve 60 dakika süre en uygun olarak seçilmiştir (Şekil 5.13-Şekil 5.18).

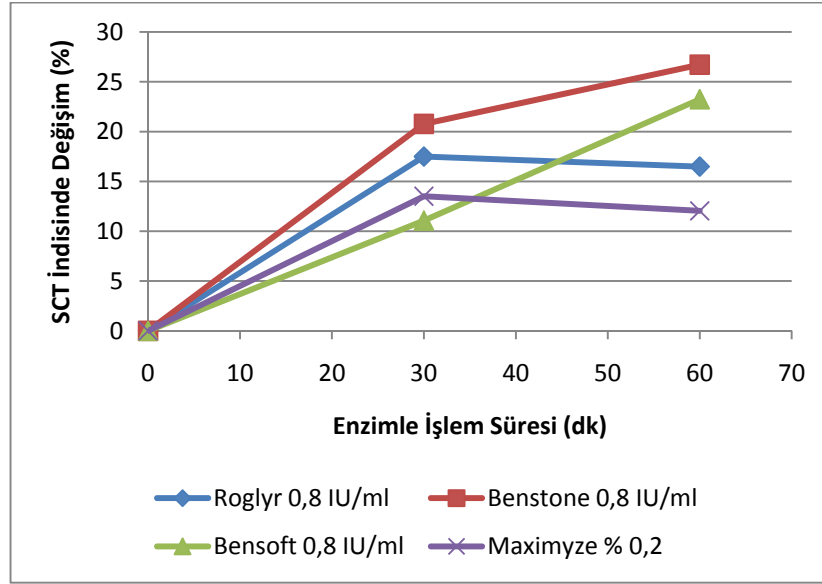
Maximize 2520 enziminde firmanın önerdiği şekilde % 0,2 sabit doz olarak kullanılmıştır. Tüm direnç değerleri, 30 dakikalık işlemde belirgin olarak artarken 60 dakikada pek değişmemektedir. Bu nedenle 30 dakika, uygun işlem süresi olarak seçilmiştir (Şekil 5.13-Şekil 5.18).

CMT₀ direnç değerlerinde tüm enzim uygulamalarıyla belirgin artışlar görülürken, CMT₃₀ değerlerinin, CMT₀ a göre oldukça düşük olduğu ve süreye bağlı olarak bu artışların daha az olduğu anlaşılmaktadır. Dirençlerde en çok artışı sağlayan enzim Benstone olarak görülmektedir (Tablo 4.20, Tablo 4.21, Şekil 5.15, Şekil 5.16).

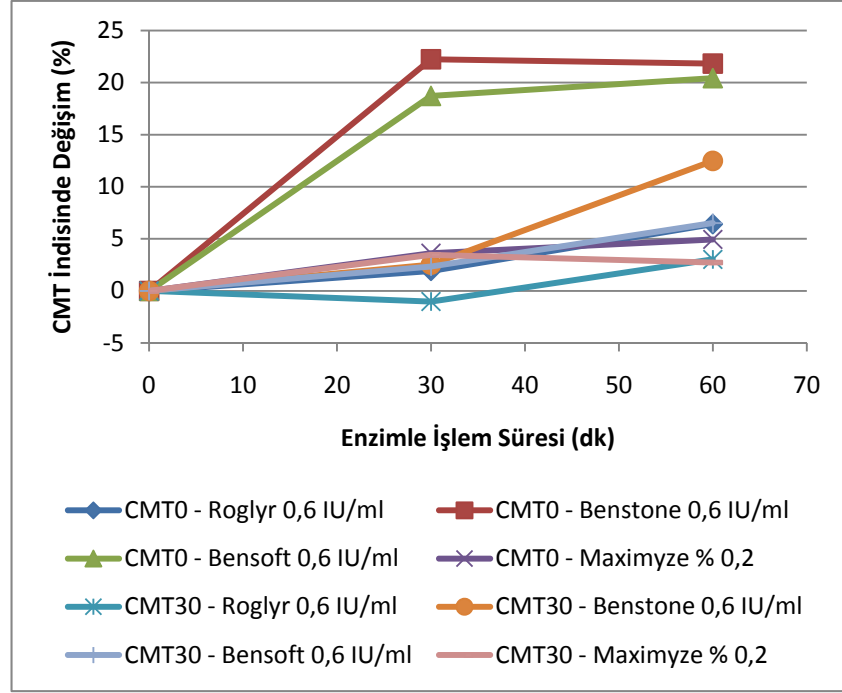
Çekme ve patlama indisleri genel olarak tüm enzimler için doz ve süreye bağlı olarak artmaktadır (Tablo 4.23, Tablo 4.24).



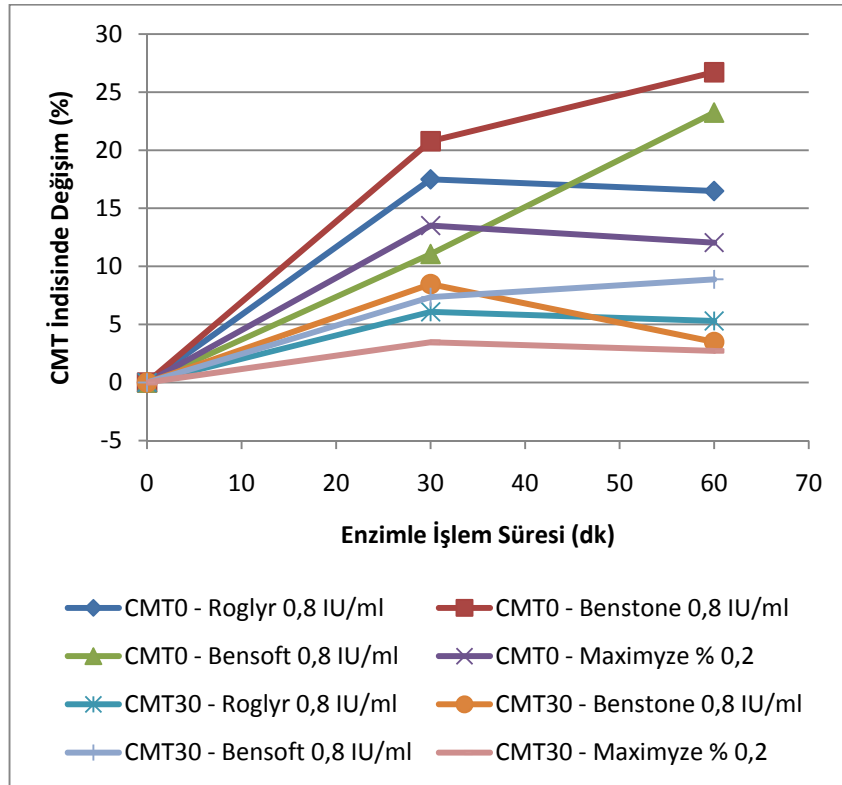
Şekil 5.13 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi



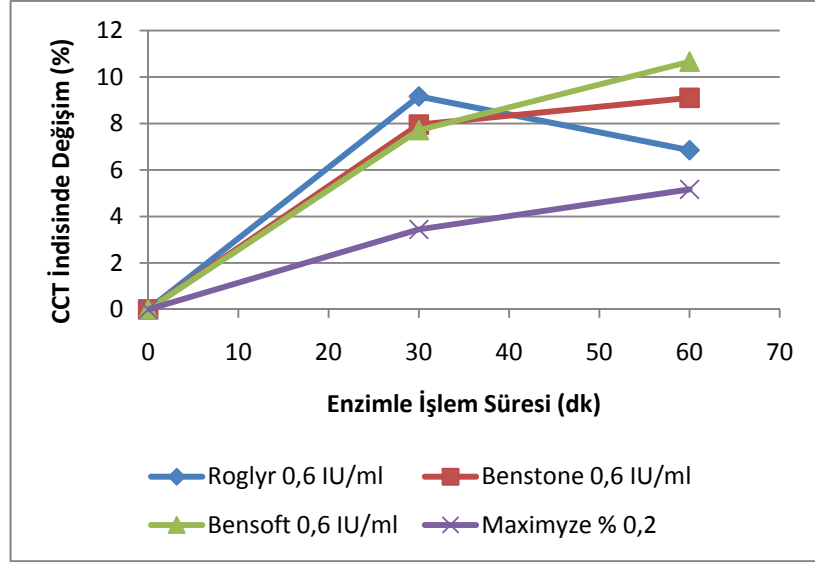
Şekil 5.14 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi



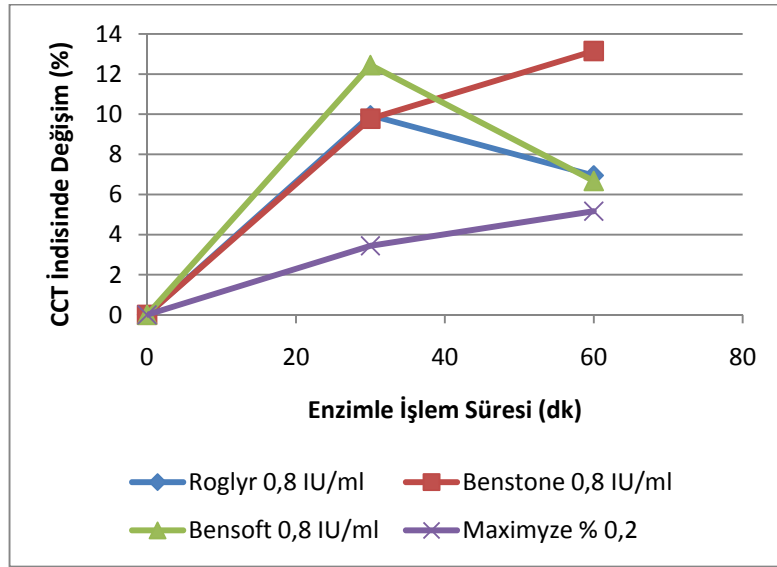
Şekil 5.15 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CMT İndisine Etkisi



Şekil 5.16 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CMT İndisine Etkisi

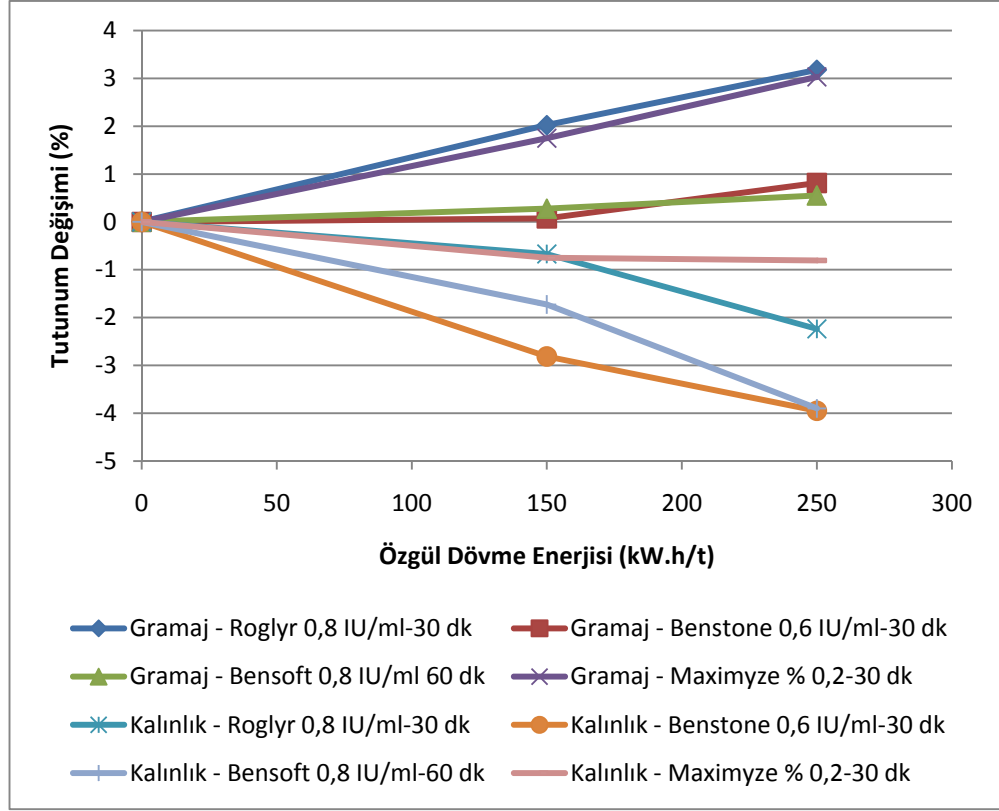


Şekil 5.17 0,6 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi



Şekil 5.18 0,8 IU/ml Dozda Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi

Sonuç olarak enzimlerle işlem gören hamur drenaj nitelikleri pek değişmemekte, direnç nitelikleri ise doza ve süreye bağlı olarak artış göstermektedir. Belirlenen optimum süre ve dozlar; Roglyr 1537 enzimi için 0,8 IU/ml ve 30 dakika, Benstone enzimi için 0,6 IU/ml ve 30 dakika, Bensoft plus enzimi için 0,8 IU/ml ve 60 dakika, Maximize 2520 enzimi için % 0,2 ve 30 dakikadır.



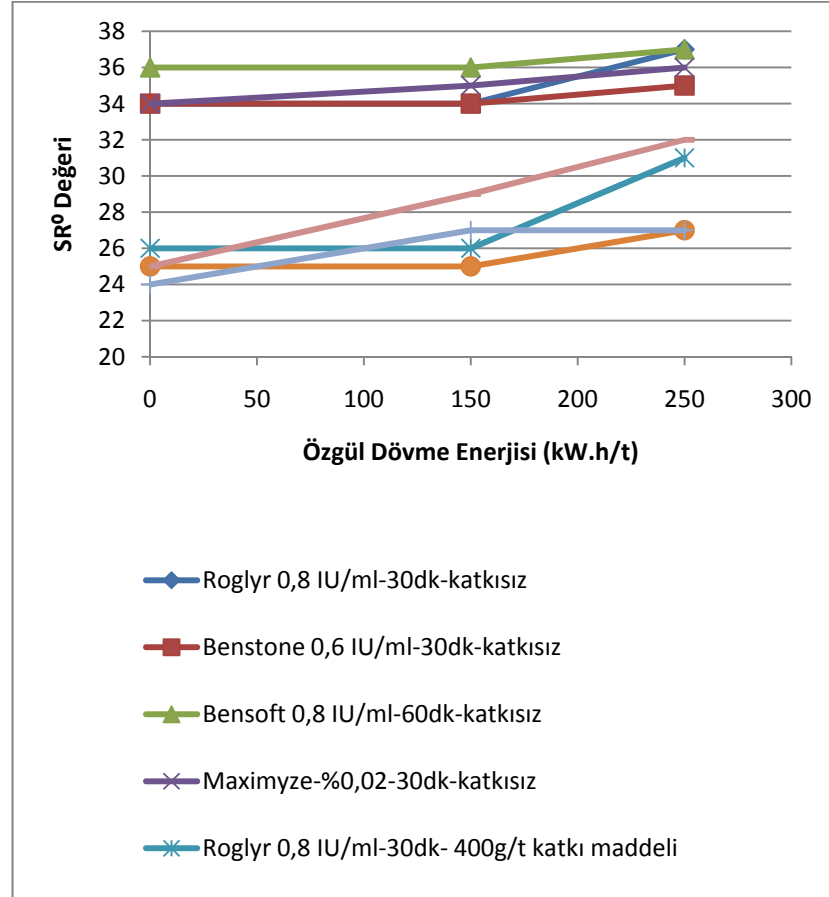
Şekil 5.19 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Tutunuma Etkileri

Tespit edilen en uygun süre ve dozlarda enzimlerle işlem görerek elde edilen kâğıtların gramajları, uygulanan dövme enerjisine bağlı olarak artmakta, kalınlıkları azalmakta, dolayısıyla yoğunlukları artmaktadır. 250 kW.h/t dövme işlemi sonucunda yoğunluklar Roglyr 1537 ile % 5,5, Benstone ile % 4,9, Bensoft plus ile % 4,6, Maximize 2520 ile % 3,8 artmaktadır (Tablo 4.27, Şekil 5.19).

Pere ve diğ. (2000), selülazın kâğıt yoğunluğunu % 6 arttırdığını, kâğıt hacimliliğini azalttığını tespit etmişlerdir.

150 kW.h/t enerji harcanan dövme ile SR° değerleri değişmezken, 250 kW.h/t'luk dövmede bir miktar artmaktadır. 400 g/t tutunum maddesi ilavesiyle bu değerler belirgin şekilde düşmektedir, yani drenaj iyileşmektedir. Maximize 2520 enzimiyle işlem görmüş hamurda bu SR° artışının doğrusal olduğu görülmektedir. 250 kW.h/t dövme işlemi sonucunda katkılı hamur SR° değeri, Roglyr 1537 ile % 19,2, Benstone ile % 8, Bensoft plus ile % 12,5, Maximize 2520 ile % 28 artmaktadır. Drenajı olumsuz yönde en çok etkileyen enzimin % 28 ile Maximize 2520 olduğu görülmektedir (Tablo 4.28, Şekil 5.20).

Dienes ve diğ. (2004), çeşitli selüloz enzimlerinin karışımı olan Pergalaz A40 ve endoglukanaz olan IndıAge Super L. enzimlerinin ikincil liflere olan etkisini araştırmışlardır. Daha az dozajda endoglukanaz drenajı % 16 arttırırken, selüloz % 5 arttırmıştır.

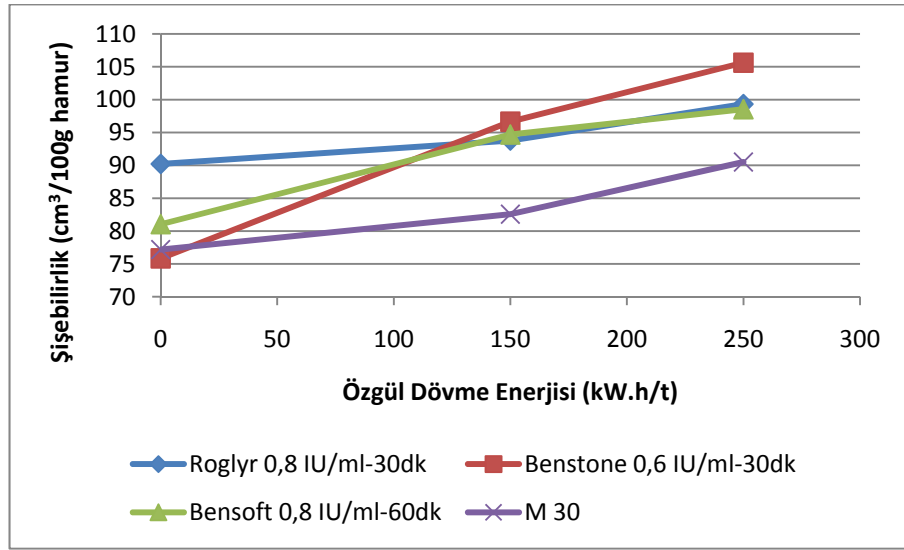


Şekil 5.20 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Drenaja Etkileri

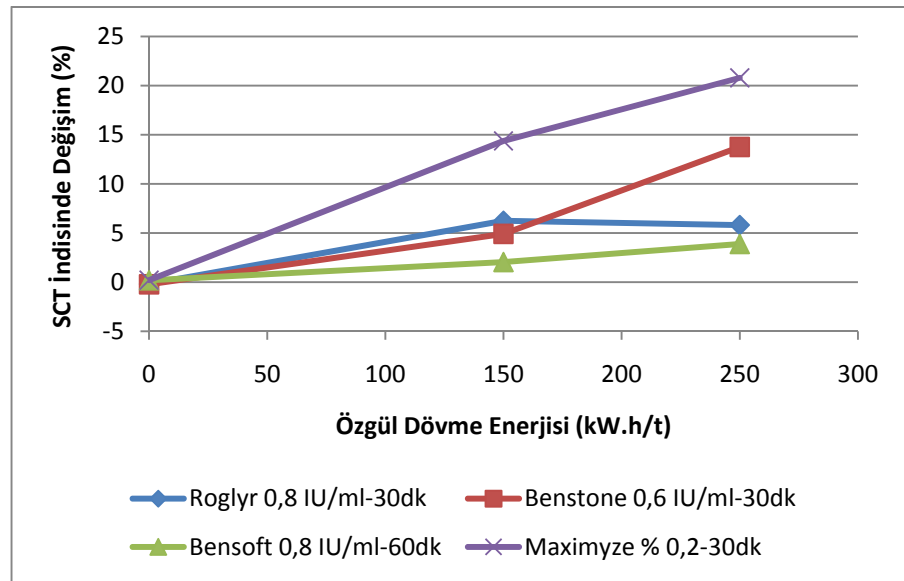
Lif şişebilirliği, uygulanan dövme enerjisine bağlı olarak doğrusal biçimde artmaktadır. Bu da liflerin esnekliğinin arttığını göstermektedir. Roglyr 1537 enzimi ile işlem görmüş hamurda lif şişmesi, 250 kW.h/t dövme ile % 10 artarak 99,33 cm³/g'a, Benstone ile % 39 artarak 105,62 cm³/g'a, Bensoft plus ile % 21,6 artarak 98,55 cm³/g'a, Maximize 2520 ile % 17,2 artarak 90,50 cm³/g'a ulaşmaktadır. En fazla lif şişmesi, % 39 artışla Benstone enzimi ile elde edilmektedir (Tablo 4.40, Şekil 5.21).

Atik (1999), esmer kâğıt, beyaz kâğıt ve gazete kâğıtlarının geri dönüşüm sonucu izopropil alkolde lif şişebilirliklerini araştırmıştır. Şişebilirlik derecesi her dönüşümde yaklaşık olarak sabit bir oranda düşmüştür. Kapılar boşlukların miktarını tespiti için kullanılan izopropil alkol şişebilirliği dönüşümlere göre değişik kâğıtlarda farklılık

göstermiştir Gazete kâğıdında şişebilirlik doğrusal bir biçimde düşerken, kimyasal selülozlardan üretilmiş olana kıyasla esmer ve beyaz kâğıtlarda şişebilirlik azalan bir şekilde düşmüştür. Beşinci dönüşüm sonunda, gazete kâğıdında % 50,41, esmer kâğıtta % 45,29, beyaz kâğıtta % 32,26 azalma görülmüştür. Bu da çok ince kapilar boşlukların (0,9 μm altında olanların) giderek azaldığını (tekrar parçalanamayan “irreversible” bağların oluşumunu yani “hornification” oluşumunu göstermektedir) lif esnekliğinin azaldığını göstermektedir (Atik, 1999).

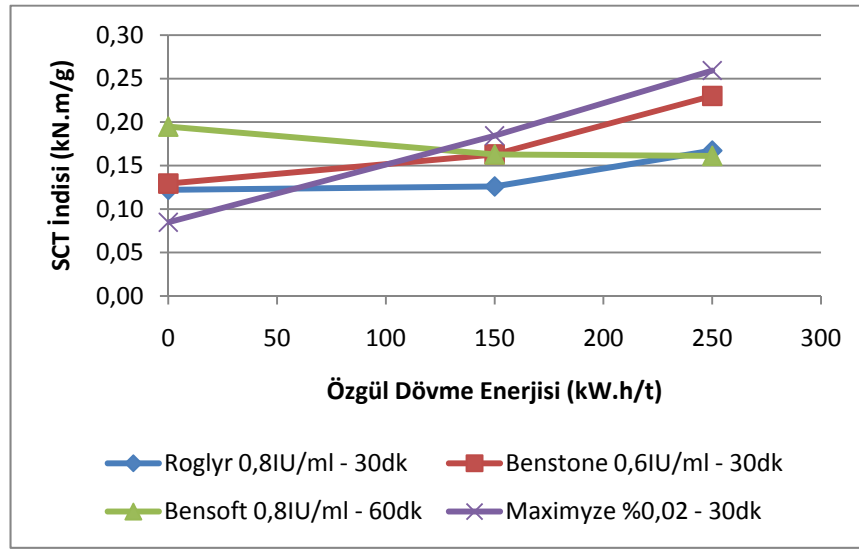


Şekil 5.21 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin Lif Şişmesine Etkisi

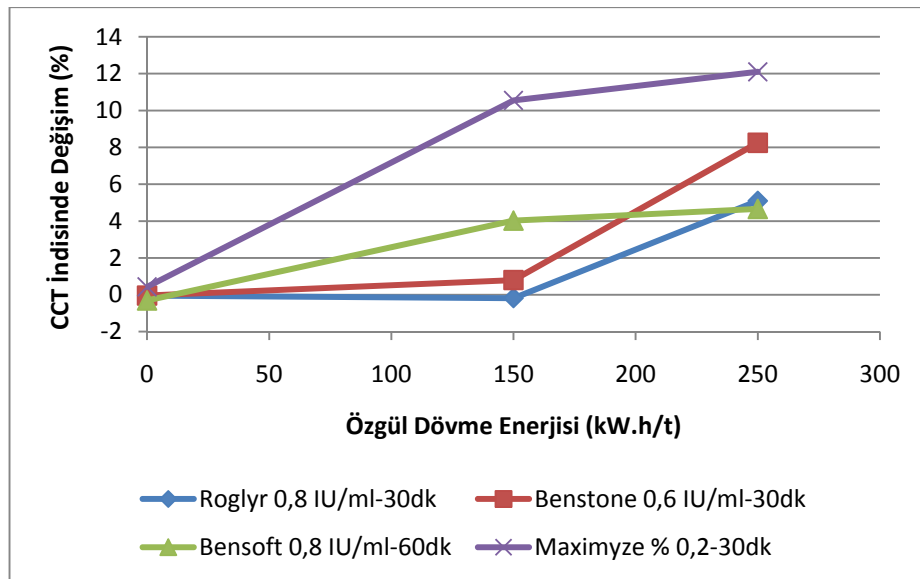


Şekil 5.22 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin SCT İndisine Etkisi

Uygulanan enerji ile birlikte SCT indisi artmaktadır. 250 kW.h/t dövme işlemi sonucunda Roglyr 1537 ile % 5,8, Benstone ile % 13,7, Bensoft plus ile % 3,8, Maximize 2520 ile % 20,8 artış görülmektedir. En yüksek değerler Maximize 2520 ve Benstone enzimleriyle elde edilmektedir. Ancak Maximize 2520 enzimi ile bu artış daha belirgin ve doğrusaldır (Tablo 4.29, Şekil 5.22). Şekil 5.23'te dövmeyle ilgili olarak enzimlerin tek başlarına SCT direnci üzerine etkisi görülmektedir. Buradan da direnç artışında en çok Maximize 2520 ve Benstone enzimlerinin etkili olduğu anlaşılmaktadır.

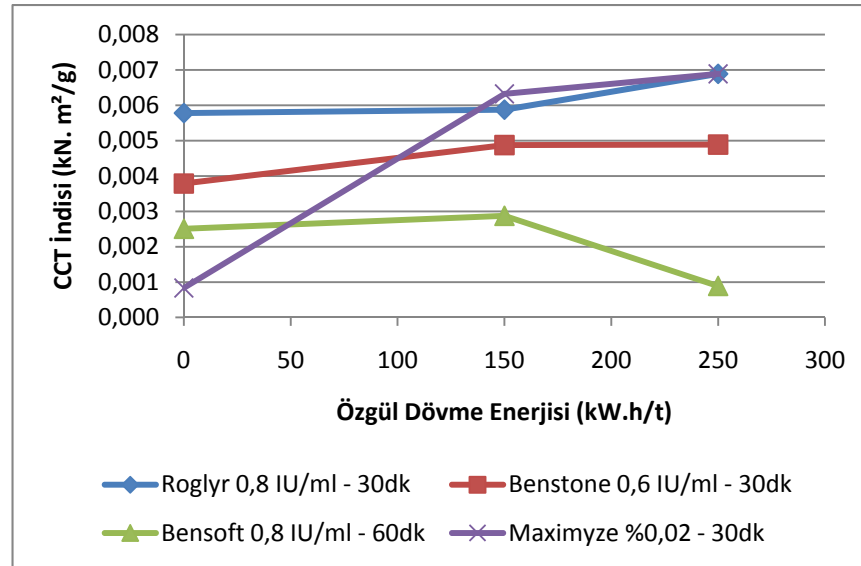


Şekil 5.23 Dövmeyle Bağlı Enzimle İşlemlerin SCT İndisine Etkisi

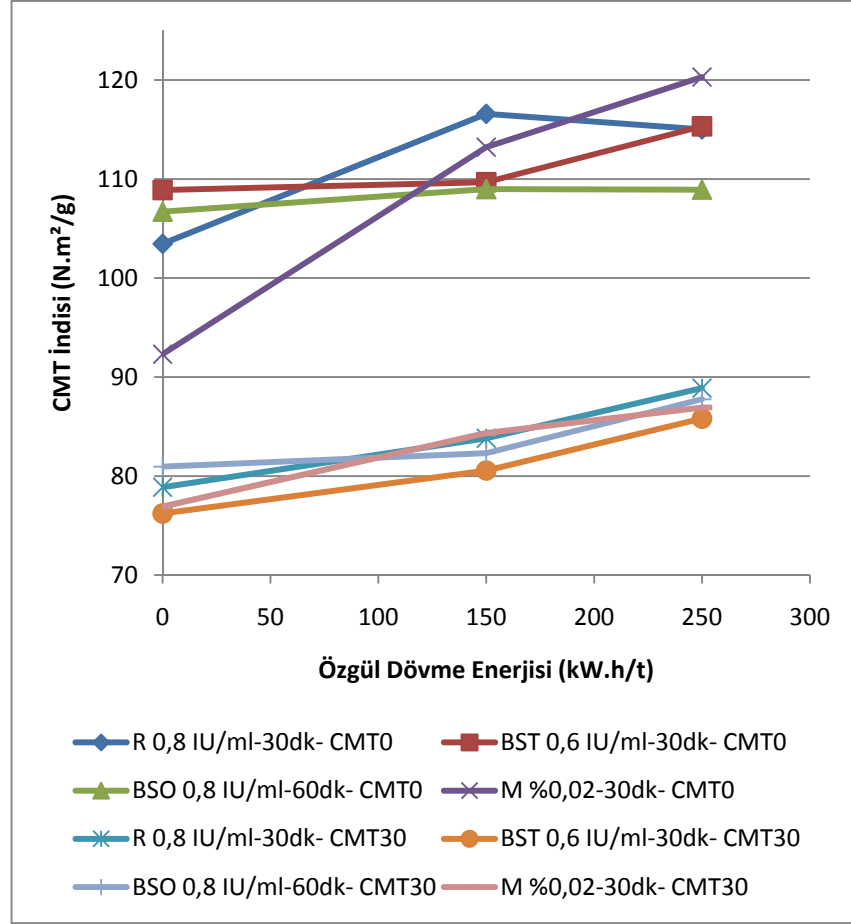


Şekil 5.24 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin CCT İndisine Etkisi

CCT indislerinde, uygulanan  enerjiye bağlı artış gözlenirken, Benstone ve Roglyr 1537 ile işlem g rmuş kâğıt CCT indisleri 150 kW.h/t'da pek değişmeyeip, 250 kW.h/t ile artmaktadır. Maximize 2520 enzimi ise, 150 kW.h/t'da çok dik bir artış gösterirken 250 kW.h/t'da pek değişmemektedir. 250 kW.h/t dövme sonucu Roglyr 1537 enzimi ile % 5 artışla 0,116 kN.m²/g'a, Benstone ile % 8,2 artışla 0,117 kN.m²/g'a, Bensoft plus ile % 4,6 artışla 0,112 kN.m²/g'a, Maximize 2520 ile % 12 artışla 0,115 kN.m²/g'a ulaşılmaktadır. En yüksek değerlere Maximize 2520 ve Benstone enzimi ile ulaşıldığı görülmektedir (Tablo 4.32, Şekil 5.24). Bu artışlarda yalnızca enzimlerin etkisine bakıldığında ise gene Maximize 2520'nin en fazla artışı sağladığı görülmektedir (Şekil 5.25).

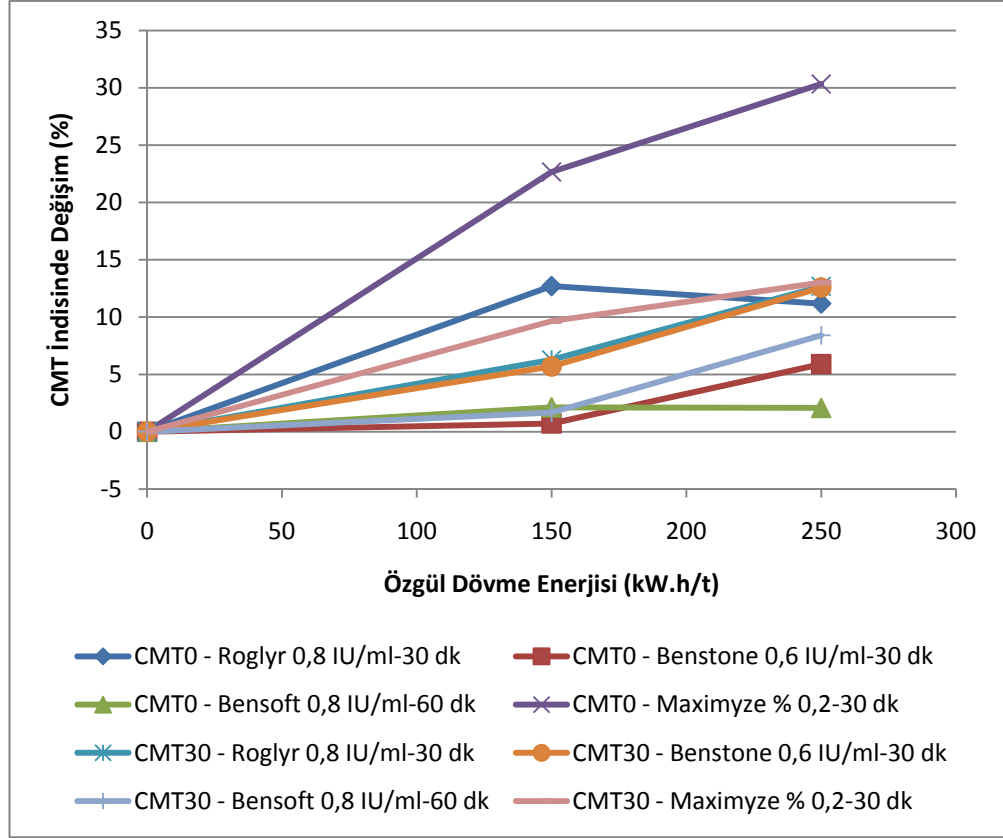


Şekil 5.25 Dövmeye Bağlı Enzimle İşlemlerin CCT İndisine Etkisi

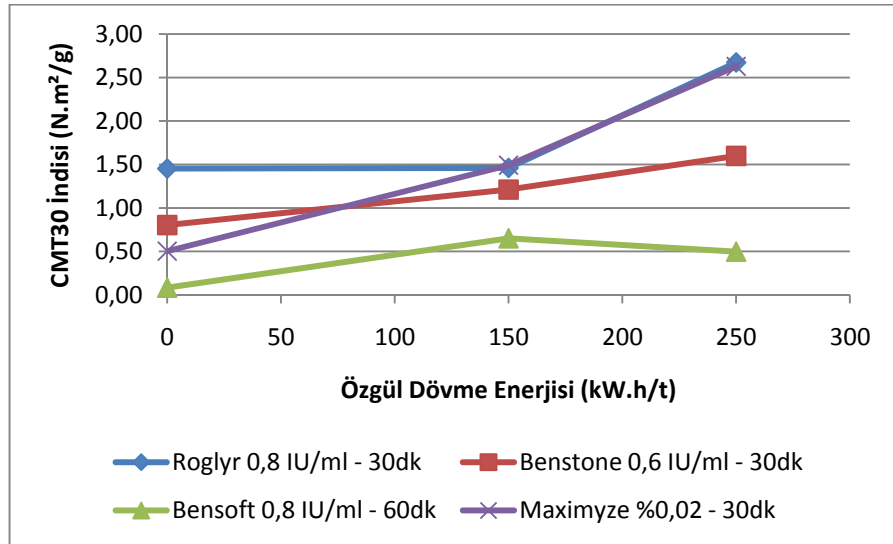


Şekil 5.26 Enzimle İşlem Görmüş Örneklerde Uygulanan Dövme Enerjisine Göre CMT İndisleri

CMT₀ indisi değeri, 250 kW.h/t'luk dövmede Maximize 2520 enzimi ile, % 30 artış göstererek 120,03 N.m²/g'a, Roglyr 1537 ile % 11 ve Benstone ile % 5,9 artarak 115 N.m²/g'a ulaşmakta, ancak Maximize 2520 kadar yüksek sonuç elde edilememektedir. Bensoft plus enzimiyle işlem gören kâğıtların CMT₀ indisinde % 2 artışla pek bir değişim gözlenmemektedir. CMT₃₀ değerleri, CMT₀'a göre oldukça düşüktür. 250 kW.h/t enerji sarf edilen dövmede en yüksek değerler Maximize 2520 enzimine ait görülmektedir (Tablo 4.30, Tablo 4.31, Şekil 5.26, Şekil 5.27). Elde edilen bu değerlerin artışında en büyük payı olan enzimlerin ise Maximize 2520 ve Roglyr 1537 olduğu görülmektedir (Şekil 5.28).



Şekil 5.27 Enzimle İşlem ve Özgül Dövme Enerjisinin CMT İndisine Etkisi



Şekil 5.28 Dövmeye Bağlı Enzimle İşlemlerin CMT₃₀ İndisine Etkisi

Patlama indisi, 250 kW.h/t dövme sonucunda, Maximzye 2520 ile % 16, Roglyr 1537 ile % 13 artmakta olup diğer enzimler ile % 2 civarında artış elde edilmektedir. Çekme indisinde, % 14 artışla Maximzye 2520, % 10 artışla Benstone enzimi en yüksek

değerlere ulaşmaktadır. Elastikiyet modülü ise, 250 kW.h/t dövme sonucunda Roglyr 1537 enzimi ile % 5, Benstone enzimi ile % 7, Bensoft plus enzimi ile % 3, Maximyze 2520 enzimi ile % 10 artmaktadır. (Tablo 4.33, Tablo 4.34, Tablo 4.35).

Mansfield ve diğ. (1996; 1999), tüm kraft hamuruna uygulanan selülaaz muamelesinin kâğıt direnç özelliklerinde önemsiz kayıplar meydana getirdiğini, sadece uzun lif fraksiyonuna enzim uygulayıp kısa lif hamuruyla birleştirilince elde edilen kâğıtların çekme dirençlerinde ise % 15 artış olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeni ise enzimin seçiciliğinin arttırılmış, hamurda sadece kaba, uzun liflere etki etmelerinin sağlanmış olması gösterilmiştir.

Seo ve diğ. (2000), ticari bir selülaaz olan Liftase A40 enzimi ile Valley ve rafinör olmak üzere iki dövücü cihazıyla yapılan işlemlerin odun lifleri ve elde edilen kâğıt özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Selülaaz ile ön muamele sonrasında yapılan dövme işlemlerinin lif boylarını belirgin şekilde kısalttığı ve amaçlanan lif drenaj özelliklerine ulaşmak için gereken rafinasyon enerjisini azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca Valley dövücüsü ile lif boylarının rafinöre göre daha çok kısaltıldığı görülmüştür. Selülazın mekanik işlemde önceki muamelesi boyları belirgin şekilde kısaltırken, mekanik işlem sonrası muamele etkili olmamıştır. Sonuç olarak enzimle ön işlem rafinasyon süresini azaltmış, moleküler seviyedeki mikrofibrilleri uzaklaştırarak drenajı geliştirmiştir.

5.2. SONUÇ

Ticari selülaaz enzimlerinin tutunum, drenaj, lif şişebilirliği ve kâğıt dirençleri üzerine birbirlerinden farklı etkileri olduğu görülmektedir.

Enzimlerle işlemler sonucu kâğıt gramajları artmış, kâğıt kalınlıkları azalmış, dolayısıyla yoğunluklar artmıştır. En fazla yoğunluk artışı % 5,5 ile 0,8 IU/ml doz ve 30 dak süre ile uygulanan Roglyr 1537 enziminde gözlenmiştir (Tablo 4.27, Şekil 5.19). Yoğunluklardaki bu artışlar, lif tutunumunun arttığını göstermektedir.

Enzimlerle işlemler sonucu SR° değerinde % 5 azalma görülmüştür. Sadece Bensoft plus enzimi % 2 oranında SR° artışına neden olmuştur (Tablo 4.18, Şekil 5.11, Şekil 5.12). Bu da Roglyr 1537, Benstone ve Maximyze 2520 enzimlerinin drenaj üzerinde

olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Ancak enzimlerle muamele sonrası yapılan dövme işlemi SR° değerinin artmasına yani drenajın olumsuz etkilenmesine neden olmuştur. Bunun sebebi dövme ile liflerdeki saçaklanmanın artmasıdır. Dövme işlemine bağlı olarak drenajı olumsuz yönde en çok etkileyen enzim, SR° değerinde % 28 artışa neden olan, % 0,2 doz ve 30 dak süre ile uygulanan Maximize 2520 enzimi olmuştur (Tablo 4.27, Şekil 5.20).

Kapılar boşlukların miktarının tespiti için kullanılan izopropil alkolde lif şişebilirliği, uygulanan dövme enerjisine bağlı olarak doğrusal biçimde artmaktadır. Bu da çok ince kapılar boşlukların giderek arttığını ve lif esnekliğinin arttığını göstermektedir. En fazla lif şişmesi, % 39 artışla Benstone enzimi ile elde edilmektedir (Tablo 4.40, Şekil 5.21).

Farklı doz ve sürelerde uygulanan enzimlerle birlikte kâğıt direnç özelliklerinin geliştiği görülmüştür.

SCT indisi, 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi uygulanması sonucunda 0,6 IU/ml doz ve 30 dak süreyle uygulanan Benstone enzimi ile % 13,7, % 0,2 doz ve 30 dak süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ile % 20,8 artmıştır (Tablo 4.29, Şekil 5.22). % 0,2 doz ve 30 dak süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ve 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi ile fabrikadan alınan kâğıt örneklerinin boyuna yönde SCT direncinin, % 5,9, enine yönde SCT direncinin % 6,1 artması beklenmektedir.

CCT indisinde, 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi uygulanması sonucunda % 0,2 doz ve 30 dak süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ile % 12 artış sağlanmıştır (Tablo 4.32, Şekil 5.24). Bu işlemlerin yapılması ile fabrikadan alınan kâğıt örneklerinin CCT dirençlerinin boyuna yönde % 4,07, enine yönde % 4,13 artması beklenmektedir.

CMT_0 indisi değeri, 250 kW.h/t'lük dövmede Maximize 2520 enzimi ile, % 30, CMT_{30} indisi değerleri % 16,43 artış göstermiştir. CMT_{30} değerleri, CMT_0 'a göre oldukça düşüktür. 250 kW.h/t enerji sarf edilen dövmede en yüksek değerler Maximize 2520 enzimine ait görülmektedir (Tablo 4.30, Tablo 4.31, Şekil 5.26, Şekil 5.27). % 0,2 doz ve 30 dak süreyle uygulanan Maximize enzimi ve 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi ile fabrikadan alınan kâğıt örneklerinin CMT_0 dirençlerinin % 31,14, CMT_{30} dirençlerinin % 16,62 artması beklenmektedir.

Patlama indisi, 250 kW.h/t dövme sonucunda, Maximize 2520 ile % 16, Roglyr 1537 ile % 13 artmıştır. Çekme indisinde, % 14 artışla Maximize 2520, % 10 artışla Benstone enzimi en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Elastikiyet modülü ise, 250 kW.h/t dövme sonucunda Maximize 2520 enzimi ile % 10 artmaktadır. (Tablo 4.33Tablo 4.34, Tablo 4.35). % 0,2 doz ve 30 dak süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ve 250 kW.h/t özgül dövme enerjisi ile fabrikadan alınan kâğıt örneklerinin patlama indislerinin % 10,05, boyuna yönde çekme indislerinin % 3,39, enine yönde çekme indislerinin % 3,41, boyuna yönde elastikiyet modüllerinin % 2,75, enine yönde elastikiyet modüllerinin % 2,76 artması beklenmektedir.

Tüm bu göstergeler ışığında Roglyr 1537, Benstone, Bensoft plus ve Maximize 2520 ticari selüloz enzimlerinin oluklu katı kâğıtlarının fiziksel nitelikleri üzerine olumlu etkileri olduğu görülmektedir. Fiziksel dirençlerde en belirgin artışlara neden olan uygulamanın, % 0,2 doz ve 30 dakika süreyle uygulanan Maximize 2520 enzimi ile muamele ardından yapılan 250 kW.h/t'luk dövme işlemi olduğu görülmektedir. Bu işlemlerle drenaj düşmekte, ancak fabrika kritik SR° değerini aşmamaktadır. Dövme işlemi yapılmadan sadece enzim uygulaması ile drenaj da iyileşmektedir, bu da kâğıt makinesi çalışma hızını arttırıcı bir etkidir.

İncelenen çalışmalar, enzimlerin kâğıt endüstrisinde tam anlamıyla kullanılabilmesi için daha çok çalışılması gerektiğini göstermekle birlikte yapılan her çalışmanın bu endüstriye çok büyük katkısı olduğu ve enzimlerin bu endüstride kullanılabilirliğini arttırdığı tartışılmaz bir gerçektir.

6. KAYNAKLAR

ALLISON, R. W., CLARK, T. A., 1994, Effect of Enzyme Pretreatment on Ozone Bleaching, *Tappi Journal*, Vol. 77, No. 7, 134

ANONİM, 1979, ISO 5264-1: Kâğıt Hamurları – Laboratuarda Dövme – Part 1: Valley Dövücü Metodu, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.040

ANONİM, 1990, ISO 187: Kâğıt, Karton ve Hamur – Şartlandırma ve Testler için Standart Atmosfer Koşulları ve Şartlandırılmış Örneklerle Atmosferi İzleme Prosedürü, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.040; 85.060

ANONİM, 1994, ISO 536: Kâğıt ve Karton – Gramaj Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 1994, ISO/DIS 1924-2: Kâğıt ve Karton – Çekme Özelliklerinin Belirlenmesi – Bölüm 2, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 1995, ISO 5263: Kâğıt Hamurları – Hamur Açma Metodu, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.040

ANONİM, 1999, ISO 5267-1: Kâğıt Hamurları – Drenajın Belirlenmesi – Part 1: Schopper Riegler Metodu, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.040

ANONİM, 2001, ISO/FDIS 2759: Karton – Patlama Direncinin Belirlenmesi, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 2004, ISO 534: Kâğıt ve Karton: Kalınlık, Yoğunluk ve Hacimlilik Belirleme, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 2004, ISO 5269-2: Kâğıt Hamurları – Fiziksel Testler İçin Laboratuvar Kâğıtları Hazırlama – Part 2: Rapid-Köthen Metodu, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.040

ANONİM, 2008, ISO 7263, Oluklu Orta Katı – Laboratuvar Oluklu Kâğıtları için Oluklu 10 Dalga Ezilme Direnci Belirleme, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 2008, ISO 9895: Kâğıt ve Karton – Basınç Direnci – Kısa Mesafe Testi, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 2009, ISO 287: Kâğıt ve Karton – Nem İçeriği Belirleme, Türk Standartları Enstitüsü, ICS 85.060

ANONİM, 2008, Selüloz ve Kâğıt Sanayi Vakfı, 3-6

ANONİM, 1993, Tappi Test Methods, T 824, Fluted Edge Crush of Corrugating Medium

ATİK, C., İMMAMOĞLU, S., VALCHEV, I., 2005, Determination of Specific Beating Energy- Applied on Certain Pulps in A Valley Beater, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, (40, 3, 2005) 199-202

ATİK, C., 1999, *Geri Dönüşümün Selüloz Lifleri Üzerindeki Etkileri*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 94-96

BAILY, M.J., POULANEN, K., 1989, Production of Xylanases by Strains of *Aspergillus*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30: 5-10

BAJPAI, P., MISHRA, S. P., MISHRA, O. P., KUMAR, S., BAJPAI, P. K., 2006, Use of Enzymes for Reduction in Refining Energy, *Tappi Journal*, Vol. 5, No. 11, 25

BHAT, M. K., 2000, Cellulases and Related Enzymes in Biotechnology, *Biotechnology Advances* 18, 369-372

BIOPARCT, G., 2001, Determination of Glucanase, Xylanase and Cellulase Activity in Tel Quel and Formulated Samples, *Microbial Products, Biotechnological Processes, Soil Remediation and Water Depollution*, 1-6

BOSTANCI, Ş., 1987, *Kâğıt Hamurunun Üretimi ve Ağartma Teknolojisi*, Karadeniz Üniversitesi Basımevi (114/13), Trabzon, 300

CAO, Y., HUIMIN, T., 2002, Effects of Cellulase on the Modification of Cellulose, *Carbohydrate Research* (337), 1291-1293

COŞKUN, M., PULAT, E., 1983, Kinetic studies on the Cationic Polymerization of Styrene Catalyzed by Phosphorus pentoxide, *A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları*, 1157, 1-7

DIENES, D., EGYHAZI, A., RECZEY, K., 2004, Treatment of Recycled Fiber with *Trichoderma* Cellulases, *International Crops and Products* (20), 14-20

EROĞLU, H., USTA, M., 2004, *Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, I. Cilt, Esen Ofset Matbaacılık, Trabzon, 310-321

EROĞLU, H., USTA, M., 2004, *Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, II. Cilt, Esen Ofset Matbaacılık, Trabzon, 1, 199-208

GRANT, R., 1994, A Review on the Enzyme Usages in the Paper Industry, *Pulp Paper International*, 36(8) 20

GRÖNBERG, V., WINBERG, K., JAKOBSSON, T., 1997, Using Enzymes in TCF Pulp Bleaching, *World Pulp&Paper Technology*, 46-47

JACKSON, L. S., HEITMANN, J. A., JOYCE, T. W., 1993, Enzymatic Modifications of Secondary Fiber, *Tappi Journal*, Vol. 76, No. 3, 149-153

KARADEMİR, A., AKGÜL, M., TUTUŞ, A., 2002, Kağıt Endüstrisinde Enzim Kullanımına Genel Bir Bakış: Enzimlerin Kabuk Soyma, Liflerin Modifikasyonu,

Çözünebilir Kağıt Hamuru ve Selüloz Üretiminde Kullanımı (Bölüm 1), *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(1), 64-68

KIRAN, Ö. E., ÇÖMLEKÇİOĞLU, U., DOSTBİL N., 2006, Bazı Mikrobiyal Enzimler ve Endüstrideki Kullanım Alanları, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 9(1), 12-15

KIRCI, H., 2003, Kâğıt Hamuru Endüstrisi, Karadeniz Üniversitesi Basımevi (72), Trabzon, 1, 14-19

KIRK, O., BORCHERT, T. V., FUGLSANG, C. C., 2002, Industrial Enzyme Applications, *Current Opinion in Biotechnology*, No.13, 346

LEHNINGER, A. L., 1982, *Enzymes*, Principles of Biochemistry, Worth Publishers, New York, 218-219

LUMIAINEN, J., 1980, *Refining of Chemical Pulp*, Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology Volume II, A, Chapter 4, Willey-Interscience Publication, Canada, 98-101

MANSFIELD, S. D., SWANSON, D. J., ROBERTS, N., OLSON, J. A., SADDLER, J. N., 1999, Enhancing Douglas-fir Pulp Properties with A Combination of Enzyme Treatments and Fiber Fractionation, *Tappi Journal* Vol. 82, No. 5, 152, 157

MANSFIELD, S. D., WONG, K. K. Y., JONG, E. D., SADDLER, J. N., 1996, Modification of Douglas-fir Mechanical and Kraft Pulps by Enzyme Treatment, *Tappi Journal*, Vol. 79, No. 8, 125,131

MARKSTRÖM, H., 1999, *Testing Methods and Instruments for Corrugated Boards*, Lorentzen &Wetretre Yayıncılık, İsveç, 38-42

NAZHAD, M. M., PASZNER, L., 1994, Fundamentals of Strength Loss in Recycled Paper, *Tappi Journal*, Vol.77, No.9, 172

ÖNEN, M. O., 2007, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., Sektörel Araştırmalar, Oluklu Mukavva Ambalaj Ürünleri 1-13

PALA, H., LEMOS, M. A., MOTA, M., GAMA, F. M., 2001, Enzymatic Upgrade of old Paperboard Containers, *Enzyme and Microbial Technology* (29), 275-279

PARK, J., PARK, K., 2001, Improvement of the Physical Properties of Reprocessed Paper by Using Biological Treatment with Modified Cellulase, *Bioresource Technology* (79), 93-94

PERE, J., SIIKA-AHO, M., VIKARI, L., 2000, Biomechanical Pulping with Enzymes: Response of Coarse Mechanical Pulp to Enzymatic Modification and Secondary Refining, *Tappi Journal*, Vol.83, No.5, 6-8

POMMIER, J.-C., GOMA, G., FUENTES, J.-L., 1990, Using Enzymes to Improve the Process and the Product Quality in the Recycled Paper Industry, *Tappi Journal*, 197

- POPPIUS-LEVLIN, K., WANG, W., TAMMINEN, T., HORTLING, B., VIIKARI, L., NIKU-PAAVOLA, L., 1999, Effects of Laccase/HBT Treatment on Pulp and Lignin Structures, *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol. 25, No. 3, 90
- RODWELL, V. W., KENELL, Y P. J., İNAL, M. E., 2004, *Enzimler*, Biyokimya, Nobel, İstanbul, 90-94
- SARKAR, J. M., COSPER, D. R., HARTIG, E. J., 1995, Applying Enzymes and Polymers to Enhance the Freeness of Recycled Fiber, *Tappi Journal*, Vol. 78, No. 2, 89-90
- SCHULEIN, M., 2000, Protein Engineering of Cellulases, *Biochimica et Biophysica Acta 1543*, 239-240
- SEO, Y. B., SHIN, Y. C., JEON, Y., 2000, Enzymatic and Mechanical Treatment of Chemical Pulp, *Tappi Journal*, Vol. 83, No. 11, 64
- SÖZBİLİR, N. B., BAYŞU, N., 2008, *Enzimler*, Biyokimya, Öncü basımevi, Ankara, 284-292, 302-306
- SUURNAKİ, A., KANTELINEN, A., BUCHERT, J., VIIKARI, L., 1994, Enzyme-aided Bleaching of Industrial Softwood Kraft Pulps, *Tappi Journal*, Vol. 77, No. 11, 111
- TANK T., 1998, *Kâğıt Fabrikasyonu*, İstanbul Üniversitesi Basımevi (4028/446), İstanbul, 17, 177-183
- ÜSTDAL, M., KARACA, L., TESTERECİ, H., KUŞ, S., PAŞAOĞLU, H., TÜRKÖZ, Y., 2005, *Enzimler ve Koenzimler*, Biyokimya, Pelikan Yayıncılık, İstanbul, 249-251, 260-262
- YIANNOS, P. N., 1965, Swellability of Determined by Isopropanol Retention, *Tappi Journal*, Vol. 48, No. 9, 494-496

7. ÖZGEÇMİŞ

Yağmur BİRİCİK 16.10.1985 tarihinde İstanbul'da doğmuştur. İlk-Orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra, 2003 yılında İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi'nden mezun olmuştur. 2003-2007 yılları arasında Lisans öğrenimini İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamıştır.

2007 yılı Ekim ayında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.